

서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화

강민주¹ · 이평구^{1*} · 최상훈² · 신성천¹

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²충북대학교 지구환경과학과

Heavy Metal Retention by Secondary Minerals in Mine Waste Rocks at the Abandoned Seobo Mine

Min-Ju Kang¹, Pyeong-Koo Lee^{1*}, Sang-Hoon Choi² and Seong-Cheon Shin¹

¹Geological and Environmental Hazards Department, KIGAM,

²Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National Univ.

The main purposes of this study are to utilize mineralogical studies such as optical microscope, XRD and SEM/EDS analyses to characterize the oxidation of sulfide minerals and the mechanisms controlling the movement of dissolved metals from waste rocks at the abandoned Seobo mine. Mineralogical research of the waste rocks confirms the presence of anglesite, covellite, goethite, native sulfur and nsutite as secondary minerals, suggesting that these phases control the dissolved concentrations of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn. The dissolved metals are precipitated, adsorbed and/or coprecipitated with(or within) Fe(Mn)-hydroxides and Mn(Fe)-hydroxides. The main phases of secondary mineral, Fe-hydroxide, can be classified as amorphous or poorly crystalline and more crystallized phases(e.g. goethite) by crystallinity. Amorphous or poorly crystalline Fe-hydroxide has relatively high As contents(9-24 wt.%). This poorly crystalline Fe-hydroxide changes toward more crystallized phase(e.g. goethite) which contains relatively low As(0.6-7.7 wt.%). These results are mainly due to the progressive release of As with the crystallization evolution of the As-trapping poorly crystalline Fe-hydroxides. It is also attributed to the differences of specific surface areas between the poorly crystalline Fe-hydroxides and well crystallized phases. The dissolved metals from waste rocks at Seobo mine area are naturally attenuated by a series of precipitation(as Fe, Mn, Cu, Pb), coprecipitation(Fe, Mn) and adsorption(As, Cu, Pb, An) reactions. The results of mineralogical researches permit to assess the environmental impacts of mine waste rocks in the areas, and can be used as a useful data to lay available mine restoration plan.

Key words : Sulfide mineral, oxidation, secondary mineral, heavy metal retention, SEM/EDS

서보광산의 폐광석에 대한 황화광물의 산화작용과 용해된 금속이온들의 이동을 제한하는 메커니즘을 밝히고자 광물학적 연구를 수행하였다. 광물학적 연구를 위해서 반사현미경 관찰, XRD 분석, SEM/EDS 분석을 실시하였다. 폐광석에 대한 광물학적 연구를 통해 앵글레사이트(anglesite), 코벨라이트(covellite), 침철석(goethite), 자연황(native sulfur), 엔스타이트(nsutite) 등의 2차광물을 확인하였으며, 이들 2차광물은 용해된 비소, 구리, 철, 망간, 납, 아연의 확산을 제어한다. 용해된 비소, 구리, 철, 망간, 납, 아연은 철수산화광물과 망간수산화광물에 흡착되거나 공침되기도 한다. 철수산화광물은 결정도가 낮은 것과 높은 것(침철석)으로 분류된다. 비소는 결정도가 낮은 철수산화광물에서 9~24 wt.%가 검출되며, 결정도가 더 높은 철수산화광물(침철석 등)에서는 상대적으로 낮은 함량(0.6~7.7 wt.%)이 검출되었다. 이것은 결정도가 낮은 철수산화광물에 흡착되었던 비소가 철수산화광물의 결정도가 높아지면서 비소를 방출하기 때문이거나 비표면적의 차이에 기인한 것으로 해석된다. 폐광석으로부터 용해된 중금속과 미량금속원소들은 침전(Fe, Mn, Cu, Pb), 공침(Fe, Mn) 및 흡착(As, Cu, Pb, Zn) 등의 화학반응을 통하여 다시 고정화됨으로써, 현장에서 자연적으로 정화되고 있다. 이러한 광물학적 연구결과들은 광산 폐기물의 지화학적 환경 영향평가에 이용할 수 있고, 가능한 광산복원 계획을 세우는 데 유용한 자료로 사용될 수 있다.

주요어 : 황화광물, 산화작용, 2차광물, 중금속 고정화, SEM/EDS

*Corresponding author: pkleee@kigam.re.kr

1. 서론

광산 폐기물로부터 중금속의 오염 확산은 산화환경에서 발생하는 황화광물의 풍화작용에 기인된 중금속의 이동과 관련된다. 산화작용에 의해 진행되는 황화광물의 분해과정에 대한 광물학적인 이해와 이 과정에서 용해된 중금속과 미량원소들의 지구화학적 거동에 대한 연구를 수행하는 것은 폐광된 금속광산에 대한 환경오염 평가 및 복원을 위한 계획을 수립하는 데 있어서 매우 중요하다. 실제로, 황화광물의 산화작용으로부터 야기된 중금속 이온의 용해, 흡착(adsorption) 및 2차광물의 침전(precipitation) 혹은 공침(coprecipitation)의 순환과정에 대한 이해는 폐광산에서 황화광물의 산화작용으로 용해된 중금속의 유독성에 대한 평가와 환경에 미치는 영향을 예측하는 데 있어 매우 중요하다. 최근에, 황화광물의 산화작용으로 인해 용해된 중금속 이온이 지질매체를 통하여 다른 광물에 흡착되거나, 산화환경에서 불용성인 안정한 형태의 2차광물(즉, 산화광물, 탄산염 광물, 황산염광물)로 침전 혹은 공침되고 있는가에 관한 연구가 매우 활발하게 수행되고 있다(McGregor *et al.*, 1998; Shaw, *et al.*, 1998; 정기영 등, 2000; Frau, E., 2000; Mascaro *et al.*, 2001; Dold and Fontbot, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003). 폐광산 지역에서 경제적이고 가장 적절한 복원방법을 선정하기 위해서는 중금속의 용해작용 및 이동현상에 대한 지구화학적 거동을 이해하고, 그 과정에서 생성되는 2차광물에 대한 연구가 병행되어야 하지만, 현재 국내의 폐광산 지역에서 노천

에 노출된 폐광석 및 광미에 함유되어 있는 황화광물의 산화작용에 대한 광물학적 연구 결과는 미흡한 실정이다.

이 연구에서는 서보광산을 대상으로 하여, 주요 황화광물(방연석, 유비철석, 섬아연석, 황동석, 황철석 등)의 산화과정을 규명하고, 산화과정에서 용해된 중금속 원소(As, Cu, Pb, Zn 등)와 미량금속원소(Fe, Mn 등)가 자연환경에서 침전, 공침 및 흡착 등과 같은 화학반응을 통하여 자연적으로 고정화되는 과정에 대해 광물학적 연구를 수행하였다. 이러한 연구결과를 이용하여 폐금속광산에서 중금속오염의 주요 원인인 폐광석에 함유된 중금속의 자연정화(natural attenuation) 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 지질 및 광상

연구대상 지역인 서보광산은 행정구역상으로 충청북도 제천시 수산면 적곡리(128°12'40"-36°55'30")에 위치하고 있다(Fig. 1). 텅스텐(중석)으로 광업권 등록이 되어 있으며(제9064호; 황강리 지적 15, 25호), 과거 일제시대부터 단속적으로 개발되어 왔으나, 채광작업이 중단된 시기는 확실하지 않다. 1974년 이후 50톤/일 처리규모의 선광장이 있었으나, 현재는 완전히 철거되어 흔적만 남아 있다. 과거의 선광시설 주변에 광미가 방치되어 있으며, 폐광석 적치장 주변에 하천이 있어 주변 토양과 수계에 오염확산의 우려가 있다. 서보광산 일대의 지질은 조선누층군 대석회암층군에 속하는 회백색 백운암질석회암과 후기에 이들을 관입한

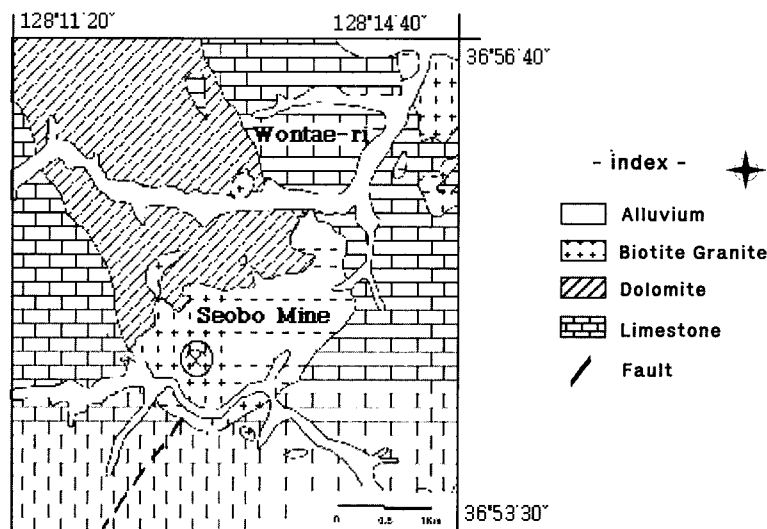


Fig. 1. Geological Map of the Seobo mine area.

백악기의 흑운모화강암으로 구성되어 있다(Fig. 1). 광상은 화강암과 석회암 내에 형성된 열극을 충전하여 발달된 20여 개조의 함텡스텐석영맥으로 구성된다. 이들 석영맥은 단층 혹은 절리 등의 열극을 충전한 것으로 평행하게 발달하며, 맥폭은 약 10 cm에서 100 cm 이상에 이르기까지 다양하고, 주향은 NS-N20°W, 경사는 수직-80°SW가 일반적이다. 석영맥에서 산출되는 광석광물은 주로 철망간중석(wolframite, (Fe,Mn)WO₄)과 회중석(scheelite, CaWO₄)이고, 방연석(galena, PbS), 섬아연석(sphalerite, ZnS), 유비철석(arsenopyrite, Fe-AsS), 황철석(pyrite, FeS₂), 형석(fluorite, CaF₂), 휘수연석(molybdenite, MoS₂) 등이 수반된다. 이들 광석광물 중에서 섬아연석, 유비철석, 황철석 등의 산출량이 많다. 석영맥과 모암과의 접촉부는 심하게 변질되어 건운모화, 녹니석화, 황철석화 등의 변질작용을 받았으며, 자형의 황철석이 산점상으로 산출된다(박노영, 1988).

3. 연구 방법

3.1. 연마편 제작

연구지역에서 산출되는 중석을 함유한 철망간중석과 주요 황화광물의 산화과정에 관한 광물학적 연구 및 산화작용으로 침전된 2차광물을 동정하기 위하여 광산에 방치되어 있는 폐광석시료를 채취하여 연마편을 제작, 반사현미경 연구를 실시하였다. 특히, 주요 황화광물의 산화과정을 면밀하게 관찰하기 위해서 시료의 풍화정도에 따라서 연마편을 단계적으로 제작하였다.

3.2. X선 회절분석

현미경관찰에서 동정하기 어려운 2차광물에 대한 동정과 각 시료의 광물학적 조성차이를 규명하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석은 PHILIPS XPERT MPD Diffractometer(CuK α : 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3°~45°까지 2 θ (2 θ)/1분의 속도와 0.01°의 간격으로 하였다.

3.3. SEM/EDS

서보광산에서 채취한 폐광석 시료의 주요 금속광물을 동정하고, 각 시료에서 산출되는 황화광물의 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 침전된 2차 변질광물을 동정하기 위해 SEM/EDS 연구를 실시하였다. 더불어, 용해된 중금속 이온이 침전된 산화철 및 산화망간광물 등에 의해 흡착반응을 통하여 자연적으로 고정

화되고 있는지를 연구하고자 하였다. SEM/EDS 분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL(JXA-8800R) 전자현미분석기(Electron probe microanalysis, EPMA)를

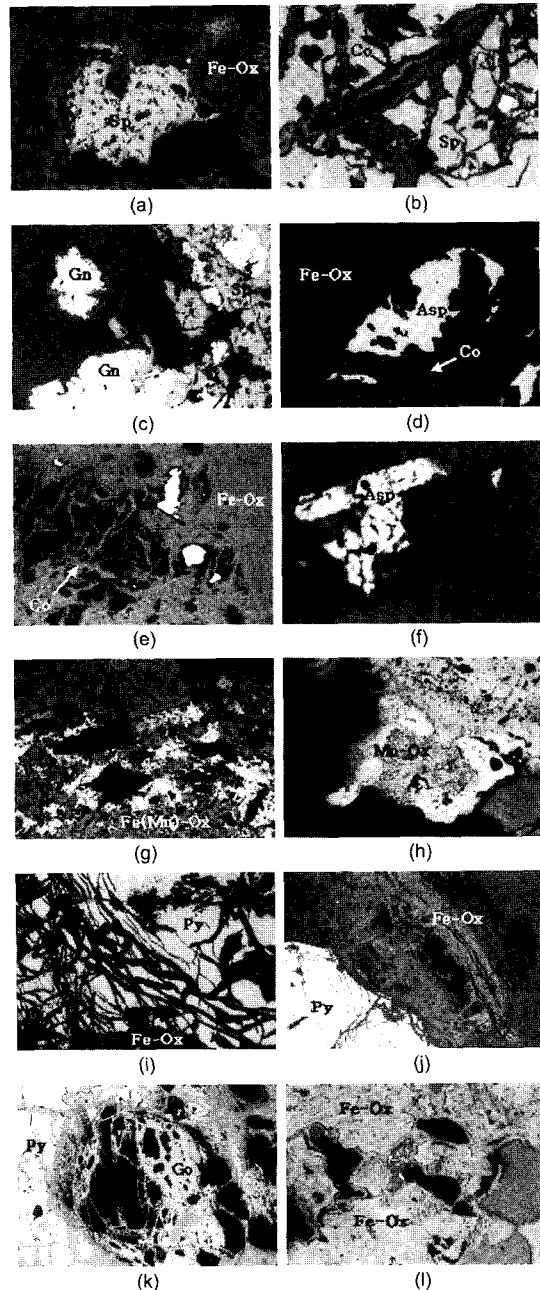


Fig. 2. Microphotographs showing the minerals in waste rock from the Seobo mine(Asp: Arsenopyrite, Cp: Chalcopyrite, Fe-Ox: Fe-oxides, Fe(Mn)-Ox: Fe(Mn)-oxides, Gn: Galena, Go: Goethite, Mn-Ox: Mn-oxides, Py : Pyrite, Sp: Sphalerite).

이용하여 전자현미경의 후방산란전자영상(back-scattered electron image)과 각 원소에 대하여 특성 X선에 의한 선분석과 면분석을 실시하였다.

4. 연구 결과

4.1. 섬아연석의 산화작용과 2차광물의 침전

서보광산에서 관찰되는 섬아연석(sphalerite, ZnS)은 방연석, 황동석 및 황철석과 밀접한 공생관계를 갖고 산출된다. 섬아연석의 산화작용 및 2차광물의 생성은 주로 입자 가장자리와 입자 내에 발달된 균열부를 따라 발생하고 있다(Fig. 2a, b). 2차광물로는 주로 철수산화광물(Fe-(oxy)hydroxides)이 관찰되고, 일부 코벨라이트(covellite, CuS) 및 철-황산염광물(Fe-sulphates)이 침전되어 있다. 섬아연석 균열부에서 관찰되는 철수산화광물과 코벨라이트의 경우, 섬아연석과 경계부에 철수산화광물이, 균열부 안쪽에는 코벨라이트가 침전되어 있다(Fig. 2b). 이는 일차적으로 철수산화광물이 먼저 침전된 후에 코벨라이트가 침전된 것으로 판단된다.

EDS분석 결과에 의하면, 섬아연석 입자 가장자리에는 철·망간수산화광물이 침전되어 있으며, 많은 양의 비소(최대 19.9 wt.%)와 소량의 아연(최대 4.8 wt.%)이 검출된다(Fig. 3). 이들 철수산화광물은 섬아연석의 입자 가장자리에 침전된 것임에도 불구하고, 아연(Zn)보다 비소(As)함량이 더 높게 검출된다. 이것은 철수산화광물이 침전될 때 아연과 같은 금속양이온보다는 음이온 화합물 형태로 존재하는 비소 등의 흡착이 더 잘 이뤄지는 환경(pH 등)이 조성되었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 산성환경에서 침전된 철수산화광물은 표면 전하가 양전하를 띠고 있기 때문에, 중금속 양이온보

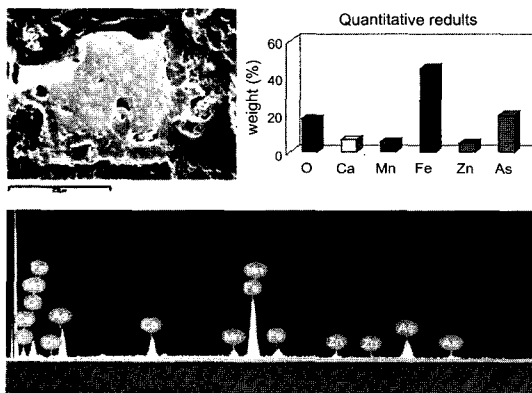


Fig. 3. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of the edge of altered sphalerite.

다는 수용액에서 일반적으로 3가 혹은 5가 상태인 $H_2AsO_4^-$ 혹은 $HAsO_4^{2-}$ 와 같은 음이온 화합물 형태로 존재하는 비소를 선택적으로 더 잘 흡착하는 것으로

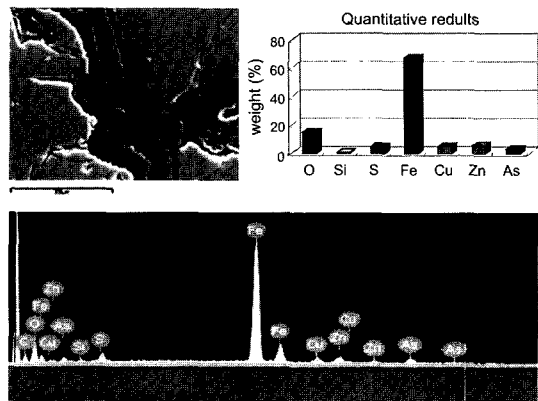


Fig. 4. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of the fracture within sphalerite.

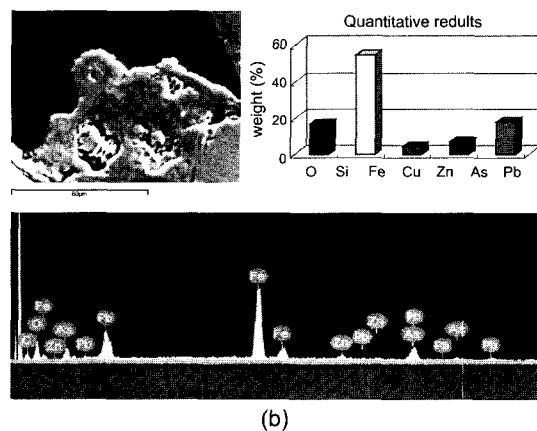
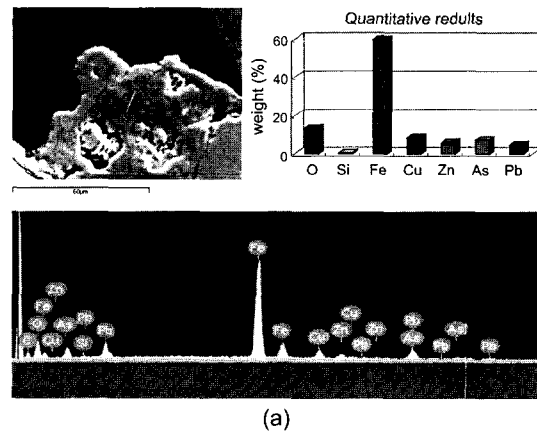


Fig. 5. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of Fe-(oxy) hydroxides around sphalerite.

판단된다.

섬아연석 균열부에 침전된 철수산화광물과 일부 철-황산염광물에는 비소와 함께 소량의 아연과 구리(Cu)가 검출된다(Fig. 4). 그리고 방연석과 공생관계를 보이는 섬아연석 주변에 침전된 철수산화광물에는 주로 비소와 아연이 검출되나, 상당량의 납(2.48~21.53 wt.%)

과 구리(1.88~8.70 wt.%)도 검출된다(Fig. 5). 이러한 결과는 산화작용으로 인하여 황화광물로부터 용해된 비소, 아연, 납(Pb) 및 구리이온이 철수산화광물에 의한 흡착반응으로 제거되어 산화광물에 의해 고정화되고 있음을 지시한다.

철수산화광물에 흡착된 비소, 아연, 납 및 구리의 함

Table 1. EDS data (wt.%) of oxide mineral around sphalerite within waste rock at the Seobo mine.

sample No.	S	Fe	O	Zn	Cu	As	Pb	As/Fe	Pb/Fe	Zn/Fe	Cu/Fe
SB2-7	0.00	45.55	17.78	4.79	0.00	19.92	0.00	0.437	0.000	0.105	0.000
SB9-2-2	4.60	67.06	14.52	5.91	4.76	2.75	0.00	0.041	0.000	0.088	0.071
SB9-3-3	0.00	40.83	18.12	6.61	2.33	10.58	21.53	0.259	0.527	0.162	0.057
SB9-3-4	0.00	53.30	14.89	8.65	8.70	14.46	0.00	0.271	0.000	0.162	0.163
SB9-3-5	0.00	59.38	16.08	5.12	3.68	15.73	0.00	0.265	0.000	0.086	0.062
SB9-3-6	0.00	59.80	13.48	5.59	8.49	7.20	4.92	0.120	0.082	0.093	0.142
SB9-3-7	0.00	54.33	16.41	4.55	0.00	7.02	17.71	0.129	0.326	0.084	0.000
SB9-3-8	3.69	65.83	11.01	9.04	1.88	6.07	2.48	0.092	0.038	0.137	0.029
min	0.00	40.83	11.01	4.55	0.00	2.75	0.00	0.041	0.000	0.084	0.000
max	4.60	67.06	18.12	9.04	8.70	19.92	21.53	0.437	0.527	0.162	0.163
mean	1.04	55.76	15.29	6.28	3.73	10.47	5.83	0.202	0.122	0.115	0.065

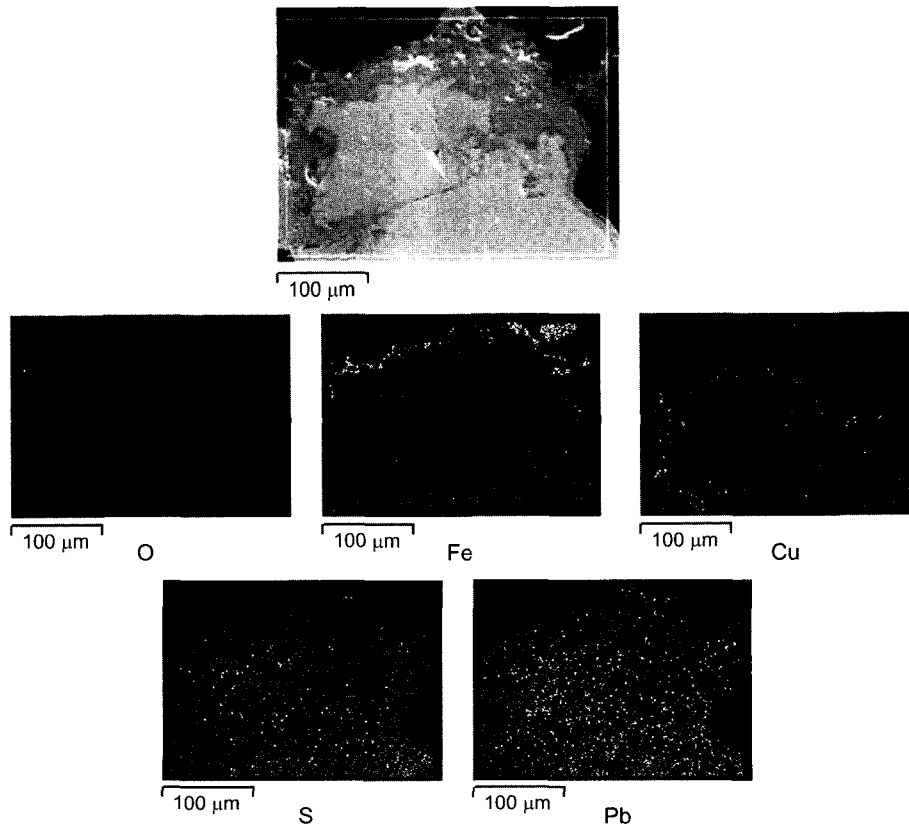


Fig. 6. Back-scattered electron image of weathered galena in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, Cu, S and Pb.

량을 철함량에 대비하여 단위 철함량에 흡착된 각 원소의 함량을 계산하였다(Table 1). 그 결과, 비소의 흡착이 가장 많이 이루어졌으며, 구리의 흡착이 가장 적게 이루어졌다. 단위 철함량대비 흡착된 비소함량비는 최소 0.041에서 최대 0.437(평균 0.202)으로 철 100g에 흡착되는 평균 비소함량은 20.2g임을 의미한다. 단위 철함량 대비 흡착된 납의 함량비는 ≤ 0.527 (평균 0.122)로 철 100g에 평균 12.2g의 납의 흡착이 이뤄졌으며, 아연의 흡착비는 0.084~0.162(평균 0.115)고, 구리의 흡착비는 ≤ 0.163 (평균 0.065)으로 철 100g에 아연 11.5g과 구리 6.5g의 평균함량이 흡착되었음이 확인된다.

4.2. 방연석의 산화작용과 2차광물의 침전

방연석(galena, PbS)은 주로 섬아연석 및 황동석과 수반하여 산출된다. 방연석의 산화작용은 주로 광물입자 가장자리를 따라 일어나는 것으로 관찰된다. 특히, 풍화작용을 심하게 받은 폐광석시료에서 관찰되는 방연석의 광물입자 가장자리를 따라 2차광물이 산출되고 있다(Fig. 2c).

EDS를 이용한 면분석 결과, 방연석의 산화작용에 의해 방연석의 가장자리에 침전된 2차광물은 주성분 원소가 Pb, S와 O로 구성된 것임을 나타내고 있어, 방연석 입자 가장자리에 침전된 광물이 앵글레사이트(anglesite, $PbSO_4$)인 것을 지시하고 있다(Fig. 6). 앵글레사이트에는 4.26 wt.%의 구리와 1.51 wt.%의 비소가 검출되었으며, 이것은 구리와 비소가 흡착에 의해 제거된 것임을 지시한다(Table 2). 2차광물로 산출되는 코벨라이트는 산화되지 않은 방연석과 Pb의 2차광물인

앵글레사이트와의 경계부에서 항상 관찰되었다(Fig. 7). 코벨라이트에는 16.3 wt.%의 납이 검출되어, 코벨라이트로 관찰되는 부분에 완전하게 치환되지 않은 일부 방연석이 있거나 혹은 $PbSO_4$ 가 혼합되어 있을 것으로 추정된다. 분석된 성분 중에서 산소가 3.6 wt.%정도 검출되므로 $PbSO_4$ 일 가능성이 더 높을 것으로 판단된다(Table 2).

Table 2. EDS data(wt.%) of rims of altered galena.

Sample No.	S	O	Cu	As	Pb
SB9-1-5	31.83	3.61	48.24	-	16.32
SB9-1-1	-	15.23	4.26	1.06	79.46
SB9-1-6	-	15.44	-	1.51	83.05
SB9-1-7	-	16.58	3.35	-	80.07

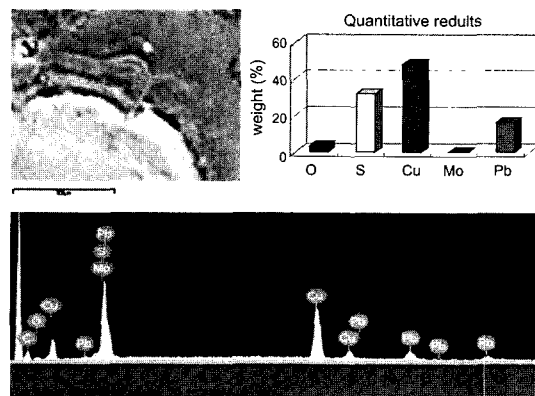


Fig. 7. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of the edge of altered galena.

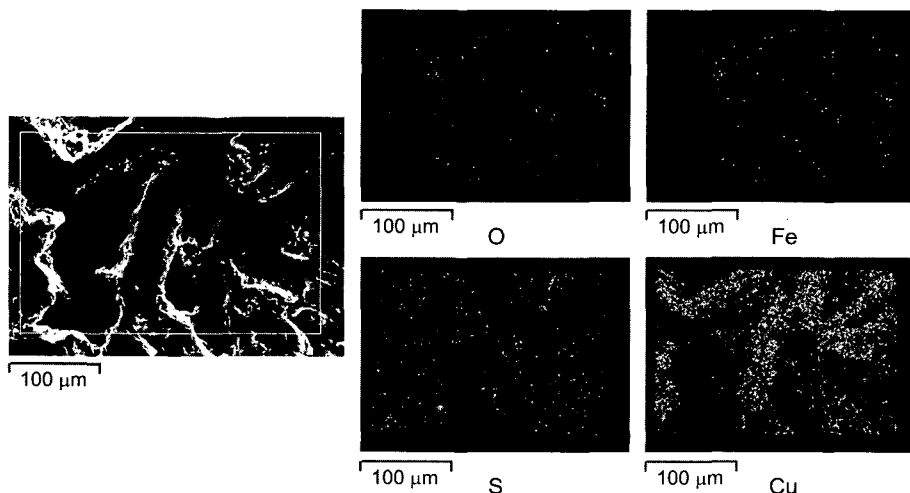


Fig. 8. Back-scattered electron image of covellite. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, S and Cu.

4.3. 유비철석의 산화작용과 2차광물의 침전

서보광산에서 산출되는 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)은 자형 내지는 세립질의 타형으로 산출된다(Fig. 2d, f). 세립질의 유비철석은 비교적 산화작용에 약한 것으로 판단된다. 산화작용을 강하게 받은 유비철석은

완전하게 제거되어 빠져나가 작은 공간들이 생겼으며, 이러한 공간들의 가장자리를 따라 푸른색을 띠는 2차 광물이 침전되어 있다. SEM/EDS 분석결과 이들 2차 광물은 Cu-S sulfides(코벨라이트)로 확인된다(Fig. 2e). 일부 유비철석은 입자 가장자리를 따라 풍화되어 철수

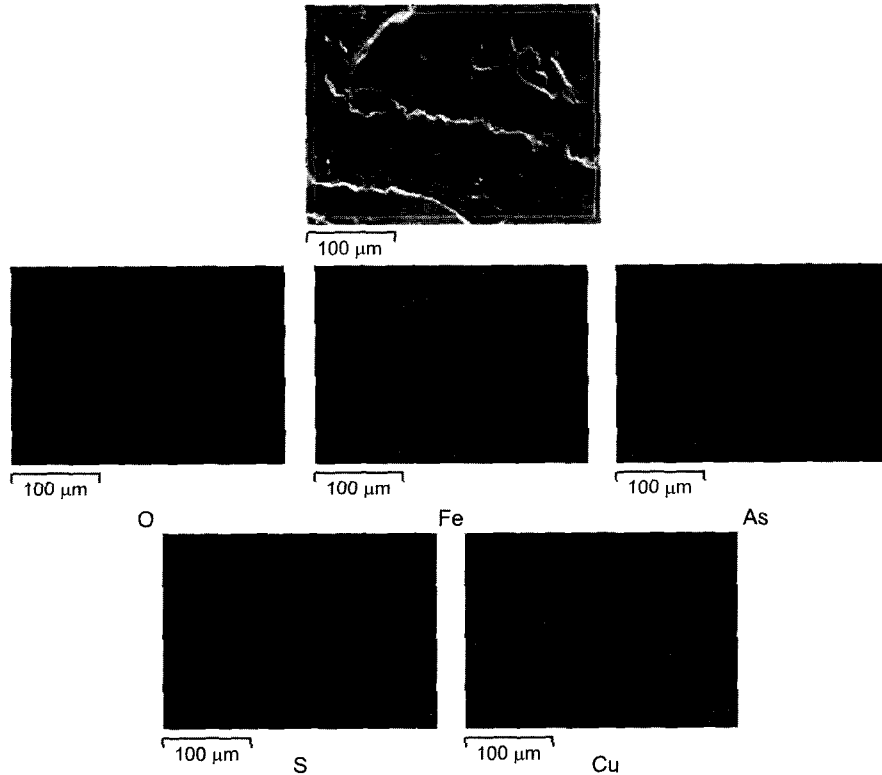


Fig. 9. Back-scattered electron image of secondary minerals around weathered arsenopyrite in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As, S and Cu.

Table 3. EDS data(wt.%) of secondary minerals around arsenopyrite.

Sample No.	O	S	Fe	Cu	As	As/Fe
SB10-1-7	22.49	-	50.11	4.17	23.23	0.46
SB10-1-8	21.52	-	50.85	3.64	23.98	0.47
SB10-1-9	22.16	2.06	48.36	5.48	21.94	0.45
SB10-1-3	21.33	-	51.36	3.43	23.87	0.46
SB10-1-10	21.90	-	52.64	1.93	23.53	0.45
SB10-1-11	20.47	-	52.44	3.64	23.45	0.45
SB10-1-12	21.62	-	50.91	3.45	24.02	0.47
SB10-1-13	21.59	-	53.92	-	24.48	0.45
SB10-1-14	19.63	4.06	45.24	9.65	21.43	0.47
SB10-1-15	20.98	-	53.35	2.90	22.78	0.43
SB10-1-16	20.45	-	52.05	3.44	24.06	0.46
min	19.63	2.06	45.24	1.93	21.43	0.43
max	22.49	4.06	53.92	9.65	24.48	0.47
mean	21.29	3.06	51.02	4.17	23.34	0.46

Table 4. EDS data(wt.%) of Fe(Mn)-hydroxide and Mn(Fe)-hydroxide.

Sample No.	O	Fe	As	Zn	Mn	Pb	Ca	Cu	K	As/Fe	Zn/Mn
SB2-2	15.08	59.22	6.66	0.00	17.78	0.00	1.26	0.00	0.00	0.112	0.000
SB2-3	15.12	11.40	0.00	2.66	70.15	0.00	0.68	0.00	0.00	0.000	0.038
SB2-5	12.64	0.00	0.74	3.51	76.81	5.50	0.79	0.00	0.00	0.000	0.046
SB2-8	14.59	9.97	0.00	2.05	71.85	0.00	1.29	0.00	0.26	0.000	0.029
SB2-10	13.42	16.39	0.85	2.00	64.14	2.30	0.89	0.00	0.00	0.052	0.031
SB2-12	13.62	0.00	0.00	3.30	80.47	0.00	0.96	0.78	0.87	0.000	0.041
SB2-14	14.27	0.00	0.00	1.29	82.67	0.00	0.38	0.00	0.47	0.000	0.016
SB2-16	13.99	0.00	0.00	0.62	84.46	0.00	0.30	0.00	0.62	0.000	0.007
SB2-17	13.35	0.00	0.00	2.10	83.25	0.00	0.62	0.00	0.19	0.000	0.025
SB2-18	13.38	22.69	0.87	1.63	58.29	2.36	0.63	0.00	0.15	0.038	0.028
SB2-19	13.52	0.00	0.00	0.80	85.18	0.00	0.27	0.00	0.22	0.000	0.009
min	12.64	0.00	0.00	0.00	17.78	0.00	0.27	0.78	0.00	0.000	0.000
max	15.74	59.22	6.66	3.51	85.18	5.50	1.29	0.78	0.87	0.112	0.046
mean	14.06	10.88	0.83	1.81	70.46	0.92	0.73	0.07	0.25	0.018	0.025

산화광물 혹은 망간수산화광물로 치환되었음이 확인되며, 심하게 산화작용을 받은 유비철석은 철(망간)수산화광물로 완전하게 치환되어 있다(Fig. 2g).

유비철석 주변에 침전된 산화광물과 푸른색의 2차 광물은 면분석 결과 각각 철수산화광물과 Cu-S(코벨라이트)계의 광물이었다(Fig. 8). EDS로 정성분석한 결과, 침전된 철수산화광물에서는 비소가 검출되었으며, 비소 함량은 21.4~24.5 wt%로 함량 변화가 적은 것으로 확인된다(Fig. 9, Table 3). 이 철수산화광물의 단위 철함량에 흡착된 비소의 함량비를 계산한 결과, 최소 0.43에서 최대 0.47(평균 0.46)으로서 철 100g에 흡착된 평균 비소함량은 46g이었다(Table 3).

유비철석을 치환한 2차광물로는 철(망간)수산화광물(Fe(Mn)-hydroxides), 망간(철)수산화광물(Mn(Fe)-hydroxides) 및 망간수산화광물(Mn-hydroxides)이 서로 공생관계를 보이고 있다(Fig. 2g). EDS 분석 결과, 이들 2차광물에는 비소와 아연이 흡착되어 있으며(Table 4), 철(망간)수산화광물에는 일반적으로 비소가 우세하게 흡착되고, 망간(철)수산화광물 혹은 망간수산화광물에는 아연이 우세하게 흡착되고 있음이 확인된다(Fig. 10a, b). 이러한 결과는 철(망간)수산화광물과 망간(철)수산화광물의 주된 침전 환경과 관련된 것으로 해석된다. 즉, 철(망간)수산화광물의 주된 침전은 망간(철)수산화광물 보다 낮은 pH환경에서 진행되므로 이러한 산성환경에서는 아연과 같은 양이온보다 음이온 화합물 형태로 존재하는 비소가 상대적으로 잘 흡착되며, 산화반응 시스템의 pH가 증가하면서 침전이 진행되는 망간(철)수산화광물의 주된 침전 조건인 상대적으로 높은 pH환경에서는 양이온으로 존재하는 아연의 흡착이 잘

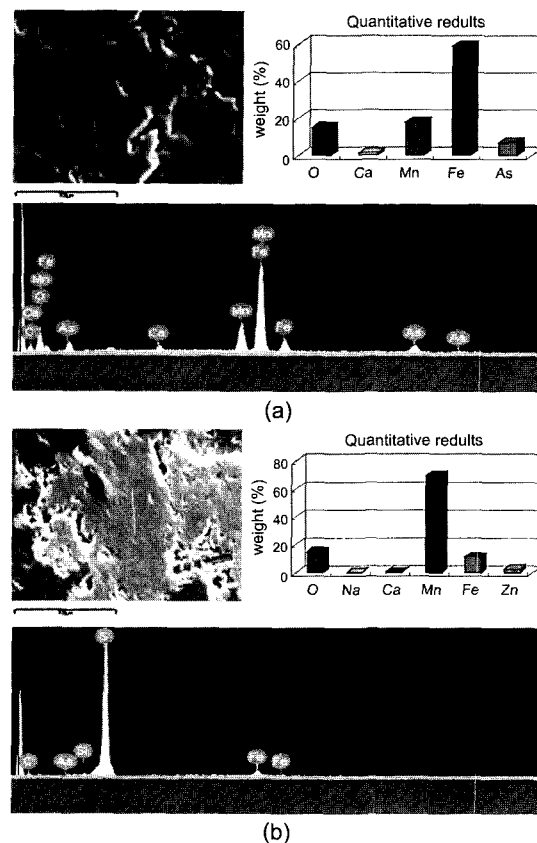


Fig. 10. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of Fe(Mn)-Hydroxides (a) and Mn(Fe)-hydroxides (b).

이루어지는 것으로 판단된다. 철(망간)수산화광물과 망간(철)수산화광물에 흡착된 비소와 아연의 함량을 철 및 망간함량에 대비하여 각각의 단위 함량에 흡착된

각 원소의 함량비를 계산하였다(Table 4). 그 결과, 단위 철 함량대비 흡착된 비소 함량비는 0.117 (평균 0.018)로서, 평균적으로 철 100 g에 비소 1.8 g이 흡착되었으며, 단위 망간함량 대비 흡착된 아연함량비는 0.046(평균 0.025)으로 망간 100 g에 아연 2.5 g이 흡착되었다.

4.4. 황철석의 산화작용과 2차 광물의 침전

황철석(pyrite, FeS₂)은 균열부를 따라 산화작용을 심하게 받았으며, 산화작용으로 용해된 철성분은 균열

부를 따라 철수산화광물로 침전되었다(Fig. 2i). 침전된 철수산화광물은 반사현미경 하에서 결정도의 차이가 현저하게 관찰되었다(Fig. 2j). 또한, 산화작용이 심하게 진행된 황철석은 부분적으로 빠져나가 결정형태의 공간이 생기고 있으며(Fig. 2k), 이중 비교적 큰 공간에는 콜로포움(colloform) 형태의 철수산화광물이 침전된 것도 관찰된다(Fig. 2l).

결정도가 다른 두 종류의 철수산화광물에 대한 EDS 면분석 결과, 비소와 소량의 구리가 흡착되어 있으며, 결정도가 높은 철수산화광물보다는 결정도가 낮은 철

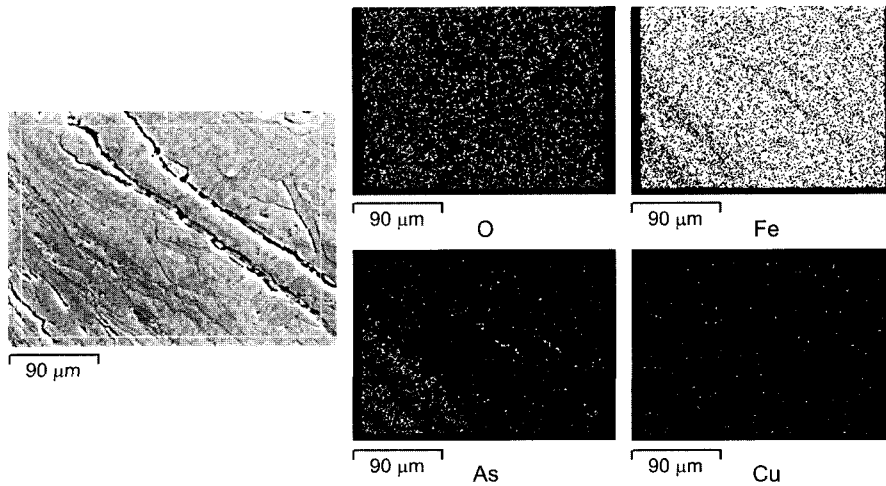


Fig. 11. Back-scattered electron image of the well crystallized Fe-hydroxides and poorly crystallized Fe-hydroxides in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As and Cu.

Table 5. EDS data(wt.%) of amorphous or poorly crystallized Fe-(oxy)hydroxide.

Sample No.	O	S	Fe	Cu	As	As/Fe
SB10-2-5	17.89	1.19	70.13	1.53	9.26	0.132
SB10-2-6	21.37	-	56.51	-	22.13	0.392
SB10-2-7	19.55	1.17	65.68	-	13.6	0.207
SB10-2-8	20.95	-	55.17	-	23.89	0.433
SB10-2-9	21.32	-	55.36	-	23.32	0.421
min	17.89	1.17	55.17	1.53	9.26	0.132
max	21.37	1.19	70.13	1.53	23.89	0.433
mean	20.216	1.18	60.57	1.53	18.44	0.317

Table 6. EDS data(wt.%) of well crystallized Fe-(oxy)hydroxide.

Sample No.	O	S	Fe	Cu	As
SB10-2-1	15.34	1.05	81.93	0.63	0.008
SB10-2-2	16.14	1.04	75.33	7.49	0.099
SB10-2-3	16.77	1.25	79.60	2.38	0.030
SB10-2-4	15.98	-	76.28	7.74	0.101
min	15.34	1.04	75.33	0.63	0.008
max	16.77	1.25	81.93	7.74	0.101
mean	16.06	1.11	78.29	4.56	0.060

수산화광물에 흡착된 비소함량이 더 높은 것으로 나타났다(Fig. 11). 결정도가 낮은 철수산화광물에 흡착된 비소함량은 최소 9.26 wt.%에서부터 최대 23.89 wt.% (평균 18.44 wt.%)이었다(Table 5). 또한, 결정도가 상대적으로 높은 철수산화광물에 흡착된 비소함량은 0.63~7.74 wt.%(평균 4.56 wt.%)이다(Table 6). 철수산화광물에 흡착된 비소함량을 철함량에 대비하여 단위 철함량에 흡착된 비소의 함량비를 계산하였다. 결정도가 낮은 철수산화광물의 경우, 단위 철함량대비 흡착된 비소함량비는 최소 0.132에서 최대 0.433(평균 0.317)으로 철 100 g에 흡착된 평균 비소함량은 31.7 g이었다. 결정도가 높은 철수산화광물의 경우, 흡착된 비소함량비가 0.008~0.101(평균 0.060)이며, 평균 철 100 g에 비소 6 g이 흡착되어 있었다. 그러므로, 결정도가 낮은 철수산화광물이 흡착한 비소함량은 결정도가 높은 철수산화광물이 흡착한 비소함량에 비하여 약 5 배정도 많다.

이러한 결과는 콜로포움의 형태를 보이는 철수산화광물에서도 같았다. 콜로포움 형태의 철수산화광물에서도 결정도 차이가 관찰되며, 결정도에 따라 내부(inner part), 외부(outer part) 및 최외부(outermost part)로 구분하였다(Fig. 12). 내부와 외부는 결정도가 서로 낮은 것으로 추정되며, 최외부는 결정도가 높게 관찰된다. 이런 콜로포움 형태의 철수산화광물은 결정

도에 따라 흡착되는 비소함량에 차이가 있었다. 결정도가 높은 외부에 흡착된 비소함량(9.26~10.19 wt.%)은 결정도가 낮은 내부 및 최외부의 철수산화광물에서 흡착된 비소함량(22.08~24.15 wt.%)보다 낮았다(Table 7, Fig. 13).

이러한 현상은 다음의 두 가지로 해석될 수 있다. 1) Courtin-Nomade *et al.*,(2003)은 산성 및 산화환경에서 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물로 변화되면서 철수산화광물에 흡착되었던 비소가 연속적으로 용출되기 때문인 것으로 해석하였다. 2)

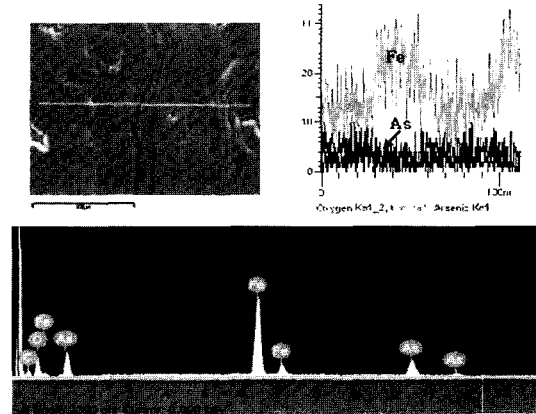


Fig. 12. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of the well crystallized Fe-oxides and poorly crystallized Fe-oxides.

Table 7. EDS data(wt.%) of Fe-(oxy)hydroxide observed along colloform microbands.

	Sample No.	O	Fe	Cu	As	As/Fe
inner part	SB10-2-11	20.77	57.15	-	22.08	0.386
	SB10-2-16	21.6	55.60	-	22.80	0.410
outer part	SB10-2-12	14.24	74.90	-	9.26	0.124
	SB10-2-14	11.87	74.03	1.95	10.19	0.138
	SB10-2-15	12.24	75.95	-	9.91	0.130
outermost part	SB10-2-10	21.95	53.90	-	24.15	0.448
	SB10-2-13	21.32	54.76	-	23.92	0.437

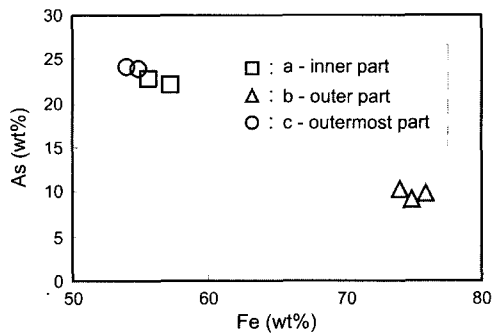


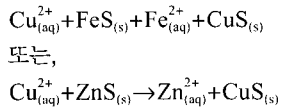
Fig. 13. As/Fe correlation in the amorphous or poorly crystallized Fe-hydroxides and the well crystallized Fe-hydroxides.

철수산화광물이 침전될 때 pH 등의 환경변화가 있게 되면 침전될 수 있는 철수산화광물의 결정도 차이가 야기된다. 이때 결정도가 낮은 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물보다 비표면적(specific surface area)이 크기 때문에 중금속을 더 많이 흡착하였던 것으로도 해석될 수 있다.

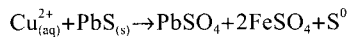
5. 주요 원소의 거동특성

5.1. 구리(Cu)

서보광산에서 산출되는 구리의 주 수반광물인 황동석의 산화작용으로 인해 용해된 구리이온은 일반적으로 철수산화광물에 흡착을 통해 제거된다. 또한, 섬아연석 내부의 일부 균열부에는(Fig. 2b) 코벨라이트가 관찰되는데, 섬아연석 내에 점상(dots)으로 존재하는 황동석이 용해되면서 발생한 구리이온이거나, 섬아연석과 공생하는 황동석의 산화작용으로 인해 용해된 구리이온이 이동하여 침전된 것으로 판단된다. 이러한 2차 황화광물의 산출은 폐광석 내에서 용해된 Cu의 용해농도를 제어함을 지시한다. 코벨라이트는 산화작용으로 용해된 Cu²⁺이온이 Fe²⁺ 또는 Zn²⁺과 치환되어 형성되는 것으로 해석되며(Blowes and Jambor, 1990), 다음과 같은 반응식으로 설명되어진다.



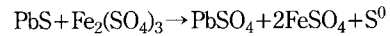
또한, 코벨라이트는 산화되지 않은 방연석과 Pb의 2차 광물인 앵글레사이트와의 경계부에서 항상 관찰되었다(Fig. 7). 이런 결과는 이온화된 Cu²⁺가 방연석과 반응하여 치환된 결과로 해석할 수 있으며, 다음과 같은 화학반응식으로 설명될 수 있다.



5.2. 납(Pb)

서보광산의 경우, 용해된 납 이온은 주로 방연석의

산화산물이다. 방연석은 주로 섬아연석과 황동석과 수반되고, 입자 가장자리를 따라 산화반응이 진행되어 있으며(Fig. 2c), 앵글레사이트가 침전되어 있고 자연황이 검출되므로(Table 8), 서보광산의 폐광석에서 발생하고 있는 PbS의 산화작용은 Fe₂(SO₄)₃에 의한 산화작용이 산소(O)에 의한 것보다 더 우세하였던 것으로 추정된다. 이는 다음의 화학반응식으로 설명이 된다.



또한, 방연석의 산화과정에서 방출된 일부 Pb 이온은 철수산화광물에 흡착되어 제어되고 있다.

5.3. 아연(Zn)과 비소(As)

서보광산에 산출하는 섬아연석의 산화작용에 대한 연구결과, 아연을 함유하고 있는 2차광물(탄산염광물 및 황산염광물 등)이 검출되지 않았다. 그러므로, 서보광산에서는 섬아연석의 산화작용으로 용해된 아연이온이 철수산화광물에 의해 흡착되어 자연적으로 고정화되는 것으로 판단된다. 이런 결과는, Kinniburgh *et al.*,(1976)에 의해 침철석(goethite)과 철백반석(jarosite, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆)에 많은 양의 Zn이 흡착 또는 공침될 수 있다고 보고된 바 있으며, 서보광산 폐광석의 광물학적 연구에서도 이와 같은 결과를 보였다.

유비철석의 산화과정에 관한 결과에서도 용해된 비소이온은 2차광물로 침전되지 않고 철수산화광물에 흡착된 미량원소로 검출되는 것으로 나타났으며, 이는 용해된 비소이온이 침전에 의해 제거되기 보다는 흡착반응에 의해 조절되고 있음을 지시하고 있다. 일부 철수산화광물에는 최대 24.15 wt.%의 비소가 검출되어, 단위 질량당대비 44.8 g의 비소가 흡착된 것으로 확인되어 흡착반응보다는 공침의 가능성도 높은 것으로 추정된다.

철(망간)수산화광물에서는 비소의 함량이 높게 검출된 반면, 망간(철)수산화광물과 망간수산화광물에서는 상대적으로 아연의 함량이 더 높게 검출된다. 이는 이들 산화광물이 침전되는 침전환경(즉, pH 등)에 의하여

Table 8. Summary of the X-ray diffraction data of waste rock from the Seobo mine.

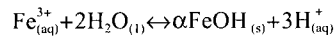
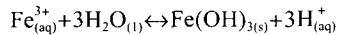
Sample No.	primary mineral	secondary mineral
SB 3-1	quartz, muscovite	goethite
SB 3-2	quartz, muscovite	nsutite
SB 6-1	sphalerite, chalcopyrite, quartz	sulfur
SB 7-1	sphalerite, pyrite, chalcopyrite, quartz	sulfur
SB 7-2	sphalerite, chalcopyrite, quartz	sulfur

흡착반응이 조절되고 있으며, 특정 원소를 선택적으로 흡착하는 것을 지시하고 있다. 따라서, 서보광산의 폐광석 내 황화광물의 산화작용으로 용해된 아연과 비소의 활동도는 산화철광물과 산화망간광물에 의한 흡착반응에 의해 상당히 조절되어 자연적으로 고정화되고 있다.

5.4. 철(Fe)과 망간(Mn)

황철석이 지표에서 산화환경에 놓이게 되면 물과 산소에 의해 Fe^{2+} 를 방출한다. 용해된 Fe^{2+} 는 대기 중의 산소와 산화반응을 일으켜 Fe^{3+} 를 형성한다. 대기 중의 산소와 반응하는 시간이 길수록 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 되는 속도도 가속될 것이다. 또한, Fe(III)는 1 mol의 황철석으로부터 16 mol의 H^+ 을 형성하기 때문에 산소를 통한 산화반응보다는 산도(acidity)를 8배나 높게 된다. 게다가, 생성된 H^+ 는 Fe-oxide의 용해를 촉진해 추가적인 Fe(III)를 공급함으로써 황화광물의 산화를 더욱 촉진시킨다(Dold and Fontboté, 2002).

생성된 Fe(III)는 다음과 같은 반응식을 통해 철수산화광물 또는 철-황산염광물로서 수화되거나 침전된다. 서보광산에서 발생할 것으로 추정되는 가능한 Fe(III) 침전반응경로는 비정질 철수산화광물($Fe(OH)_3$)과 침철석(α - $FeOOH$)의 형성이다. 다음은 각각의 광물형성과 관련된 반응식이다.



황철석과 섬아연석의 산화작용으로 인해 방출된 Fe 이온과 철망간중석의 산화작용으로 인해 방출된 것으로 추정되는 Fe와 Mn이온은 철수산화광물과 망간수산화광물로 침전된다.

6. 결 론

1. 서보광산의 폐광석내 함유된 황화광물의 산화작용은 주로 황화광물의 입자 가장자리와 입자 내에 발달된 균열부를 따라 발생하고 있으며, O_2 에 의한 산화반응에 비하여 Fe^{3+} 에 의한 산화반응이 더 우세하게 진행되었다.

2. 섬아연석의 산화작용 결과, 2차 변질광물로는 주로 철수산화광물(Fe-(oxy)-hydroxides)이 관찰되고, 일부 코벨라이트 및 철-황산염광물(Fe-sulphates)이 침전되어 있다. 섬아연석 입자 가장자리에 침전된 철수산화광물에는 많은 양의 비소(As)와 함께 소량의 아연

(Zn), 구리(Cu) 및 납(Pb) 등이 검출되었다. 이러한 결과는 산화작용으로 인하여 황화광물로부터 용해된 비소, 아연, 구리 및 납 이온이 철수산화광물에 의한 흡착반응으로 제거되고 있음을 지시하고 있다.

3. 방연석의 산화작용 결과, 방연석의 입자 가장자리에 $PbSO_4$ (anglesite)와 자연황 및 Fe(II)-황산염이 침전되었다. 그러므로, 방연석은 산화환경에서 안정한 2차 Pb-황산염광물형태로 고정화되고 있는 것으로 나타났다. 일부 납 이온은 철-수산화광물에 의해 흡착되어 제거되고 있었다.

4. 유비철석은 철(망간)수산화광물(Fe(Mn)-hydroxides), 망간(철)수산화광물(Mn(Fe)-hydroxides) 및 망간수산화광물(Mn-hydroxides)에 의해 치환되고 있으며, 철수산화광물에는 비소가 우세하게 흡착되어 있는 반면에, 망간(철)수산화광물 혹은 망간수산화광물은 아연이 우세하게 흡착되고 있다.

5. 용해된 구리(Cu)이온은 철-수산화광물에 흡착되거나 치환반응을 통하여 2차 광물인 코벨라이트를 생성 시킴으로서 자연적으로 안정화되고 있다.

6. 철수산화광물에 흡착된 비소, 아연, 납 및 구리의 함량을 철함량에 대비하여 단위 철함량에 흡착된 각 원소의 함량을 계산한 결과, 철 100 g에 평균 비소 20.2 g, 납 12.2 g, 아연 11.5 g, 구리 6.5 g이 흡착된 것으로 나타났다.

7. 결정도가 높은 철수산화광물보다는 결정도가 낮은 철수산화광물에 흡착된 비소함량이 약 5배 더 높게 검출되었으며, 이는 산성 및 산화환경에서 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물로 변화되면서 연속적으로 비소가 용출되기 때문이거나, 혹은 두 광물의 비표면적의 차이에 기인한 것으로 설명될 수 있다.

8. 폐광석이 쌓여있는 산화환경에서, 황화광물의 산화작용으로 인하여 발생하고 있는 중금속 이온과 철과 망간 이온들은 침전(Fe, Mn, Cu, Pb), 공침(Fe, Mn) 및 흡착(As, Cu, Pb, Zn) 등의 화학반응을 통하여 다시 고정화됨으로써, 현장에서 자연적으로 정화되고 있는 것이 확인되었다.

9. 이러한 광물학적 연구방법은 폐광산 지역의 중금속 기원 및 이동 현상을 보다 상세히 이해하는데 유용한 자료가 될 것이다. 이번 연구는 정성분석과 반정량 분석이므로, 앞으로 정량분석에 대한 실험을 수행하여 보완할 것이며, 이러한 광물학적 연구방법은 효과적이고 경제적인 폐광산의 복원 결정에 응용할 수 있을 것이다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(폐금속 광산 환경 오염평가 및 정화기술 연구, KR-02(연차)-07)와 일부 과학기술부 중점연구개발사업인 자연재해 방재기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 박노영 (1998) 한국의 광물자원분포특성에 관한 연구. 한국동력자원연구소, 연구보고서 KR-96(B)-11, 166p.
- 정기영, 이병윤, 이석훈 (2000) 다덕광산 폐석내 섬아연석, 능망간석, 함망간 방해석의 화학적 풍화작용과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동. 한국광물학회지, 13권, 2호, p. 73-83.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990) The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.*, v. 5, p. 327-346.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialés, Aveyron, France. *Appl. Geochem.*, v. 18, p. 395-408.
- Dold, B. and Fontboté, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, v. 189, no. 3-4, p.135-163.
- Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineralogical Magazine*, v. 64, no. 6, p. 995-1006.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. and Syers, J.K. (1976). Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am.*, v. 40, p. 796-799.
- Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne(southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact. Environmental Geology*, v. 41, no. 3-4 p. 417-429.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, no. 3-4, p. 247-271.
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J. and Stuparyk, R.A. (1998) Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, v. 33, no. 2-3 p. 209-217.

2003년 5월 22일 원고접수, 2003년 6월 24일 게재승인.