

폐광산 지역 폐광석 및 광미에서 비소의 고정 메커니즘과 용출특성

강민주 · 이평구*

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

Mechanisms of Immobilization and Leaching Characteristics of Arsenic in the Waste Rocks and Tailings of the Abandoned Mine Areas

Min-Ju Kang and Pyeong-Koo Lee*

Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

EPMA determined that Fe(Mn)-(oxy)hydroxides and well-crystallized Fe-(oxy)hydroxides and could contain a small amount of As (0.3-11.0 wt.% and 2.1-7.4 wt.% respectively). Amorphous crystalline Fe-(oxy)hydroxide assemblages were identified as the richest in As with 28-36 wt.%. On the ternary $As_2O_5-SO_3-Fe_2O_3$ diagram, these materials were interpreted here as 'scorodite-like'. Dissolved As was attenuated by the adsorption on Fe-(oxy)hydroxides and Fe(Mn)-(oxy)hydroxides and/or the formation of an amorphous Fe-As phase (maybe scorodite: $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$). Leaching tests were performed in order to find out leaching characteristics of As and Fe under acidic conditions. At the initial pHs 3 and 5, As contents dissolved from tailings of the cheongyang mine significantly increased after 7 days due to the oxidation of As-bearing secondary minerals (up to ca. 2.4% of total), while As of Seobo mine-tailing samples was rarely released (ca. 0.0-0.1% of total). Dissolution experiments at an initial pH 1 liberated a higher amount of As (ca. 1.1-4.2% of total for Seobo tailings, 1.5-14.4% of total for Cheongyang tailings). In addition, good correlation between As and Fe in leached solutions with tailings was observed. The kinetic problems could be the important factor which leads to increasing concentrations of As in the runoff water. Release of As from Cheongyang tailings can potentially pose adverse impact to surface and groundwater qualities in the surrounding environment, while precipitation of secondary minerals and the adsorption of As are efficient mechanisms for decreasing the mobilities of As in the surface environment of Seobo mine area.

Key works : Arsenic, oxidation, secondary mineral, EPMA, leaching, kinetics

EPMA 분석결과, 철망간-(산)수산화광물과 결정질 철-(산)수산화광물에서 각각 0.3-11.0 wt.%와 2.1-7.4 wt.%인 적은 양의 As가 검출되었다. 비정질 철-(산)수산화광물에는 28-36 wt.% 범위의 다량의 As가 인지되었고 $As_2O_5-SO_3-Fe_2O_3$ 다이어그램에 도식한 결과 스크로다이트에 근접하였다. 용해된 As는 철망간-(산)수산화광물과 철-(산)수산화광물에 흡착되고 스크로다이트와 같은 2차광물로 침전되어 저장되고 있었다. 용출실험은 산성환경에서 As와 Fe의 용출특성을 알아보려고 실시하였다. 반응용액의 pH 3과 5에서 용출된 As의 함량은 청양광산의 광미의 경우, 7일 이후에 뚜렷이 증가하였으며(전체 함량의 최대 2.4%), 이는 As를 함유한 2차 광물들의 용해에 인한 것으로 판단된다. 반면에 서보광산의 광미에 함유된 As는 거의 용출되지 않았다(전체 As함량의 0.0-0.1%). pH 1의 용출실험결과, 서보광산과 청양광산의 광미는 각각 1.1-4.2%와 1.5-14.4%의 As가 용출되었으며 As와 Fe는 밀접한 상관관계가 있는 것이 관찰되었다. 용출실험에서 kinetics 문제는 우기에 As 농도를 증가시킬 수 있는 중요한 요인이 된다. 청양광산의 광미에 함유된 As는 지표수와 지하수의 수질에 악영향을 미칠 수 있다. 반면에 서보광산의 광미의 경우, As의 이동은 2차 광물의 침전과 흡착을 통해서 제어되는 것으로 나타났다.

주요어 : As, 산화작용, 2차 광물, EPMA, 용출, kinetics

*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

1. 서 론

비소(As)는 지각에 평균 3 mg/kg이 편재해 있으며 (Amran *et al.*, 1995), 유비철석(FeAsS)은 자연에서 As를 함유한 광물 중에서 가장 일반적인 금속광물이다 (Vink, 1996). 유비철석은 대기에 노출되면 불안정해지며, 산화작용으로 인하여 황산염(SO₄²⁻), 철(Fe) 및 As를 발생시켜 환경을 오염시키는 결과를 초래한다. 지금까지 유비철석은 산화작용(Richardson and Vaughan, 1989; Nesbitt *et al.*, 1995; Buckley and Walker, 1998; Nesbitt and Muir, 1998; 강민주 등, 2003)과 산화작용의 산물인 스코로다이트(scrodite)의 침전과 안정도(stability)에 관한 연구가 진행되어져 왔다(Dove and Rimstidt, 1985; Nordstrom and Parks, 1987; Krause and Ettl, 1988). 또한 용해된 As는 침철석(goethite)과 망간(Mn) 산화광물들에 강한 흡착력을 보이며, 흡착-산화작용의 체계(system)를 통해서 독성이 저감되는 것으로 밝혀졌다(Sun and Doner, 1998). 이러한 2차 광물의 형성-용해-침전의 과정에 대한 이해는 황화광물의 산화와 관련된 유독성과 환경에 미치는 영향의 예측, 예방 및 복원에 대한 토대가 된다(Frau, 2000).

As는 화학종에 따라 용해도와 이동도가 다르다. 따라서 흡착, 공침 및 침전을 통하여 이동이 제어되었던 As는 물리화학적 특성(즉, pH, Eh, 산화, 환원 등)의 변화에 따라 재용출될 수 있다. 빗물 혹은 산성비와 반응할 경우, 일부분 혹은 완전하게 용해되어 빗물(침출수)을 오염시킬 것이고 황철석(혹은 자류철석)의 용해작용으로 발생한 산도(pH)의 영향이 더해지면 빗물의 수질은 더욱 악화될 것이다(Lee *et al.*, 2005). 폐광산 지역의 오염원(폐광석 및 광미 적치장)으로부터 발생된 침출수의 수질에 대한 정량적인 평가는 지구화학적 특성에 따른 오염영향의 해석, 복원 규모의 결정 및 가장 적합한 복원방법에 유용한 자료가 될 것이다.

이번 논문은 광물학적 연구를 통하여 황화광물(유비철석, 황철석)의 산화과정을 규명하고, 산화과정에서 용해된 As가 침전, 공침 및 흡착 등의 메커니즘을 통하여 자연적으로 저감되는 과정에 대해 알아보려 수행하였다. 특히, EPMA 분석을 통하여 2차 광물의 형성에 의해 As의 확산이 제어되는 함량을 정량적으로 제시하고자 하였다. 그리고 유비철석과 황철석이 포함되어 있는 광미시료를 대상으로 pH와 반응시간을 달리한 실내실험을 실시하여 지화학적 환경변화에 따른 As와 Fe의 용출특성을 알아보려 하였다.

2. 시료선택 및 실험방법

2.1. 광물학적 연구방법

2.1.1. 연마편 제작

연구지역에서 산출되는 주요 황화광물의 산화과정에 관한 광물학적 연구 및 산화작용으로 침전된 2차 광물을 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.

2.1.2. X-선 회절분석

현미경관찰에서 동정하기 어려운 2차 광물에 대한 동정과 각 시료의 광물학적 조성차이를 규명하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer (Cu K α : 40 Kv, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3°-45°까지 2°/20'분의 속도와 0.01°의 간격으로 하였다.

2.1.3. SEM-EDS/WDS

폐광산에서 채취한 폐광석 시료의 주요 금속광물을 동정하고, 각 시료에서 산출되는 황화광물의 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 침전된 2차 변질광물을 동정하기 위해 SEM-EDS/WDS 연구를 실시하였다. 더불어 용해된 중금속 이온이 침전된 산화철 및 산화망간광물 등에 의한 흡착반응을 통하여 자연적으로 고정화되고 있는 지를 연구하고자 하였다. SEM-EDS/WDS 분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL (JXA-8800R) 전자현미분석기(Electron probe microanalysis, EPMA)를 이용하여 전자현미경의 후방산란전자영상(back-scattered electron image)과 각 원소에 대하여 특성 X-선에 의한 선분석과 면분석을 실시하였다. 전자빔의 크기 0.5 μ m, 가속전압 15 Kv 및 빔전류 10-50 nA로 설정하여 분석하였으며, 각 원소별로 20초 동안 실시하였다.

2.2. 용출실험

서보광산(SB 4, 5-1, 6)과 청양광산(CY 2, 4, 8, 10)에서 채취한 광미시료는 2 mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4범으로 축분하여 -100 mesh (<150 μ m)이하의 입도로 미분쇄하였다. 용출실험을 위해서 채취된 광미시료의 Fe와 As의 총함량과 구성광물을 Table 1에 정

Table 1. Total concentrations of As and Fe, and mineral composition in the tailings.

Mine		Tailings							
		Seobo			Cheongyang				
Sample		SB4	SB5	SB6	CY2	CY4	CY8	CY10	
Soil pH		3.0	3.0	3.0	4.7	6.2	3.4	3.1	
Total Concentration (µg/g)	As	13,000	12,000	16,000	174,000	150,000	135,000	123,000	
	Fe	32,000	31,871	31,000	165,000	147,000	132,000	129,000	
XRD Data	Albite	*	*	-	-	-	-	-	
	Arsenopyrite	-	-	-	***	**	**	**	
	Calcite	-	-	-	*	*	*	*	
	Chlorite	-	-	-	*	*	-	-	
	Galena	-	-	-	**	*	*	*	
	Primary Minerals	Kesterite	-	-	-	**	*	**	**
	Microcline	*	**	**	-	*	*	*	
	Muscovite	***	***	***	**	**	**	**	
	Molybdenite	***	***	-	-	-	-	-	
	Pyrite	***	***	**	-	-	-	-	
	Quartz	***	***	***	***	***	***	***	
	Talc	-	-	-	*	*	*	*	
	Secondary Minerals	Anglesite	-	-	-	*	-	**	**
Jarosite	*	-	*	-	-	-	-		

***: abundant, **: common, *: rare

리하였다.

용출실험에 사용한 반응용액의 초기 산도는 pH 5, 3 및 1 이었으며, 탈염수(deionized water)에 질산(analytical grade, Merck)을 첨가하여 조절하였다. pH 5와 3의 반응용액은 대상지역에서 기록된 산성비(pH 5-3)를 고려하여 실시한 실험이었으며, pH 1은 산성비가 내릴 때 광미시료에 있는 황철석이 산화되면서 발생된 산도(acidity)에 의해 형성될 수 있는 강산성환경을 고려하여 가장 낮은 pH 조건을 가정한 용출실험이었다. 실제 청양광산과 서보광산 지역에서 측정된 빗물의 강우산도는 3.7-7.5 이었으며(환경부, 2004), 국내에서 측정된 강우산도는 평균 4.6-4.8이고, 3.4-8.0의 범위를 갖는 것으로 보고된 바 있다(Chung *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 2000). 또한, Lee *et al.*(2000)의 연구결과에 의하면 강우빈도의 연간 약 4%가 pH 4 이하의 산성비가 내린 것으로 보고하였다. 용출실험은 반응용액 50 ml에 시료 2.5 g를 혼합하여(시료 : 반응용액=1:20) 반응시간 1, 2, 4, 7, 14, 21 및 30일 동안 상온에서 교반 후, 용액의 pH(최종 pH)를 측정하였으며, 즉시 0.45 µm 멤브레인으로 여과하였다.

2.3. As와 Fe의 함량분석

전함량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1g에 HNO₃ 5 ml를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후,

HClO₄와 HNO₃(1:5 비율)의 혼합산을 10 ml를 넣고 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6 N HCl를 10 ml를 넣고 110°C로 30분간 가열시킨다. 이후, 0.45 µm 필터로 여과하였다. 함량의 분석(As, Fe)은 ICP-AES (Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 W, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Merck)였고, ICP 분석시 사용된 standard metal solution은 1,000ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에서 탈이온수(Milli-Q Millipore system)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 유비철석의 산화작용과 비소의 제어에 관한 광물학적 연구

3.1.1. 유비철석과 황철석의 산화작용 및 비소를 함유한 2차 광물

유비철석(arsenopyrite, FeAsS)은 As를 함유하고 있는 대표적인 금속광물이다. 서보광산에서 관찰되는 유비철석은 자형 내지는 타형으로 산출되며, Fe 함량은 34.3-36.2 wt.%, As 함량은 42.9-45.3 wt.% 및 S 함량은 20.4-21.8 wt.%의 범위이다(Table 2). 타형의 유비

Table 2. EPMA data(wt.%) for secondary minerals around arsenopyrite in the waste rocks.

Minerals	Sample No.	O	S	Fe	Mn	As	Zn	Cu	Ca	K
Arsenopyrite	SB-02-01		20.4	34.4		45.0	0.0			
	SB-02-02		20.5	34.3		45.3	0.0			
	SB 50		21.8	36.2		42.9	0.0			
Secondary minerals around anfredral arsenopyrite	SB-01-01	40.5	1.7	22.1		30.2		3.3		
	SB-01-02	40.4	1.9	21.2		29.2		3.9		
	SB-01-03	42.1	0.2	22.4		30.6		0.9		
	SB-01-04	41.5	0.1	22.7		30.6		0.4		
Covellite	SB-03-01		32.7	1.2		1.4		62.0		
	SB-03-02		29.7	0.7		0.4		64.0		
Secondary minerals filling in altered euhedral arsenopyrite	SB 31	35.4		6.8	53.4	1.0	1.8		0.6	0.2
	SB 32	33.9		3.1	57.0	2.1	2.1		0.9	0.5
	SB 33	31.0		16.9	36.8	11.0	1.1		0.6	0.8
	SB 34	34.5		11.9	50.3	0.9	1.2		0.5	0.1
	SB 35	34.6		8.6	51.3	3.4	2.2		1.0	0.4
	SB 36	34.7		9.4	54.7		1.9		0.8	0.3
	SB 37	33.7		7.8	55.5	0.3	2.0		1.1	0.3
	SB 38	36.7		9.1	52.2	0.3	1.2		1.6	0.4

철석의 산화작용은 입자 경계부 또는 가장자리에서 발생하며, Fe-As rich와 Cu rich 층이 교호되어 발생한다. Fe-As rich층에 대하여 EPMA 분석한 결과, Fe와 As의 함량은 각각 21.2-22.1 wt.%와 29.2-30.6 wt.%이었다(Table 2). 이들의 Fe/As 무게비를 계산한 결과 0.73-0.74로 스코로다이트(scorodite)의 0.75(Fe/As 원자비=1)에서 크게 벗어나지 않았다. Cu rich 층은 62.0-64.0 Cu wt.%와 29.7-32.7 S wt.%로(Table 2) 이들 2차 광물은 코벨라이트(66.5 Cu wt.%, 33.5 S wt.%)로 판단되며, 0.4-1.4 wt.%의 As가 함유되어 있었다. 자형의 유비철석의 산화작용은 입자 가장자리를 따라 풍화가 진행되며, 심하게 산화작용을 받은 유비철석은 가상(pseudomorphs)의 철-(산)수산화광물, 철(망간)-(산)수산화광물 및 망간-(산)수산화광물들의 조합들로 완전하게 치환되어 있다. 이들의 Fe와 Mn의 정량데이터는 각각 3.1-16.9 wt.%와 36.8-57.0 wt.%이었으며, 이들 2차 광물에 함유된 As 함량은 최소 0.3에서 최대 11.0 wt.%까지 검출되었다(Table 2).

황철석(pyrite, FeS₂)은 46.1-48.3 Fe wt.%와 51.3-53.9 S wt.%로 구성되어 있으며, 서보광산에서 산출되는 황철석에는 0.7-0.8 wt.%의 As가 포함되어 있다(Table 3). 산화작용은 입자 가장자리와 균열부 및 결정격자를 따라 진행되었으며, 황철석 주변에는 철-(산)수산화광물들이 침전되어 있었다. 철-(산)수산화광물들은 결정도의 차이를 보였고 EPMA 정량분석 결과, Fe의 함량에 차이가 있었다. 결정도가 높은 철수산화광물의 Fe 함량은 52.5-62.7 wt.%이었고 결정도가 낮은

철-(산)수산화광물들은 22.7-33.1 wt.%의 Fe를 포함하고 있었다(Table 3). As는 결정도가 낮은 철-(산)수산화광물들에 27.9-36.2 wt.%가 검출되어 공침되고 결정도가 높은 철-(산)수산화광물들에 2.1-7.4 wt.%로 흡착되는 것으로 판단된다. 한편, 산화작용이 심하게 진행되어 황철석이 부분적으로 빠져나간 비교적 큰 공간에 콜로포움(colloform) 형태의 철-(산)수산화광물들이 침전되어 충전하고 있다. 콜로포움 형태의 철-(산)수산화광물을 내부, 외부 및 최외부로 구분하였으며, 내부와 최외부는 외부에 비해 비정질로 관찰되었다. 이들에게서 검출된 As 함량은 각각 평균 31.7 wt.%, 18.7 wt.% 및 33.1 wt.%로 결정도가 낮은 철수산화광물에 더 많은 양의 As가 검출되었다(Table 3). 이는 결정도가 낮은 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물보다 비표면적(specific surface area)이 크기 때문에 As를 더 많이 흡착하였던 것으로 해석될 수 있다. Fukushi *et al.* (2003)의 연구에서 침철석이 구조적으로 As(V)를 고정할 공간이 없기 때문에 철-(산)수산화황산염광물보다 As 함량이 적은 이유를 밝혀 이를 뒷받침하고 있다. 한편, Courtin-Nomade *et al.* (2003)은 산성 및 산화환경에서 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물로 변화되면서 철수산화광물에 흡착되었던 As가 연속적으로 용출되는 것으로 해석한 바 있다.

3.1.2. 비소(As)의 거동

황화광물(주로 유비철석)의 산화작용으로 인해 용해된 As는 철-(산)수산화광물들과 철(망간)-(산)수산화광

Table 3. EPMA data(wt.%) for poorly(amorphous) crystallized and well crystallized Fe-(oxy)hydroxides in the waste rocks.

Minerals	Samole No.	S	O	Fe	As	Cu	Zn	Si		
Pyrite	SB-04	52.5		46.3	0.8					
	SB-05	52.1		46.1	0.7					
	SB 51		51.2		43.7	0.7				
	CY 16		53.2		47.9	0.0				
	CY 17		53.3		48.3	0.0				
	CY 75		51.9		48.2	0.0				
Poorly crystallined	SB-10	3.2	41.0	30.4	27.9	0.2	0.0			
	SB-11		0.5	38.2	32.0	30.3	0.5	0.0		
	SB-12		0.3	39.8	33.1	29.7	0.3	0.0		
	SB-13-01		0.1	33.8	31.5	36.2	0.0	0.0		
	SB-13-02		0.2	41.3	30.5	33.2	0.3	0.0		
	SB-14		0.1	39.8	28.4	35.6	0.1	0.0		
	SB-18		0.3	42.3	23.4	31.1	0.3	0.0		
	SB-19-1		0.1	43.1	22.7	30.8	0.2	0.0		
	SB-19-2		0.1	43.4	22.7	30.8	0.2	0.0		
	SB-20		0.1	42.8	23.7	31.4	0.2	0.0		
	Fe-(oxy)hydroxide pseudomorph aggregates	SB-06	0.3	36.8	60.3	2.5	0.2	0.0	0.0	
		SB-07-01	0.2	38.9	60.4	2.1	0.2	0.1	0.0	
		SB-07-02	0.5	35.7	52.5	6.7	0.4	0.1	0.0	
SB-08		0.6	36.4	55.5	7.4	1.3	0.0	0.0		
SB-09		0.1	39.4	57.0	2.8	0.2	0.1	0.0		
SB-15		0.2	39.5	54.2	2.2	0.5	0.0	0.0		
SB-16		0.3	39.5	52.9	2.3	0.7	0.0	0.0		
SB-17		0.3	38.5	54.7	2.5	0.5	0.0	0.0		
CY 01		1.2	27.4	60.1	3.9	0.0	0.0	2.5		
CY 02		1.4	26.6	60.1	3.6	0.0	0.0	2.0		
Well crystallined	CY 03	1.1	24.4	62.7	3.8	0.0	0.0	2.1		
	CY 04	2.1	20.5	62.0	4.4	0.0	0.0	1.6		
	CY 05	1.5	25.1	61.4	2.7	0.0	0.0	1.6		
	CY 06	1.7	27.2	61.0	4.1	0.0	0.0	1.7		
	Inner parts	SB-26	1.1	37.9	28.7	32.3	0.0	0.0		
		SB-21	0.0	41.7	25.7	32.2	0.0	0.0		
		SB-28	0.1	39.6	30.0	30.8	0.1	0.0		
	Fe-(oxy)hydroxide colloform microbands	Out parts	SB-22	0.3	33.5	46.6	18.9	0.6	0.0	0.0
			SB-27	0.2	33.8	45.4	19.5	0.7	0.0	0.0
			SB-25	0.2	31.9	46.8	18.4	0.7	0.0	0.0
SB-24			0.2	33.0	47.0	18.2	0.8	0.0	0.0	
Outermost parts	SB-23	0.1	39.0	25.8	34.1	0.3	0.0			
	SB-27	0.1	38.8	29.2	32.3	0.4	0.0			
	SB-29	0.1	37.1	28.8	33.0	0.4	0.0			

물들에 흡착과 공침되어 있었다. 이들 2차광물에 함유된 As는 철(망간)-(산)수산화광물들 보다는 철-(산)수산화광물들에 더 많은 양이 함유되어 있었다(Table 2 and 3). 이들 철-(산)수산화광물들에 대한 EPMA 정량 분석 데이터를 이용하여 Fe과 As의 상관관계를 나타내어보았다(Fig. 1). 그 결과, Fe과 As는 역의 상관관계를 보이며, 이는 결정질의 철수산화광물보다 비정질의 철 수산화광물에 더 많은 As가 결합되어 있음을

보여준다. 그리고 이들 2차 광물에 대하여 $As_2O_5-SO_3-Fe_2O_3$ 다이어그램으로 도식하였다(Fig. 2). 결정도가 낮은 철수산화광물의 집합체는 이상적인 스코로다이트와 가깝게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 As가 스코로다이트와 같은 As를 함유하는 2차광물로 침전되어 고정화되고 있음을 지시한다. As는 다음과 같은 반응식을 통해서 Fe^{3+} 과 반응하여 스코로다이트를 형성한다(Roussel *et al.*, 2000).

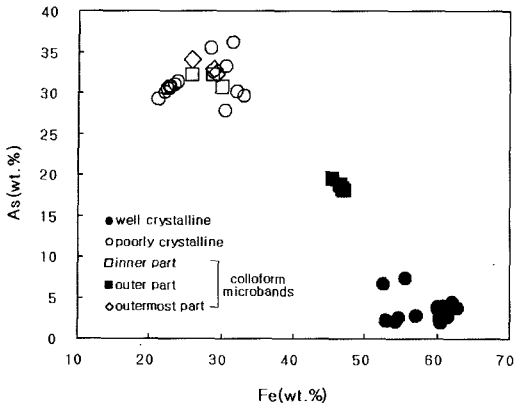
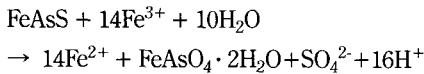


Fig. 1. As/Fe correlation in the poorly(amorphous) and the well crystallized Fe-hydroxides in the waste rocks.



3.2. 폐광석 및 광미에 대한 실내 용출실험

3.2.1. sulfate 용출특성 및 pH, Eh 변화

pH 5로 조절된 반응용액과 1일간 반응한 광미시료의 최종 pH는 5.0-6.1(type 1: CY2, CY4)로 높아진 것과 3.2-3.5(type 2: CY8, CY10, SB4, SB5-1, SB6)

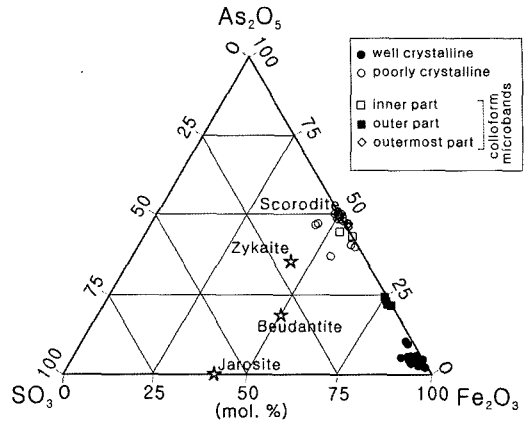


Fig. 2. Ternary diagram(in mol%) for the system As₂O₅-SO₃-Fe₂O₃-H₂O, showing the ideal composition(star symbols) of selected minerals in the system, and the analyzed compositions of well and poorly crystalline Fe-As (oxy)hydroxides in the waste rocks.

로 낮아진 것으로 구분되었으며, 이후 반응시간이 길어질수록 감소하여 반응 30일까지 약 0.5 단위가 감소하였다(Table 4). 토양 pH(soil pH)는 type 2의 청양광산과 서보광산의 광미시료가 각각 3.3-3.6과 3.0, type 1은 4.9-5.9이었으며, 용출반응 1일 후 안정된 pH값과 유사하였다. X-선회절분석 결과, type 2의 청

Table 4. Values of extractable SO₄²⁻, pH and Eh with 0.00001, 0.001 and 0.1 M HNO₃ solution as a function of leaching time.

pH of reaction solutions	sample No.	day							
		1	2	4	7	14	21	30	
pH5	CY2	5.0	5.0	4.8	4.5	4.5	4.0	4.5	
	CY4	6.1	6.0	6.0	6.2	5.6	5.5	5.6	
	CY8	3.2	3.6	3.3	3.1	3.3	3.2	3.5	
	CY10	3.5	3.2	3.1	3.1	3.1	2.9	2.9	
	SB4	3.2	3.1	3.0	3.0	2.8	2.7	2.6	
	SB5-1	3.3	3.2	3.2	3.2	3.0	2.9	2.8	
	SB6	3.2	3.2	3.1	3.0	2.8	2.8	2.6	
pH3	CY2	4.6	4.7	4.8	4.8	4.4	4.6	4.5	
	CY4	5.7	5.7	5.8	5.6	5.4	5.4	5.5	
	CY8	3.2	3.3	3.3	3.0	3.3	3.4	3.5	
	CY10	2.9	3.0	3.0	3.0	3.1	3.1	3.2	
	SB4	2.8	2.8	2.8	2.8	2.6	2.6	2.5	
	SB5-1	2.8	2.9	2.8	2.9	2.7	2.8	2.7	
	SB6	2.8	2.8	2.8	2.8	2.6	2.6	2.5	
pH1	CY2	1.4	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	
	CY4	1.5	1.4	1.5	1.5	1.7	1.7	1.7	
	CY8	1.3	1.2	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	
	CY10	1.2	1.2	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	
	SB4	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.5	1.7	
	SB5-1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.3	1.5	1.7	
	SB6	1.2	1.1	1.2	1.2	1.3	1.5	1.4	

Table 4. Continued.

pH of reaction solutions	sample No.	day							
		1	2	4	7	14	21	30	
pH5	CY2	126	136	142	168	198	203	225	
	CY4	75	78	86	91	149	160	173	
	CY8	141	134	189	269	357	406	393	
	CY10	123	168	206	241	395	520	558	
	SB4	177	184	167	162	183	335	339	
	SB5-1	138	148	149	144	189	256	285	
	SB6	154	142	138	176	214	246	345	
SO ₄ (mg/L)	pH3	CY2	117	111	120	124	157	163	105
		CY4	51	54	59	81	117	127	141
		CY8	103	110	148	220	310	313	341
		CY10	123	159	192	243	351	352	387
		SB4	196	199	189	192	216	316	337
		SB5-1	153	150	142	123	200	174	262
		SB6	137	151	169	147	262	268	315
pH1	CY2	46	42	44	39	40	42	46	
	CY4	32	40	26	27	45	43	34	
	CY8	65	77	154	170	144	211	255	
	CY10	137	140	136	268	347	412	470	
	SB4	411	558	835	1422	1530	3759	4614	
	SB5-1	492	506	787	1140	1772	3969	4818	
	SB6	580	709	1080	1303	2257	4290	5162	
pH5	CY2	158	140	195	238	231	314	273	
	CY4	159	108	158	214	198	286	272	
	CY8	314	265	287	326	328	358	310	
	CY10	270	297	362	389	392	344	350	
	SB4	341	338	324	362	408	405	399	
	SB5-1	348	341	327	341	389	388	378	
	SB6	356	356	379	419	424	420	412	
Eh (mV)	pH3	CY2	172	174	156	199	225	203	289
		CY4	189	146	160	251	224	224	255
		CY8	277	284	285	383	336	305	294
		CY10	322	313	374	330	344	328	319
		SB4	382	357	372	389	403	394	386
		SB5-1	398	372	376	386	398	394	380
		SB6	399	380	383	437	415	411	399
pH1	CY2	387	375	378	370	373	374	364	
	CY4	421	415	392	390	380	382	382	
	CY8	452	449	445	479	465	464	462	
	CY10	463	463	520	568	481	472	465	
	SB4	514	677	664	645	642	614	610	
	SB5-1	526	686	673	653	637	606	613	
	SB6	525	684	658	655	630	605	626	

양광산과 서보광산의 시료는 황철석(pyrite, FeS₂), 유비철석(arsenopyrite, FeAsS), 방연석(galena, PbS) 등 황화광물 및 자로사이트(jarosite, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) 등 산도(acidity)를 발생시킬 수 있는 광물이 검출되었으며, 부분적으로 이들 광물이 용해되어 산도가 낮아

지는 것으로 판단된다. Type 1의 경우에는 방해석(calcite, CaCO₃)이 산출되었으며, 이 광물의 용해작용으로 반응 후 pH가 증가된 것이다(Table 1). 이러한 경향은 pH 3으로 조절된 반응용액과 반응한 결과에서도 유사하였으며, 최종 pH는 4.6-5.7(type 1)과 2.8-

3.2(type 2)로 구분되었다. 그러나 pH 1.0으로 조절된 반응용액과 반응한 경우, 반응시간 1일 후에 측정된 pH 값은 시료의 종류와 상관없이 모두 최종 pH가 1.2-1.5로 유사하였으며 14일 이후 pH가 약간 증가하였다(Table 4).

pH 5와 3으로 조절된 반응용액으로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도를 측정한 결과, 청양광산의 type 2 시료는 반응 1일부터 21일까지 급격하게 증가되는 반면에 청양광산의 type 1 시료와 서보광산 시료(type 2)로부터 검출된 SO_4^{2-} 농도는 7일까지 점진적으로 증가되다가 14일 이후부터 30일까지 급격히 증가되었다. pH 1의 반응에서 서보광산 광미로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 pH 5와 3에서 용출된 함량보다 최소 2배(반응 1일)에서 최대 23배(반응 21일) 증가하였으며, 반응시간에 따른 용출함량의 증가량이 청양광산의 광미시료보다 더 큰 것으로 나타났다(Table 4). 용해된 SO_4^{2-} 와 Fe 함량을 비교한 결과 매우 밀접한 상관관계가 있는 것으로 보아 황화광물(황철석 등)의 산화작용 혹은 황산염 광물(자로사이트 등) 등의 용해작용이 크게 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 pH 1과의 반응에서 청양광산의 광미시료로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 pH 5와 3에서 용출되었던 SO_4^{2-} 농도보다 크게 낮았다 (0.2-1.1배)(Table 4). 이와 같은 결과는 pH 1의 용출

반응에서 용출된 납(Pb) 이온이 높은 SO_4^{2-} 농도로 인하여 앵글레사이트(anglesite, PbSO_4)로 침전되었기 때문이다(강민주와 이평구, 2005).

Eh 값은 pH 값과 연동해서 변화하였으며, pH 5에서의 반응에서는 반응 1일부터 14일 혹은 21일까지 지속적으로 증가하다가 반응 30일부터는 다시 감소하는 경향이 관찰되었으며, type 1보다 type 2 시료의 Eh 값이 더 높은 것으로 나타났다. pH 3에서의 반응에서는 type 1 시료는 지속적으로 Eh 값이 증가하는 반면에 type 2 시료는 모두 반응시간 30일 동안 일정한 것으로 나타났다. 한편, pH 1에서의 반응에서는 서보광산의 광미시료의 Eh 값의 변화가 뚜렷하였으며, 반응 1일 후 Eh 값이 급격하게 증가하였다가 2일부터 서서히 감소하는 경향이 관찰되었다. 청양광산의 type 2 시료는 Eh 값의 변화가 반응기간(30일) 동안 일정한 반면에 type 1 시료는 반응 1일 후 30일까지 서서히 감소하였다(Table 4). 용출실험(pH 5, 3 및 1)에서 측정된 Eh 값과 용출된 As 및 Fe 함량을 비교한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 청양광산의 CY4와 서보광산 시료를 제외하면, pH 5와 3의 용출실험에서는 Eh 값이 약 200 mV 이상일 때부터 As와 Fe 용출함량이 증가하기 시작하였고 Eh 값이 증가할수록 용출된 As 및 Fe 함량도 같이 증가하는 것이 관찰되었다. 이와 같은

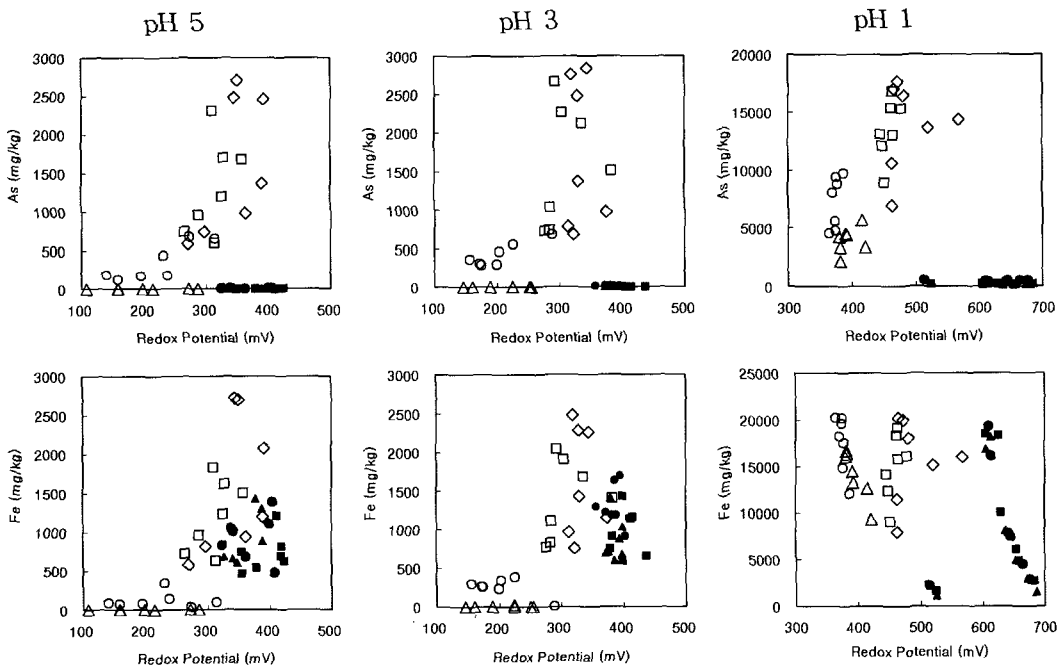


Fig. 3. Soluble arsenic and iron concentrations as a function of redox potential in 0.00001, 0.001 and 0.1 M HNO_3 solution (○ : CY2, △ : CY4, □ : CY8, ◇ : CY10, ● : SB4, ▲ : SB5-1, ■ : SB6).

결과는 산화환경에서 불안정한 As와 Fe의 황화광물이 용해될 가능성이 높은 것임을 지시하며, Carbonell-Barrachina *et al.* (2004)은 pH 7 환경에서 Eh 값을 변화시켜 실시한 용출실험에서도 200 mV 이상의 환경에서 심아연석(ZnS)의 용해작용을 보고한 바 있다. 한편, pH 1의 용출실험에서는 Eh 값이 증가할수록(약 350에서 700 mV로) As 용출함량은 증가하는 데 반해 Fe 용출함량은 감소하는 경향이 관찰되며, 이는 철광물의 침전 가능성을 지시하며, 자로사이트(Jarosite)와 같은 철수산화황산염(Fe-hydroxysulfates)일 것으로 추정된다.

3.2.2. 반응시간 변화에 따른 비소(As)와 철(Fe) 용출 특성

용출실험에서 사용한 시료의 As 함량은 청양광산의 CY2와 CY4(type 1) 시료가 각각 173,500 µg/g과 149,500 µg/g, CY8과 CY10(type 2) 시료가 각각 135,000 µg/g과 122,500 µg/g, 서보광산의 SB4, SB5 및 SB6이 각각 13,385 µg/g, 12,067 µg/g 및 15,918 µg/g 이었다 (Table 1).

pH 5 반응용액과의 반응에서, 청양광산의 type 1 시료 중 CY4는 반응 후 pH가 5.5-6.2로 유지된 환경에 기인하여 반응기간 30일간 As와 Fe 용출은 전혀 없었다. 그러나 CY2 시료는 검출된 Fe 함량이 매우

낮았음에도 불구하고 반응 1일 As가 123 µg/g(전체 As 함량의 0.1%) 검출되었으며, 반응시간이 증가될수록 서서히 증가되다가 7일 이후 급격하게 증가하여 30일에는 670 µg/g(전체 As 함량의 0.4%)이 검출되어 반응 1일에 비교하여 약 5.5배 증가하였다(Table 5, Fig. 4). 이는 pH가 5.0에서 4.0까지 지속적으로 감소하였기 때문이다. 서보광산의 광미시료로부터 용출된 As 함량은 청양광산의 CY4 시료와 유사하게 전체 As 함량의 0.0-0.1% 만이 용해되었으며, 반응 1일 후에 검출된 As 함량과 비교한 결과 반응 30일 후 약 1.0-1.5배 증가하여 용출된 As 함량의 변화가 거의 인지되지 않았다(Fig. 4). 그러나 Fe의 용출특성은 As와는 달리 반응 1일 전체 Fe 함량의 1.9-3.2%가 용출되어 반응 7일까지 크게 변화가 없다가 7일 이후 용출함량이 증가되는 경향을 보이고 있으며, 30일 이후 용출된 Fe 함량은 반응 1일 비교하여 약 1.1-2.4배 증가하였다 (Fig. 4). 서보광산의 시료들이 반응 후 pH 값이 2.6-3.3으로 CY4보다 낮았음에도 불구하고 용출된 As 함량이 낮은 것은 서보광산의 광미에 함유된 As가 상대적으로 더 안정한 존재형태인 것임을 지시한다. 한편, 청양광산의 type 2 시료는 반응시간이 증가되면서 용출된 As 함량도 크게 증가하였으며, 반응 7일 이후 용출함량이 급격하게 증가하여 type 1의 CY2 시료와 유사한 경향을 보였다. 반응 1일 pH 값이 3.2-3.5에서

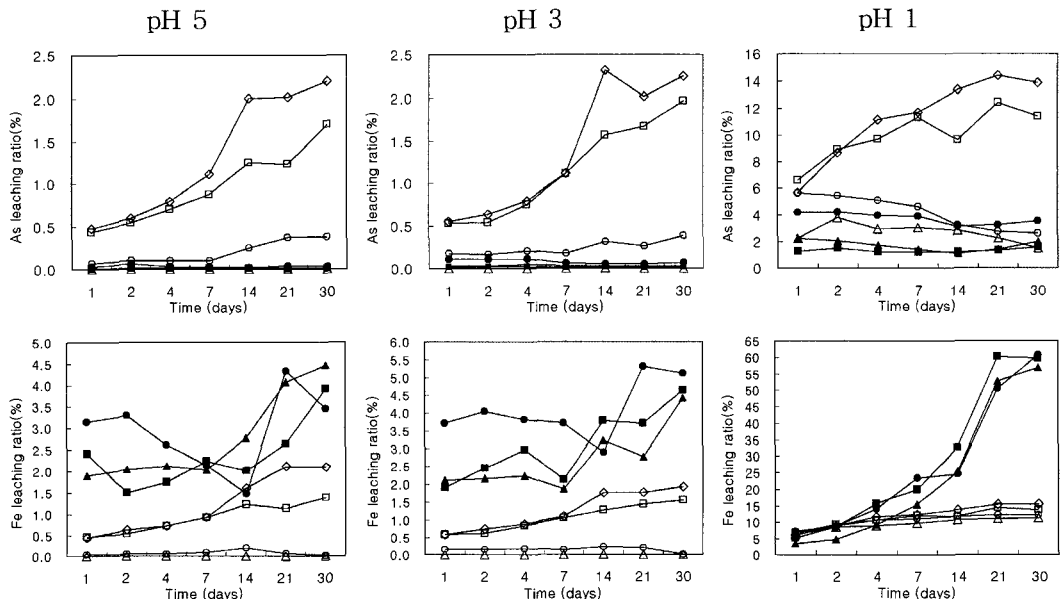


Fig. 4. Leaching ratios of As and Fe with 0.00001, 0.001 and 0.1 M HNO₃ solution as a function of leaching time (○ : CY2, △ : CY4, □ : CY8, ◇ : CY10, ● : SB4, ▲ : SB5-1, ■ : SB6).

Table 5. Leached metal concentrations($\mu\text{g/g}$) measured in the leached solutions versus leaching time for the interaction of the tailings with acidified solutions.

pH of reaction solutions	sample No.	day							
		1	2	4	7	14	21	30	
pH5	CY02	123	188	174	180	438	646	670	
	CY04	0	0	0	0	0	0	0	
	CY08	590	732	952	1,182	1,692	1,670	2,300	
	CY10	582	734	974	1,366	2,460	2,480	2,700	
	SB4	3.8	9.2	4.2	3.4	3.0	5.2	4.8	
	SB5-1	1.2	1.6	1.8	2.4	2.6	2.0	1.8	
	SB6	2.0	2.2	2.2	1.4	1.8	1.0	2.0	
As	CY02	314	294	368	308	552	464	676	
	CY04	0.0	2.2	3.2	0.0	8.6	0.0	0.0	
	CY08	720	734	1,022	1,506	2,120	2,260	2,660	
	CY10	678	784	972	1,370	2,840	2,480	2,760	
	SB4	15	15	16	8.6	7.4	7.4	9.4	
	SB5-1	3.6	4.0	6.2	4.0	4.4	3.6	4.0	
	SB6	3.6	4.0	4.0	2.2	3.2	2.8	3.6	
pH1	CY02	9,760	9,440	8,840	8,040	5,620	4,800	4,540	
	CY04	3,400	5,700	4,420	4,540	4,280	3,400	2,240	
	CY08	8,900	12,100	13,100	15,280	13,020	16,780	15,360	
	CY10	6,960	10,640	13,640	14,340	16,400	17,640	17,000	
	SB4	562	568	532	522	422	434	476	
	SB5-1	274	248	210	171	134	172	242	
	SB6	206	238	197	194	195	216	250	
pH5	CY02	72	90	82	144	342	98	33	
	CY04	0	0	0	0	0.6	0	0	
	CY08	622	716	958	1,222	1,610	1,494	1,828	
	CY10	572	814	934	1,196	2,080	2,720	2,700	
	SB4	1,002	1,048	830	676	470	1,380	1,098	
	SB5-1	604	650	674	646	884	1,298	1,426	
	SB6	736	460	534	684	616	808	1,202	
Fe	CY02	264	262	298	234	386	340	0	
	CY04	0	0	0	0	25	0	0	
	CY08	770	822	1,104	1,400	1,678	1,902	2,040	
	CY10	754	970	1,146	1,428	2,260	2,280	2,480	
	SB4	1,184	1,288	1,212	1,184	916	1,688	1,628	
	SB5-1	674	690	710	594	1,028	878	1,408	
	SB6	588	750	906	650	1,156	1,136	1,422	
pH1	CY02	12,060	14,860	17,560	18,220	19,620	20,200	20,200	
	CY04	9,340	12,620	13,280	14,440	16,040	16,320	16,680	
	CY08	9,040	12,360	14,140	16,040	15,760	19,160	18,360	
	CY10	8,000	11,480	15,140	16,020	18,000	20,000	20,200	
	SB4	2,200	2,840	4,520	7,460	7,820	16,100	19,320	
	SB5-1	1,128	1,542	2,940	4,940	8,120	16,840	18,140	
	SB6	1,606	2,680	4,820	6,120	10,000	18,460	18,300	

반응 30일 2.9-3.5로 거의 동일하였으나 반응시간이 증가될수록 용출된 As 함량은 반응 1일(582-590 $\mu\text{g/g}$, 전체 함량의 0.4%)에 비교하여 30일 이후 3.9-4.6배 (2,300-2,700 $\mu\text{g/g}$, 전체 함량의 2.3%)까지 증가하였다 (Table 5, Fig. 4). 이러한 결과는 As를 함유한 광물의

용해반응이 kinetics 문제가 있는 것임을 지시하고 있다. 또한 Fe 용출특성도 As와 동일하였으며, 반응 1일에 비교하여 반응 30일 용출된 Fe 함량은 약 2.9-4.7배 증가하였다. pH 3 반응용액에서의 용출실험 결과는 pH 5에서의 결과와 매우 유사하였다(Fig. 4).

pH 1 반응용액과의 용출실험 결과, 시료 특성별로 As와 Fe 용출특성의 차이가 현저하게 나타났으며, 용출된 함량도 크게 증가하였다. 청양광산의 type 1 시료는 반응 1일 최대 3,400-9,760 µg/g(전체 함량의 2.3-5.6%)이 검출되었으며, 반응시간이 증가될수록 검출된 As 함량이 지속적으로 감소하다가 반응 30일에 용출된 As 함량은 전체 함량의 1.5-2.6%까지 감소하였다(Table 5, Fig. 4). 반응 30일에 검출된 As 함량은 반응 1일에 비교하여 0.5-0.7배 해당된다. 청양광산의 type 1과 달리 type 2 시료는 반응 1일 6,960-8,900 µg/g(전체 함량의 5.7-6.6%)이 용출되었으나 반응시간이 증가할수록 지속적으로 증가하여 반응 30일에 용출된 As 함량은 전체 As 함량의 11.4-13.9%이었다. 한편, 용출된 Fe 함량은 청양광산의 type 1과 2 모두 동일하게 반응시간이 증가할수록 계속 증가하였다. 반응 1일 전체 Fe 함량의 6.2-7.3%가 용출되었지만 반응 30일에 용출된 함량은 전체 Fe 함량의 11.3-15.7%까지 증가하였다(Table 5, Fig. 4). 한편, pH 1 환경에서 청양광산 CY4(전체 As 함량의 최대 3.8%)와 CY10(전체 As 함량의 최대 14.4%)으로부터 용출된 As 함량은 연속추출 결과 fraction III(비정질 산화철망간광물과 수반된 형태)까지 용해된 As 함량(즉, CY4 3.8%; CY10 15.7%)(강민주, 2003)과 잘 일치하였으며, 청양광산 광미시료가 pH 1 반응용액과 반응할 경우 비정질 산화철망간광물과 수반된 형태의 As가 용해될 것으로 판단된다.

서보광산의 광미시료의 경우, 청양광산의 type 1과 유사한 경향이 관찰되었으며 반응 1일 최대 206-562 µg/g(전체 함량의 1.3-4.2%)이 용출되었으나 반응 30일에 용출된 As 함량은 전체 As 함량의 1.6-3.6%로 약간 감소하였다. 그러나 용출된 Fe 함량은 반응 1일(전체 Fe 함량의 3.5-6.9%) 이후 점진적으로 증가되다가 7일(전체 Fe 함량의 15.5-23.5%) 이후 21일(전체 Fe 함량의 50.6-60.3%)까지 급격하게 증가하였으며, 용출 30일까지 일정하게 유지되는 것으로 나타났다(Fig. 4). 이러한 용출특성은 pH 1 반응용액과의 용출실험에서 As를 함유한 광물이 용해되는 것보다 황철석의 용해반응이 급격하게 증가하였기 때문이다.

3.2.3 pH 변화에 따른 비소 용출특성

pH 5 반응용액에서 용출된 As 함량은 청양광산 type 1의 경우 0-670 µg/g(전체 함량의 0.0-0.4%), type 2의 경우 582-2,700 µg/g(전체 함량의 0.4-2.2%), 서보광산의 광미의 경우 1.0-9.2 µg/g(전체 함량의 0.0-

0.1%)이었다. pH 3의 용출실험에서 청양광산 시료의 경우, type 1은 0-676 µg/g(전체 함량의 0.0-0.4%), type 2로부터는 678-2,840 µg/g(전체 함량의 0.5-2.3%)가 용출되었으며, 서보광산의 광미시료로부터는 2.2-16.0 µg/g(전체 함량의 0.0-0.1%)가 검출되었다(Fig. 4). pH 5와 3에서 용출된 함량을 비교하면, 반응용액의 pH가 5에서 3으로 2 단위 감소할 때 용출된 As 함량은 청양광산의 type 1이 0.7-2.6배, type 2가 1.0-1.4배, 서보광산의 광미시료가 1.4-3.9배 증가하였다. pH 1의 용출실험에서 용출된 As 함량은 청양광산의 type 1로부터 2,240-9,760 µg/g(전체 함량의 1.5-5.6%), type 2로부터 6,960-17,640 µg/g(전체 함량의 5.7-14.4%), 서보광산의 경우는 134-568 µg/g(전체 함량의 1.1-4.2%)이었다(Fig. 4). pH 1에서 용출된 함량은 pH 5에서 용출된 함량보다 청양광산의 type 1은 약 7배 이상 증가된 반면에, type 2는 6.3-16.5배 증가하였으며, 서보광산 광미의 경우에는 52-228배 증가되었다(Table 5).

pH 5에서의 용출실험 결과, 청양광산의 type 1 시료로부터 용출된 Fe 함량은 0-342 µg/g(전체 함량의 0.0-0.2%), type 2의 경우 572-2,720 µg/g(전체 함량의 0.4-2.1%), 서보광산 시료는 460-1,426 µg/g(전체 함량의 1.5-4.5%)이 검출되었다(Fig. 4). pH 3의 용출실험에서 청양광산의 type 1은 0-386 µg/g(전체 함량의 0.0-0.2%), type 2는 754-2,480 µg/g(전체 함량의 0.6-1.9%), 서보광산 광미는 588-1,688 µg/g(전체 함량의 1.9-5.3%)가 용출되었다(Table 5). pH 5에서 용출된 Fe 함량과 비교하면, type 1은 0.0-41.7배이었고 type 2의 청양광산 광미와 서보광산 광미는 각각 0.8-1.3배와 0.8-1.9배 증가하였다. pH 1 반응용액으로부터 용출된 Fe 함량은 type 1의 경우는 9,340-20,200 µg/g(전체 함량의 6.4-12.3%), type 2는 8,000-20,200 µg/g(전체 함량의 6.2-15.7%), 서보광산 광미는 1,128-19,320 µg/g(전체 함량의 3.5-60.7%)이었다(Table 5). pH 1과 pH 5에서 용출된 함량을 비교한 결과, 청양광산의 type 1과 type 2는 각각 최소 57배 이상과 7.4-17.3배, 서보광산 시료는 1.9-22.8배 증가하였다.

한편, pH 5, 3 및 1의 반응용액과 용출실험 후 안정된 pH 값과 각 pH 값에서 용출된 함량 및 용출비(leaching ratios)와 상관관계를 Fig. 5에 도시하였다. pH 5에서 청양광산의 type 1과 2 모두 pH가 낮아지면서 As와 Fe의 용출함량과 용출비가 증가하며, 특히, pH 2.9-3.5에서는 시간이 경과하면서 As와 Fe의 용출함량과 용출비가 급격하게 증가하고 있다. 이와 같은 결과는 pH 2.9-3.5 환경에서 용해될 수 있는 비정질

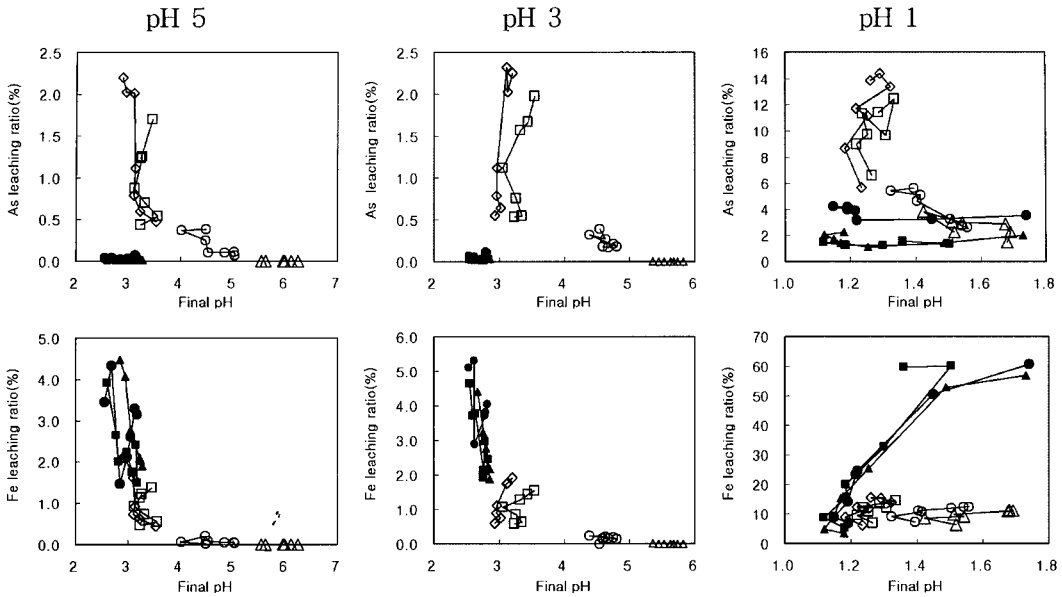


Fig. 5. Correlation between leaching ratios of As and Fe and final pH in 0.00001, 0.001 and 0.1 M HNO₃ solution as a function of leaching time (○ : CY2, △ : CY4, □ : CY8, ◇ : CY10, ● : SB4, ▲ : SB5-1, ■ : SB6).

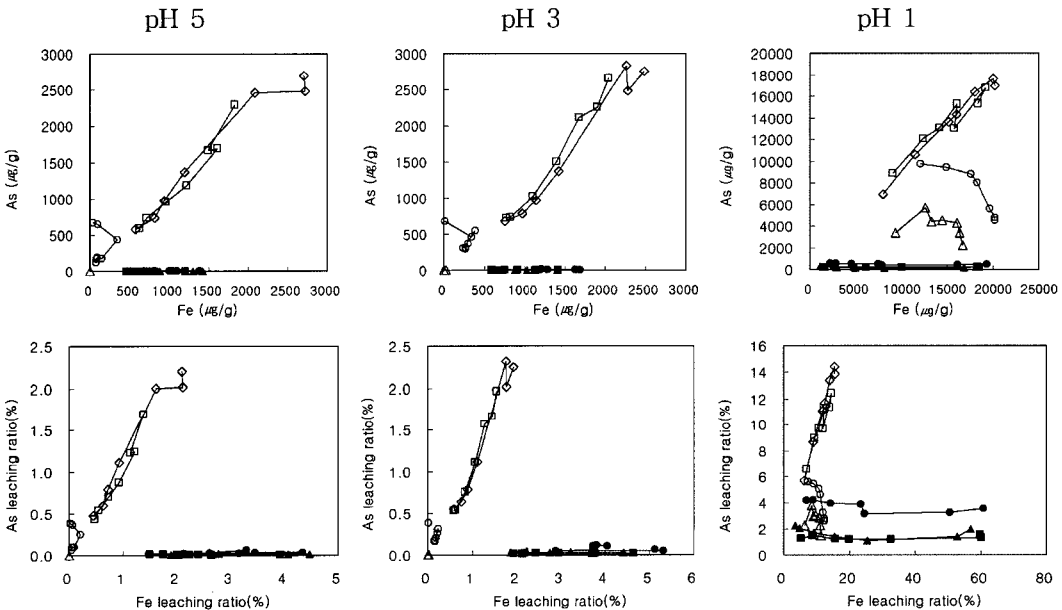


Fig. 6. Correlation between As and Fe in the leachates (○ : CY2, △ : CY4, □ : CY8, ◇ : CY10, ● : SB4, ▲ : SB5-1, ■ : SB6).

철수산화광물(Fe-(oxy)hydroxide)이 용해되면서 공침 (co-precipitation) 혹은 흡착(adsorption)되었던 As가 용출된 것임을 지시한다. 철수산화광물과 공침 혹은 흡착에 의해 As가 제어되는 연구결과는 잘 알려져 있다 (Webster *et al.*, 1994; Strömberg and Banwart,

1999; Juillot *et al.*, 1999; Corwin *et al.*, 1999). 용출된 As와 Fe 함량과 용출비를 도시한 결과(Fig. 6), 용출된 As와 Fe 함량이 밀접한 양의 상관관계를 갖으며, As와 Fe의 용출함량과 용출비가 거의 1:1로 대비되고 있음을 보여 준다. 광물학적 연구결과와 비교하

여 보면, 비정질 철수산화광물(Fe-As hydroxides)의 평균 As 함량이 32 wt.%이었고, 결정질 철수산화광물의 평균 As 함량은 3.6 wt.%이었다. 서보광산에서 산출된 비정질 철수산화광물의 As 함량을 EPMA로 분석한 결과, Fe/As atomic ratios가 약 1인 scorodite-like 비정질광물일 것으로 추정되며 있으며(Lee *et al.*, 2005), 이 결과는 위와 같은 용출특성을 뒷받침해 준다. 그러므로 이번 pH 5와 3의 반응용액과의 용출실험에서 용해된 As와 Fe 함량 및 용출비가 1:1 인 것은 광물학적 연구결과와도 잘 일치하는 결과이며, scorodite-like 비정질광물이 용해되고 있음을 지시하고 있다. 한편, 서보광산의 광미시료의 경우 pH가 낮아지면서 Fe의 용출함량과 용출비가 증가하는 반면에 용출된 As 함량은 뚜렷하게 변화되지 않고 있으며(Fig. 5), 이는 청양광산의 경우와는 달리 pH 2.9-3.5 환경에서 용해될 수 있는 철수산화광물에 As 함량이 적었던 것임을 지시한다. 용출된 As와 Fe 함량과 용출비를 비교한 결과에서도 As와 Fe 용출함량은 서로 밀접한 상관관계가 없는 것으로 나타났다(Fig. 6). 그러므로 서보광산에서 pH 5와 3 반응용액과 용출실험에서 용해된 Fe 함량은 일부 결정질 철수산화광물(예: 침철석 등)일 것으로 판단되며, 이러한 결정질 철수산화광물에 흡착된 As 함량은 적었던 것으로 생각된다. 이러한 결과는 광물학적 연구에서도 결정질 철수산화광물에 평균 3.6 wt.%가 함유되었던 것으로 확인된 바 있다. Fukushi 등(2003)의 연구결과에 의하면, 침철석에 함유된 As 함량이 Fe-(oxy) hydroxysulfates (예: jarosite 등)에 함유된 As 함량보다 낮은 것으로 확인된 바 있으며, 이는 침철석에는 As(V)를 고정화시킬 수 있는 효과적인 site가 없기 때문이라고 하였다.

한편, pH 1 반응용액과 반응한 용출실험 결과, 청양광산 type 1과 2는 각각 pH 1.3-1.7 및 1.2-1.3으로 안정화되었으며, 서보광산의 시료에서도 pH 1.1-1.7로 안정화되었다. 청양광산 type 1의 경우 pH가 1.7에서 1.3으로 감소하면서 용출된 As 함량이 약간 증가하는데 비하여, type 2 시료는 pH의 변화가 거의 없음에도 불구하고 용출된 As 함량과 용출비가 반응시간에 따라 급격하게 증가하였다. 또한 두 type의 시료에서 모두 pH 값의 변화에도 Fe의 용출함량과 용출비는 변화가 없는 것으로 나타났다. 이런 결과는 시료 중에 함유된 유비철석(arsenopyrite)의 용해반응과 자로사이트와 같은 철수산화황산염의 침전에 의한 것으로 판단된다. 서보광산의 광미시료로부터 용출된 As 및 Fe의 용출특성은 청양광산의 것과 뚜렷한 차이가 있다. 서

보광산의 광미가 pH 1 반응용액과 반응한 결과, pH가 1.7에서 1.1로 감소하는 데도 불구하고 Fe 용출함량과 용출비(최대 60.7에서 최소 3.5로)가 급격하게 감소하였으나 용해된 SO_4^{2-} 농도가 급격하게 증가하였다. 또한 용출된 As 함량과 As 용출비는 낮으며 변화도 뚜렷하지 않고 일정하였다(Fig. 6). 이런 결과는 서보광산 광미시료에 다량으로 함유된 황철석(pyrite)이 용해된 것으로 판단되며, 용해된 Fe은 과산화되면서 철수산화황산염(Fe-hydroxysulfates) 광물로 침전되는 것으로 추정되며, 침전된 자로사이트는 용해된 As를 흡착하여 As농도를 제어할 것으로 판단된다. 이러한 현상은 청양광산의 type 1 (CY2, CY4) 시료에서도 관찰된다. X-선회절분석 결과에서도 청양광산 시료의 경우, type 1과 2 모두 유비철석이 다량으로 함유되어 있으나 황철석이 검출되지 않은 반면, 서보광산 광미시료에는 황철석이 다량으로 함유되어 있으나 유비철석이 검출되지 않았으며, 자로사이트(jarosite)도 검출되었다(Table 1).

5. 결 론

1. EPMA에 의한 정량분석 결과, 2차 광물에 수반되는 As는 철(망간)-(산)수산화광물에 최대 11 As wt.%, 결정도가 높은 철수산화광물에 최대 7 As wt.% 및 비정질 철-(산)수산화광물에 최대 36 As wt.%가 검출되었다.

2. 비정질 철-(산)수산화광물에 많은 양의 As가 검출되었으며, 특히 28-36 wt.% 함량의 As는 스크로다이트에 가까운 2차 광물로 판단된다. 그러므로 황화광물의 산화작용으로 용해된 As는 흡착, 공침과 침전의 메커니즘을 통하여 자연상태에서 As 함량의 감소와 이동확산이 제어되고 있다.

3. pH 5와 3의 환경에서 30일간 용출실험을 실시한 결과, 청양광산 광미시료는 반응시간이 지남에 따라 용출함량이 증가하였으며, 특히 반응 7일 이후 30일(최대 전체 As 함량의 2.4%)까지 용출함량이 급격하게 증가(반응 1일 대비 최대 5.5배)되었다. 용출된 As와 Fe의 함량 및 용출비가 1:1로 대비되고 있으며, 이는 scorodite-like와 같은 As를 함유한 2차 광물과 비정질 철수산화광물(amorphous Fe-(oxy)hydroxides)에 의해 제어된 As가 이들 2차 광물의 용해반응에 따라 재용출된 것으로 해석된다. 서보광산의 광미시료에 오염된 As는 반응 30일까지 전체 As 함량의 0.0-0.1%만이 용출되어 청양광산의 광미에 비하여 상대적으로 더 안정한 존재형태인 것으로 판단된다.

4. pH 1의 환경에서의 용출실험 결과, 청양광산

type 1시료와 서보광산의 광미시료는 Fe 용출함량이 반응시간이 지남에 따라 증가하였으나 As의 용출함량은 지속적으로 감소하는 특성이 관찰되었다. 반면, 청양광산의 type 2 시료는 반응시간에 따라 As 용출이 증가하여 반응 30일에 용출된 As 함량은 전체 함량의 최대 13.9%에 이르며, 유비철석이 용해되는 것에 기인하는 것으로 판단되며, 서보광산 광미시료에서는 황철석의 용해반응과 철-수산화황산염(Fe-hydroxysulfates) 광물의 침전이 발생할 것으로 추정된다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(전국 금속광화대 권역별 중금속재해 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발, KR-04(연차)-13-1)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위논문, 178p.
- 강민주, 이평구 (2005) 광미-물 상호반응에서 반응시간이 미량원소 용출에 미치는 영향. 지하수토양환경, 십사 중.
- 강민주, 이평구, 최상훈, 신성천 (2003) 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화. 자원환경지질, 36권, p. 177-189.
- 환경부, 2004. 대기환경연보 (2003).
- Amran, M.B., Hagege, A., Lagarde, F., Leroy, M.J.F., Lamotte, A., Demesmay, D., Olle, M., Albert, M., Rauret, G. and Lopez-Sanchez, J.F. (1995) Arsenic speciation in environmental matrices. In: Quevauviller, P., Maier, E.A., Griekink, B., editors. Quality assurance for environmental analysis. Amsterdam: Elsevier, p. 285-304.
- Buckly, A.N. and Walker, W. (1988) The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. Appl. Surf. Sci., v. 35, p. 227-240.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., Garcia-Gomis, C., Martinez-Sanchez, F. and Burló, F. (2004) Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. Geoderma, v. 122, p. 195-203.
- Chung, Y.S., Kim, T.K. and Kim, K.H. (1996) Temporal variation and cause of acidic precipitation from a monitoring network in Korea. Atmos. Environ., v. 30, p. 2429-2435.
- Corwin, D.L., David, A. and Goldberg, S. (1999) Mobility of arsenic in soil from Rocky Mountain Arsenal area. J. Contam. Hydrol., v. 39, p. 35-58.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialès, Aveyron. France. Appl. Geochem., v. 18, p. 395-408.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Am. Mineral., v. 70, p. 838-844.
- Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. Mineral Mag., v. 64, p. 995-1006.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H. and Ikeda, H. (2003) A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. Appl. Geochem., v. 18, p. 1267-1278.
- Juillot, F., Ildefonse, Ph., Morin, G., Calas, G., de Kersabiec, A.M. and Benedetti, M. (1999) Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. Appl. Geochem., v. 14, p. 1031-1048.
- Krause, E. and Ettl, V.A. (1988) Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ new data and further discussion. Am. Mineral., v. 73, p. 850-854.
- Lee, B.K., Hong, S.H. and Lee, D.S. (2000) Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsular. Atmos. Environ., v. 34, p. 563-575.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H. and Touray, J.C. (2005) Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea. Appl. Geochem., v. 20 p. 1687-1703.
- Nesbitt, H.W. and Muir, I.J. (1998) Oxidation states and speciation of secondary products on pyrite and arsenopyrite reacted with mine waters and air. Mineral Petrol., v. 62, p. 123-144.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R. (1995) Oxidation of arsenopyrite by air, air-saturated, distilled water, implications for mechanism of oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 59, p. 1773-1786.
- Nordstrom, D.K. and Parks, G.A. (1987) Solubility and stability of scorodite($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$). Dis. Am. Mineral., v. 72, p. 849-851.
- Richardson, S. and Vaughan, D.J. (1989) Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. Mineral Mag., v. 53, p. 223-229.
- Roussel, C., Néel, C. and Bril, H. (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. Sci. Tot. Environ., v. 263, p. 209-219.
- Strömberg, B. and Banwart, S., (1999) Weathering kinetics of waste rock from the Aitik copper mine, Sweden: scale dependent rate factors and pH controls in large column experiments. J. Contam. Hydrol., v. 39, p. 59-89.
- Sun, X. and Doner, H. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. Soil Sci., v. 163, p. 278-287.
- Vink, B.W. (1996) Stability of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. Chem. Geol., v. 130, p. 21-30.
- Webster, J.G., Nordstrom, D.K. and Smith, K.S. (1994) Transport and natural attenuation of Cu, Zn, As and Fe in the acid mine drainage of Leviathan and Bryant Creeks. In: Alpers CN, Blowes DW(Eds), Environmental geochemistry of sulfide oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Series 550, p. 244-260.