

달성폐광산 산성광산배수의 발달특징과 슈베르트마나이트의 역할

추창오¹ · 정교철¹ · 이진국^{2*}

¹안동대학교 지구환경과학과

²경동정보대학 하천환경종합기술연구소

Characteristics of the Dalseong Acid Mine Drainage and the Role of Schwertmannite

Chang Oh Choo¹, Gyo-Cheol Jeong¹, and Jin Kook Lee^{2*}

¹Dept. of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

²Ecological River Environment Technology Institute, Kyungdong College of Techno-Information

달성 광산의 산성광산배수의 특징과 슈베르트마나이트(schwertmannite)의 환경지질학적인 의미와 역할을 고찰하였다. 이를 위하여 폐광석의 변질양상, 수질과 하상침전물의 특징을 입도분석, 수질분석, XRD, SEM, TEM을 이용하여 분석하였다. 달성광산의 폐수처리장과 하천의 산성광산배수는 하류로 가면서 pH와 전기전도도(EC)가 감소한다. 폐광석의 황철석이 용해된 부분에서 황은 자형의 등립질, 치밀한 집합체로, 침철석은 길게 신장된 입자가 달라붙어 십자가, 별모양, 불가사리형의 집합체를 이룬다. Eh-pH 다이어그램 상에서 수질은 슈베르트마나이트와 페리하이드라이트의 안정영역에 놓여 있다. 하상침전물은 적갈색인 경우 대체로 슈베르트마나이트, 황갈색내지 노랑갈색인 경우 침철석으로 구성된다. 하상침전물의 입도는 d(0.1) 0.861 μm ~3.769 μm , d(0.5) 3.984 μm ~15.255 μm , d(0.9)는 9.875 μm ~56.726 μm 범위이다. 슈베르트마나이트의 결정형은 등립질의 구상체가 특징적이다. 슈베르트마나이트 구상체 표면에 발달하는 침상돌기체는 폭이 100 nm, 길이 200~300 nm이며, 이들은 방사상으로 성장한다. 국내 여러 산성광산배수에서 흔하게 관찰되는 적갈색, 황갈색의 침전물에는 슈베르트마나이트가 함유되어 있을 가능성이 매우 높다. AMD의 증감속 저감대책을 수립하기 위해서는 정확한 감정을 통하여 슈베르트마나이트의 존재여부와 상안정성을 검토할 필요가 있다.

주요어 : 달성광산, 산성광산배수, 슈베르트마나이트, 황철석, 하상침전물

The Dalseong acid mine drainage were studied focused on the characters of schwertmannite that controls geochemistry of the stream. Besides chemical analysis of stream water, particle size analysis, XRD, SEM, and TEM were performed on precipitates of streams and on wasted metalliferous ores. The AMD discharged from the abandoned mine reveals a decrease of pH and EC downward stream. Euhedral sulfur occurs as equigranular aggregates on the altered pyrite while fine acicula goethite coalesces to form cross, star, or starfish-like shapes. Water chemistry plotted on the Eh-pH diagram shows that schwertmannite and ferrihydrite are stable phases. Reddish brown precipitates consist of mostly schwertmannite with less goethite, whereas yellowish brown precipitates are composed of goethite with less schwertmannite. The particle size of precipitates ranges d(0.1) 0.861 μm ~3.769 μm , d(0.5) 3.984 μm ~15.255 μm , and d(0.9) 9.875 μm ~56.726 μm . Schwertmannite is characterized by equigranular spheric form. Pincushion or spicule with 100nm width and 200~300 nm length form on schwertmannite sphere with radial growth patterns. It is highly probable that reddish or yellowish brown precipitates formed in many AMDs may contain schwertmannite. Because it can serve as sink for removing heavy elements by adsorption in AMD system, there is a need to correctly identify schwertmannite in precipitates and to characterize its phase stability.

Key words : Dalseong, acid mine drainage, schwertmannite, pyrite, precipitates

*Corresponding author: lumilite@kdtc.ac.kr

서 언

폐광산이나 광산폐기물이 방치된 곳 또는 그 주변에서 가장 흔히 나타나는 환경적인 문제는 낮은 pH와 Fe, Mn, Al, As, Cd, Zn, Cu 등과 같은 중금속 성분들에 의한 오염이다. 지표환경에서 폐광석이 풍화, 용해작용을 받기 때문에 각종 유해 중금속원소들이 쉽게 유출된다. 결과적으로 이들은 인근의 토양과 생태계에 직, 간접적인 위험물로 작용할 수 있다. 특히 폐광산 일대에 수계가 발달한 경우는 산성광산배수(acid mine drainage)가 대개 형성되며, 수계발달이 불량하더라도 폐광석이 일단 지표에 노출되면 강우나 공기중으로부터 수분과 산소를 공급받기 때문에 풍화작용이 가속화되어 점차 용해, 분해되는 과정을 겪게 된다.

국내의 경우 지난 십여 년간 여러 폐광을 대상으로 한 환경지질학적 연구는 상당한 성과를 거두었는데, 폐광산의 오염실태 파악과 특성연구, 여러 유형의 폐수처리공법의 적용연구가 주를 이룬다(이재영 외, 1993; 정명채, 1996, 1999; 김경웅 외, 1996; 김경웅, 1997; 한국지질자원연구원, 2001, 2003; Prieto, 1998; Rose and Elliott, 2000; Kim and Chon, 2001; 김지수 외, 2002; 이평구 외, 2004; 추창오 외, 2004; 강민주 외, 2005; Lee and Chon, 2006). 그렇지만 폐광석의 화학적 분해 및 용해메커니즘, 각종 이차적 오염물질의 형성특징, 폐광석으로부터 산성광산배수가 발생하는 근본적인 연구는 여전히 만족스럽지 못한 실정이다. 이는 폐광의 종류와 특성이 다양할 뿐 아니라, 산성광산배수를 발생시키는 주요 메커니즘이 무기 및 생화학적 반응을 수반하면서 복합적인 작용을 통하여 진행되기 때문이기도 하다.

국내의 폐광산은 주로 석탄광산과 금속광산으로 양분되는데, 이 때문에 동일 유형의 폐광산에서는 유사한 환경오염문제가 발생하리라고 간주하기 쉽다. 그러나 실상은 폐광석내 황화물의 종류, 입도, 광석의 배태특성이 다양할 뿐 아니라 지하수위와 수량, 갱도특성, 배출조건과 같은 물, 산소의 공급방식에 따라서도 산성광산배수의 특성이 달라진다. 따라서 광종별, 가행행태, 폐광의 처리방식 등에 따라서 세부적인 접근이 요망된다. 국내의 경우 향후 상당한 기간에 걸쳐서 전국에 산재한 폐광산을 대상으로 국가적 차원의 조사, 사후관리와 더불어 다방면의 연구가 지속될 전망이다.

중금속 함유광물들의 산화작용을 결정하는 메커니즘을 규명하기 위하여서는 황화광물의 용해과정, 광미, 폐

석 및 오염된 토양에 존재하는 중금속의 지구화학적 존재형태, 광물학적 특성, 수계에서의 이차광물의 침전, 특정원소가 유출되어 분산, 확산되는 과정에서 중요한 역할을 하는 환경지질학적인 요소들의 특성을 종합적으로 파악하는 것이 중요하다.

국내의 여러 산성광산배수에서 흔히 나타나는 적갈색, 황갈색, 또는 연갈색의 침전물을 막연히 철수산화물로 통칭하거나, 이들이 가지는 환경지질학적인 의미를 간과해 온 것이 사실이다. 이들은 산성광산배수에서 수계를 통하여 유해원소가 자연적으로 저감되는데 중요한 역할을 함에도 불구하고, 소홀히 다루어지고 있다.

이 연구의 목적은 달성폐광산 산성광산배수의 발달특징과 슈베르트마나이트(schwertmannite)의 역할을 해석하고, 이것이 국내 산성광산배수에서 갖는 환경지질학적인 의미를 고찰하는데 있다.

연구 방법

달성 중석광산 개요

달성광산은 대구광역시 달성군 가창면 상원리 901-1에 위치하며, 과거 우리나라의 대표적인 텅스텐광산으로서 열수교대형이 특징적이다. 이 광산은 1938년에는 텅스텐, 구리, 금, 은을 채굴하기도 하였으며, 평균 생산량은 중석 4,425톤, 동 18,696톤에 이른다. 본 광산은 1971년까지 가행되었으나, 1975년에 채산성 부족으로 휴광되었다가 1994년 6월에 완전히 폐광되었다. 그후 1996년 정부의 광해방지사업의 일환으로 광미장, 폐석더미 등에 대한 복구사업이 시작되어 HDPE 포장 매립, 옹벽 설치, 식수 사업 등이 이루어졌고, 1999년에 복구사업이 완료되었다. 그러나 2002년 무렵부터는 처리장시설의 효용에 문제가 발생되어 방치되어 있다가, 금년에 들어와 처리시설을 전면적으로 정비하고 있는 실정이다.

본 광산의 지질은 백악기 경상누층군 유천층군에 해당되는 응회암, 집괴암 등의 분출암류와 이들을 후기에 관입한 안산암질암류와 몬조나이트 및 규장질 암맥 등으로 구성된다. 안산암류는 변질을 받지 않은 안산암질암, 프로필리틱(propylitization)변질작용을 받은 안산암질암, 전운모화-규화된 안산암질암 등으로 구성된다. 광상은 안산암질암 각력구조대에 부존하는 각력광상과 맥상광상으로 구분된다. 주요 산출광물들은 철망간중석, 회중석, 황동석, 자황철석, 섬아연석, 황비철석, 휘창연석, 금속창연, 능철석, 자연금, 석영, 방해석 등이다.

시료채취

산성광산배수의 수질에 대한 현황측정과 시료채취는 폐수정화시설 및 남서향으로 흐르는 하천수계를 따라 상원리까지 50~100 m의 간격으로 2002년 10월에서 2004년 10월 기간동안에 매달, 혹은 2개월 단위로 실시되었다. 물 시료는 현장에서 양이온 분석용과 음이온 분석용으로 구별하여 채취하였다. 양이온 분석시료들은 현장에서 수동펌프를 이용하여 0.45 μm 멤브레인 필터를 통과시킨 후 1N-HNO₃으로 처리하여 pH 2 이하가 되도록 하였고, 음이온 분석용 시료와 함께 냉장 보관하여 실험실로 운반하여 분석하였다. 폐석터미에서 폐광석을 채취하였으며, 하천침전물의 경우 거의 비정질의 점액질 상태이므로 주사기를 이용하여 채집하였다.

수질분석

물 시료의 pH, EC, Eh, DO, 수온은 현장에서 측정하였다. 주요 양이온과 중금속 이온은 유도결합 플라즈마 방출분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES Perkin Elmer optima 4300DV), 음이온은 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC DIONEX)를 이용하여 분석하였다. MINTEQA2와 PhreeQC 프로그램을 사용하여 침전 가능한 이차광물의 포화지수를 계산하였다. 슈베르트마나이트의 경우 주요 열역학 데이터베이스에서도 그 값이 명확하게 설정되어 있지 않은 상태이므로 기존의 연구자의 실험(Bigham *et al.*, 1996); Yu *et al.*, 1999)을 참고하여 비교하였다.

입도측정(particle size analysis)

하상 바닥에 형성된 침전물을 대상으로 입자의 크기와 분포를 레이저 입도측정기(Malvern Mastersizer 2000)를 이용하여 측정하였다. 레이저 입도측정기는 입자의 크기에 따른 레이저빔의 산란각을 측정하는데 0.02~2000 μm 범위를 정밀하게 측정한다. 이는 거의 콜로이드성 내지 비정질에 가까운 하상침전물의 물리적 특성을 파악하는데 중요한 자료를 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 입자들이 자연적으로 응집되는 현상을 최대한 방지하기 위하여 10분간 초음파를 가한 상태에서 부유물의 입도분포를 측정하였다. 초음파를 가하지 않은 원래 상태의 입자덩어리는 실제의 입도보다 20% 이상의 조립상태를 기록하였다. 동일한 시료를 5회 반복하여 측정함으로써 최대한 입도분포의 오차를 줄였다.

X선 회절분석(X-ray diffraction analysis, XRD)

철황화수산물이 주를 이루는 산성광산배수의 침전물에 대해서 XRD(Rigaku Geigerflex RAD3-C)를 이용하여 광물의 감정과 결정도를 파악하였다. 침전물은 상에서 충분히 건조시켜 분말상태로 사용하였으며, Cu 및 Co 타겟을 이용하여 규산염, 철산화물, 철황화수산화물을 분석하였다. 5°에서 80°까지 범위에서 0.05°간격으로 10초씩 스캔하였다. 함철광물에 대하여 Co 타겟을 사용한 경우 회절강도가 월등히 높게 측정되었다.

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)

주사전자현미경과 에너지분산스펙트럼(energy dispersive spectrum, EDS)을 이용하여 폐광석과 하상침전물의 구성광물의 형태, 입도 및 조적을 관찰하고 화학성분을 분석하였다. 폐광석과 하상 침전물에 고농도로 포함되는 황(sulfur, S)의 스펙트럼과의 중첩을 피하기 위하여 백금(platinum)으로 코팅하여 분석시료를 제작하였다. Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, HITACHI model S-4200)으로 초미세 조적을 관찰하고, 이에 부착된 EDS를 사용하여 화학분석을 실시하였다. FE-SEM 관찰시의 가속전압과 전류는 각각 20 kV 및 10 nA 조건이었으며, 사용배율은 최대 35,000배이고 주로 1,000~20,000 범위의 배율에서 관찰을 실시하였다.

투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)

초미립질 내지 비정질에 가까운 하상침전물을 대상으로 투과전자현미경(JEOL JEM-2010)을 이용하여 나노구조와 형태를 관찰하였다. 200 kV 조건에서 명암시야를 조절하면서 관찰하고, EDS로 화학성분을 분석하였다. 또한 전자회절(electron diffraction, ED)로써 결정도를 분석하였다. 주요 관찰배율은 5만배에서 40만배 범위였다.

슈베르트마나이트

슈베르트마나이트는 Bigham(1994)이 핀란드 Pyhsalmi의 황화물 광산 처음 기재하였으며, 1994년에 국제광물협회(IMA)로부터 공인된 광물로서 산성광산배수에서 흔하게 형성된다. 최근 흥미로운 사실은 화성의 탐사선 Opportunity가 분광기를 이용하여 화성의 토양을 분석한 결과, 적철석과 같은 철산화물 외에도 슈베르

트마나이트, 자로사이트를 비롯한 여러 종류의 철황화수산화물이 포함되어 있음이 밝혀졌다(Klingelher, 2004). 고기 화성의 지표면은 현재 관찰되는 대부분의 산성광산배수와 유사한 환경적 특징, 즉 철, 황, 수산화물이 다수 포함되는 강산성의 조건이었으리라고 볼 수 있다. 슈베르트마나이트의 구조화학식은 $Fe_8O_8(OH)_6SO_4 \cdot nH_2O$ 로 표현되며 Fe/S의 비율은 일정하지 않으며, 주로 pH 2~4에서 안정한 광물이다(Bigham and Nordstrom, 2000).

산성광산배수의 발달과 특징

폐광석의 변질작용 특성

폐광석과 같은 광산폐기물이 지표에 노출되어 광석에 함유된 황화물이 대기 및 토양에 있는 물과 산소와 결합하면 중금속원소와 산성물질을 배출하게 된다. 특히 황화물을 다량 포함하고 있는 폐광석은 산소와 물에 노출되면 산화작용을 받게 된다. 이로써 주변 자연수의 pH를 낮추게 되며 용해도가 증가하기 때문에 다양한 중

류의 중금속을 용출시킨다.

Fig. 1은 폐광석을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 황철석이 용해된 부분에서 황(sulfur, S)이 쉽게 형성된다. 황은 비교적 등립질로서 크기는 장경 1~5 μm범위가 가장 흔하며 치밀하게 달라붙은 집합체로 나타난다(Fig. 1a). 황철석이 용해된 자리에는 황 외에도 침철석이 형성된다(Fig. 1b). 특히 침철석(goethite)은 1 μm 내외의 극미립질로서 나타나며, 침상으로 길게 신장된 개별입자가 달라붙어 십자가, 별모양, 불가사리형의 집합체를 이루는 것이 특징적이다. 금속황화물이 풍화변질되면 철이 빠져 나오는데, 타형에 가까운 불규칙한 철수산화물을 모체 주변에 침전시키거나, 동심원 테두리를 형성하거나, 길죽한 철수산화물 덩어리를 형성하기도 한다(Fig. 1c). 황철석이 풍화된 곳에서는 입자의 경계가 불분명한 철수산화물이 집합체로 달라붙어 있기도 한다(Fig. 1d). 본 달성광산의 폐석에서는 황화광물로부터 용탈된 황 성분은 자연 황 결정 상태로 존재하는 데, 이는 공기중에 장시간 노출된 폐광석에서 잘 관찰된다. 금속황화물이 풍화되어 변질되면서 특정한 성분이 용탈된

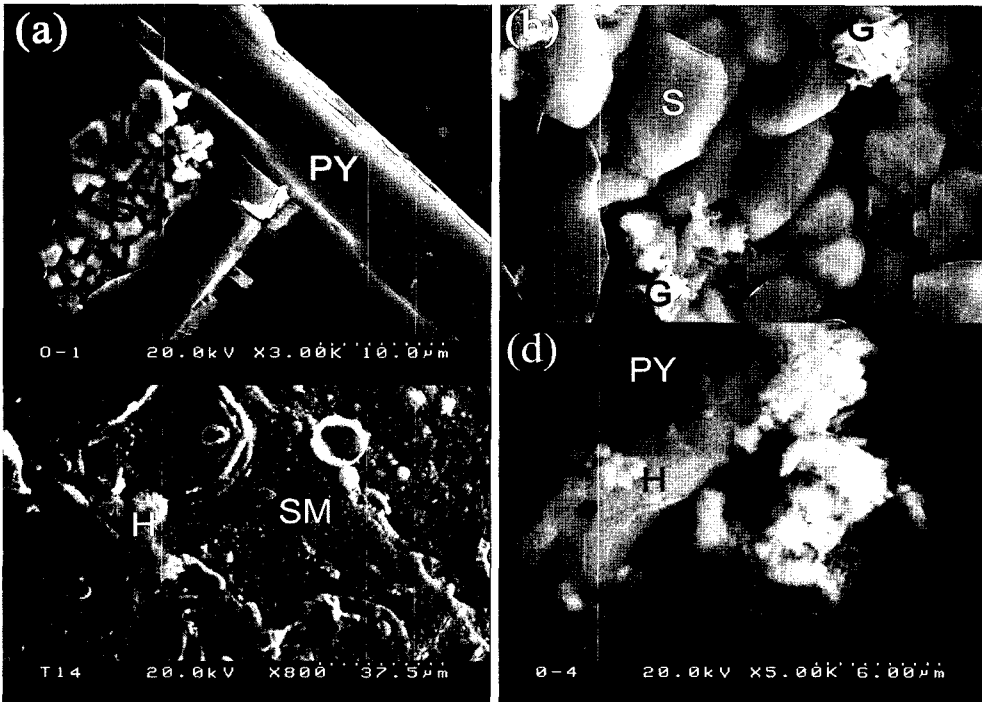


Fig. 1. SEM photographs of ore matters undergoing chemical alteration at the abandoned dump: (a) Sulfur aggregates neoformed on the decomposed pyrite surface, (b) Sulfur and star-like goethite formed on pyrite (sample O-1), (c) Hematite formed on pyrite (sample O-1), (c) Hydrous iron oxide on sulfide mineral (sample T-14), (d) Hydrous iron oxide on pyrite (sample O-4). H: hydrous iron oxide, PY: pyrite, S: sulfur. SM: sulfide mineral.

다. 이 과정에서 철, 황이 인근 수계로 유입되면 쉽게 산성광산배수가 형성된다.

수질특성

달성광산의 폐수처리장과 하천의 산성광산배수는 하류로 가면서 비이상적으로 pH가 감소하는 것이 특징이다. pH는 3.2~6.37범위까지 다양하게 나타난다. 하천의 경우, 3월 시료는 3.95~5.8로 비교적 좁은 범위, 5월 시료는 4.59~6.37로 비교적 넓은 범위를, 10월 시료는 4.01~5.76을 보이는데 하천의 상류 2지점을 제외하고는 pH가 4.5 이하로 나타난다. 특히 pH는 하류로 가면서 점점 낮아져 배출구에서 1 km인 측정점 최하류에서는 pH 4.01로 가장 낮게 나타난다. 폐수처리장의 경우도 유입부에서 pH는 5.4이지만, 2단계 침전조부터 3.2로 낮아지고, 최하류 침전조 말단부까지 조금씩 하강하면서 pH 3대를 유지한다.

하천의 경우 EC는 하류로 가면서 감소한다. 흔히 1080 $\mu\text{S}/\text{sec}$ 이상으로 고농도를 나타내며, 폐수처리장에서 EC는 흔히 2200 $\mu\text{S}/\text{sec}$ 이상이다. 폐수처리장의 경우 Eh는 변동폭이 있으나, Eh는 137 mV에서 하류로 가면서 최대 500 mV로 증가하는 양상을 보인다.

양이온의 경우 폐수처리장에서는 SO_4^{2-} 가 약 2,000 mg/l 이상으로 가장 높고, $\text{Ca} > \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn} > \text{Si} > \text{Na} > \text{Zn}, \text{Al} > \text{Cu}, \text{As} > \text{K}$ 등의 순을 보인다. 하천의 경우는 SO_4^{2-} 가 약 640 mg/l 이상으로서 가장 높고, $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg} > \text{Si}, \text{Mn} > \text{Fe} > \text{K} > \text{Al}, \text{Zn}, \text{Cu}$ 등의 기타 이온의 순으로 나타난다. 특히 철의 경우 하천에서의 농도는 폐수처리장에 비하여 1/10의 수준을 보인다.

흔히 pH와 EC는 동일한 조사지점에서도 계절적으로 변동이 있으나(Kim *et al.*, 2003), 본 조사지역의 경우 홍수기를 제외하면 큰 변동폭은 보이지 않는다. 이는 본 산성광산 배수의 총 유출량이 일 100톤 내외로 적는데다가, 광산으로부터 남서향하는 주 하천을 제외하면 수계가 발달하지 않아 총 유량변동은 비교적 적기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 2는 산성광산배수 하천의 7개 지점에서 측정된 수질분석치를 Eh-pH 다이어그램에 도시한 것으로서, 대부분의 수질은 슈베르트마나이트와 페리하이드라이트(ferrihydrite)의 안정영역에 놓여 있음을 보여준다. 그렇지만 이는 단순히 pH와 Eh를 상다이어그램에 도시한 것이므로 실제로 광물들이 과포화되어 하상에 침전되어 존재하는 것은 별개의 문제이다. 왜냐하면 결정화가 진행되는 데는 반응속도론적으로 시간이 소요되며, 산성광

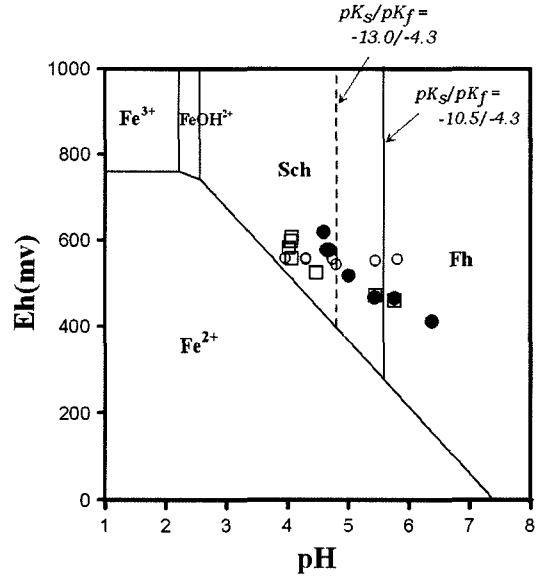


Fig. 2. Eh-pH diagram showing that water chemistry is plotted on schwertmannite (Sch) and ferrihydrite (Fh) fields. Filled circle: May, open circle: March, square: October.

산배수의 수질이 항상 고정되어 있지 않다. 그러므로 실제로 과포화되어 형성가능한 광물종의 감정과 분석이 수반되어야 한다. 달성 산성광산배수 하천의 바닥에는 최상류에서 황갈색(2Y7.5/12), 중상류부터는 적갈색(6YR6.5/13~10YR7.5/13)의 침전물이 형성되어 있다. 폐수처리장의 경우 유입부에서는 연한 황갈색~노랑색의 침전물이 형성되며, 하류로 가면서 적갈색의 침전물이 형성되어 있다. 이것은 수질특성에 따라 과포화된 특정한 광물종이 형성되어 있음을 지시하는 것이다.

하상 침전물의 입도분포

하상에서 거의 비정질 상태로 존재하는 적갈색 내지 황갈색의 침전물을 대상으로 레이저입도분석을 수행한 후에, 대표적인 결과(10월 채집시료)를 Fig. 3에 나타내었다.

시료 D2의 경우 세립구간 10%의 입도 d(0.1)는 2.964 μm , 중간50% 구간의 입도 d(0.5)는 13.754 μm , 조립구간 10% 즉 누적된 조립질 90% 구간의 입도 d(0.9)는 56.726 μm 이다. 시료 D3의 경우, 이들은 각각 d(0.1) 2.884 μm , d(0.5) 15.255 μm , d(0.9) 40.016 μm 이다. 한편 하상의 7개 측정점과 폐수처리장 6개 지점에서의 침전물의 입도는 d(0.1)가 0.861 μm (시료 D1가 최소입도)~3.769 μm (시료 D4가 최대입도), d(0.5)는

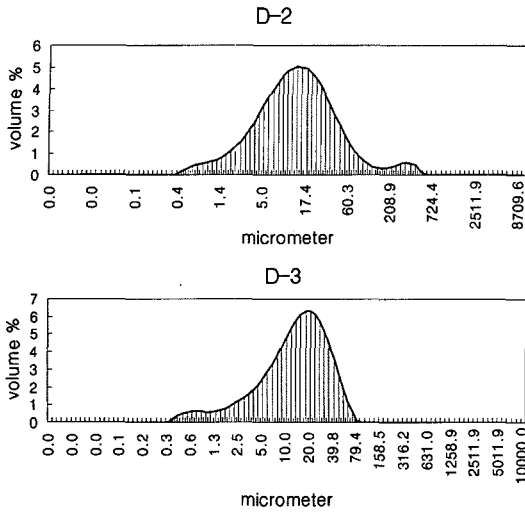


Fig. 3. Size distribution of representative precipitates on the stream. D2: d(0.1)2.964, d(0.5)13.754, d(0.9)56.726 μ m, D3: d(0.1)2.884, d(0.5)15.255, d(0.9)40.016 μ m.

3.984 μ m(시료 W3-2가 최소입도)~15.255 μ m(시료 D4가 최대입도), d(0.9)는 9.875 μ m(시료 W3-2가 최소입도)~56.726 μ m(시료 D2가 최대입도)를 나타낸다. 일부 시료에서는 그래프상의 세립질과 조립질 구간에서 shoulder가 나타나, 일부 입자의 빈도가 증가하는 경우도 있다. 그러나 대부분의 시료들은 거의 정규분포에 가까운 입도분포를 보인다.

하상 침전물의 X선 회절분석

하상에서 형성되어 있는 적갈색 내지 황갈색의 침전물을 XRD분석을 실시한 결과 이들은 주로 슈베르트마나이트나 침철석으로 구성되어 있다. 이들은 pH 3~4범위에서 흔히 잘 형성되며, pH 5.5인 시료에서도 감정된다. Fig. 4에서처럼 이들은 단일광물로 나타나기가 매우 어려운데, 특히 슈베르트마나이트는 광물상이 불안정하여 pH가 증가하거나, 수분이 감소하면 쉽게 침철석으로 변하기 때문이다(Bigham and Nordstrom, 2000). 또 다른 가능성은 동일한 측정점에서 채취한 시료일지라도 이를 구성하는 미세한 개별입자마다 성장속도가 다르고, 시간이 경과하는 동안 하천의 수질특성도 불규칙적으로 변동하기 때문에 과포화되어 침전하는 광물중도 수시로 달라지게 되며 서로 다른 종류의 입자가 혼합물 집합체로 뭉쳐 있을 수 있다는 점이다.

D2 시료의 경우는 주로 슈베르트마나이트로 구성되며, 소량의 침철석을 수반한다. D3 시료의 경우는 D2시

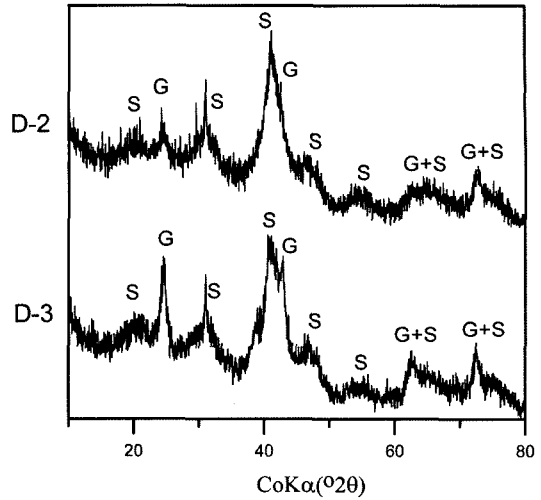


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns for schwertmannite (S) and associated goethite (G) recorded using CoK α radiation.

료에 비하여 상대적으로 침철석의 양이 높다. 하상 침전물은 XRD 분석결과에 따르면 적갈색인 경우 슈베르트마나이트, 황갈색내지 노랑갈색인 경우 침철석으로 구성된다. pH가 상대적으로 높은 유입부에서 소량으로 발견되는 회백색의 침전물은 명반석, 배사알루미나이트와 같은 황산염, 황화수산화물, 알루미늄수산화광물로 감정된다.

슈베르트마나이트의 초기세조직

침전물을 주사전자현미경으로 관찰하면 여러 종류의 철수산화화합물, 철수산화물, 황산염, Al수산화물 등을 구분할 수 있다. 그 중에서도 슈베르트마나이트와 침철석이 가장 대표적인데 슈베르트마나이트의 경우 XRD에서는 인지가 어렵지만 전자현미경하에서는 독특한 형태로 인하여 그 존재를 쉽게 인지할 수 있다. 슈베르트마나이트는 구상체가 특징인데, 각 구상체의 표면에는 침상체의 돌기가 발달한다. 산성광산배수에서 산화반응의 상당부분은 미생물학적 반응에 의하여 이루어지는데, 특히 Thiobacillus나 gallionela와 같은 철, 황박테리아는 생물화학적으로 산성광산배수를 생성시키는 요인이 된다. 특히 Thiobacillus ferrooxidans같은 산성친화적인 박테리아에 의하여 2가 철(Fe²⁺)이 미생물학적으로 산화되면서 슈베르트마나이트가 쉽게 형성되는데, 자로사이트(jarosite), 침철석, 페리하이드라이트 등을 수반한다(Schwertmannite et al., 1995). 석탄광 기원의 산성광

산배수에서 슈베르트마나이트는 박테리아와 밀접한 관련성을 가진다(Kim *et al.*, 2002, 2003). 그러나, 달성광산의 경우 현재의 연구로는 이들 박테리아의 존재여부와 역할은 잘 확인되지 않는다. 슈베르트마나이트 집합체 부근에서 규조류(diatom) 박테리아가 쉽게 발견된다(Fig. 5). 슈베르트마나이트와 규조류는 조직적으로 특별한 관련성을 보이지 않아 이들은 성인적으로 무관한 것으로 보인다. 슈베르트마나이트는 거의 콜로이드성 내지 비정질처럼 보이며, 입자가 매우 작기 때문에 고배율 하에서만 다른 광물과의 구분이 가능하며, 저배율에서는 감정이 어렵다. 달성광산에서 나타나는 전형적인 슈베르트마나이트의 결정형은 1~2 μm 내외의 등립질의 구상체가 대부분이다. 슈베르트마나이트 결정형은 spicule, fibrous spheroidal, pincushion, hedge-hog, filamentous 와 같은 형태가 특징적이다. 예를 들면 W6시료의 경우 슈베르트마나이트 구상체 표면에 발달하는 침상돌기체는 폭이 100 nm, 길이 200~300 nm이며, 이들은 방사상

으로 성장한 특징을 보여주고 있다(Fig. 6). 이를 나노스케일하에서 TEM으로 관찰하면 침상체는 방사상으로 신장되어 c축을 배열함을 알 수 있다(Fig. 7). 슈베르트마나이트 주변에는 침철석이 거의 비정질에 가까운 불규칙한 형태로 흔히 수반된다.

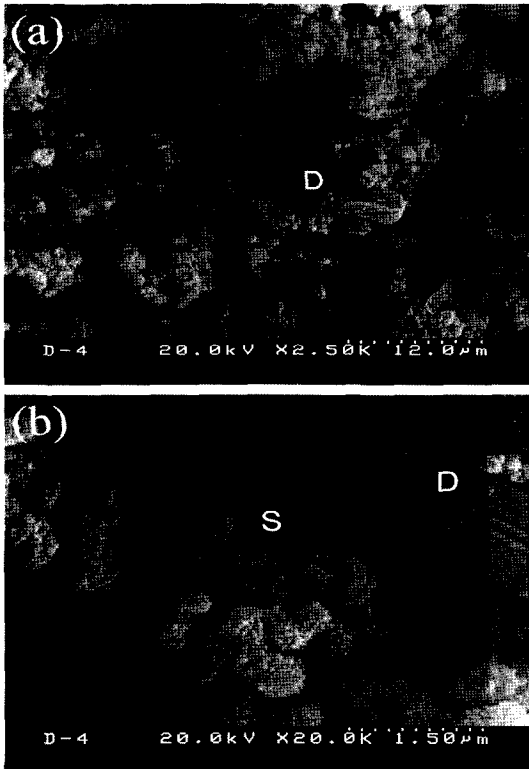


Fig. 5. SEM photographs of precipitates: (a) schwertmannite (S) associated with diatom (D) and gowthite (G). Magnification is 2,500, (b) Enlarged image of (a) showing schwertmannite aggregates. Magnification is 20,000.

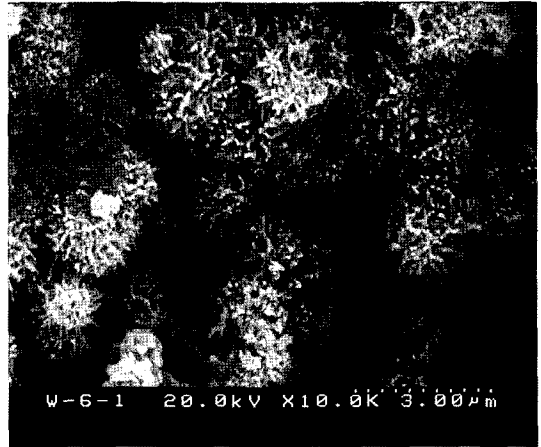


Fig. 6. SEM photograph of representative schwertmannite with spherical hedge-hog-like crystal aggregates (sample W6-1-1). Magnification is ×10,000.



Fig. 7. TEM photograph of schwertmannite consisting of radially oriented filamentous crystals elongated along the c-axis. Magnification is ×50,000 and the scale bar is 150 nm.

AMD에서 슈베르트마나이트의 역할과 중요성

산성광산배수를 형성하는 대표적인 근원물질인 황철석은 대부분의 금속광산에서는 광종과 무관할 정도로 거의 포함되어 있으며, 석탄광에도 어느 정도 수반된다. 대개의 산성광산배수에서는 철과 황산이온(SO_4^{2-})이 가장 풍부한 성분인데, 황산이온은 100 mg/L를 초과하는 경우가 흔하다. 이들 성분의 포화지수를 고려하면 대개의 산성광산배수에서는 슈베르트마나이트가 쉽게 형성될 것으로 보인다. 그러므로 국내 여러 산성광산배수에서 흔하게 관찰되는 적갈색, 황갈색의 침전물에는 슈베르트마나이트가 함유되어 있을 가능성이 매우 높다. 그동안 이들은 막연히 철수산화물로 취급되어 왔으며, 그에 따라서 저감, 복원대책이 마련되어 온 것이 사실이다.

90년대 후반부터 국내 산성광산배수에서도 슈베르트마나이트가 보고되고 있다. 예를 들면 강원도의 임곡천(Yu *et al.*, 1999; Yu and Heo, 2001), 태백동해광산(Kim *et al.*, 2002, 2003), 달성광산(Choo and Kim, 2002; 이지은 외, 2003)에서 슈베르트마나이트가 확인되었다. 한편, 다덕광산에서는 포화지수 계산결과로 본다면 슈베르트마나이트가 침전광물로 존재할 수 있을 것이라고 한다(Lee and Chon, 2006).

산성광산배수는 유량변동에 민감한데 지하수위, 강우, 증발량 등이 변동함에 따라서 동일한 지점에서도 수질은 연중 변동을 겪는다. 즉 침출수 발생의 불규칙성과 하천의 불규칙적인 유량 때문에 산성광산배수의 수질은 일정하고 지속적인 환경을 유지하기 어렵다. 따라서 지구화학적 조건이 조금만 변해도 침철석, 페리하이드라이트, 적철석, 명반석, 자로사이트, 배사알루미나이트 등과 공침하기 때문에 슈베르트마나이트와 이들은 혼재하여 혼합물로 산출되는 특징이 있다. 특히 이들은 거의 콜로이드성, 비정질에 가까운 낮은 결정도를 가지므로 분석상 어려움이 있는 것은 사실이다. 슈베르트마나이트, 침철석과 같은 함철광물의 경우, XRD분석에서부터 신중을 기하여야 한다. 예를 들면 Cu타겟을 사용한 XRD의 경우 함철광물은 질량흡수효과(mass absorption effect)로 인하여 회절강도가 상당히 감소하기 때문에 이들 광물의 감정이 어렵다. 따라서 Co타겟을 사용하는 것이 바람직함에도 여전히 국내의 여러 연구에서는 이를 간과하고 있는 것이 현실이다.

산성광산배수의 대책수립에는 환경지질학적 요소를 종합적으로 고려해야 한다. 이를 위한 방법으로는 수질

분석, 포화지수와 화학종 계산, 원소의 존재형태와 유동 특성, 함철광물에 대한 정확한 XRD분석, 전자현미경(EPMA, SEM, TEM)을 이용한 정밀분석 결과를 통합적으로 고려해야 할 것이다. 특히 수질분석치를 이용한 포화지수계산과 상다이어그램상의 도시만으로써 산성광산배수에서 안정한 광물종이라고 단정하는 것은 무리가 있다. 수질분석과 더불어 반드시 하상 침전물을 대상으로 XRD나 전자현미경과 같은 분석을 실시하여 이들의 존재여부를 확인할 필요가 있다. 특히 슈베르트마나이트는 Cu, Ni, Zn, As를 비롯한 여러 유해 중금속을 흡착하기 때문에 자연저감특성이 있고, 강산성의 조건에서도 비교적 안정하다. 이는 형성될 때 많은 수소이온을 방출하기 때문에 수계의 pH 변화에도 중요한 영향을 미친다(Swedlund and Webster, 2001; Carlson *et al.*, 2002; Choo and Lee, 2002; Sidenko and Sherriff, 2006). 그러므로 AMD의 중금속 저감대책을 수립하기 위해서는 정확한 감정을 통하여 슈베르트마나이트의 존재여부를 파악해야 할 필요가 있다.

결 론

달성광산의 폐수처리장과 하천의 산성광산배수는 하루로 가면서 pH와 전기전도도(EC)가 감소한다. 폐광석 내의 황철석의 변질부분에서 미립질의 황과 침철석이 형성되므로 산성광산배수 발생에 인자가 될 것으로 보인다. Eh-pH 상다이어그램에서 슈베르트마나이트와 페리하이드라이트의 안정영역에 놓여 있다. 하상 침전물은 적갈색은 슈베르트마나이트, 황갈색내지 노랑갈색 침전물은 침철석으로 구성된다. 슈베르트마나이트의 결정형은 1~2 μm 내외의 등립질의 구상체가 대부분이다. 국내 여러 산성광산배수에서 흔하게 관찰되는 적갈색, 황갈색의 침전물에는 슈베르트마나이트가 함유되어 있을 가능성이 매우 높다. AMD의 중금속 저감대책을 수립하기 위해서는 정확한 감정을 통하여 슈베르트마나이트의 존재여부를 파악해야 할 필요가 있다.

사 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-050-C00017)에 의하여 수행되었다. FE-SEM, ICP, IC분석은 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구분소에서 이루어졌다.

참 고 문 헌

강민주, 이평구, 2005, 폐광산 지역 폐광석 및 광미에서 비소의 고정 메커니즘과 용출특성, *자원환경지질* 38, 499-512.

김경웅, 홍영국, 김택남, 1996, 달성광산 주변지역에서의 중금속 오염과 이의 제거방안, *자원환경지질*, 29, 57-63.

김경웅, 1997, 달성광산지역 토양의 중금속함량 분석결과와 평가, *지하수 환경*, 4, 20-26.

김지수, 한수형, 최상훈, 이경주, 이인경, 이평구, 2002, 장풍 폐광산의 산성광산배수에 의한 침출수 유동에 대한 지구물리 및 지하화학탐사자료의 상관분석, *지구물리* 5, 19-27.

이재영, 김종근, 이인호, 이진국, 1993, 경북지역 폐금속 광산이 환경에 미치는 영향, *광산지질*, 26, 465-472.

이지은, 김영규, 추창오, 2003, 달성 폐광산의 침출수 및 갭내 유출수의 수리지구화학적 특성과 비교, *지질학회지*, 39, 519-533.

이평구, 조호영, 염승준, 2004, 폐광산지역의 오염특성 조사와 평가를 위한 지구화학적 접근방법, *자원환경지질*, 37, 35-48.

정명채, 1996, 달성 Cu-W 광산 주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염, *자원환경지질*, 29, 305-313.

정명채, 1999, 휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사의 복구시스템 연구, *자원환경지질* 32, 73-82.

추창오, 이진국, 조현구, 2004, 산화환경하에서 명반석, 슈베르트마나이트의 형성특징과 환경지구화학적 의미 : 달성광산, *한국광물학회지*, 17, 37-47.

한국지질자원연구원, 2001, 폐금속광산 환경오염평가 및 정화기술연구 KR-01-07, 198p.

한국지질자원연구원, 2003, 폐금속광산 환경오염평가 및 정화기술연구, KR-03-08, 226p.

Bigham, J. M., Schwertmann, U., Tarina, S. J., Winland, R. L. and Wolf, M., 1996, Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-121.

Bigham, J. M. and Nordstrom, D. K., 2000, Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C. N., Jambor, J. L. and Nordstrom, D. K. (eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 40, Mineral. Soc. America, 351-403.

Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek. A. and Wagner, F., 2002, Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues, *Environ. Sci. Tech.*, 36, 1712-1719.

Choo, C. O. and Lee, J. K., 2002, Mineralogical and geochemical controls on the formation of schwertmannite and goethite in the wetland at Dalseong tungsten mine, Korea, *Geosciences Journal*, 6, 281-287.

Kim, J. J., Kim, S. J. and Tazaki, K., 2002, Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea, *Environmental Geology*, 42, 19-31.

Kim, J. J., Kim, S. J. and Choo, C. O., 2003, Seasonal change of mineral precipitates from coal mine drainage in the Taebaek coal field, South Korea, *Geochemical Journal*, 37, 109-121.

Kim, J. Y. and Chon, H. T., 2001, Pollution of a water course impacted by acid mine drainage in the Imgok creek of the Gangreung coal field, KOREA, *Applied Geochemistry*, 16, 1387-1396.

Klingelher, G., Morris, R. V., Bernhardt, B., Schrder, C., Rodionov, D. S., de Souza, P. A., Yen, A., Gellert, R., Evlanov, E. N., Zubkov, B., Foh, J., Kankeleit, E., Gtlich, P., Ming, D. W., Renz, F., Wdowiak, T., Squyres, S. W. and Arvidson, R. E., 2004, Jarosite and hematite at Meridiani Planum from the Mars-rover spectrometer on the Opportunity rover, *Science* 306, 1740-1745.

Lee, J. S., and Chon, H. T., 2006, Hydrochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea, *Jour. Geochemical Exploration*, 88, 37-40.

Rose, S. and Elliott, W. C., 2000, The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, *Applied Geochemistry*, 15, 27-34.

Schwertmannite, U., Bigham, J. M. and Murad, E., 1995, The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment, *Eur. J. Mineral.*, 7, 547-552.

Sidenko, N. V. and Sherriff, B. L., 2006, The attenuation of Ni, Zn and Cu, by secondary Fe phases of different crystallinity from surface and ground water of two sulfide mine tailings in Manitoba, Canada, *Applied Geochemistry*, 20, 1180-1194.

Swedlund, P. J. and Webster, J. G., 2001, Cu and Zn ternary surface complex formation with SO₄ on ferrihydrite and schwertmannite, *Applied Geochemistry*, 16, 503-511.

Yu, J.-Y. Heo, B., Cho, I.-K. and Chang, H.-W., 1999, Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage, *Geochimica. Cosmochim. Acta*, 63, 3407-3416.

Yu, J.-Y. and Heo, B., 2001, Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea, *Applied Geochemistry*, 16, 1041-1053.

추창오

안동대학교 지구환경과학과/농업기술연구소
760-749 경북안동시 송천동 388
Tel: 054-820-5182
Fax: 054-822-5467
E-mail: mordenite@hanmail.net

이진국

경동정보대학 하천환경종합기술연구소
712-904 경북 경산시 하양읍 부호 1리 224-1
Tel: 053-850-8233
Fax: 053-854-9715
E-mail: lumilite@kdtc.ac.kr

정교철

안동대학교 지구환경과학과
760-749 경북안동시 송천동 388
Tel: 054-820-5753
Fax: 054-822-5467
E-mail: jeong@andong.ac.kr