

봉화군 일대 낙동강변에 퇴적된 광미의 풍화에 따른 광물학적 변화

Mineralogical Changes Caused by the Weathering of Tailings Deposited on the Riverside of the Nakdong River, Bonghwa, Korea

김민정(Min-Jung Kim) · 김영규(Yeongkyoo Kim)* · 박경심(Kyoung-Sim Park) ·
전상호(Sang-Ho Jeon)

경북대학교 지질학과
(Department of Geology, Kyungpook National University)

요약: 경상북도 봉화군 일대 낙동강 상류에는 과거 십여 년전에 홍수로 이동되어 강변에 퇴적, 풍화된 광미퇴적층이 일부 장소에서 발견된다. 본 논문에서는 하천에서 심하게 풍화되어진 광미퇴적물에 대하여 광물학적 분석을 통하여 이차광물의 형성 및 특징, 그리고 이들과 연관된 중금속 유출특성에 대하여 연구하였다. XRD를 통하여 일차광물로는 석영, 장석, 운모류, 녹니석, 각섬석류, 활석, 휘석(요한세나이트), 황철석, 방해석이 동정되었다. 규산염 광물인 캐올리나이트의 경우 광미가 풍화되면서 추가로 생성될 수도 있지만 퇴적된 기간을 고려하면 원래 광미에 있던 것이나 토양에 있던 것이 이동된 것으로 추정된다. 또한 광미가 풍화되면서 생성된 광물인 이차광물로 침철석, 석고, 바사나이트, 자로사이트가 XRD를 통하여 동정되었다. 이차광물의 형성은 일차광물의 종류 및 pH 환경 등에 주로 영향을 받으며 황철석의 풍화에 의하여 황산염인 석고, 바사나이트, 자로사이트가 형성이 되었으며 또한 침철석의 경우도 황철석의 풍화와 밀접한 연관이 있다. Mn 산화물의 경우 SEM에 의하여 동정이 되었는데 침철석과 함께 석영 등 일차광물의 표면을 코팅하고 있는 것으로 나타났다. Mn 산화물의 경우 비정질에 가까우며 Mn을 함유하고 있는 요한세나이트의 풍화에 의하여 형성된 것으로 사료된다. 이 두 산화물들은 각각 검은색, 갈색 또는 붉은색의 광미 풍화물 색깔을 나타내는 주원인 광물로 추정된다. EDS 연구결과 침철석과 같은 Fe 산화물과, Mn 산화물의 경우 높은 농도의 Pb, Zn, As를 함유하고 있는데 이는 이들 산화물에 풍화에 의하여 유출된 중금속이 공침되거나 흡착된 결과로 실제 하천에서 이들의 형성은 중금속의 거동을 어느 정도 제어하여 하천으로의 유출을 막을 수 있음을 보여준다.

주요어: 광미, 풍화, 이차광물, 중금속, 침철석, 망간산화물

ABSTRACT: In the upstream of Nakdong river in Bonghwa-gun, Gyeongsangbuk-do, certain areas of riverside were found to be covered by weathered mine tailings which were assumed to be migrated and deposited by flood. This study was conducted to investigate the formation and characteristics of the secondary minerals from tailings and related leaching behavior of heavy metals in the severely weathered tailing deposits by river waters. Quartz, feldspar, micas, chlorite, hornblende, talc, pyroxene (johannsenite), pyrite, and calcite were identified as primary minerals by XRD. Kaolinite can be formed by the weathering of tailings, but considering the short period of weathering time, kaolinite in the deposits is considered to be from unweathered tailings or moved from soils. The secondary minerals such as goethite, gypsum, basanite, and jarosite were also identified. The formation of the

*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

secondary minerals was affected by the species of primary minerals and pH conditions. The weathering of pyrite produced sulfate minerals such as gypsum, basanite, jarosite, and also goethite. Mn oxide was also identified by SEM, coated on the primary minerals such as quartz. This Mn oxide was poorly crystalline and thought to be the weathering product of johannsenite (Mn-pyroxene). The Fe and Mn oxides are the main minerals determining the brown/red and black colors of weathered tailings. EDS results showed that those oxides contain high concentrations of Pb, Zn, and As, indicating that, in the river, the formation of Fe and Mn oxides can control the behavior and leaching of heavy metals by co-precipitation or adsorption.

Key words : tailings, weathering, secondary minerals, heavy metals, goethite, Mn oxide

서 론

지각을 구성하는 원소들은 자연적인 풍화과정을 통하여 수계나 토양으로 유출된다. 이런 원소들은 다시 광물과 같은 지질매체와의 반응을 통하여 흡착되거나 지환되어 지질학적 환경 내에서 재분배가 이루어진다. 광미의 경우 철과 함께 일부 중금속들을 함유하고 있으며 이러한 광미의 풍화에 의하여 중금속들은 생태계로 유입된 후 다양한 과정을 통하여 인체에 유입될 수 있다. 따라서 폐광에서 발생하는 광미의 풍화과정 및 원소의 광물과의 반응 연구는 순수한 광물학적 관점뿐만 아니라 환경적인 관점에서도 매우 중요하다. 지난 30년간 국내에 휴·폐광된 광산의 수가 금속 광산인 경우 1000여 개, 석탄 광산인 경우 330여 개에 이르는 것으로 집계되고 있다(정명채 외, 1998). 이러한 휴·폐광된 광산으로 인한 광미, 폐석 등은 특성상 다량의 중금속을 함유하고 있고, 휴·폐광산 주변에서 지역적으로 방치되어 방치된 곳의 오염뿐만 아니라 지표수 또는 지하수에 의해 쉽게 이동되어 다양한 화학적 반응을 일으키며 분산된다(이찬희 외, 1998). 이러한 과정에 의해 생성되는 이차 광물들은 일부 높은 흡착 능력을 가짐으로써 광미 풍화시 유출되는 중금속을 흡착하여 이의 위험도를 낮출 수 있다(McGreger *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Frau, 2000). 특히 기존 연구 결과에 따르면, 산화환경에서 안정한 불용성 2차 광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 중금속들이 자연적으로 현장에서 안정화될 수 있는 것으로 밝혀졌다(강민주와 이평구, 2005; 조영도 외, 2007; Doid and Fonbote, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005). 또한 광미와 오염토양에 함유된 중금속은 산화환원 및 pH 변화 등의 환경 변화에 따라서 후에 재용출될 수 있어 이러한 광미

에서 중금속의 존재 형태 및 이와 연관된 광물종과의 관계는 추후 이의 거동을 예측하는데 있어서도 중요한 정보를 제공한다(이평구 외, 2004). 광미의 경우 다양한 광물로 구성되어 있기 때문에 이의 풍화과정 중에 다양한 광물이 형성될 수 있으며 중금속 역시 추가적으로 다양한 광물의 구성 성분으로 바뀔 수 있다(정기영 외, 2000; 김정진과 김수진, 2003; Jeong and Lee, 2003). 따라서 환경 변화에 따르는 풍화산물인 광물 종의 특성 파악은 추후 광미의 풍화에 의하여 유출된 중금속의 거동을 이해하는데 필수적이라 할 수 있다. 기존의 연구들은 주로 휴·폐광산 주변에 방치된 광미나 폐석의 광물화학적 특성과 이들이 환경에 미치는 영향에 중점을 두고 수행되었다. 그러나 이러한 광물의 풍화가 많이 진행된 상태에서 이들의 중금속 거동에 미치는 영향은 거의 수행되지 않았다.

경상북도 봉화군의 낙동강변을 따라 풍화된 광미층으로 보이는 붉은색 층이 여러 곳에서 발견되었으며, 이는 과거 십여 년전 홍수 등에 의해 많은 양의 광미들이 상류에서 이동되어와 퇴적된 것으로 알려져 있다. 그러나 실제 어떠한 광산에서 이들 광미가 유실되었는지에 대한 기록은 현재로서는 파악할 수 없는 상황이다. 이들은 기존의 휴폐광과는 달리 수계에 접하고 있어 직접 강물에 의한 풍화에 취약할 것이며 광산에 적치된 광미보다는 좀 더 빠른 속도의 풍화과정을 보일 것이다. 또한 수계에 직접 노출되어 있어 중금속의 유출 가능성 및 이로 인한 생태계에 미치는 영향도 클 것으로 사료되며 이에 따른 풍화광물의 중요성도 크다고 할 수 있다. 따라서 본 연구는 경상북도 봉화 일대 낙동강변에 퇴적되어 풍화된 광미를 대상으로 풍화광물의 감정 및 특성 파악을 위하여 다양한 광물학적 연구가 실시되었으며 이를 통한 풍화과정 및 중금속의 거동에 미치는 영향 등을 파악하고자 한다.

연구지역 및 지질

봉화군은 경상북도의 최북단에 위치하며 북쪽 태백산맥과 연결되어 강원도 태백시, 영월군과 접경하고 동쪽은 태백산의 지맥으로 영양군, 울진군 남쪽은 안동시, 서쪽은 영주시와 접경하여 도처에 산악이 중첩하고 구릉의 기복이 심하며 동단으로는 동경 129도 11', 북위 37도 27', 서단으로는 동경 128도 38', 북위 37도 59', 남단으로는 동경 128도 59', 북위 36도 44', 북단으로는 동경 129도 05', 북위 37도 05'에 위치하고 있다.

본 연구 지역인 봉화군 소천면, 재산면, 명호면, 법전면 일부 지역에는 시대 미상의 홍제사화강암과 각섬석 화강암, 선캠브리아 원남층이 넓게 분포한다. 원남층군에는 석영·장석 편마암, 석영 편암 등이 나타나며 중생대 관입 화성암체와 백악기 경상 누층군 퇴적암이 부정합을 이룬다. 육천대와 소백산 육괴의 경계부를 따라 우수향 연성 전단대가 발달한다(정해식과 장보안, 2004). 본 지역 및 상류 지역에는 현재 광업 활동 중이거나 폐광된 광산들이 다수 위치하고 있다. 본 지역은 비교적 평평한 지역을 형성하고 있고 많은 광산들은 광미가 퇴적된 지역에 비하여 높은 지형을 형성하고 있어 휴·폐광된 광산의 광미들이 적절히 관리되지 않았을 경우 쉽게 홍수 등에 의하여 이동하여 쌓일 수 있을 것으로 판단된다. 상류에 위치한 광산들 중 쌍전, 금정은 화성광산으로 생성되었으며, 봉화, 옥방, 울진, 금령, 다덕, 현동, 삼울소보, 장군은 열수광산으로 생성되었고, 연화는 스키른 광산으로 생성되었다. 그러나 이러한 수많은 광산 중에서 어느 광산 또는 광산들에서 광미가 유출되어 연구지역에 퇴적 풍화되었는지는 알려진 바 없다.

연구 방법

시료 채취

경상북도 봉화군 일대 낙동강변을 따라 풍화된 광미로 판단되어지는 퇴적물들이 분포하며 이들은 주로 갈색, 황색, 붉은색 및 일부 검은색을 띠는 층상형태로 퇴적되어 있다. 일부 시료는 회색으로 나타나나 이는 실체현미경 상에서 석영과 검은색 광물의 혼합물로서 실제로는 검은색 광물이 주된 것으로 나타났다. 이들 퇴적물은 현재는 강

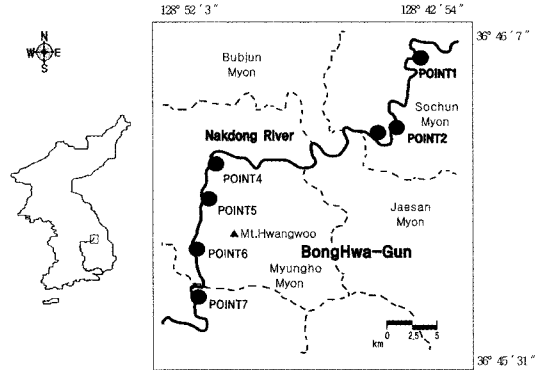


Fig. 1. Sampling sites on the riverside of the Nakdong river.

물과 접촉하지 않지만 강변에 위치하고 있어 과거 홍수 등에 의하여 퇴적되었을 것임을 지지하며 또한 이들은 홍수 발생 시 쉽게 물에 잠겨 물에 의한 풍화가 더욱 쉽게 일어날 수 있을 것으로 보인다. 일부의 경우 이들 층은 교호되어 나타난다. 본 연구를 위하여 시료채취를 한 7개의 장소에서 대표적인 시료들을 채취하였다(그림 1). 각 시료들은 원래의 층상 구조를 유지하기 위하여 삽을 이용해 무리한 힘을 가하지 않은 상태에서 채취한 후 습도 등을 가능한 원래상태로 유지시키기 위해 시료를 비닐백에 담아 운반하였다. 각 채취 지역에서의 시료는 색깔이나 입자 크기 등의 특징에 따라 실험실에서 추가적으로 33개의 시료로 세분하였다. 각 시료 채취 지점의 광미 풍화물의 특성은 표 1에 정리하였다.

실내실험

본 연구와 관련된 실험을 위해 7개의 지점에서 채취한 30개 시료에 대하여 대표 시료들에 대하여 pH 측정과 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 실시하였으며 색, 조직 등 전체적으로 산출되는 시료의 양상을 대표할 수 있는 시료 7개를 선정하여 X-선 형광분석기(X-ray fluorescence, XRF)를 이용한 화학분석을 실시하였다. Point 1 시료 중 1-5 시료에 대해서는 추가적으로 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 분석과 에너지 분산형 X-선 측정(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 분석을 실시하였다.

광물 풍화에 따른 산도 변화 및 이에 따른 광

Table 1. Description of each samples collected on the riverside of the Nakdong river. XRD indicates XRD analysis with Cu target and XRD (Co) represents XRD with Co target as well as Cu target)

Point	Thickness	Color	pH	Analysis	Specific features
1-1	50~60 cm	Brown	7.26	XRD	Vassanite, pyrite
1-2		Yellow	7.31	XRD	
1-3		Gray	7.43	XRD	
1-4		Brown	6.87	XRD	
1-5		Black	7.16	XRD (Co), SEM, XRF	
1-6		Brown	3.83	XRD	
1-7		Gray	7.28	XRD	
1-8		Brown	7.15	XRD	
1-9		Black	7.93	XRD	
1-10		Brown	5.56	XRD	
1-11		Brown	5.72	XRD	
2-1	45 cm	Red	4.15	XRD (Co), XRF	
2-2		Gray	4.87	XRD	
2-3		Yellow	4.42	XRD	
2-4		Black	4.54	XRD	
3-1	15 cm	Dark brown	3.19	XRD	Jarosite
3-2		Dark gray	2.59	XRD	
3-3		Pale brwon	3.35	XRD (Co), XRF	
3-4		Gray	3.28	XRD	
4-1	3 cm	Red	6.08	XRD (Co), XRF	
4-1		Black	6.26	XRD	
5-1	50 cm	Brown	4.07	XRD (Co), XRF	
5-2		Dark brown	4.41	XRD	
5-3		Red	5.82	XRD	
5-4		Black	4.87	XRD	
6-1	50 cm	Brown	5.57	XRD	
6-2		Red	6.66	XRD (Co), XRF	
7-1	8 cm	Brown	6.68	XRD (Co), XRF	
7-2		Gray	6.62	XRD	
7-3		Black	6.63	XRD	

물 종과의 관계를 알아보기 위하여 채취한 시료의 pH를 측정하였다. 이를 위해 20 mL 비커에 증류수와 시료를 5 : 1의 비율로(각, 12.5 g, 2.5 g 정도) 섞은 뒤 진동기로 30분간 흔들고 24시간 후 용액을 유리막대로 저은 후 pH미터기(Orion 420 A)를 이용하여 측정하였다.

광물종과 연관된 광미의 화학 조성을 알기 위하여 경북대학교 지질학과 내 XRF 분석기(Phillips

1404/10)를 이용하여 7개의 대표 시료에 대하여 화학분석을 실시하였다.

존재하는 광물 종 및 풍화에 따른 광물 변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 통하여 풍화된 광미에 존재하는 광물종을 동정하였다. 30개의 시료에 대하여 60°C에서 24시간 건조시켜 2θ 5~60°의 범위 내에서 기초과학지원연구원 대구분소에서 CuKα 파장으로 X-선 회절분석(Phillips

결과 및 토의

광미의 광물조성

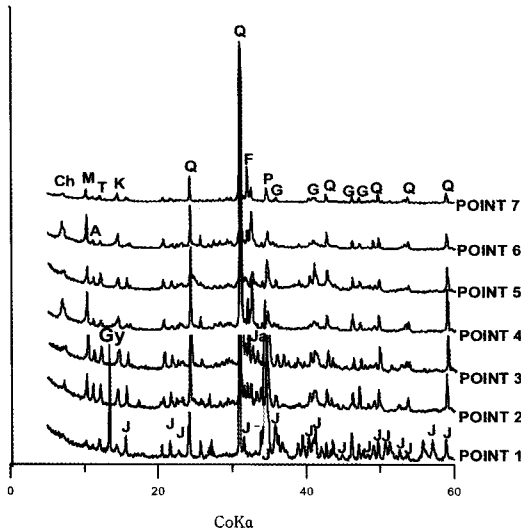


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of weathered tailings samples using $CoK\alpha$ (Ch: chlorite, M: mica, T: talc, K: kaolinite, Q: quartz, F: feldspar, P (J): pyroxene (johannsenite), G: goethite, A: amphibole, Gy: gypsum, Ja: jarosite).

XPRT APT)을 실시하였고 일부 철 광물 및 결정도가 낮은 광물의 정확한 광물 동정을 위하여 각 색깔 및 조직 등을 대표하는 시료 7개를 $60^{\circ}C$ 에서 24시간 건조시켜 강원대학교 산업광물은행의 분말 X-선 회절분석기(Bruker, D5005)를 이용하여 분석하였다. $CoK\alpha$ 파장을 사용하였으며 $5\sim 60^{\circ}$ 의 2θ 범위에서 측정하였고 주사간격은 0.04° , 주사속도는 $8\text{ sec}/0.04^{\circ}$ 이다.

구성광물 중 1차광물의 조직, 풍화형태 그리고 여기에 침전된 2차광물의 형성조직 및 성분 특성 등을 파악하기 위하여 경북대학교 기초과학연구원 대구분소의 SEM(Hitachi S-4200)과 EDS를 이용하였다. 이는 XRD에서 동정된 광물의 특징적인 모습을 볼 뿐만 아니라 동정되지 않은 광물의 존재까지 확인하기 위함이다. 이를 위해 point 1 지점에서 채취한(시료 1-5) 검은색 시료를 사용하였다. 본 시료는 실체현미경 관찰시 검은색 광물과 갈색의 광물을 모두 포함하고 있어 전체적인 풍화산물의 특징을 효율적으로 관찰할 수 있을 것으로 판단하여 SEM 연구 대상으로 선정하였다. 선택된 시료는 $60^{\circ}C$ 에서 24시간 건조시킨 후 백금 코팅을 하였고 최소 350배에서 최대 10,000배로 확대, 관찰하였다.

X-선 회절 분석을 통하여 석영, 장석, 운모류, 휘석, 각섬석류, 활석, 녹니석, 침철석 등이 대부분의 시료에서 동정되었으며 석고, 캐올리나이트, 바사나이트(bassanite, $2CaSO_4 \cdot H_2O$), 방해석, 황철석 등이 특정 지점에서 동정되었다(그림 2, 표 1). 바사나이트와 황철석의 경우 Cu 타겟을 사용한 XRD에서 동정되었으며, point 3에서는 강한 산성 환경의 산성광산배수에서 주로 보고되는 광물인 자로사이트(jarosite, $KFe_3(OH)_3(SO_4)_2$)가 동정되었다(그림 2). 그리고 휘석의 경우 특히 검은색이 우세한 point 1에서 주로 나타나며 XRD 피크를 이용한 세밀한 감정을 통하여 망간을 함유한 휘석인 요한세나이트(johannsenite, $CaMnSi_2O_6$)로 동정되었다. 정기영 외(2000)와 Joeng and Lee (2003)는 XRD와 EPMA 등을 이용하여 붕화군 다덕광산의 광미의 풍화를 연구하여 Mn을 함유한 탄산염광물의 풍화에 의하여 주요 풍화산물 중 하나인 산화망간이 형성되었다고 보고 하였다. 그러나 본 연구 시료의 경우 XRD를 통하여 망간을 함유한 탄산염 광물종은 확인되지 않았다. 그림 2에서 검은색 광물이 주를 이루는 point 1의 XRD 회절패턴은 다른 시료들과 많은 차이를 보이고 있으며 이러한 차이는 요한세나이트의 존재에 의하여 보여지는 결과이다. 기존 연구에 의하면 붕화군내 장군광산과 분천광산의 경우 망간 광화작용의 결과로 다양한 망간광물이 산출되며 파이록스만자이트(pyroxmangite, $(Mn,Fe)SiO_3$)와 같은 함망간 휘석이 광범위하게 산출되고 있는 것으로 보고되어 있다(김수진, 1982; Kim and Son, 1984). 따라서 비슷한 함망간 휘석인 요한세나이트의 경우 같은 망간광화작용에 의하여 생성된 광물이라 할 수 있다. 현재 본 광미에 영향을 미친 광산에 대한 정보가 없는 상황에서 망간 산화물을 형성시킨 일차광물이 일부 함망간 탄산염일 수도 있지만 본 시료에서 망간광물의 풍화와 생성에 영향을 미친 주 광물은 요한세나이트라 할 수 있다. 그러나 함망간 탄산염의 경우 풍화에 약하여 이들이 이미 풍화되었을 경우 망간 산화물의 형성에 영향을 미쳤을 가능성을 완전히 배제할 수는 없다. XRD분석으로 얻은 결과들을 종합해보면 풍화되기 전의 광물인 일차광물로는 규산염광물

Table 2. Chemical composition of weathered tailings deposited on the riverside of Nakdong river (wt%, analyzed by XRF)

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	57.33	67.62	71.17	51.18	48.32	54.82	49.84
Al ₂ O ₃	6.37	9.42	9.26	7.13	0.94	11.43	11.4
CaO	6.28	2.85	2.55	5.67	9.74	3.58	3.94
Fe ₂ O ₃	13.15	8.30	6.36	21.33	15.93	14.93	18.89
K ₂ O	1.58	3.02	3.40	1.45	1.36	2.10	1.93
MgO	1.33	0.95	0.84	1.45	1.08	1.45	1.20
MnO	5.27	1.63	0.74	2.28	2.72	1.61	1.61
Na ₂ O	0.55	1.19	1.45	0.56	0.61	1.34	0.97
P ₂ O ₅	0.11	0.09	0.11	0.13	0.10	0.14	0.11
TiO	0.33	0.36	0.44	0.43	0.32	0.52	0.43
LOI	7.95	5.23	3.85	9.07	13.48	8.13	9.29
Total	100.2	100.6	100.1	100.6	99.6	100.0	99.59

로 석영, 장석, 운모류, 녹니석, 각섬석류, 활석, 휘석(요한세나이트) 등이 동정되었고 황화광물로 황철석이 동정되었으며 탄산염광물로 방해석이 동정되었다. 규산염 광물인 캐올리나이트의 경우 원래 광미에 있던 것이 이동이 되었거나 광미가 풍화되면서 추가로 생성된 광물로 추정된다. 또한 광미가 풍화되면서 생성된 광물인 이차광물로 산화-수산화광물로는 침철석이 동정되었고 황산염광물로는 석고, 바사나이트, 자로사이트가 동정되었다.

광물조성에 영향을 주는 인자

풍화에 따른 광물조성은 다양한 인자에 의하여 영향을 받는다. 각 시료별 pH 값의 경우 pH 3~7 정도의 분포를 보였으며 pH 분포에 따른 뚜렷한 광물 조성의 차이는 보여지지 않았다. 그러나 자로사이트의 경우 point 3에서만 관찰되는 광물이고 이 시료채취지점은 pH 3.35 정도로 강한 산성을 나타내는 지점으로 다른 지점과 달리 pH가 자로사이트의 형성에 중요한 인자임을 지시한다 (Schroth and Parnell, 2005; Wang *et al.*, 2006; Regenspurg *et al.*, 2003; Jonsson *et al.*, 2005). 산성광산배수에서 형성되는 다양한 광물 중 자로사이트는 특히 pH가 낮은 환경에서 주로 관찰되는 광물로서 하천변에서 광미가 풍화되면서 황철석의 풍화 등으로 낮은 pH 환경이 형성되고 이러한 결과로 산성광산배수와 같이 자로사이트가 형성된 것으로 판단된다. 각 시료채취 지점마다 pH

가 차이를 보이는 것은 아마도 원래의 광미성분에 pH 완충역할을 하는 방해석 성분 등의 존재 여부와 관련 있는 것으로 사료된다.

각 광물의 조성에 영향을 줄 수 있는 또 다른 요소로는 원래 광미성분의 차이를 들 수 있다. 각 시료들의 화학적 성분은 표 2에서 보여지는 것처럼 각 시료마다 화학적 성분 차이를 보여준다. 전체적으로는 Fe₂O₃의 함량이 6.4~21.3 wt%의 분포를 보여 SiO₂ 함량 다음으로 많은 것으로 나타났으며 이는 대체로 황철석의 풍화산물인 침철석으로 존재하는 것으로 Fe에 의한 것으로 보인다. 특히 검은색 풍화시료를 분석한 시료 1의 경우 다른 시료에 비하여 Mn 성분이 많은 것으로 나타났으며 이는 XRD 분석에서 보여지는 Mn 함유 휘석인 요한세나이트의 동정과 밀접한 연관을 가지고 있는 것으로 보여진다. 즉 본 시료들은 원래의 광미시료의 광물성분에 따라서 차별적인 화학적 성분을 보이며 이러한 성분 차이는 이차광물들의 형성에도 직접적인 영향을 미쳤을 것으로 판단된다.

철과 망간 산화물의 형성

실제 철과 망간의 존재형태에 대하여 좀더 자세한 정보를 얻기 위하여 비교적 철과 망간이 많은 point 1 시료(1-5)에 대하여 SEM/EDS 분석을 실시하였다. 전체적으로 일차광물인 석영 등의 광물의 표면에 풍화에 의하여 형성된 결정도가 낮거나 비정질의 이차광물들이 코팅된 형태로 철

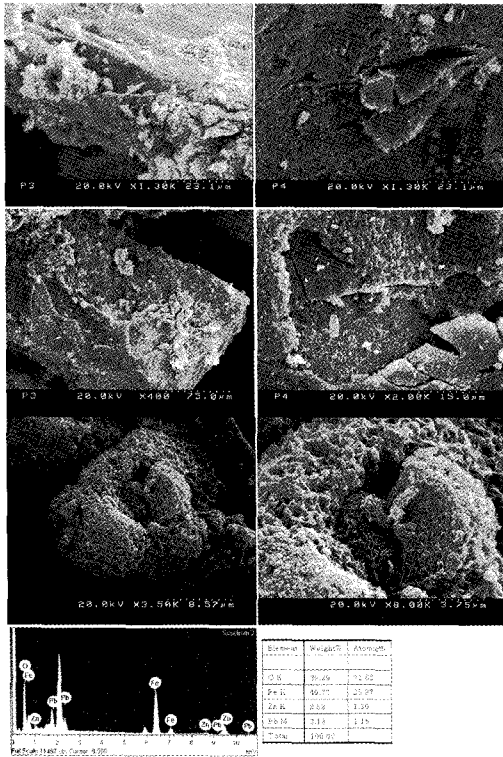


Fig. 3. SEM images and EDS of Fe oxide coated on the quartz at point 1 sites, showing high concentrations of Zn and Pb are adsorbed or coprecipitated with Fe oxides.

과 망간의 산화물들은 존재하는 것으로 나타났다. 철산화물과 망간산화물의 표면 침전형태는 그림 3과 그림 4와 같다. 철산화물은 주로 황철석의 풍화로부터 형성되어진 것으로 판단되며 대체적으로 불규칙적인 별집모양 같은 거친 표면을 띄고 있다. 그러나 망간산화물의 경우 철산화물과 다르게 부드러운 표면을 가지는 것으로 나타났다. XRD의 분석 결과와 같이 망간을 함유한 휘석의 한 종류인 요한세나이트의 풍화에 의한 것으로 판단된다. 그림 3은 코팅된 철산화물을 보여주고 있으며 SEM/EDS 분석결과 약 50%의 Fe과 40%의 O로 주로 철산화물로 구성되어 있는 것을 보여주며 그림 4는 약 36%의 Mn과 37%의 O로 망간산화물이 동정이 되었다. 이와 동시에 철산화물인 경우 약 2.8%의 Zn과 8.2%의 Pb가 추가적으로 구성되어 있음을 보여주고 있으며 망간산화물인 경우 약 17%의 Zn과 8.3%의 Pb 및 1.8%의 As도 확인되었다. 이러한 결과는

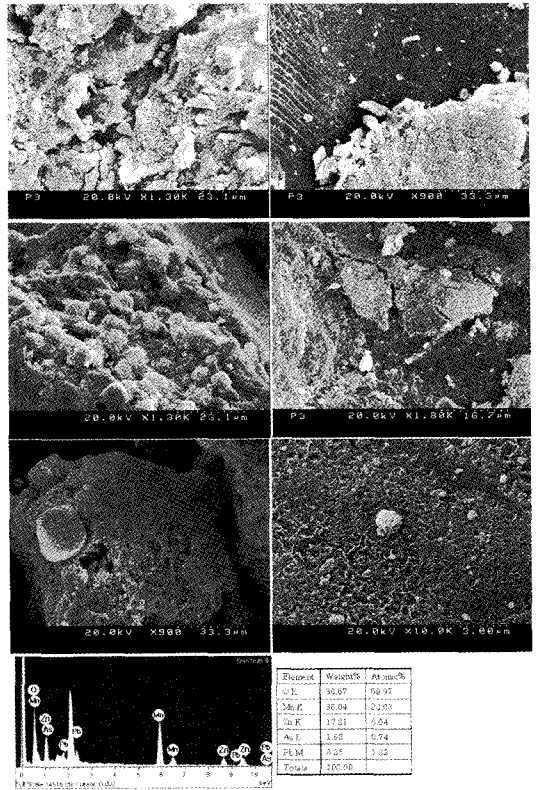


Fig. 4. SEM images and EDS of Mn oxides coated on the quartz surface with high concentrations of Zn, Pb, and As.

하천에서 퇴적되어 풍화된 광미의 경우 철 및 망간의 산화물에 Pb, Zn, 및 일부 As와 같은 중금속들이 흡착되거나 공침되어 이들의 유출을 어느 정도 제어할 수 있음을 보여준다. 특히 황철석 뿐만 아니라 요한세나이트와 같이 풍화에 취약하고 망간 등의 성분을 함유한 광물의 경우 특히 풍화 시 이러한 중금속의 제어에 매우 중요한 역할을 할 수 있음을 보여준다.

광미의 풍화와 중금속의 존재형태

XRD, XRF 및 SEM 분석 등을 통하여 동정되어진 일차광물들과 이차광물들의 종류 및 광미의 화학성분을 통하여 낙동강변에 퇴적되어 풍화되어진 광미에서 일어나는 광물학적 변화를 유추할 수 있다. 풍화 과정의 결과로 형성된 이차 광물들의 생성 메커니즘을 알아보면 황산염 광물인 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 바사나이트($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)는

방해석(CaCO_3)과 황철석(FeS_2)이 풍화되어 생성되었고, 자로사이트($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)는 K-장석과 황철석(FeS_2)의 풍화로, 침철석(FeOOH)은 황철석(FeS_2)과 기타 광물들이 풍화되어서 만들어진 것으로 유추해 볼 수 있다. 그리고 주로 비정질에 가까운 Mn 산화물은 Mn을 함유한 휘석인 요한세나이트에서 풍화되어 생성되었을 것으로 추정할 수 있다. 그리고 캐올리나이트($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)은 K-장석 등의 풍화에 의해 생성되는 경우도 있으나 본 조사지역은 오랜 기간을 두고 퇴적된 층으로 보기에 는 무리가 있으므로 오랜 시간이 걸리는 K-장석의 풍화에 의해 생성된 것이 아니라 원래 퇴적된 광미에 같이 있었던 것으로 사료되며 녹니석 같은 경우도 일차광물의 풍화에 의해 생성되었다기보다는 광미와 같이 운반되어 퇴적된 것으로 사료된다. 또한 본 연구 지역의 풍화된 광미시료의 색깔은 이차 광물에 의하여 주로 좌우되는 것으로 나타났다. 본 시료들은 주로 갈색 또는 검은색을 띠는 경향이 있는데 갈색은 침철석에 의하여, 검은색은 Mn을 함유한 휘석(요한세나이트)과 이의 풍화산물로 추정되는 산화망간의 의하여 일차광물에 코팅되어 시료들의 주 색깔을 좌우하는 것으로 나타났다. 광미에는 일반적으로 많은 중금속들이 포함되어 있으며 이러한 중금속은 황철석 및 황화광물의 풍화와 함께 하천이나 토양 등으로 유출 될 수 있다. 이러한 중금속의 독성문제는 물과 퇴적물 내 중금속의 총 함량뿐만 아니라 중금속의 존재형태에 따라 영향을 받는다(Lee and Kittrick, 1984; Mattigod *et al.*, 1986; Essington and Mattigod, 1991; Adamo *et al.*, 1996). 기존의 폐광석과 광미에서 채취된 산화된 황화광물에 대한 광물학적 연구결과, 산화 환경에서 안정한 불용성 이차광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 중금속들이 자연적으로 현장에서 안정화될 수 있는 것으로 밝혀졌다(Dold and Fonbote, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003; 강민주와 이평구, 2005; Lee *et al.*, 2005). 본 지역의 시료에 있어서도 철산화물의 경우 Pb와 Zn을, 망간산화물인 경우 Pb, Zn, As 등이 공침되거나 흡착되어 존재하는 것으로 point 1의 Fe 산화물과 Mn 산화물의 SEM/EDS 연구결과 확인되었다. 특히 본 지역의 경우 요한세나이트라는 Mn 함유 휘석의 풍화는 추가적으로 이러한 중금속의 독성을 감소시킬 수 있음을 보여준다.

결 론

본 연구지역인 낙동강 상류에는 폐광산에서 홍수에 의해 이동되어진 것으로 간주되는 갈색 또는 붉은색의 풍화된 광미퇴적층이 쉽게 발견된다. 이는 본 조사지역인 봉화 일대에 화강암이 관입하여 생성된 열수광상과 스카른 광상이 가행 후 폐광되어 방치된 광미들이 과거 홍수 등에 의하여 수계를 따라 이동되어 하천변에 퇴적되어 풍화된 것으로 여겨진다. 이러한 풍화된 광미의 광물 분석을 위하여 XRD, XRF, SEM 분석이 수행되었다. 풍화된 광미시료는 전체적으로 규산염 광물인 석영, 장석, 운모류, 녹니석, 각섬석류, 활석, 캐올리나이트, 휘석, 산화-수산화광물인 침철석, 황산염광물의 석고, 바사나이트, 자로사이트, 황화광물인 황철석, 그리고 탄산염광물인 방해석이 동정되었다. 이러한 광물 조성은 원래 광미에 있던 일차광물과 하천에 퇴적된 후 많은 풍화를 거쳐서 추가적으로 생성된 이차광물로 구성되어 있다. 캐올리나이트와 녹니석의 경우 원래 형성된 이차광물이 광미와 함께 이동되어 퇴적된 것으로 보이며 본 조사지역에서 주 이차광물인 자로사이트, 석고, 바사나이트 등의 이차광물은 황철석의 풍화와 관련이 깊으며 또한 광미의 pH 값과도 연관이 있었다. 이들의 양이온은 황철석, K-장석, 방해석 등의 풍화에 기원하는 것으로 판단된다. 산화광물로는 침철석과 비정질에 가까운 망간 산화물이 황철석과 요한세나이트의 풍화에 의하여 생성되어 기존의 일차 광물을 코팅하고 있는 것으로 나타났다. 이들은 풍화물의 색깔을 좌우하는 주요한 광물이며 또한 공침 및 흡착 등을 통하여 풍화에 의하여 유출되는 중금속을 가두어 두는 역할을 하여 이들이 하천에 퇴적되어 풍화되어도 하천으로의 중금속 유출을 어느 정도는 제어할 수 있는 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-521-C00285). 본 논문을 심사하여 주신 정기영 교수님과 익명의 심사자에게도 감사 드린다.

참고문헌

강민주, 이평구 (2005) 폐광산 지역 폐광석 및 광미에서 비소의 고정 메커니즘과 용출특성. *자원환경지질*, 38(5), 499-512.

김수진 (1982) 붕화지역의 Mn 광화작용에 관한 연구. *지질학회지*, 18(4), 181-194.

김정진, 김수진 (2003) 동해탄광일대의 산성광산배수에서 침전된 페리하이드라이트와 슈윙트마나이트에 대한 광물학적 연구. *한국광물학회지*, 16(2), 191-198.

이평구, 강민주, 최상훈, 신성천 (2004) 광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도. *자원환경지질*, 37(1), 87-98.

이찬희, 이현구, 이종창 (1998) 나립광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한 지구화학적 특성; 중금속 원소의 분산, 부화 및 기원. *자원환경지질*, 31, 409-423.

정기영, 이병운, 이석훈 (2000) 다덕광산 폐석내 석아연석, 능망간석, 함망간 방해석의 화학적 풍화과정과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동. *한국광물학회지*, 13(2), 73-83.

정명채, 정영욱, 민정식 (1998) 휴/폐광산 광산폐기물의 지구화학적 특성. *대한지하수환경학회 한국토양환경학회 1998년도 공동 심포지엄 및 추계학술발표회(초록)*, 서울대학교 11월 20일, p71-75.

정해식, 장보안 (2004) 소백산 육괴 동북부 영주 화강암 내의 아문 미세균열 및 유체 포유물을 이용한 중생대 고공력장 연구. *지질학회지* 40(2), 179-190.

조영도, 김형석, 안지환 (2007) 석탄광산배수에 함유된 중금속 이온의 침전 특성. *한국광물학회지*, 20(2), 125-134.

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., and Mchardy, W.J. (1996) Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada., *Environ. Poll.*, 91, 11-19.

Courtin-Nomade, A., Brill, H., Neel, C., and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguiales, Aveyron, France, *Appl Geochem.*, 18, 395-408.

Dold, B. and Fonbote, 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, *Chem. Geol.*, 189, 135-163.

Essington, M.E. and Mattigod, S.V. (1991) Trace elements solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 350-356.

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.*, 64, 995-1006.

Jeong, G.Y. and Lee, B.Y. (2003) Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganoan carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation, *Am. Mineral.*, 88, 1933-1942.

Jonsson, J., Persson, P., Sjoberg, S., and Lovgren, L. (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine drainage : phase transformation, sulphate release and surface properties. *Appl. Geochem.*, 20, 179-191.

Kim and Son (1984) Mineralogy and genesis of manganese ores from the Buncheon Mine, Korea. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, 17(4), 273-282.

Lee, F.Y. and Kittrick, J.A. (1984) electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 548-554.

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 tungstern mine, Korea, *Appl. Geochem.*, 20, 1687-1703.

Mattigod, S.V., Page, A.L., and Thornton, I. (1986) Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 254-258.

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*, 33, 247-271.

Regenspurg, S., Brand, A., and Peiffer, S. (2003) Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 68, 1185-1197.

Schroth, A.W. and Parnell, R.A. (2005) Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine, MT. *Appl Geochem.*, 20, 907-917.

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, *Environ. Geol.*, 33, 209-217.

Wang, H., Bigham, J.M., and Tuovinen, O.H. (2006) Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganism. *Mat. Sci. Eng. C*, 26, 588-592.

접수일(2008년 8월 6일), 수정일(1차 : 2008년 9월 11일, 2차 : 2008년 10월 17일), 게재확정일(2008년 10월 20일)