

낙동광산의 광미 내 비소 거동에 대한 광물학적 연구

A Mineralogical Study on the Arsenic Behavior in the Tailings of Nakdong Mine

이 우 춘(Woo Chun Lee) · 조 현 구(Hyen Goo Cho) · 김 영 호(Young-Ho Kim) ·
김 순 오(soo-oh Kim)*

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 지표에 노출된 폐광미의 산화작용으로 인해 용출된 비소와 중금속들이 광산주변 환경에 심각한 오염을 야기할 수 있다. 본 연구는 황화광물의 산화작용과 이차 광물의 생성 및 변질과 같은 다양한 작용들이 비소의 거동에 미치는 영향을 광물학적 방법을 이용하여 고찰하였다. 연구대상 광미는 강원도 정선군에 위치한 낙동광산에서 채취하였다. 전처리한 광미로부터 자성광물과 비자성 광물을 선별한 후, 현미경 관찰을 통해 광물의 색 및 금속광택에 따라 분류하였고, X-선 회절 분석기, 에너지 분산분광기, 그리고 전자탐침미세현미경 등과 같은 다양한 기기분석들을 이용하여 광물학적 특성을 조사하였다. 문헌조사에서는 다양한 광석광물이 산출되는 것으로 알려졌지만, 산화 등과 같은 풍화작용으로 인하여 본 연구에서는 일부 광석광물들과 더불어 새롭게 형성된 이차 내지 삼차 광물들을 확인할 수 있었다. 특히 다량으로 존재했다고 알려진 자류철석은 동정되지 않았지만 특징적으로 콜로포움 형태의 철 (산)수산화광물을 확인하였는데, 이는 자류철석의 큰 반응성으로 인하여 풍화가 급격하게 진행되어 자류철석이 모두 변질된 것을 입증한다. 뿐만 아니라 일차 광석광물인 유비철석의 균열부에 증진한 이차 광물인 스크로다이트를 확인할 수 있었는데 이러한 변질 과정을 통해 용출된 비소가 고정화되는 것으로 판단된다. 또한 이차 광물로 생성된 자로사이트가 다시 변질되어 삼차 광물인 철 (산)수산화광물이 형성되는 것도 관찰할 수 있었는데 이는 다양한 광석광물의 산화작용으로 인해 조성된 초기의 낮은 pH 환경으로부터 pH가 증가하는 환경으로의 전이를 지시한다. 이러한 환경의 변화는 이차 광물들과 주변 모암과의 작용 등에 기인하며 그 결과 이차 광물의 안정도가 떨어지게 되고 새로운 삼차 광물들이 형성된다. 이러한 과정에서 고정화된 비소가 재용출되어 주변 환경에 확산되어질 수 있다.

주요어 : 광물학적 연구, 낙동광미, 비소, 고정화, 재용출

ABSTRACT : Arsenic and heavy metals leached out as a result of oxidation of tailings exposed to the surface pose a serious environmental contamination of mine areas. This study investigated how arsenic behavior is controlled by a variety of processes, such as oxidation of sulfides and formation or alteration of secondary minerals, based on mineralogical methods. The study was carried out using the tailing samples obtained from Nakdong mine located in Jeongseongun, Gangwondo. After separating magnetic and non-magnetic minerals using pretreated tailing samples, each mineral sample was classified according to their colors and metallic lusters observed by the stereoscopic microscope. Subsequently, the mineralogical

*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

properties were determined using various instrumental analyses, such as x-ray diffractometer (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS), and electron probe micro analyzer (EPMA). The literature review confirmed that various ore minerals were identified in the Nakdong ore deposits. In this study, however, there were observed a few original ore minerals as well as secondary and/or tertiary minerals newly formed as a result of weathering including oxidation. In particular, we did not recognize pyrrhotite which has been known to originally exist in a large abundance, but peculiarly colloform-type iron (oxy)hydroxides were identified, which indicates most of pyrrhotite has been altered by rapid weathering due to its large reactivity. In addition, a secondary scorodites filling the fissure of weathered primary arsenopyrites were identified, and it is speculated that arsenic is immobilized through such a alteration reaction. Also, we observed tertiary iron (oxy)hydroxides were formed as a result of re-alteration of secondary jarosites, and it suggests that the environment of tailing has been changed to high pH from low pH condition which was initiated and developed by oxidation reactions of diverse primary ore minerals. The environmental change is mainly attributed to interactions between secondary minerals and parental rocks around the mine. As a result, not only was the stability of secondary minerals declined, but tertiary minerals were newly formed. As such a process goes through, arsenic which was immobilized is likely to re-dissolve and disperse into surrounding environments.

Key words : mineralogical study, Nakdong tailing, arsenic, immobilization, re-dissolution

서 론

일부 광산의 활동이 중단되면서 폐광석 적치장, 선광시설 및 광미장 등이 자연에 노출된 상태로 방치되어 비소와 중금속 등의 오염물질들이 용출되고 있다. 이로 인해 광산주변의 환경오염이 심각한 문제로 대두되고 있다(안주성 외, 2003; Morin and Calas 2006; Wang and Mulligan 2006).

일반적인 폐광산은 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)에 의해 비소나 중금속이 용출되는 것으로 알려져 있다. 산성광산배수는 폐광미 내에 잔류하고 있는 산-발생 광물(acid-generating minerals, AGM)의 산화반응으로 인해 발생되며, 이로 인해 광미 내 비소 및 중금속이온이 지속적으로 용출되고 공극수 및 광미 표면과 반응하여 이차 광물을 생성하게 된다(Plumlee, 1998). 이런 비소 및 중금속용출의 원인을 찾기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다. 국내 이전 연구들은 주로 지화학적인 방법을 중심으로 폐광지역에 대한 오염조사가 이루어졌으나(Jung *et al.*, 2001; 정영욱 외, 2002), 최근 연구들은 지화학적 방법에 광물학적, 지질학적 방법을 접목한 폐광산 오염조사가 이루어지고 있다(Ahn *et al.*, 2005; 강민주, 2003; 이평구 외, 2003; 최선규 외, 2004; 이평구 외, 2004; 강민주와 이평구, 2005; 서지원 외, 2008; 김현정 외, 2009). 해외에서는 폐광산지역의 지하수, 지표수, 토양의 오염에 직접적인 원인으로 작용하는 비소 및 중금속의 거동에 대한 광물학적 연구들이 활발히 진행되고

있다(Jambor, 1994; Manning and Goldberg, 1997; McGregor *et al.*, 1998; Dold and Fontbote, 2002; Harvey *et al.*, 2003; Bluteau *et al.*, 2007; Craig *et al.*, 2009).

비소는 광화지역에서 주로 원소광물, 비소화 광물, 황화물, 산화물, 비산염 또는 아비산염 형태로 광물에서 나타나며, 다양한 중금속 원소들과 지구 화학적 수반관계로 광물과 동반하여 산출된다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)은 비소를 함유하고 있는 대표적인 금속광물이며, 주로 유비철석의 풍화로 비소가 용출된다고 알려져 있다. 풍화를 받지 않은 유비철석 내 -1가 비소가 우세하게 존재하며, 물이나 공기에 의해 풍화를 받으며 표면에서의 -1가 비소가 +3, +5 및 +1가로 변화하게 된다(Nesbitt *et al.*, 1995). 비소이온은 이온화형태로 이동하며, 철 (산)수산화광물 [iron (oxy)hydroxides]이나 철 수산화황산염광물 (iron oxyhydroxysulfates)과 함께 침전되거나 이들 광물의 표면에 수착되어 비소의 거동이 제한되어진다. 또한 많은 광석광물에 존재하는 비소의 종류와 분산 메커니즘이 다양하다(Sun and Doner, 1998; Carlson *et al.*, 2002; Pokrovski *et al.*, 2002; Dixit *et al.*, 2003; 정현수 외, 2008; 이우춘 외, 2009; 김순오 외, 2009). 지구화학적 환경에서의 비소는 일반적으로 3가(arsenite)와 5가(arsenate)의 형태로 존재하며, 3가의 경우 환원 및 혐기성 환경에서, 5가의 경우 산화 및 호기성 환경에서 우세하게 존재한다. 비소 3가와 5가 모두 독성이 강하지만 5가 비

Table 1. Introduction of the Nakdong mine

Location	Nakdongri, Nammyun, Jungseongun, Gangwondo
Period of operation	Japanese invasion period ~ 1971
Target element	Arsenic, Bismuth, Iron, Gold, Silver
Amount of tailing dumps	10,048 m ³
Geological feature	Jeseon System, Great limestone series in Maggol and the Hwajeol formation
Ore deposit form	Maggol formation and intruded acidic and basic dike
Major Petrology	Black shale, Sandy shale, sandstone, limestone
Abundant ore minerals	Pyrrhotite, Pyrite, Arsenopyrite , Bismuthinite, Chalcopyrite, Sphalerite, Galena

Source : 한국의 광상 제6호(대한광업진흥공사, 1974); 민정석 외(2004); 신동복(2006).

소에 비해 3가 비소가 약 200배 이상의 독성을 가진다(Williams and Silver, 1984).

본 연구에서는 광물학적 방법을 바탕으로 하여, 비소 및 중금속으로 오염된 낙동광산의 광미 내 비소의 거동에 대해 연구하였다. 연구목적으로는 광미 내 황화광물의 산화작용이 이차 광물의 생성환경에 끼치는 영향을 조사하고, 이차 광물의 생성 및 변질과 같은 다양한 작용들이 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 파악하여 낙동광산에 대해 광물학적 환경 평가를 하고자 한다.

연구 방법

연구지역 개요

낙동광산의 현황을 파악하고자 기존문헌을 조사하여 표 1에 요약하였다. 선정된 광산은 강원도 정선군에 위치하고 있으며, 1970년대까지 As와 Bi를 주로 채광한 것으로 알려져 있다. 본 연구지역은 광화 II기의 석영맥으로 캄브리-오르도비스기의 두 위봉형 조선누층군이 일대에 분포하며, 막골석회암 내 파쇄대나 석회암과 화성암체의 접촉부를 따라 관입한 지역이다(신동복, 2006). 그리고 다량의 황철석, 유비철석, 자류철석이 산출되었으며, 소량으로 황동석, 방연석, 섬아연석이 수반광물로 조사되었다. 낙동광산은 2004년에 복원된 것으로 보고된 바 있으며(민정석 외, 2004), 본 연구에 사용된 광미는 복원되기 전 야외조사를 통해 채취하였다. 광미 내 광물조성을 알아보고 일차 광물과 이차 광물의 다양한 광물학적 특성과 화학조성에 대해 고찰하고자 아래와 같은 연구방법을 수립하였다.

전처리 및 선별방법

광미를 자연 건조하여 2 mm 이하로 체질한 후 점토광물과 이물질을 제거하기 위해 비중처리를 하였다. 광물입자에 붙어 있는 먼지와 이물질을 제거하기 위해 초음파 세척기로 세척하여 전처리하였다. 그리고 광미시료 내 다양한 광물들이 혼재되어 있어 보다 효과적으로 광석광물과 철 (산)수산화광물을 선별하기 위해 자력선별기(Magnetic separators, L-1, S.G. Frantz, 미국)를 이용하여 자성광물과 비자성 광물로 분류하였다. 우선 분류된 시료를 8단계로 구분한 자성세기에 따라 선별하였다. 각 광물들은 특유의 광물색이나 금속광택의 특성을 가지고 있기 때문에, 이러한 특성을 이용하여 선별된 광물들을 실제 현미경으로 분류하였으며 최종적으로 선별된 시료를 정량화하여 산출빈도에 따라 표 3에 정리하였다.

광물학적 분석방법

선별된 시료에 대해 일차 광물과 이차 광물을 동정하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray diffractometer를 이용하였고 분석조건은 40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.01°/sec, 주사시간 : 6 h 45 min로 하여 사용하였다. 비자성 광물은 CuK α 주사선을 이용하여 분석하였고, 자성광물은 철에 강하게 흡수되는 CuK α 주사선을 대신하여 CoK α 주사선을 이용하였다. 30여개로 분류한 시료를 연마편으로 제작하였으며, 황화광물의 변질 특성 및 침전된 이차 변질광물을 동정하기 위해 에너지 분산분광기(EDS, JSM-6380LV 모델, Jeol, 일본)를 이용하였다. 그리고 침전된 철

Table 2. Physicochemical properties, elemental concentrations, and mineralogy within the tailing samples used

Property	Value	Mineralogy	
pH	5.58		
Texture (%) ^a			
Sand	88.5		
Silt	10.2		
Clay	1.3		
Element	Concentration (mg/kg)	Primary	Secondary
Al	31,980	Quartz	Illite
Cd	4.34	Muscovite	Kaolinite
Cu	165	Calcite	Montmorillonite
Pb	74.0	Hematite	Jarosite
Zn	235.4	Magnetite	Scorodite
Co	27.44	Pyrite	Goethite
Cr	46.94	Arsenopyrite	
Ni	31.50		
Mn	945.6		
Fe	105,100		
As	4,780		

^a Sand 50~2,000 μm; silt 5~50 μm; clay < 5 μm

(산)수산화광물과 용출된 비소이온이 수착반응을 통해 자연적으로 고정화되고 있는 지를 밝히기 위해 전자탐침미세현미경(EPMA, JXA-8100 모델, Jeol, 일본)을 이용하여 후방산란전자영상(Back-scattered electron images, BSE images)과 면 분석을 실시하였다. 그리고 광물 내 각 원소의 함량을 알아보기 위해 WDS (8 ch)로 정량분석(15 kV, 2.0-E08 A, Beam size: 1 μm)을 실행하였다.

광미 내 원소 농도 분석

광미 내 함유된 주요 성분의 함량을 알아보기 위해 왕수분해법(Ure, 1995)을 적용하여 광미 0.5 g에 HNO₃와 HCl (1:3)의 혼합산을 4 ml를 넣고 70°C로 1시간 가열한 후 0.45 μm 필터로 여과하였다. As, Cd, Cu, Pb, Zn, Co, Cr, Ni, Mn, Fe, Al의 함량을 측정하기 위해 유도결합프리즈마 분광기(ICP, OPTMA 5300DV 모델, Perkin Elmer, 미국)와 흑연

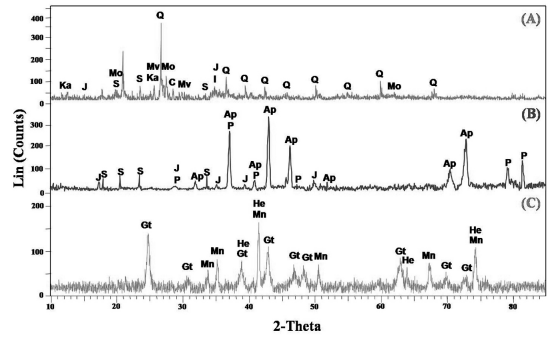


Fig. 1. X-ray diffractogram of bulk tailing samples (A), non-magnetic mineral samples (B) and magnetic mineral samples (C). Abbreviations: Q: quartz, Mv: muscovite, Ka: kaolinite, Mo: montmorillonite, I: illite, S: scorodite, C: calcite, G: galena, P: pyrite, Ap: arsenopyrite, Mn: magnetite, He: hematite, Gt: goethite, J: jarosite.

로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu, 일본)를 이용하였고 표준용액은 ACS (American Chemical Society) 등급으로 사용하였다. 정도관리를 위해 모든 시료를 반복하여 수행하였으며, 모든 원소에 대한 분석 결과의 상대표준편차 (RSD) 값이 5% 미만으로 나타났다.

연구 결과

낙동광산 광미의 특성

본 연구에서 선별된 광미는 pH 5.58이며, 시료 내 모래의 비율이 높은 것으로 나타났으며, 광미 내 원소들 중 철과 비소의 농도가 가장 높게 나타난 것을 확인하였다(표 2). 그리고 초기 광미와 분류된 자성광물, 비자성 광물의 X-선 회절분석 결과를 그림 1과 표 2에 나타내었다. 맥석광물은 주로 석영과 점토광물인 일라이트(illite), 카올린나이트(kaolinite), 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 비자성으로 선별된 광물에서는 황화광물인 황철석(pyrite, FeS₂)과 유비철석, 그리고 이차 광물인 스크로다이트(scorodite, FeAsO₄·2H₂O)와 자로사이트(jarosite, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆)가 나타났다. 자성광물로는 철 (산)수산화광물인 자철석(magnetite, Fe₃O₄), 적철석(hematite, α-Fe₂O₃) 그리고 침철석(goethite, α-FeOOH)이 검출되었다. 문헌에서 조사된 자류철석(pyrrhotite, Fe_{1-x}S), 황동석(chalcopyrite, CuS), 방

Table 3. Results of separate metallic luster (ml) and mineral color from magnetic and non-magnetic samples

	Magnetic								Non-magnetic		
	0~0.1	~0.2	~0.3	~0.4	~0.5	~0.6	~0.7	~0.8	H	I	L
Black ml	●	●	●	◐	●	◐	◐	◐	●	○	◐
Black		◐			◐	◐					◐
White ml									◐	◐	●
White									○	●	○
Silver ml				◐	◐	◐	◐		●	◐	◐
Gold ml					◐				○	◐	◐
Red ml									◐		○
Red				●	●	◐	◐		◐	○	◐
Gray ml			●								○
Yellow ml										◐	○
Old gold ml									○	◐	○

- Abundance : ● > ◐ > ○

- Magnetic strength (AMPS) : 0~0.1, 0.1~0.2, 0.2~0.3, 0.3~0.4, 0.4~0.5, 0.5~0.6, 0.6~0.7, 0.7~0.8

- Distribution grade of mineral color : High (H) > Intermediate (I) > Low (L)

연석(galena, PbS) 그리고 섬아연석(sphalerite, ZnS) 은 X-선 회절분석결과에서 나타나지 않았다.

자성광물에서 가장 많이 산출된 색은 검은 광택으로 모든 자성세기에 나타났으며, 적색과 은색광택을 가진 광물들이 그 다음으로 나타났다. 그리고 비자성 광물에서는 은색과 흰색계통이 많이 나타났다(표 3). 이러한 분류는 많은 정보를 획득할 수 없지만 문헌을 통해 조사된 수반광물, X-선 회절분석결과, 그리고 자성세기에 따른 광물분류법(Sam and Isabelle, 1999)을 서로 종합하고 비교하여 분류된 각 광물의 색이나 금속광택을 가지는 광물의 조성을 간략하게 파악할 수 있다. 자성으로 분리된 검정색계통과 적색계통의 광물은 철(산)수산화광물로 추정되며 비자성으로 분리된 은색계통과 금속광택의 광물은 황철석과 유비철석, 적색계통의 광물은 자로사이트, 흰색계통의 광물은 모암을 관입한 석영맥에서 산출된 석영으로 추정된다. 이러한 방법이 정확한 것은 아니지만, 여러 광물들이 혼재된 시료에 대해 일차광물과 이차광물의 정성분석을 빠르고 효과적으로 수행할 수 있는 방법이라 판단된다.

광석광물의 풍화특성

산-발생 광물들 중 자류철석, 황철석, 섬아연석,

황동석, 휘동석(chalcocite, Cu₂S), 방연석, 유비철석, 에나자이트(enargite, Cu₃AsS₄) 등이 있다. 황화광물이 주를 이루며 이 광물들에 대해 풍화반응성을 비교하면 자류철석 >> 휘동석 > 방연석 > 섬아연석 > 황철석 > 에나자이트 > 휘수연석 순으로 알려져 있다(Jambor and Blowes, 1994). 낙동광산광미 내 다양한 광석광물이 산출된 것으로 알려져 있다. 하지만 다량으로 산출된 황철석과 유비철석을 제외한 광석광물은 X-선 회절 분석결과에서 검출되지 않았다. 이는 장기간 방치되어 산화 등과 같은 풍화작용으로 소멸된 것으로 판단되며, 소멸된 광물들 중 산출량이 가장 큰 자류철석이 확인되지 않은 것이 특징적이었다. 소멸된 자류철석의 근거는 철(산)수산화광물의 후방산란전자영상에서 콜로포움(colloform) 형태의 구조이다(그림 2). 콜로포움의 형태는 황화광물의 산화작용이 급격하게 진행될 때, 황화광물이 철(산)수산화광물로 변질되는 이속도의 차이로 인해 여러 겹의 띠가 겹쳐진 형태의 구조이다(Craig et al., 2009). 광미 내 광석광물 중 자류철석은 풍화반응성이 가장 뛰어나며, 다량으로 존재하기 때문에 콜로포움의 형태를 가진 철(산)수산화광물이 자류철석의 풍화로 인해 형성된 것으로 추정할 수 있다. 콜로포움 구조는 내부, 외부, 그리고 최외부로 구분되며, 내부와 최외부는 비결정질, 외부는 결정질로 나타난다. 그리고 비결정질

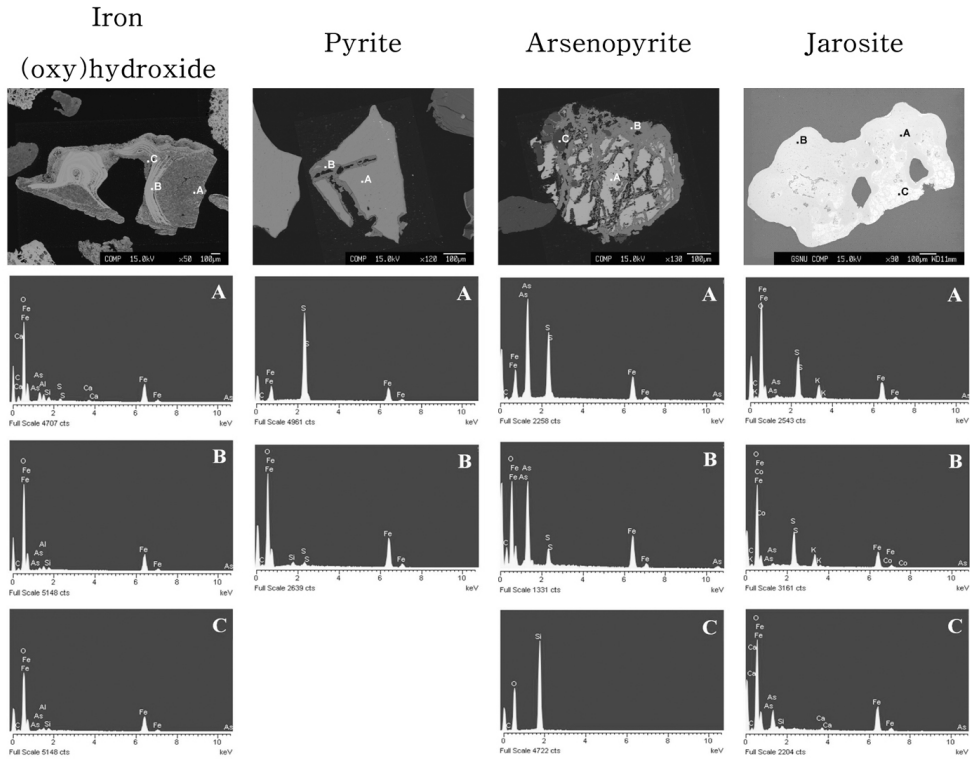


Fig. 2. Back-scattered electron (BSE) images (top) and the energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of iron (oxy)hydroxide, pyrite, arsenopyrite, and jarosite.

일수록 철 (산)수산화광물의 비표면적이 커져 비소의 수축량이 증가한다고 알려져 있다(Courtin-Nomade *et al.*, 2003). 이 지역에 대해 정량 분석한 결과, 내부와 최외부의 비소 함량은 약 2~6%로 외부의 약 1% 보다 비교적 높게 나타난 것을 확인하였으며 (표 4), 면 분석에서도 유사한 결과가 나타났다(그림 4). 또한 비소의 거동을 쉽게 파악하기 위해 정량분석결과를 토대로 S, Fe, As, O의 원소함량을 각 몰비로 수정하여 삼성분도로 작성하였으며, 결정도에 따라 철 (산)수산화광물을 나누어 도시하였다(그림 3).

황철석은 공기와 수분에 노출되어 주로 광물입자 내부의 균열부 및 가장자리 중심으로 풍화를 받았다는 것을 면 분석결과에서 확인할 수 있었다(그림 4). 균열부의 EDS 분석결과, Fe-O 계로 나타났다(그림 2). 균열부가 풍화작용을 받으면서 이차 광물인 철 (산)수산화광물이 생성되고, 비결정질의 철 (산)수산화광물이 결정화가 되어 침철석을 형성하게 된 것으로 판단된다.

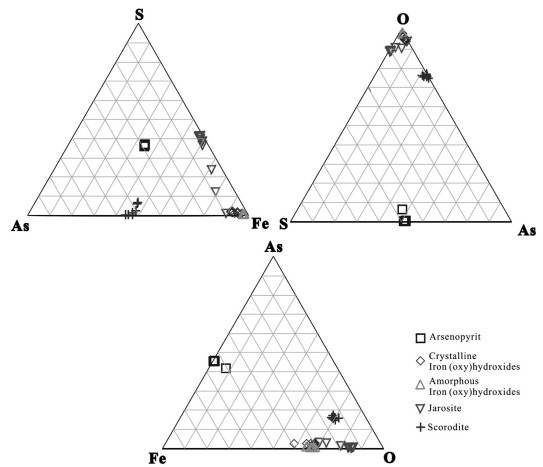


Fig. 3. Ternary diagram for S-Fe-As, S-O-As, and Fe-As-O from EPMA data.

이차 광물의 생성 및 풍화 특성

유비철석의 풍화로 인해 생성되는 이차 광물로

Table 4. EPMA data (wt%) for arsenopyrite(AP), Amorphous iron (oxy)hydroxides(AI), Crystalline Iron (oxy)hydroxides(CI), scorodite(SC), and jarosite(JR)

Minerals	Sample No.	S	Fe	As	O	Al	Si	Ca	K	Total	EDSa
Arsenopyrite	AP-01	21.78	36.15	41.12	0.13	0.08	-	0.02	-	99.28	A
	AP-02	21.62	36.00	40.86	0.04	-	-	0.03	-	98.55	A
	AP-03	22.33	35.83	39.91	1.53	0.98	0.01	0.01	-	100.60	A
	AP-04	22.39	36.44	40.64	0.03	-	-	0.05	-	99.55	A
	AP-05	21.92	36.53	41.11	0.04	-	0.01	0.08	-	99.67	A
Amorphous Iron (oxy)hydroxides	AI-01	0.35	51.60	4.25	22.08	1.80	1.09	1.17	-	82.33	A
	AI-02	0.63	53.10	5.33	34.22	2.49	1.59	1.46	-	98.80	A
	AI-03	0.61	55.92	3.40	36.34	1.88	1.38	0.86	-	100.39	C
	AI-04	0.20	56.74	2.52	36.19	2.53	1.01	0.69	-	99.88	C
	AI-05	0.76	53.39	5.10	34.51	2.73	1.93	0.88	-	99.29	A
	AI-06	0.36	54.33	3.59	34.79	3.44	1.19	1.03	-	98.73	A
	AI-07	0.41	52.40	5.29	31.27	2.80	1.08	0.86	-	94.10	C
	AI-08	0.55	52.83	5.72	34.80	2.66	1.48	1.10	-	99.14	A
	AI-09	0.34	57.22	2.21	35.64	0.99	0.86	0.34	-	97.59	C
	AI-10	0.44	53.80	5.28	29.32	2.30	1.15	0.88	-	93.17	A
	AI-11	0.54	55.05	3.45	32.81	1.66	0.99	0.60	-	95.10	C
	AI-12	0.44	55.58	3.32	33.96	1.29	0.88	0.52	-	96.00	C
Crystalline Iron (oxy)hydroxides	CI-01	0.23	57.78	1.60	36.75	1.79	1.23	0.43	-	99.80	B
	CI-02	0.27	55.26	1.86	29.44	1.53	0.76	0.32	-	89.44	B
	CI-03	0.24	52.65	1.73	28.44	2.07	0.67	0.30	-	86.10	B
	CI-04	0.26	57.89	1.93	34.75	1.38	0.89	0.29	-	97.40	B
	CI-05	0.26	57.21	1.60	34.91	1.44	0.93	0.27	-	96.62	B
	CI-06	0.19	56.86	1.38	33.20	2.15	0.94	0.29	-	95.02	B
	CI-07	0.16	56.75	1.65	32.69	1.95	1.00	0.37	-	94.57	B
	CI-08	0.25	56.57	1.46	34.17	1.41	1.00	0.28	-	95.13	B
Scorodite	SC-01	0.07	21.79	35.18	29.96	0.63	0.01	-	-	87.64	B
	SC-02	0.10	21.44	36.34	34.95	0.92	0.00	-	-	93.76	B
	SC-03	1.67	22.82	31.16	30.08	1.47	0.19	-	-	87.38	B
	SC-04	0.11	21.64	32.36	30.80	1.07	0.01	-	-	85.98	B
	SC-05	0.63	22.19	31.09	28.33	1.42	0.01	-	-	83.67	B
	SC-06	1.88	22.25	30.14	30.65	0.92	0.17	-	-	86.01	B
	SC-07	0.31	20.68	30.95	28.40	1.85	0.03	-	-	82.22	B
Jarosite	JR-01	11.38	30.54	1.08	46.17	-	-	-	5.82	94.99	A
	JR-02	11.01	26.81	0.96	45.43	-	-	-	6.09	90.30	A
	JR-03	10.48	25.65	1.30	46.09	-	-	-	6.31	89.83	A
	JR-04	10.45	26.57	1.27	45.53	-	-	-	5.68	89.50	A
	JR-05	11.05	26.83	0.83	46.07	-	-	-	4.46	89.24	A
	JR-06	10.62	25.27	1.17	45.54	-	-	-	6.01	88.61	B
	JR-07	10.76	26.07	1.00	45.06	-	-	-	6.13	89.02	B
	JR-08	11.56	27.78	0.71	46.59	-	-	-	5.31	91.95	B
	JR-09	10.88	29.04	1.23	45.44	-	-	-	6.04	92.63	B
	JR-10	9.92	29.07	1.75	43.93	-	-	-	5.43	90.10	B
	JR-11	6.46	33.48	3.06	40.40	-	-	-	4.26	87.66	C
	JR-12	0.27	43.71	6.53	31.53	-	-	0.13	0.11	82.28	C
	JR-13	3.66	41.59	6.46	34.92	-	-	0.21	0.93	87.77	C

^a Points for EDS analyses for each mineral given in Fig. 2. In the case of scorodite, EDS analyses were performed in arsenopyrite sample in Fig. 2.

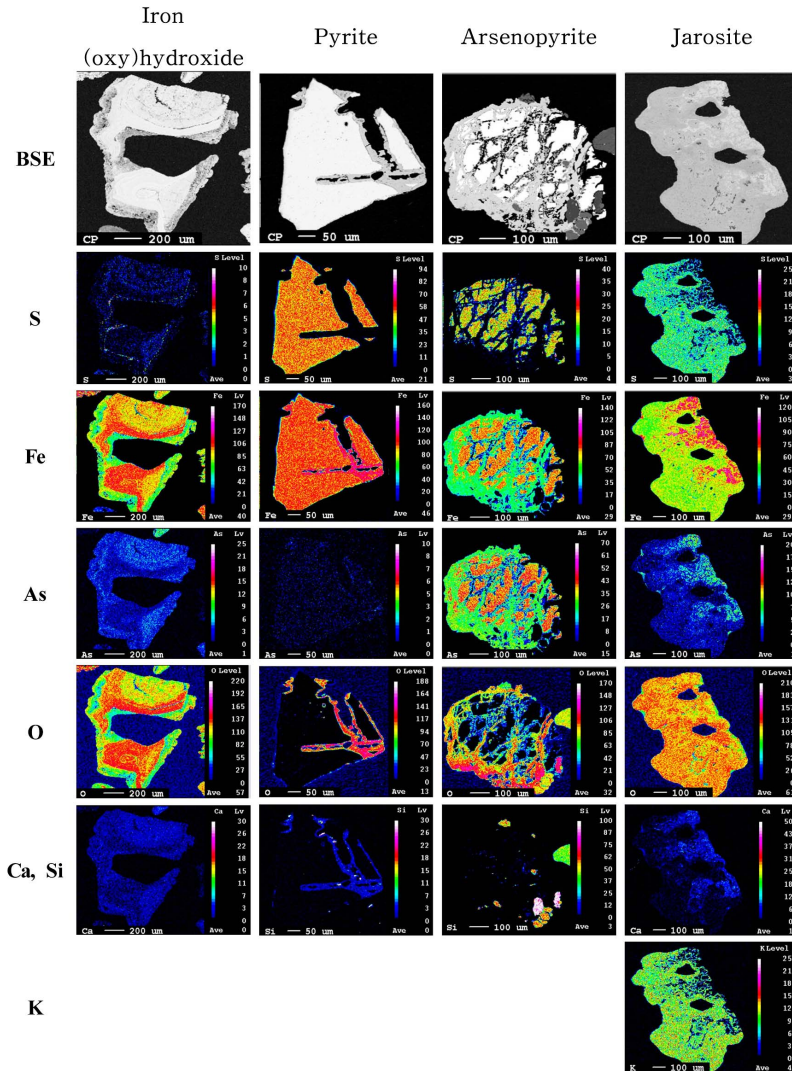


Fig. 4. Back-scattered electron (BSE) images (top) and the electron probe micro-analysis (EPMA) X-ray maps showing the distributions of S, Fe, As, S, O, Ca, Si, and K within iron (oxy)hydroxide, pyrite, arsenopyrite, and jarosite.

는 스코로다이트가 일반적으로 알려져 있다(Juillot *et al.*, 1999; Harvey *et al.*, 2006; Bluteau and Demopoulos, 2007). 낙동광산의 광미 내 유비철석은 균열부와 가장자리에 스코로다이트로 충전된 것을 후방산란전자영상과 EDS분석 결과에서 확인하였다(그림 2). 또한 면 분석결과에서도 충전한 스코로다이트를 확인하였으며(그림 4), 외부로 갈수록 산소의 함량이 증가하는 것을 관찰하였다. EPMA 정량 분석결과, 비소는 30.14~36.34 wt%로 일반적인 스코로다이트와 유사하지만 철은 20.68~22.82 wt%

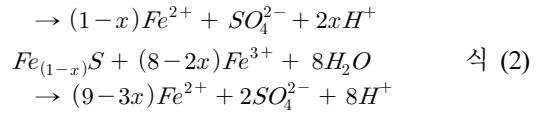
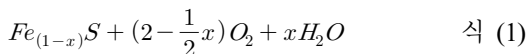
비교적 낮게 나타났다(표 4). 스코로다이트에서의 Fe/As 몰 비는 비소결합형태의 안정도를 지시하며, 1보다 낮게 나오면 비소의 결합이 약해 재용출 가능성이 높다고 알려져 있다(Papassiopi *et al.*, 1996). 유비철석 내 충전한 스코로다이트는 0.79~0.99로 1보다 평균적으로 낮음을 알 수 있었으며, 가장자리로 갈수록 낮게 나타났다. 이는 균열부에서 가장자리로 갈수록 불안정적인 결합 형태임을 지시한다. 자로사이트는 산성 환경과 pH 3 이하에서 생성되는 대표적인 이차 광물이다(Bigham *et al.*, 1996).

후방산란전자영상에서 타형의 형태를 띠고 있으며, 비교적 밝은 부분은 자로사이트가 풍화를 받아 황의 peak는 사라지고(A, B) 비소의 peak가 상승함(C)을 EDS분석 결과에서 확인하였으며(그림 2), Fe-O계의 광물이 주를 이루고 있었다. 또한 삼성분도에서 자로사이트의 풍화를 받아 철 (산)수산화광물로 이동하는 것을 확인할 수 있으며, 면 분석결과에서도 동일하게 나타났다(그림 3과 4). EPMA 정량 분석결과, 철은 25.27~41.59 wt%, 산소는 31.53~34.92 wt%, 비소는 0.71~6.46 wt%, 황은 0.27~11.38 wt%로 산소를 제외한 다른 원소는 넓은 범위를 보이고 있다(표 4). 그리고 황의 함량이 감소함에 따라 철과 비소가 증가하는 것을 보아, 자로사이트의 황산염 자리에 일부 비산염으로 치환된 것을 알 수 있다. 이는 자로사이트가 삼차 광물인 철 (산)수산화광물이나 침철석으로 변질된 것으로 판단된다.

토 의

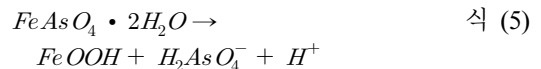
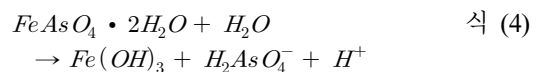
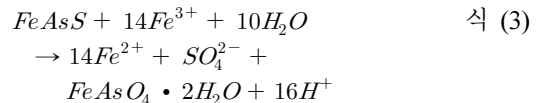
광석광물의 산화반응

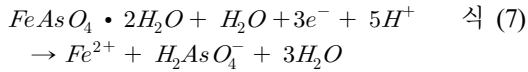
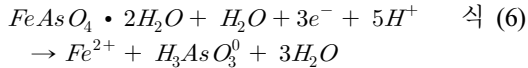
문헌조사 결과 낙동광산에서 많은 광석광물이 산출된다고 조사되었지만, 본 연구에서는 황철석과 유비철석만 관찰되었다. 황동석, 섬아연석, 그리고 방연석은 소량으로 존재하기 때문에, 소멸된 것으로 판단된다. 게다가 자류철석이 다량으로 존재한다고 조사되었으나, 풍화 광미 내에서 관찰할 수 없었다. 이는 자류철석이 풍화반응성과 산화반응속도가 다른 광석광물 보다 월등히 높아 철 (산)수산화광물로 변질되어 소멸한 것으로 추정된다. 자연 상태에서 자류철석의 풍화반응식은 식 (1)로 설명할 수 있으며 낮은 pH 환경(pH<3)에서 산화되는 반응식이 식 (2)로 나타낼 수 있다. 이 화학식의 의미는 자류철석의 풍화가 시작되면 연속적으로 산을 발생시키고 광미 내 환경이 pH가 낮아짐에도 불구하고 산화반응을 더 가속화시켜 광미 내 pH를 더욱 더 낮게 만드는 것이다. 이러한 반응이 지속적으로 일어나 콜로포움 형태의 철 (산)수산화광물과 pH 3 이하에서 형성되는 자로사이트가 생성되며, 자류철석의 산화작용이 이차 광물인 철 (산)수산화광물과 자로사이트의 생성에 큰 역할을 하는 것을 알 수 있다.



비소의 거동

유비철석의 산화반응으로 인해 형성된 스코로다이트가 대표적인 이차 광물이다. 일반적인 스코로다이트는 pH는 1.5 이하로 매우 낮은 pH 환경에서 형성되며, pH의 변화에 따라 의존성이 큰 광물로 알려져 있다(식 (3)). pH 2.4 이상에는 용해반응에 의해 수산화철 또는 침철석을 형성하게 된다(Dove and Rimstidt, 1985; Kruse and Ettel, 1988; 식 (4), (5)). 본 연구는 스코로다이트의 Fe/As 몰 비가 0.79~0.99로 낮게 나타나 일반적인 스코로다이트보다 안정도가 낮고 산소 함량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 산소의 함량은 스코로다이트의 내부보다 외부가 높게 검출되었다. 이는 결정화가 된 스코로다이트가 주변 환경의 변화로 인해 안정도가 내부에서 외부로 갈수록 낮음을 알 수 있다. 즉, 스코로다이트에 고정화된 비소가 주변 환경변화에 따라 재용출될 가능성이 높을 것으로 사료된다(식 (6), (7)). 이런 재용출된 비소는 수착능력이 뛰어난 철 (산)수산화광물에 재침전될 가능성이 높다. 또한 광미 내 철의 함량결과, XRD분석 결과 그리고 신동복(2006)에 의해 다량으로 존재한 것을 알 수 있었다. 하지만 Lee *et al.* (2009)이 제안한 연속추출결과, 비소는 이온교환성 형태, 강한 흡착 형태, 탄산염 결합형태의 함량이 약 35.8%, 철은 약 7.7%로 비소보다 낮게 나타났다. 이는 비소의 경우 결합력이 낮은 형태로 재용출될 가능성이 비교적 높은 반면, 철의 경우 결합력이 높은 형태의 결정질 철 (산)수산화광물로 이루어져 있어 비소의 수착능력이 낮아 비소의 거동에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

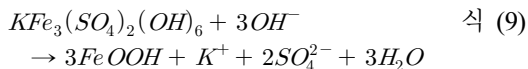
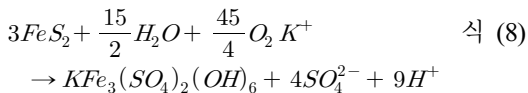




이차 광물의 생성과 변질

Bigham *et al.* (1992)에 의하면 pH 3 이하에서는 자로사이트 형태의 침전이 우세하며, pH 4~6에서는 침철석과 레피도크로사이트(*lepidocrocite*)가 우세한 것으로 알려져 있다. 본 광산에서는 낮은 pH 환경에서 안정한 자로사이트가 높은 pH 환경에서 형성되는 침철석으로 변질되는 것을 관찰하였다. 이는 광미의 pH가 초기에 비해 상승한 것을 지시하며, 이런 자로사이트의 형성과 풍화를 화학식으로 나타내었다(식 (8), (9)). 그리고 풍화를 받은 철(산)수산화광물에서 비소가 검출되었다. 이는 낮은 pH 환경에서의 비결정질 철 수산화물의 표면이 양전하를, 비소는 음전하나 중성을 띠어 철(산)수산화광물의 표면반응과 비소간의 수착반응이 더 유리할 것으로 판단된다.

낙동광산의 광미 내 pH는 4 이상일 것으로 추정되며, 이런 환경에서의 스코로다이트 내 비소이온이 재용출되는 것을 화학식으로 정리하였다(식 (6), (7)). 이 화학반응식에서는 스코로다이트는 전자와 수소이온과 반응하여 음전하를 띤 비소화합물을 형성하게 된다. 황화광물의 산화반응으로 인해 지속적으로 발생하는 산을 주변 모암 내 방해석이 중화시킴으로써, 양이온을 띤 중금속의 용출을 억제하지만, 반대로 음이온 형태의 비소화합물은 지속적으로 용출되어 광산지역 환경에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.



광산의 풍화단계

광미 내 산-발생 광물(황화광물)과 산-소모 광물(탄산염광물)의 상대적인 양비와 산성배수는 밀접

한 관계를 가진다. 이러한 관계를 이용하여 Morin and Hutt (1997)가 풍화 광미에 대한 풍화 진행단계를 3단계로 구분하여 제안하였다. 초기 풍화단계는 자류철석의 산화작용에 의해 생성된 산성배수가 발생하게 되고, 이 작용으로 인해 광미 내 과포화 상태에서 이차 광물인 수산화광물, 황화염광물, 탄산염광물의 침전하는 단계이다. 초기 단계의 근거로 반응성이 양호한 일차 광물의 존재가 특징적이다. 중간 단계는 반응성이 양호한 일차 광물의 부재양상과 반응성이 느린 일차 광물의 분해 단계이다. 종료단계는 반응성이 양호한 이차 광물이 소멸되는 특징과 반응성이 낮은 일차-이차광물의 분해 단계이다.

본 연구결과를 토대로 풍화단계를 구분하면 낙동광산의 풍화 광미에 대한 진행단계는 중간단계임을 알 수 있다. 근거로는 풍화반응성이 양호한 자류철석의 부재, 반응성이 느린 황철석의 풍화, 그리고 풍화반응성이 양호한 이차 광물인 자로사이트와 스코로다이트의 풍화를 제시할 수 있다. 광미의 풍화정도는 중간단계이므로 풍화가 지속적으로 일어나, 광산주변 지역에 환경오염을 야기할 수 있을 것이라 판단된다.

결 론

본 연구에서 수행한 연구방법은 미세하며 다양한 광물로 이루어진 시료에 대해서 광물학적 연구로 접근할 수 있는 유용한 방법이라 생각된다. 또한 광산에서 산출되는 광석광물의 종류와 양에 따라 광미 내 산화반응의 속도가 좌우하며, 광산 주변 모암인 암석과 광물의 종류에 따라 광미 내 산에 대한 완충력이 달라진다. 이러한 요인은 광미 내 오염물질의 용출가능성과 용출량을 변화시키는 주요한 요인으로 작용될 것이라 판단된다.

낙동광산에서 다양한 광석광물이 산출하였지만, 이 광물들 중 풍화반응성이 높고 다량으로 잔류한 자류철석이 초기 광미의 낮은 pH 환경을 형성하는데 큰 영향을 끼친 것으로 판단된다. 이러한 환경에서 다양한 광석광물의 풍화로 이차 광물인 스코로다이트와 자로사이트가 생성하게 되고, 다량의 철(산)수산화광물이 침전했을 것으로 추정된다. 시간이 지남에 따라 주변 모암인 석회암의 탄산염광물과 관입한 석영맥, 그리고 주변 모암인 화성암의 규산염광물로 인해 광미 내 pH를 중화함으로써, 광미 내 pH가 상승하게 된다. 이로 인해 스코로다이

트와 자료사이트의 안정도가 떨어져, 스코로다이트에 고정화된 비소가 재용출되고 자료사이트는 철(산)수산화광물로 변질된다. 또한 낙동광산 광미 내 철(산)수산화광물의 존재형태가 대부분 잔류형태 존재하기 때문에 비소를 고정화시키기가 어려울 것이라 판단된다. 이러한 이유로 낙동광산의 주변 환경을 비소로 심각하게 오염될 수 있다.

2003년에 낙동광산은 이미 복원되었지만, 이러한 연구방법과 자료들이 광산의 환경영향평가와 폐광산을 복원하는데 있어 기초적인 자료로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위논문, 178p.

강민주, 이평구 (2005) 폐광산 및 광미에서 비소의 고정 메커니즘과 용출특성. *자원환경지질*, 38, 495-512.

김순오, 이우춘, 정현수, 조현구 (2009) 침철석(goethite)과 비소의 흡착반응. *한국광물학회지*, 22, 177-189.

김현정, 김영규, 추창오 (2009) 삼산제일광산 광미 매립지의 매립 심도에 따른 광물 변화 및 중금속의 거동. *한국광물학회지*, 22, 229-240.

민정식, 최용석, 조영도, 홍성규, 이영일 (2004) 낙동광산 오염(토양, 광해) 방지사업 환경부분 책임감리 연구보고서. 한국지질자원연구원, 318p.

서지원, 윤혜은, 정찬호 (2008) 달천광산 토양 내 중금속의 존재형태 및 오염도. *한국광물학회지*, 21, 57-65.

신동복 (2006) 낙동 비소-비스무스 광상의 Pb-Ag-Bi-S계 광물의 산출양상과 화학조성. *자원환경지질*, 39, 643-651.

안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화 광미 내 고상 비소의 광물학적·화학적 특성 및 용출 가능성 평가. *자원환경지질*, 36, 27-38.

이우춘, 정현수, 김주용, 김순오 (2009) 레피도크로사이트(lepidocrocite) 표면의 비소 흡착 특성 규명. *자원환경지질*, 42, 95-105.

이평구, 강민주, 박성원, 최상훈 (2003) 청양광산 폐광석더미 내 황화광물의 산화작용과 중금속 저감화. *자원환경지질*, 39, 445-459.

이평구, 이인경, 최상훈, 김지수 (2004) 만장광산에서 산출되는 황동석의 산화과정과 중금속 거동 특성. *자원*

환경지질, 37, 291-301.

정영욱, 이평구, 박성원, 윤 욱, 이재호, 신서천, 지세정, 이진수, 김학주, 김상연, 이변대, 최병인, 홍영국, 민정식, 조원재, 권광수, 이상권, 강선덕, 강상수, 조영도, 윤치호, 홍성규, 임길재 (2002) 폐금속광산 환경오염 평가 및 정화기술 연구. 한국지질자원연구원, KR-02(연차)-07, 300p.

정현수, 이우춘, 조현구, 김순오 (2008) 자철석의 비소에 대한 흡착특성 연구. *한국광물학회*, 21, 425-434.

최선규, 박상준, 이평구, 김창성 (2004) 한반도 광상 성인 유형에 따른 환경 특성. *자원환경지질*, 37, 1-19.

Ahn, J.S., Park, Y.S., Kim, J.Y., and Kim, K.W. (2005) Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 147-157.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Carlson, L. (1992) Mineralogy of precipitates formed by geochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In: Skinner, H.C.W. and Fitzpatrick, R.W.(eds.), *Biomining processes of iron and manganese*. Cremlingen-Destedt, Catena. Verlag, Germany, 219-232.

Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2111-2121.

Bluteau, M.C. and Demopoulos, G.P. (2007) The incongruent dissolution of scorodite-solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 87, 163-177.

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. *Environmental Science and Technology*, 36, 1712-1719.

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

Craig D.B., Adrian J.B., Alan P.B., Patrick J.w., Kevin B., Takahiko O., Junji A., and David J.P. (2009) Growth controls in colloform pyrite. *American Mineralogist*, 94, 415-429.

Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37, 4182-4189.

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*, 189, 135-163.

Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. *American Mineralogist*

- logist, 70, 838-844.
- Harvey, M.C., Schreiber, M.E., Rimstidt, J.D., and Griffith, M.M. (2006) Scorodite dissolution kinetics: Implications for arsenic release. *Environmental Science and Technology*, 40, 6709-6714.
- Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (1994) Environmental geochemistry of sulfide Mine wastes. Mineralogical association of Canada. *Shot Course*, 22, 438p.
- Juillot, F., Ildefonse, P.H., Morin, G., Calas, G., Kersabie, A.M., and Benedetti, M. (1999) Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: Mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, 14, 1031-1048.
- Jung, M.C., Ahn, J.S., and Chon, H.T. (2001) Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea. *Geosystem Engineering*, 4, 50-60.
- Kruse, E. and Ettel, V.A. (1988) Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new data and further discussion. *American Mineralogist*, 73, 850-854.
- Lee, K.Y., Kim, K.W., and Kim, S.O. (2009) Geochemical and microbial effects on the mobilization of arsenic in mine tailing soils. *Environmental Geochemistry and Health*, doi: 10.1007/s10653-009-9263-4.
- Manning B.A. and Goldberg, S. (1997) Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2005-2011.
- McGee, R.G. Blowes, D.W., Jambor, J.L., and Robertson, D.W. (1998) The soil-phase controls on the mobility of heavy metals at Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33, 247-271.
- Morin, K.A. and Hutt, N.M. (1997) Environmental geochemistry of mine site drainage practical theory and case studies; Description and assessment of drainage chemistry. MDAG Publishing, 63-138.
- Morin, G. and Calas, G. (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2, 97-101.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1773-1786.
- Papassiopi, N., Vircikova, E., Nenov, V., Kontopoulos, A., and Molnar, L. (1996) Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates; three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, 41, 243-253.
- Plumlee, G.S. (1998) The environmental geology of mineral deposits. In: Plumlee G.S. and Logsdon, M.J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. Reviews in Economic and Environmental Geochemistry, 6A, 71-116.
- Pokrovski, G.S., Kara, S., and Roux, J. (2002) Stability and Solubility of arsenopyrite, FeAsS , in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2361-2378.
- Sam R. and Isable K.B. (1999) Magnetic susceptibilities of minerals. U.S. Geological Survey, 99-529.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Sun, X. and Doner, H. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, 163, 278-287.
- Ure, A.M. (1995) Method of analysis for heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. (eds.), *Heavy metal in soils*. Chapman & Hall, Glasgow, 55-68.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *The Science of the Total Environment*, 366, 701-721.
- Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial resistance and detoxification of heavy metals. *Enzyme and Microbial Technology*, 6, 530-537.

접수일(2009년 12월 5일), 수정일(1차: 2009년 12월 23일),
 게재확정일(2009년 12월 24일)