

명봉광산의 광미 내 비소의 고정화 특성 연구

이우춘¹ · 정종욱² · 김주용³ · 김순오^{1*}

¹경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소,

²경상대학교 공동실험실습관, ³광주과학기술원 환경공학과

Characterization of Arsenic Immobilization in the Myungbong Mine Tailing

Woo Chun Lee¹, Jong-Ok Jeong², Ju-Yong Kim³ and Soon-Oh Kim^{1*}

¹Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University

²Central Instrument Facility, Gyeongsang National University

³Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology(GIST)

The Myungbong mine located in Boseong-gun, Jellanamdo consists of Au-Ag bearing quartz veins which filled the fissures of Bulguksa granitic rocks of Cretaceous. The tailings obtained from the Myungbong mine were used to investigate the effects of various processes, such as oxidation of primary sulfides and formation(alteration) of secondary and/or tertiary minerals, on arsenic immobilization in tailings. This study was conducted via both mineralogical and chemical methods. Mineralogical methods used included gravity and magnetic separation, ultrasonic cleaning, and instrumental analyses(X-ray diffractometry, energy-dispersive spectroscopy, and electron probe micro-analyzer) and aqua regia extraction technique for soils was applied to determine the elemental concentrations in the tailings. Iron (oxy)hydroxides formed as a result of oxidation of tailings were identified as three specific forms. The first form filled in rims and fissures of primary pyrites. The second one precipitated and coated the surfaces of gangue minerals and the final form was altered into yukonites. Initially, large amounts of acid-generating minerals, such as pyrite and arsenopyrite, might make the rapid progress of oxidation reactions, and lots of secondary minerals including iron (oxy)hydroxides and scorodite were formed. The rate of pH decrease in tailings diminished, in addition, as the exposure time of tailings to oxidation environments was prolonged and the acid-generating minerals were depleted. Rather, it is speculated that the pH of tailings increased, as the contribution of pH neutralization reactions by calcite contained in surrounding parental rocks became larger. The stability of secondary minerals, such as scorodite, were deteriorated due to the increase in pH, and finally arsenic might be leached out. Subsequently, calcium and arsenic ions dissociated from calcites and scorodites were locally concentrated, and yukonite could be grown tertiarily. It is confirmed that this tertiary yukonite which is one of arsenate minerals and contains arsenic in high level plays a crucial role in immobilizing arsenic in tailings. In addition to immobilization of arsenic in yukonites, the results indicate that a huge amount of iron (oxy)hydroxides formed by weathering of pyrite which is one of typical primary minerals in tailings can strongly control arsenic behavior as well. Consequently, this study elucidates that through a sequence of various processes, arsenic which was leached out as a result of weathering of primary minerals, such as arsenopyrite, and/or redissolved from secondary minerals, such as scorodite, might be immobilized by various sorption reactions including adsorption, coprecipitation, and absorption.

Key words : Myungbong tailing, arsenic, immobilization, iron (oxy)hydroxides, yukonite

백악기 불국사화강암 내 열극을 충전한 함금은석영맥으로 구성된 명봉광산은 전남 보성군에 위치한 광산이다. 본 연구에서는 명봉광산의 광미를 채취하여 광미 내 황화광물 풍화와 이차·삼차 광물 생성 또는 변질 등의 다양한 과정들이 비소의 고정화에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다. 광물학적·화학적 방법으로 나누어 연구를 수행하였으며, 광물학적 방법으로는 비중/자력 선별, 초음파 세척, 기기분석(X-선 회절 분석기, 에너지 분산분광기, 전자탐침미세

*Corresponding author: sokim@gnu.ac.kr

현미경) 등이 이용되었다. 그리고 왕수분해법을 적용하여 광미 내 원소함량을 알아보았다. 연구결과, 광미의 풍화로 형성된 철 (산)수산화물은 층진, 침전, 변질 등의 3가지 형태로 존재하는 것으로 확인되었다. 즉, 황철석의 가장자리와 균열부를 충전하는 형태, 맥석광물을 피복하여 침전된 형태 그리고 유코나이트로 변질된 형태 등이었다. 초기 다량의 산-발생 광물인 황철석과 유비철석의 풍화로 인해 산화반응이 빠르게 일어나면서 많은 철 (산)수산화물과 스코로다이트 등이 이차적으로 생성되는 것이 인지되었다. 이와 더불어 산화 환경에 대한 노출기간이 길어지고 산-발생 광물이 소모되면서 광미 내 pH 감소속도는 점차적으로 줄어들게 될 뿐만 아니라 주변 모암 내 함유된 방해석과의 중화반응이 더 크게 기여함으로써 광미의 pH는 증가한 것으로 생각된다. 이러한 광미 내 pH의 상승으로 인하여 이차적으로 생성된 스코로다이트의 안정도가 감소하면서 비소가 재용출 되어진다. 또한 방해석과 스코로다이트로부터 용출된 칼슘이온과 비소이온이 극부적으로 농집되면서 삼차적으로 유코나이트로 성장하게 되고, 이러한 비산염광물의 일종인 유코나이트는 비소의 함량이 높은 광물로서 비소를 고정화시키는데 크게 기여한 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 광미의 주요한 일차광물인 황철석이 풍화되면서 생성된 다량의 철 (산)수산화물은 비소의 거동에 대하여 제어능력이 큰 것으로 인지되었다. 결론적으로 본 연구는 이러한 일련의 과정에 통하여 일차적으로 용출되거나 이차적으로 재용출된 비소는 흡착, 공침, 흡수 등과 같은 다양한 수탁 반응들로 인해 고정화됨을 확인하였다.

주요어 : 명봉광미, 비소, 고정화, 철 (산)수산화물, 유코나이트

1. 서 론

인류의 산업발전으로 인해 자원소비가 폭증함에 따라 자원수요가 증가하면서 많은 광산이 개발되었다. 우리나라의 광산은 일제 강점기까지 활발히 가동되다가 20세기 중반에 대부분 휴·폐광되었고, 이러한 휴·폐광산은 지반침하, 산성광산배수 유출, 폐석 및 광미 유실, 먼지 날림 등의 광해를 발생시켜 자연환경 오염과 인간의 건강에 위협을 초래하여 사회적 문제로 대두된 바 있다. 광해를 일으키는 원인들 중 폐광석과 광미의 방치가 가장 심각한 환경적 문제로 인지되고 있다. 지표에 노출된 폐광석과 광미의 산화작용으로 인해 산성배수가 발생된다. 이러한 산성배수는 광석광물에 수반된 중금속 및 비소와 같은 오염물질들을 용출시킬 뿐만 아니라 수계를 따라 이동하면서 주변지역의 환경오염을 초래할 수 있다. 이렇게 농축된 중금속 및 비소가 어류나 농작물로 전이되어 인간에게 피해를 주게 되고, 이러한 사례는 세계 여러 나라와 국내에서도 많이 보도되어 오고 있다. 근래에 이 문제점의 심각성을 인지되고부터 방치된 휴·폐광산에 대한 개황조사, 정밀조사, 복원사업이 최근까지 계속 진행되고 있다. 휴·폐광산에 대한 오염평가는 주로 지화학적 방법을 이용하고 있었지만, 최근에는 광물학적, 지질학적, 생물학적 등 여러 방법을 접목하여 보다 더 근본적이고 심도 깊은 연구가 진행되고 있다(Jung *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2006; Jang *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009a).

자연 상태에서 비소는 원소광물(As), 비소화광물(arsenides), 황화물(sulphides), 산화물(oxides), 비산염(arsenates) 그리고 아비산염(arsenites) 등 200 여종의

형태로 존재한다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 함 비소 광물들 중 가장 대표적인 광물로는 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)이며, 이러한 유비철석의 산화반응으로 인해 스코로다이트(scorodite, FeAsO₄·2H₂O)와 같은 이차 광물이 생성되어지는 것으로 알려져 있다(Juillot *et al.*, 1999; Harvey *et al.*, 2006; Bluteau and Demopoulos, 2007). 산화되지 않은 유비철석 내 비소는 주로 -1가(85%)와 0가(15%) 형태로 존재한다(Nesbitt *et al.*, 1995). 유비철석의 풍화로 인해 용출되어 수용액에서 존재하는 비소는 주로 3가와 5가 형태를 띠며, 주변 환경의 영향(pH, Eh, 산화, 환원 등)에 따라 비소는 스코로다이트로 침전하거나 또는 철 (산)수산화물이나 망간 (산)수산화물에 공침 혹은 흡착되어 고정화될 수 있다(Ribet *et al.*, 1995; Mascaro *et al.*, 2001). 이러한 비소와 철 (산)수산화물들과의 다양한 상호작용과 메커니즘에 대한 연구가 활발하게 수행되어 오고 있다(Sun and Doner, 1998; Carlson *et al.*, 2002; Pokrovski *et al.*, 2002; Dixit *et al.*, 2003; Jung *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2009b).

휴·폐 광산의 폐광석과 광미 내 다량으로 존재하는 다양한 황화광물은 대부분 산-발생 광물(acid-generating minerals)이며, 이러한 산-발생 광물은 대기와 수분에 노출되어 산화되면서 산성배수를 발생시킨다. 산성배수는 광산 주변 수계의 pH 감소, 철 및 황산염들의 용해 증진, 경도 증가, 금속이온의 농도 증가, 부유성물질의 증가 그리고 철 (산)수산화물의 침전 등과 같은 다양한 작용들의 원인이 된다. 산성배수는 많은 오염물질과 양이온을 이동시키는 역할 뿐만 아니라 다량의 철 (산)수산화물들을 침전시킴으로써 토양 내 공극의

감소를 초래할 수도 있다. 이러한 현상으로 인해 토양이나 수계에 나쁜 영향이 미치게 된다.

본 연구는 휴·폐 광산의 오염도 평가에 있어서 광물학적 방법을 이용하여 광산환경 내 특히 광미 내 비소의 거동에 영향을 주는 다양한 현상들을 규명하고자 수행되었다. 우선 본 연구의 대상광산인 명봉광산의 현황을 파악하기 위해 선행연구를 조사하였고, 광미 내에서 비소가 고정화되는 과정을 광물학적 분석을 통하여 파악하였으며, 광미 내 황화광물의 산화반응을 비롯한 다양한 반응들이 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 고찰하였다. 또한 광미가 풍화됨에 따라서 새롭게 생성된 이차 또는 삼차 광물들이 비소의 고정화와 어떤 관계가 있는지 해석하였다.

2. 시료 및 연구방법

2.1. 연구지역 개요 및 시료 채취

본 연구의 대상광산은 전라남도 보성군 노동면 명봉리에 위치한 명봉광산으로 백악기 불국사화강암 내 변성퇴적암류에 열극을 증진한 함금은 석영맥 상의 광상으로 이루어져 있으며, 일제 강점기부터 1970년대까지 금과 은을 주로 채광한 광산이다(KMPC, 1971; Min *et al.*, 1997). 광산 부근의 지질은 백악기 불국사화강암이 넓게 분포하고 있으며, 육안으로 석영, 장석, 흑운모 및 소량의 각섬석이 조사되었다. 광상은 함금은 석영맥으로 구성되어 있으며, 수반광물로는 황철석과 유비철석 등이 확인되었다. 그리고 광미와 일부 폐석에서 유출수가 발생하여 주변 생태계에 악영향을 끼쳐 주변 농경지까지 오염된 사례에 대해 연구된 바 있다(Ko *et al.*, 2003). 선행연구 자료를 토대로 명봉광산의 현황을 Table 1로 정리하였다. 시료 채취는 30년 동안 방치된 폐광미장에서 5지점을 선정하여 지표로부터 30 cm 사이의 시료를 채취하여 연구를 수행하였다.

2.2. 연구방법

채취한 시료를 100°C에 건조하여 10번(<2 mm) 체와 100번(<0.15 mm) 체로 전처리한 후, 2 mm이하 시료로 입도분석기와 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Siemens D5005, 독일, XRD)를 이용하여 토성과 주요한 광물 조성을 분석하였다(Table 2). X-선 회절 분석은 40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.01°/sec, 주사시간 : 6 h 45 min 등의 조건으로 수행하였다. 전처리된 시료는 맥석광물과 광석광물로 분류하기 위해 비중처리한 후, 광물입자에 붙어 있는 이물질을 초음파 세척기로 제거하였다. 광석광물은 자성과 비자성 광물로 분류할 수 있기 때문에 전처리한 시료를 자력선별기(Magnetic separators, L-1, S.G. Frantz, 미국)로 자성 분리 후 X-선 회절분석을 수행하였다. 그리고 Sam and Isabelle(1999)가 제안한 광물 분류법에 따라 자성 광물을 0.0~0.1, ~0.2, ~0.3, ~0.4, ~0.5, ~0.6, ~0.7, ~0.8 AMP 8단계로 나누어 세부적으로 자성분리를 실시하였고, 비자성광물은 광물 입자 내 색 분포에 따라 세 등급으로 나누어 분류하였다. 이는 변질된 2차 광물을 보다 효과적으로 찾기 위해 분류한 것이다. 분류된 자성광물과 비자성광물을 산출빈도에 따라 정량화하여 표로 나타내었다(Table 3). 각 분류된 시료를 50여개의 연마편으로 제작하였으며, 광물학적 기기분석을 위해 탄소 코팅한 후 변질된 황화광물과 생성된 이차 광물을 동정하기 위해 에너지 분산분광기(EDS, Jeol JSM-6380LV, Japan)를 이용하였다. 그리고 이차 광물 내 비소의 존재형태를 고찰하고자 전자탐침미세 현미경(EPMA, Jeol JXA-8100, Japan)을 이용하여 후방산란전자영상(Back-scattered electron image, BSE image)을 촬영하였으며, 광물 내 주요 원소의 분포를 파악하기 위해 면 분석을 실시하였다. 그리고 변질된 광물 내 각 원소의 함량을 알아보기 위해 wavelength dispersive spectroscopy(8 channel)로 정량분석(15 kv,

Table 1. Introduction of the Myungbong mine

Location	Myungbongri, Nodongmyun, Boseonggun, Jellanamdo
Period of operation	Japanese invasion period~1970
Target element	Gold, Silver
Amount of tailing dumps	500 m ³
Geological features	Bulguksa Granitic rocks of Cretaceous
Ore deposit form	Gold-containing quartz vein filling fissures
Major petrology	Quartz, Feldspar, Biotite
Abundant ore minerals	Pyrite, Arsenopyrite

Source: Ore deposit of Korea(No. 12) (Korea Mining Promotion Corporation, 1971), Min *et al.*, 1997

Table 2. Physicochemical and mineralogical properties of tailings used in this study

Chemicophysics	Value	Mineralogy	
pH	5.09		
Composition(%) ^a			
Sand	68.5		
Silt	28.43		
Clay	3.07		
Texture	Sandy loam		
Element	Concentration(mg/kg)	Primary	Secondary
Al	3,892	Quartz	Illite
Cd	1.60	Calcite	Kaolinite
Cu	15	Pyrite	Maghemite
Pb	157.7	Arsenopyrite	Goethite
Zn	120.4		Hematite
Cr	6.74		Magnetite
Ni	12.83		Scorodite
Mn	252.6		Yukonite
Fe	14,770		
As	1,480		

^aSand 50~2,000 μm; silt 2~50 μm; clay <2 μm

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				●	●	◐	◐		◐	○	●
Pink ml								○	○	◐	●
Pink		◐									
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)

2.0-E08 A, Beam size: 1 μm)을 시행하였다.

화학적 방법으로는 100번 체로 체질된 광미시료 0.5 g 과 혼합산(HNO₃:HCl, 1:3) 4 ml을 넣고 70°C로 1시간 가열한 후 0.45 μm 필터로 여과하여 추출하였다 (Ure, 1995). 농도분석은 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTMA 5300DV 모델, Perkin Elmer, 미국)와 흑연

로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu, 일본)로 분석하였다. 정도관리를 위해 ACS(American Chemical Society)등급의 표준용액과 모든 시료에 대해 반복실험을 하였으며, 모든 분석결과는 상대표준편차 (RSD) 값이 5% 미만으로 나타났다. 본 연구에서 수행된 연구방법을 Fig. 1에 정리하여

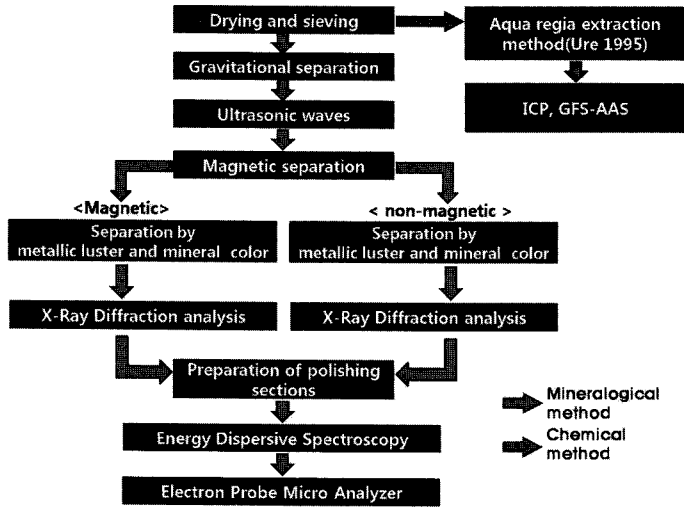


Fig. 1. Flow chart of experimental setup.

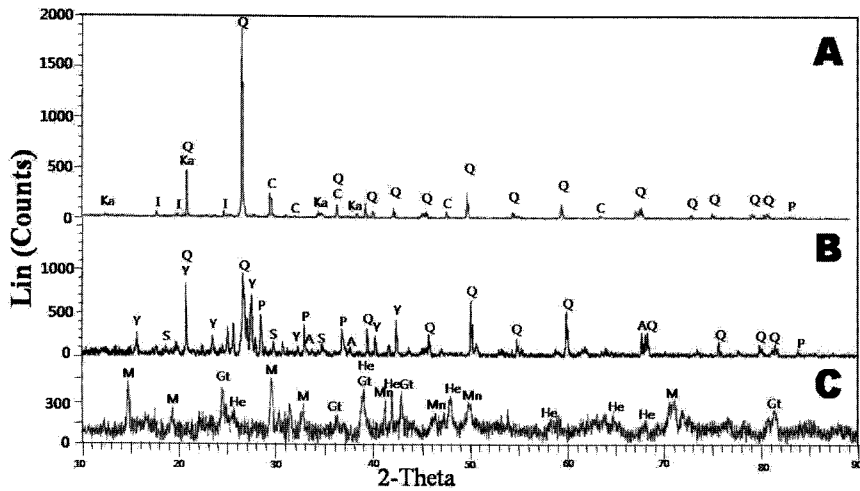


Fig. 2. X-ray diffractogram of bulk tailing samples(A), non-magnetic mineral samples(B), and magnetic mineral samples(C). Q: Quartz, Ka: Kaolinite, I: Illite, C: Calcite, P: Pyrite, A: Arsenopyrite, M: Maghemite, Mn: Magnetite, He: Hematite, Gt: Goethite, Y: Yukonite.

도식적으로 나타내었다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 광미의 특성 분석 결과

명봉광산은 1970년대 폐광된 후 폐광석과 폐광미가 30년간 그대로 방치되어 광미장의 표토에 모래가 많이 섞여 있는 것을 시료 채취 시 육안으로 확인하였다. 입도 분석결과, 모래(68.5%)>실트(28.4%)>점토(3.1%)로 모래가 가장 높게 나타났으며 광미의 pH는 5.09로

약 산성을 띠었다. 그리고 광미의 농도분석 결과, 철 (Fe 14,470 mg/kg), 알루미늄(Al 3,982 mg/kg) 그리고 비소(As 1,480 mg/kg) 순으로 높게 나타나는 것을 확인하였다.

X선 회절 분석결과, 일차 광물로는 석영(quartz)과 탄산염광물인 방해석(calcite), 황화광물인 황철석과 유비철석이 검출되었으며, 이차 광물로는 점토광물인 일라이트(illite)와 카올리나이트(kaolinite), 철 (산)수산화물인 자철석(magnetite), 적철석(hematite), 침철석(goethite), 마그헤마이트(maghemite), 비산염광물인 스코로다이트와

유코나이트[yukonite, $Ca_7Fe_{12}(AsO_4)_{10}(OH)_{20} \cdot 15(H_2O)$]가 검출되었다. 맥석광물은 주로 석영과 점토광물로 나타났으며(Fig. 2A), 자성광물로는 철 (산)수산화물들을 확인하였다(Fig. 2C). 그리고 비자성광물에서는 황철석, 유비철석 그리고 스코로다이트가 나타났지만(Fig. 2B), 황철석과 유비철석의 peak가 다른 광물들에 비해 상대적으로 낮게 나타난 것을 보아 미량으로 잔류해 있는 것을 알 수 있었다. 이는 일차 광물인 황철석과 유비철석의 풍화가 많이 진행된 것을 지시하며, 광미 내 이차, 삼차 광물의 생성에 유리한 환경임을 지시한다. Table 3에서도, 전반적으로 검은색 계통인 철 (산)수산

화물과 붉은 색 계통인 유코나이트가 많음을 확인 할 수 있으며, X선 회절 분석결과와 유사하게 나타났다.

3.2. 황화광물의 풍화

본 연구에서는 광미의 풍화 정도를 알아보기 위하여 선행연구조사 결과와 본 연구의 X선 회절 분석을 통하여 인지가 가능한 황철석을 이용하였다. 황철석은 균열부와 가장자리에 풍화가 진행된 것을 후방산란전자 영상, 에너지 분산분광기, 면 분석결과에서 확인하였으며, 황철석의 산화반응으로 인해 풍화된 자리에 철 (산)수산화물이 망상구조로 침전된 것을 관찰할 수 있었다

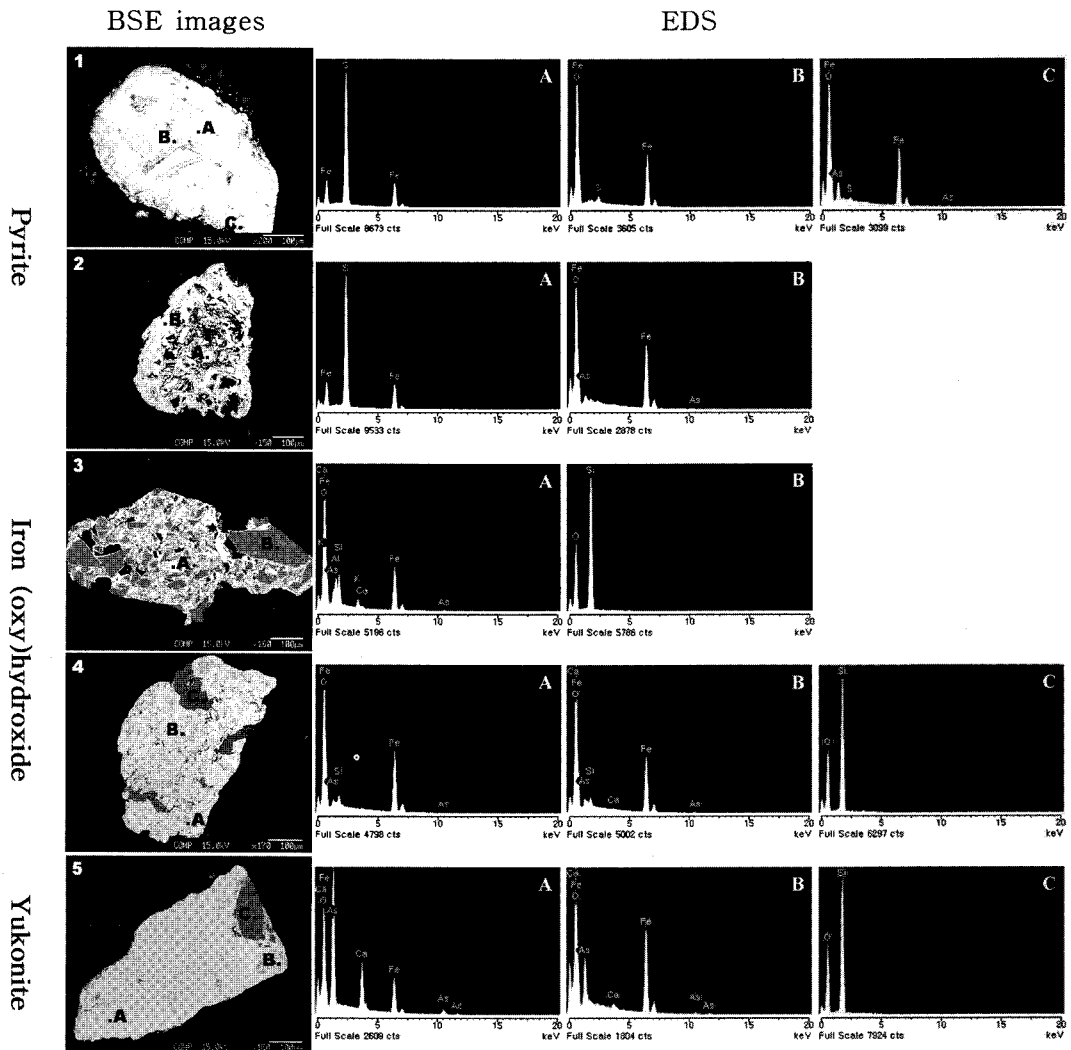


Fig. 3. Back-scattered electron(BSE) images(left column) and the energy dispersive spectroscopy(EDS) spectra of iron (oxy)hydroxide, pyrite, and yukonite.

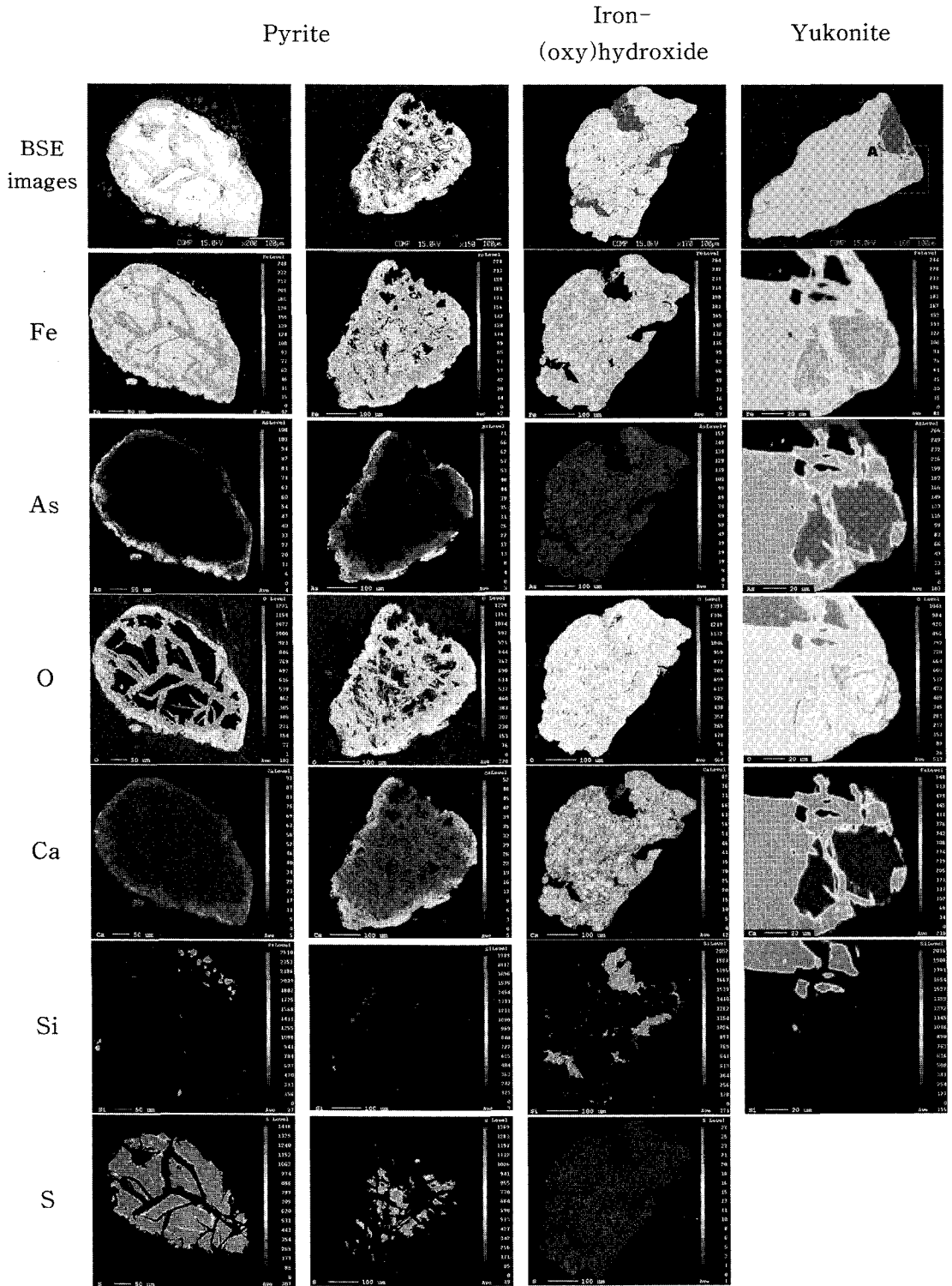


Fig. 4. Back-scattered electron(BSE) images(uppermost row) and the electron probe micro-analysis (EPMA) X-ray maps showing the distributions of Fe, As, O, Ca, Si Ca, and S within iron (oxy)hydroxide, pyrite, and yukonite.

(Fig. 3과 4). 황철석의 가장자리와 균열부를 따라 풍화가 진행되어 지속적인 산화반응으로 인해 풍화면적이 증가하게 되고, 산화반응이 연쇄적으로 일어나 산 발생량이 증가하게 된다. 이로 인해 용출된 철 이온이

Table 4. EPMA data(wt%) for iron (oxy)hydroxides(Ih), pyrite(Py), and yukonite(Yk)

Minerals	Sample No.	S	O	Fe	As	Si	Al	Ca	K	Total	EDS ^a
Iron (oxy) hydroxides	Ih-01	-	31.68	63.10	-	0.13	3.15	-	-	98.06	1, B
	Ih-02	0.54	28.85	61.56	0.50	0.87	0.33	0.08	-	92.73	1, B
	Ih-03	0.45	28.62	61.42	0.39	0.86	0.36	0.10	-	92.19	1, B
	Ih-04	0.72	28.56	60.39	0.45	0.86	0.33	0.05	-	91.36	1, B
	Ih-05	0.51	28.35	59.82	1.78	0.53	0.31	0.13	-	91.44	1, C
	Ih-06	0.41	28.24	58.91	2.34	0.45	0.51	0.27	-	91.13	1, C
	Ih-07	0.54	28.03	58.77	1.47	0.61	0.46	0.17	-	90.06	1, C
	Ih-08	0.34	28.12	58.72	2.41	0.46	0.47	0.35	-	90.87	1, C
	Ih-09	-	29.30	58.54	-	0.18	3.20	0.01	-	91.23	1, C
	Ih-10	0.48	28.65	58.52	2.89	0.45	0.69	0.26	-	91.95	1, B
	Ih-11	0.34	28.05	58.39	2.28	0.47	0.66	0.31	-	90.49	2, B
	Ih-12	-	26.60	57.89	0.34	0.75	0.73	0.08	-	86.40	2, B
	Ih-13	-	29.42	57.63	-	0.11	3.62	-	0.01	90.79	1, B
	Ih-14	0.02	29.11	57.44	2.11	2.02	0.61	0.36	0.02	91.68	1, B
	Ih-15	0.02	28.23	57.03	1.90	1.63	0.48	0.33	-	89.62	2, B
	Ih-16	-	26.21	56.94	1.51	0.50	0.35	0.10	0.01	85.62	2, B
	Ih-17	-	28.25	56.92	1.81	1.71	0.56	0.28	-	89.53	2, B
	Ih-18	-	26.89	56.86	2.50	0.58	0.43	0.19	-	87.45	2, B
	Ih-19	-	26.32	56.60	1.96	0.38	0.51	0.13	-	85.91	3, A
	Ih-20	-	28.87	56.53	2.38	1.94	0.75	0.44	0.01	90.91	3, A
	Ih-21	-	27.50	56.28	3.11	1.24	0.21	0.10	0.01	88.47	3, A
	Ih-22	-	28.37	56.19	2.21	1.67	0.88	0.35	-	89.67	3, A
	Ih-23	0.02	27.72	55.99	2.44	1.11	0.75	0.53	0.02	88.57	3, A
	Ih-24	-	27.41	55.90	1.85	1.18	0.50	0.37	-	87.21	3, A
	Ih-25	-	27.97	55.36	2.30	1.38	1.10	0.40	-	88.51	4, A
	Ih-26	-	27.72	54.37	2.46	0.57	1.90	0.86	0.19	88.07	4, A
	Ih-27	-	28.63	49.92	2.32	2.76	2.54	0.43	0.89	87.49	4, A
	Ih-28	-	29.55	55.13	3.03	1.00	0.75	5.44	0.01	94.92	4, A
	Ih-29	-	29.72	53.28	3.55	0.69	1.78	5.87	0.22	95.10	4, B
Pyrite	Py-01	52.09	0.14	46.05	0.01	-	0.07	0.01	-	98.37	1, A
	Py-02	52.25	0.23	45.86	-	0.01	0.12	0.02	-	98.48	1, A
	Py-03	51.93	0.19	45.76	0.01	0.01	0.27	0.01	-	98.18	1, A
	Py-04	52.26	0.18	45.76	0.01	-	0.03	-	-	98.24	1, A
	Py-05	51.75	0.30	45.69	-	-	0.06	0.01	-	97.80	1, A
	Py-06	51.87	0.36	45.68	-	-	0.14	-	-	98.05	2, A
	Py-07	51.68	0.68	45.58	0.03	-	0.25	-	-	98.22	2, A
	Py-08	51.39	0.42	45.52	-	-	0.22	-	-	97.55	2, A
	Py-09	51.57	0.22	45.35	-	0.01	0.19	-	-	97.34	2, A
	Py-10	51.34	0.31	45.21	0.01	-	0.26	-	-	97.13	2, A
Yukonite	Reference^b	-	26.83	22.40	24.58	-	-	10.23	-	84.04	
	Yk-01	0.04	27.15	22.03	24.57	0.04	0.22	10.69	-	84.73	5, A
	Yk-02	0.04	27.20	21.86	24.59	0.01	0.39	10.64	-	84.74	5, A
	Yk-03	0.05	28.75	51.57	9.12	0.32	0.94	1.01	-	91.77	5, B
	Yk-04	0.04	28.53	50.73	9.18	0.40	1.07	0.88	-	90.83	5, B

^aAnalytical points for EDS of each mineral shown in Fig. 3.

^bMineral Database (2010)

증가함에 따라 광미 내 공극과 균열부에 농집되고 과포화상태에 이르게 됨으로써, 철 (산)수산화물이나 침철석이 충전 또는 침전하게 되는 것이다. 황철석과 철 (산)수산화물의 정량분석결과, 황철석은 표준 정량 값에 비해 비교적 낮게 나타났으며, 가장자리에 침전한 철 (산)수산화물 내 비소 함량이 균열부에 충전한 철 (산)수산화물보다 약 1~3 wt%로 비교적 높게 나타났다 (Table 4). 또한 칼슘도 비소와 유사한 경향으로 나타났으며, 먼 분석 결과에서도 일치함을 확인하였다(Fig. 4). 균열부의 철 (산)수산화물은 일반적인 침철석의 정량 값과 유사하게 나타났으며, 이는 황철석이 풍화되어 이차 광물인 침철석으로 침전되는 것을 알 수 있다.

Jambor and Blowes(1994)가 제안한 황화광물의 풍화반응에서 황철석은 다른 황화광물에 비해 비교적 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다. 명봉광산의 광미가 장기간동안 방치되어 황철석의 풍화가 많이 진행된 것을 관찰하였으며, 이러한 풍화반응성이 낮은 황철석의 풍화로부터 풍화반응성이 더 높은 유비철석의 소멸을 유추할 수 있다. 이는 황화광물들 중 비교적 낮은 풍화반응성을 가진 황철석의 풍화는 긴 시간동안 광미 내 산화반응이 지속적으로 일어났음을 암시하며, 광미 내 잔류하고 있는 중금속 및 비소를 함유한 산-발생 광물(황화광물)이 이미 풍화를 받아 다량의 중금속 및 비소가 유출되었을 것으로 사료된다. 그리고 스코로다이트는 유비철석의 대표적인 이차광물로서 광미 내 pH 변화에 민감한 광물로 pH가 3이상으로 증가하면 안정도가 저하되어 철 (산)수산화물로 변질되는 것으로 알려져 있다(Dove and Ridmtidt, 1985; Kruse and Ettl, 1988). 본 연구결과에서 스코로다이트가 미량으로 검출되었다. 이는 초기 많은 양의 유비철석이 풍화를 받아 대부분 스코로다이트로 변질되었으며, 장시간동안 방치되면서 광미 내 pH가 상승하여 철 (산)수산화물로 변질된 것을 알 수 있다.

3.3. 철 (산)수산화물과 유코나이트의 비소 고정화

명봉광산의 광미 내 철 (산)수산화물의 침전형태는 3가지 형태로 구분할 수 있는데, 황철석 내 균열부를 따라 충전한 형태(Fig. 3의 1), 맥석광물을 피복하고 공극사이에 침전된 형태(Fig. 3의 2와 3), 그리고 유코나이트로 변질된 형태(Fig. 3의 4와 5) 등이었다. 첫 번째 형태의 철 (산)수산화물은 위에서 언급한바와 같이 풍화된 황철석의 가장자리 또는 균열부를 충전하고 있다. 에너지 분산분광기 분석결과, 두 번째 형태의 철 (산)수산화물은 풍화과정 중 용출된 다양한 종류의 원

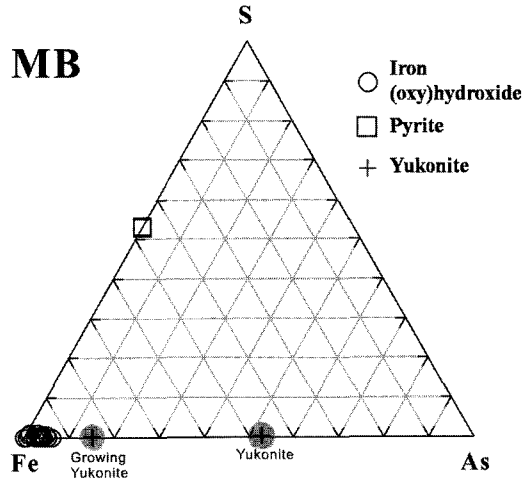


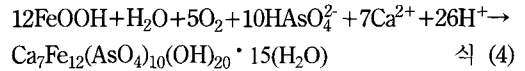
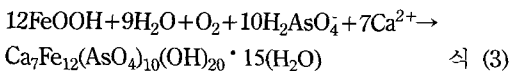
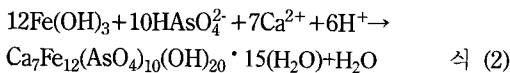
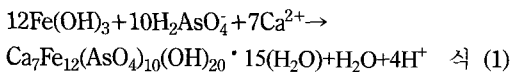
Fig. 5. Ternary diagram for S-Fe-As from EPMA data.

소들을 함유하여 침전된 후 광미 내 공극 또는 석영과 같은 맥석광물 표면을 피복하고 있는 것으로 관찰되었다. 철 (산)수산화물의 정량분석결과, 비소(0.00~3.11 wt%), 칼슘(0.00~0.86 wt%), 규소(0.11~2.76 wt%), 알루미늄(0.21~3.6 2 wt%) 그리고 칼륨(0.00~0.89 wt%)이 검출되었다(Table 4). 검출된 원소의 기원으로는 비소의 경우 유비철석의 산화반응으로 인하여 용출되었으며, 그리고 규소, 알루미늄과 칼륨은 석영맥에 존재하는 금, 은을 선광하기 위해 미세입자로 파쇄된 석영맥에서 석영과 사장석의 풍화작용으로 인해 검출된 것으로 판단된다. 주변모암에서 방해석이 많이 수반된 것을 X선 회절 분석결과를 통해 알 수 있었으며, 이를 통해 칼슘의 기원을 제시할 수 있다. 또한 이차·삼차 광물의 조성결과에서 주변모암인 방해석의 중화반응으로 인해 생성된 칼슘이온이 흡착 또는 공침 등의 다양한 화학 반응을 거친 후 검출된 것으로 사료된다.

마지막으로 칼슘과 비소가 풍부한 환경에서 철 (산)수산화물이 유코나이트로 변질(생성, 성장)되는 형태를 크게 두 가지로 분류할 수 있다(Fig. 3의 4와 5). 먼저 칼슘이 풍부한 환경에서 변질된 철 (산)수산화물은 에너지 분산분광기 분석결과에서 철, 비소, 산소가 주로 관찰되었고(Fig. 3의 4(B)), 다른 광물(예, 황철석)의 칼슘 면 분석결과 달리 철 (산)수산화물의 칼슘 면 분석결과에서 부분적으로 농집된 것을 확인하였다(Fig. 4). 그리고 정량분석결과(Table 3의 1h-28, 29), 칼슘이 5.44, 5.87 wt%로 다른 형태의 철 (산)수산화물보다 높게 나타난 것을 확인하였다. 이러한 칼슘이온의 국부적인 농집은 한 광물입자 내에 다른 화학조성을 가

진 광물로 결정화되는 것을 알 수 있다. 비소가 풍부한 환경에서 변질된 철 (산)수산화물은 Fig. 3의 5에서 보이는 유코나이트인 B부분으로 이 지역의 정량분석결과(Table 3의 Yk-03, 04), 표준 정량 값보다 상대적으로 낮게 나타났지만, 다른 철 (산)수산화물의 비소 함량보다 비교적 높은 값으로 나타났다. 또한 먼 분석결과, 유코나이트와 철 (산)수산화물이 혼합되는 형태를 관찰하였다. 이러한 두 가지 형태는 비록 표준 정량치보다 낮지만, 광미 내 비소와 칼슘이 풍부해지거나 pH가 상승한다면 유코나이트로 성장할 것으로 판단된다. 그리고 신선한 유코나이트의 정량분석결과(Table 3의 Yk-01, 02), 표준 정량 값(Table 3의 reference)과 일치하게 나타났다. 유코나이트의 비소의 함량(24.58 wt%)은 함비소광물 중 이차 광물로 대표되는 스코로다이트(32.46 wt%)보다 비교적 낮지만, 다른 이차·삼차 광물에 비해 비소의 함량이 비교적 높은 광물이다. 또한 유코나이트는 삼차 광물로서 다량의 비소를 고정화 할 수 있는 광물로 인지되며, 광미 내 pH가 상승하여도 유코나이트의 안정도가 크기 때문에 비소의 재용출 가능성은 낮은 것으로 판단된다(Marie-Claude *et al.*, 2009). 또한 광물의 조성을 쉽게 파악하기 위해 정량분석결과를 토대로 S, Fe, As의 원소함량을 각 물비로 수정하여 3성분도로 작성하였으며, 철 (산)수산화물에서 유코나이트가 생성되는 과정을 관찰할 수 있다 (Fig. 5).

유코나이트는 일반적으로 pH(7.56-8.82)가 중성인 환경에서 우세하게 나타난 것으로 알려져 있으나 비소와 칼슘이 풍부한 경우에는 약산성의 pH(5.5-6.15) 환경에서도 형성된다고 보고된 바 있다(Peter and Michal, 2008). 명봉광산의 광미는 지표에 노출된 약산성의 호기성 환경이며, 주변모암 내 다량으로 존재하는 방해석의 중화반응에 의해서 용출된 칼슘뿐만 아니라 함비소광물인 유비철석과 스코로다이트에서 용출된 비소가 풍부한 환경이다. 이를 근거로 이차 광물인 철 (산)수산화물과 침철석이 변질되어 삼차 광물인 유코나이트가 생성되는 반응식을 아래와 같이 추정해 보았다.



위의 반응식에서 반응물로 철 (산)수산화물, 침철석 그리고 5가 비소를 고려한 이유는, 풍화에 의해서 황철석은 철 (산)수산화물로 변질되며 최종적으로는 침철석이 형성되기 때문이고, 유비철석과 스코로다이트의 풍화에 의해서 비소는 대부분 5가 형태로 용출되기 때문이다. 유코나이트는 약산성과 중성 pH 환경에서 생성되기 때문에 pH의 변화에 따라 우세한 5가 비소종을 고려하여 위와 같은 반응식들을 추정해 보았다. 반응식 (1)과 (2)는 철 (산)수산화물이 비소와 반응을 나타내며, 반응식 (3)은 침철석이 약산성 pH 환경과 지표에 노출된 환경일 때 유코나이트로 변질되는 반응을 보여준다. 반응식 (4)는 중성 pH 환경에서 침철석과 5가 비소 종으로부터 유코나이트가 생성되는 반응을 나타낸다. 광미가 지표환경에 노출되어 풍화를 받음에 따라 pH, Eh, 용출 이온 농도 등이 지속적으로 변하면서 위에서 제안한 반응들이 순차적으로 또는 동시에 일어나면서 유코나이트가 생성된 것으로 판단된다.

명봉광산에 대한 최근 연구에서는 비소의 존재형태가 비정질 및 결정질 철 (산)수산화물과의 결합이 약 90%를 차지함으로써 2차적으로 생성된 철 (산)수산화물에 대부분의 비소가 결합된 것으로 보고된 바 있다(Ahn *et al.*, 2003, Lee *et al.*, 2010). 초기 풍화반응이 양호한 유비철석의 산화반응으로 많은 양의 비소가 용출되어 비산염광물인 스코로다이트가 이차적으로 생성된 후, 안정도의 감소에 따라 스코로다이트는 철 (산)수산화물로 재침전하게 된다. 스코로다이트에서 용출된 비소는 다량의 철 (산)수산화물의 표면에 수착되거나 유코나이트로 재침전 되는 것으로 판단된다. 다른 산화물들과 점토광물들에 비하여 철 (산)수산화물은 상대적으로 높은 영전하점 (point of zero charge, PZC)을 갖기 때문에 중성의 pH 환경에서도 양전하를 띠는 표면 전하 특성을 나타내고 비표면적이 커서 주로 음이온 형태로 존재하는 비소를 흡착하기에 용이하다. 이러한 특성 때문에 광미 내 철 (산)수산화물이 비소의 거동을 효과적으로 제어하는 것으로 판단된다(Carlson *et al.*, 2002).

3.4. 명봉광산의 풍화단계 및 환경 위해성 예측

광미의 풍화에 있어서 주요한 인자인 산성배수는 일차 광물의 산·발생 광물과 산·소모 광물간의 상대적인 비와 광물의 종에 따라 밀접한 관계를 가지고 있다.

이러한 요인을 이용하여 Morin and Hutt (1997)가 광미의 풍화 진행 정도를 3단계로 구분하여 제안하였다. 이를 간단히 요약하면, 초기 단계는 풍화반응성이 높은 광물의 분해와 이차 광물의 침전 등의 특징으로 구분되며, 중간 단계는 풍화반응성이 낮은 일차 광물과 높은 이차 광물의 분해 그리고 풍화반응성이 높은 일차 광물의 부재양상을 근거로 구분되고, 최종단계에서는 풍화반응성이 양호한 이차광물이 소멸되고 반응성이 낮은 일차·이차 광물이 분해된다. 본 연구 결과를 바탕으로 하면 명봉광산 광미는 Morin and Hutt (1997)가 제안한 3단계 중 최종 종료단계로 분류되는 것으로 판단된다. 그 근거를 간단히 언급하면, 이미 앞에서 설명하였듯이 풍화반응성이 비교적 낮은 일차 광물인 황철석의 분해와 풍화반응성이 양호한 이차 광물인 스코로다이트의 부재양상을 근거로 설명할 수 있다. 최종단계인 명봉광산의 풍화과정과 이에 따른 주변 환경변화를 추정하면, 폐광 초기 산-발생 광물로 인해 생성된 산성배수로 인해 많은 양의 비소가 용출되어 광산 주변 환경을 오염시켰을 것으로 생각된다. 이후 시간이 지남에 따라 이차 광물과 삼차 광물의 생성이 점점 증가하고 비소와의 다양한 화학반응으로 인해 비소의 재용출 가능성이 감소하면서 광산주변지역에 대한 환경위험성이 지속적으로 줄어들었을 것으로 판단된다. 본 연구결과를 바탕으로 한 환경위해성 예측은 앞서 언급한 Ko *et al.*, (2003)의 연구에서 광미와 오염원의 유출가능성이 적지만 주변 환경이 오염되어 복구가 필요한 광산이라는 결과와 유사하게 나타났다. 이러한 자료는 명봉광산의 환경위해성을 평가하는데 있어 유용하게 활용될 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 명봉광산의 광미 내 황화광물과 이차 광물의 다양한 작용이 비소의 거동에 어떠한 영향을 끼치는지 살펴보았다. 우선 토양과 혼합된 광미를 분석하는데 있어 본 연구에서 제안한 전처리 분리(자력선별)에서 기기분석까지의 연구방법은 광물학적 방법으로 접근하는데 있어 효과적인 방법임을 확인하였다. 명봉광산의 광미 내 철 (산)수산화물은 침전, 충전, 변질되는 3가지 형태로 관찰되었다. 초기 다량의 산-발생 광물인 황철석과 유비철석의 풍화로 인해 산화반응이 빠르게 일어나 많은 양의 철 (산)수산화물과 스코로다이트를 형성하게 되고 시간이 흐름에 따라 산화반응속도는 감소하게 된다. 이로 인해 광미 내 pH가 상승함

에 따라 스코로다이트의 안정도는 낮아지면서 불안정한 스코로다이트는 용해되어 철 (산)수산화물로 재침전되고 비소는 재용출하게 된다. 그리고 주변 모암 내 함유된 방해석의 중화반응이 광미의 pH를 상승시키는 또 다른 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. 최종적으로 주변 환경변화에 따라 광미 내 칼슘이온과 비소이온이 국부적으로 농집되어 산소와 반응하여 유코나이트로 성장하는 철 (산)수산화물을 관찰하였다. 삼차 광물인 유코나이트는 비소의 함량이 높은 광물로서 비소를 고정화하는데 기여도가 큰 것으로 생각된다. 또한 광미 내 다량으로 잔류하는 철 (산)수산화물도 비소의 거동을 제어하는 것으로 판단된다. 이러한 일련의 과정으로 용출 또는 재용출되는 비소가 대부분 흡착, 공침, 흡수 등 여러 반응들로 인해 고정화 된 것으로 판단된다. 이러한 연구결과를 바탕으로 명봉광산에 의한 환경 위해성을 종합적으로 평가해 보면, 폐광된 초기에 반응성이 큰 황화광물이 빠르게 산화되면서 중금속 및 비소가 용출되어 주변 환경에 악영향을 끼쳤을 것으로 사료된다. 하지만 현재에는 이러한 황화광물의 풍화가 많이 진행되어 최종적인 종료단계에 이른 것으로 판단된다. 따라서 산성 배수의 생성 및 유출은 감소하고 광미 내 대부분의 비소는 이차 또는 삼차 생성 광물들인 철 (산)수산화물과 유코나이트 등에 의하여 고정화된 것으로 추정된다. 이러한 이유로 향후 비소 및 중금속의 재용출 가능성은 미미할 것으로 예측된다.

사 사

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

참고문헌

- Ahn J.S., Kim J.Y., Chun C.M. and Moon H.S. (2003) Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailings and their leaching potential. *Econ. Environ. Geol.*, v.36, p.27-38.
- Bluteau, M.C. and Demopoulos, G.P. (2007) The incongruent dissolution of scorodite-solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, v.87, p.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. *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p.1712-1719.

- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, v.37, p.4182-4189.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, v.70, p.838-844.
- Harvey, M.C., Schreiber, M.E., Rimstidt, J.D. and Griffith, M.M. (2006) Scorodite dissolution kinetics: Implications for arsenic release. *Environ. Sci. Technol.*, v.40, p.6709-6714.
- Jambor, J.L. (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (eds.), *Environmental geochemistry of Sulfide mine-wastes 22*. Mineralogical Association of Canada short course, p.59-102.
- Jang H.Y., Chon H.T. and Lee J.U. (2009) In-situ precipitation of arsenic and copper in soil by microbiological sulfate reduction. *Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.445-455.
- 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*, v.14, p.1031-1048.
- Jung M.C., Jung M.Y. and Choi Y.W. (2004) Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.37, p.21-33.
- Kim H.J., Kim Y.K. and Choo C.O. (2009a) Mineralogy and the behavior of heavy metals at different depths in tailing impoundment of the Samsanjeil mine. *J. Miner. Soc. Korea*, v.22, p.229-240.
- Kim S.O., Lee W.C., Jeong H.S. and Cho H.G. (2009b) Adsorption of arsenic on goethite. *J. Miner. Soc. Korea*, v.22, p.177-189.
- Ko I.W., Lee S.W., Kim J.Y., Kim K.W., Lee J.S., Chon H.T. and Jung M.C. (2003) Potential impact of arsenic and heavy metals in the vicinity of the closed Au-Ag mining areas and its remediation priority, Korea. *Soc. Geosys. Eng.*, v.40, p.367-378.
- 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*, v.73, p.850-854.
- Lee W.C., Jeong H.S., Kim J.Y. and Kim S.O. (2009) Study on adsorption features of arsenic onto lepidocrocite. *Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.95-105.
- Lee, K.Y., Kim, K.W., and Kim, S.O. (2010) Geochemical and microbial effects on the mobilization of arsenic in mine tailing soils. *Environ. Geochem. Health*, v.32, p.31-44.
- Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne (southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact*, *Environ. Geology*, v.41, p.417-429.
- Marie-Claude B., Levente B. and George P.D. (2009) The dissolution of scorodite in gypsum-saturated waters: Evidence of Ca-Fe-AsO_4 mineral formation and its impact on arsenic retention. *Hydrometallurgy*, v.97, p.221-227.
- Min J.S., Cheong Y.W., Lee H.J. and Lee D.N. (1997) A study on the environmental and safety problems and their remediation around mining areas. KIGAM Research Report, KR-97(C)-32, Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon. 11.
- Mineral Database (2010) <http://www.webmineral.com>
- 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, p.63-138.
- 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*, v.59, p.1773-1786.
- Korea Mining Promotion Corporation (1971) Ore deposit of Korea, v.12, p.90-91.
- Park Y.H. and Seo K.W. (2006) Policy suggestions for soil contamination prevention and management of inactive or abandoned metal mines. *Korea. Environ. Ins.*, v.11, p.1-11.
- Peter D. and Michal F. (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Korea. Environ. Inter.*, v.35, p.1243-1255.
- Pokrovski, G.S., Kara, S. and Roux, J. (2002) Stability and Solubility of arsenopyrite, FeAsS , in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.66, p.2361-2378.
- Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1995). The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *J. of Contaminant Hydrology*, v.17, p.239-273.
- Sam R. and Isabelle K.B. (1999) Magnetic susceptibilities of minerals. *U.S. Geological Survey*, p.99-529.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, v.17, p.517-568.
- Sun, X. and Doner, H. (1998) Adsorption and oxidation of arsenite on goethite. *Soil Science*, v.163, p.278-287.
- Ure, A.M. (1995) Method of analysis for heavy metals in soils. In: Alloway, B. J.(eds.), *Heavy metal in soils*. Chapman and Hall, Glasgow, p.55-68.