

송천광산의 풍화광미 내 중금속 및 비소 거동 특성

Characterization on the Behavior of Heavy Metals and Arsenic in the Weathered Tailings of Songcheon Mine

이 우 춘(Woo Chun Lee) · 김 영 호(Young-Ho Kim) ·
조 현 구(Hyen Goo Cho) · 김 순 오(Soon-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 : 광물학적·지구화학적 방법을 이용하여 송천 금은광산 광미 내 중금속 및 비소의 거동특성에 대해 연구하였다. 광미 내 광물조성은 X-선 회절분석, 에너지 분산분광분석, 전자탐침미세현미분석(EPMA)을 이용하여 조사하였고, 중금속과 비소의 농도와 화학적 존재형태는 각각 왕수분해법과 연속추출법으로 분석하였다. 광물학적 연구결과, 방연석, 섬아연석, 황철석, 석영, 그리고 스코로다이트로 구성된 수지상 광물 집합체가 관찰되었으며, 특히 스코로다이트는 기질의 형태로 나타났다. 이러한 광물집합체 내 다양한 황화 광물의 풍화반응 정도를 평가하고자 EPMA 분석을 실시하였으며 그 결과, 유비철석, 방연석, 섬아연석, 황철석 순으로 풍화반응성이 높은 것으로 평가되었다. 방연석의 풍화는 이차광물로 이루어진 누대구조가 특징적으로 관찰되었으며, 이러한 누대구조에서 다량의 앵글레사이트와 소량의 보이단타이트를 관찰하였다. 그리고 유비철석은 거의 모두 스코로다이트로 변질되어 스코로다이트가 기질의 형태로 존재하였으며 이러한 기질 내에서 유비철석보다 풍화반응성이 떨어지는 방연석, 섬아연석, 황철석 등이 관찰되었다. 유비철석으로부터 스코로다이트로 변질되는 과정 중 일부 비소는 용출되어 주변 환경에 악영향을 끼쳤을 것으로 판단된다. EPMA 정량분석결과로 볼 때, 이러한 스코로다이트는 안정도가 비교적 높음을 알 수 있었으며, 또한 안정한 스코로다이트는 광미를 피복하여 광미 내 다른 일차광물들의 풍화를 억제하는 것으로 생각된다. 이러한 원인으로 송천광미가 지표환경에 장기간 노출되었음에도 불구하고 초기 풍화진행단계의 특성을 보이는 것으로 판단된다. 본 연구의 광물학적, 지구화학적 연구결과를 종합해보면 현재 남과 비소가 이동성이 높은 형태로 존재하기 때문에 광미가 지표에 계속 노출되어 풍화반응이 지속된다면 그러한 유해 원소들의 용출 가능성이 클 뿐만 아니라 스코로다이트의 안정도가 감소하여 비소의 재용출 가능성도 높아 송천광산의 환경위해성이 큰 것으로 판단된다.

주요어 : 송천광미, 중금속, 비소, 풍화반응성, 환경위해성

ABSTRACT : Behavior of heavy metals and arsenic in the tailings of Songcheon Au-Ag mine was characterized via both mineralogical and geochemical methods. Mineral composition of the tailings was investigated by X-ray diffractometry, energy-dispersive spectroscopy, and electron probe micro-analyzer (EPMA) and total concentrations of heavy metals and arsenic and their chemical forms were analyzed by total digestion of aqua regia and sequential extraction method, respectively. The results of mineralogical study indicate that the tailings included mineral particles of resinous shape mainly consisting of galena, sphalerite, pyrite, quartz, and scorodite, and specifically socordite was identified in the form of matrix.

*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

EPMA quantitative analyses were performed to evaluate the weatherability of each mineral, and the results suggest that it decreased in the sequence of arsenopyrite > galena > sphalerite > pyrite. The weathering pattern of galena was observed to show distinctive zonal structure consisting of secondary minerals such as anglesite and beudantite. In addition, almost all of arsenopyrite has been altered to scorodite existing as matrix and galena, sphalerite, and pyrite which have lower weatherability than arsenopyrite were identified within the matrix of scorodite. During the process of alteration of arsenopyrite into scorodite, it is likely that a portion of arsenic was leached and caused a great deal of detrimental effects to surrounding environment. The results of EPMA quantitative analyses verify that the stability of scorodite was relatively high and this stable scorodite has restrained the weathering of other primary minerals within tailings as a result of its coating of mineral surfaces. For this reason, Songcheon tailings show the characteristics of the first weathering stage, although they have been exposed to the surface environment for a long time. Based on the overall results of mineralogical and geochemical studies undertaken in this research, if the tailings are kept to be exposed to the surface environment and the weathering process is continuous, not only hazardous heavy metals, such as lead and arsenic seem to be significantly leached out because their larger portions are being partitioned in weakly-bound (highly-mobile) fractions, but the potential of arsenic leaching is likely to be high as the stability of scorodite is gradually decreased. Consequently, it is speculated that the environmental hazard of Songcheon mine is significantly high.

Key words : Songcheon tailing, heavy metals, arsenic, weatherability, environmental hazard

서 론

국내 광산은 총 2006개로 가행광산은 730개(36.4%)와 폐광산은 1,276개(63.6%)로 전국에 넓게 분포하고 있다. 가행광산의 현황은 석탄광산은 9개와 일반광산 중 금속광 52개, 비금속광 669개이다. 그리고 폐광산의 현황은 석탄광산은 338개(26.5%), 일반광산 중 비금속광산은 폐광산이 없으며, 반면 금속광산은 총 988개 중 936개(94.7%)가 폐광되었으며 국내 전체광산 중 36.4%를 차지하는 것으로 알려져 있다(정명채와 정문영, 2006). 이러한 국내 폐금속 광산 대부분은 지난 세기 중반에 폐광되면서 산림훼손, 산성광산배수 유출, 폐광석 및 광미 유실, 지반침하, 소음·진동 및 먼지날림 등의 다양한 광해를 현재까지 발생시키고 있다. 광해를 해결하기 위해 다양한 관리방안의 모색 및 정화사업이 진행되고 있지만, 아직까지도 이러한 폐금속 광산에 대한 조사 및 오염평가가 완전히 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 그러한 폐광산들이 적절한 조치 없이 방치되어 주변지역에 다양한 환경문제를 초래해 오고 있으며, 특히 광해와 환경문제 발생과 관련하여 폐광석 및 광미의 방치가 가장 심각한 문제로 대두되고 있다(Morin and Calas, 2006; Wang and Mulligan, 2006). 일반적인 폐금속 광산에서 산출되는 황화광물은 산성배수를 발생시켜 광미 및 폐광석 내 산화반응을 촉진시키게 된다. 산화반응

으로 인해 광석광물 내 수반되는 중금속 및 비소를 용출시키고 이동매체를 통하여 광산 일대의 대기권, 수권, 그리고 토양까지 오염시킨다. 이러한 오염원은 직접적 혹은 간접적으로 동식물에게 악영향을 끼치며, 특히 농산물이나 가축에 오염물질이 축적되어 최종 인체 내 농축되면서 많은 질병을 일으켜 세계적으로 관심이 증대되어 왔다(Smedley and Kinniburgh, 2002).

자연환경에서의 비소는 주로 아비산이온(+3, arsenite)와 비산이온(+5, arsenate)으로 존재하며, 수용액상에서의 비소는 산화음이온(oxyanion)의 형태를 띠며 pH와 Eh에 따라 여러 이온 형태를 가진다(Buckley and Walker, 1988; Richardson and Vaughan, 1989; Inskip *et al.*, 2002). 일반적으로 광화지역에서의 비소는 다른 중금속 및 양이온과 지구화학적 수반관계를 가지며, 황철석(pyrite, FeS₂), 자류철석(pyrrhotite, Fe_{1-x}S), 방연석(galena, PbS), 그리고 섬아연석(sphalerite, ZnS) 등의 황화광물과 같이 수반되어 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)으로 산출된다(Pokrovski *et al.*, 2002). 유비철석은 광석광물과 수반되어 나타나는 대표적인 함비소 일차 광물이며, 지표에 노출 시 물이나 공기와 반응하여 비소를 용출시키고 일반적으로 이차 광물인 스코로다이트(scorodite, FeAsO₄ · 2H₂O)로 변질되는 것으로 알려져 있다(Dove and Rimstidt, 1985; Nesbitt *et al.*, 1995). 그리고 용출된 비소는 타 중금속 오염물질들과 지

중에서 상이한 거동 특성을 가져 다양한 메커니즘으로 용출 및 고정화되는 것으로 알려져 있다(Sun and Doner, 1998; Carlson *et al.*, 2002). 중금속의 거동은 광미 내 철 (산)수산화물이나 철 황산염광물과 함께 침전, 흡착, 그리고 공침 등 다양한 반응으로 제어되어진다(Blowes and Jambor, 1990). 또한 중금속을 함유하는 광석광물이 다양하여 많은 종류와 양이 용출되어 토양을 오염시키며, 오염된 토양을 복원이나 관리하는데 있어 중금속의 다양한 메커니즘이 많은 어려움을 초래하였다. 이러한 문제를 보다 더 과학적이고 체계적으로 해결하기 위해 중금속의 메커니즘에 대한 연구가 광물학적·지구화학적·생물학적 방법으로 활발히 진행되어 오고 있다(Jeong and Lee, 2003; Liu *et al.*, 2007; Rodriguez *et al.*, 2009).

송천광산은 중금속 및 비소로 복합 오염된 지역으로 알려져 있기 때문에 이러한 오염물질의 거동 특성을 파악하기 위해 광물학적·지구화학적 방법을 이용하여 본 연구가 수행되었다. 본 연구의 목적은 광미 내 중금속 및 비소의 광물학적·화학적 형태를 규명하고, 일차 광물과 이차 광물의 풍화 및 생성 등 광미 내에서 발생하는 다양한 반응이 중금속 및 비소의 거동에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하는 것이었다. 또한 연구결과를 바탕으로 송천광산의 환경위해성에 대해 평가하고자 하였다.

시료 및 연구 방법

송천광산 개요와 시료 채취

송천광산은 금과 은을 주로 채광한 광산으로 강원도 강릉시 연곡면 삼산리에 위치해 있다. 광산일대의 지질은 선캄프리아기의 저반상 화강암질 편마암 내 좁은 압쇄대 또는 각력대를 충전한 함금은석영맥으로 구성되어 있으며, 석영, 황철석, 섬아연석, 방연석, 자연은, 엘렉트럼(electrum), 자연금이 산출되며, 그 외 송천광산의 현황을 표 1에 정리하였다(대한광업진흥공사, 1973). 송천광산의 광미는 일부 복토되었으나 주 광미장은 그대로 방치되어 연곡천 상류로 유실되는 것으로 조사되었으며, 유실된 광미는 광산일대의 환경에 큰 악영향을 끼쳤을 것으로 판단된다. 특히 비소 및 중금속에 의한 오염이 광산일대의 수계, 주변 농경지 및 농작물까지 영향을 끼쳐 오염위험성이 심각한 것으로 연구된 바 있다(이진수 외, 2003; 임혜숙 외, 2004). 이

Table 1. Introduction of the Songcheon mine

Location	Gujulri, Yungokmyun, Gangneungsi, Gangwondo
Period of operation	Japanese invasion period ~ late 1970
Target element	Gold, Silver, Molybdenum
Amount of tailing dumps	4,240 m ³
Geological feature	Granitic gneiss of precambrian period
Ore deposit form	Gold-silver bearing quartz vein filling in breccia and crush zones
Major Petrology	Gneiss, Granite
Abundant ore minerals	Pyrite, Sphalerite, Galena, Gold, Arsenopyrite

Source : Ore deposit of Korea (No. 5) (Korea Mining Promotion Corporation, 1973), Im *et al.*, 2004

러한 송천광산의 심각한 오염문제가 인지되어 2004년부터 2년 동안 복원공사가 이루어져 2005년에 완료된 것으로 보고되었다(정명채와 정문영, 2006). 본 연구에 사용된 광미시료는 복원 이전에 주 광미장의 5지점에서 시료를 채취하였으며, 육안으로 관찰시 주로 청회색을 띠었다.

전처리 및 선별처리

장기간 방치된 광미는 토양이 혼재되어 있어 효과적인 광물학적 연구를 위하여 다음과 같은 전처리와 선별처리 과정을 수행하였다. 채취한 시료를 자연 건조하여 10번(<2 mm) 체와 100번(<0.15 mm) 체로 체질하였다. 2 mm 이하 시료를 이용하여 토양오염공정시험법에 따라 pH 측정, 입도분석, 그리고 광물학적 연구를 수행하였고, 0.15 mm 이하 시료는 지구화학적 분석에 이용되었다. 입도분석은 체분석 방법과 입도분석기를 이용하여 광미의 입도분포를 파악하였다. 맥석광물과 광석광물을 구분하기 위하여 비중선별을 실시하였으며, 광물입자 내 먼지와 이물질을 제거하기 위해 초음파로 세척하여 전처리하였다. 그리고 광석광물 내 다양한 광물들이 혼재되어 있어 보다 효과적으로 분류하기 위해 자성을 띠고 있는 광물을 선별하고자 자력선별기(Magnetic separators, L-1, S.G. Frantz, 미국)를

Table 2. Abundance of 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)

이용하여 자성광물과 비자성 광물로 분류하였다. 자성으로 분류된 시료는 Sam and Isabelle (1999)가 제안한 광물 분류법에 따라 자력선별기를 0.1 AMP 단위로 0.0부터 0.8까지 8단계로 구분하여 자성분리를 실시하였다. 비자성광물은 실체현미경을 통해 광물입자 내 색 분포에 따라 상, 중, 하 세 등급으로 나누어 분류하였다. 이러한 분류는 광물의 고유의 특성을 바탕으로 하여 보다 효과적으로 변질된 2차 광물을 관찰하고자 이루어졌다. 위와 같은 분류방법을 토대로 각 시료에 대해서 광물색이나 광택색에 따른 산출빈도를 표 2에 요약하였다.

광물학적 분석

분류된 맥석광물, 자성광물, 그리고 비자성광물에 대한 광물조성을 파악하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D5005, Siemens, 독일)을 수행하였으며, X-선 회절분석의 분석조건은 40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.01°/sec, 주사시간 : 6 h 45 min로 설정하여 실시하였다. 맥석광물과 비자성 광물은 Cu-Kα 주사선을 이용하여 분석하였고, 자성광물은 Cu-Kα 주사선을 강하게 흡수하여 Co-Kα 주사선으로 실시하였다. 전처리와 선별된 시료를 50여개 연마편으로 제작하였으며, 광물학적 기기분석을 위해 탄

소 코팅을 이용하였다. 이 시편으로 광미 내 황화광물의 조성 및 변질된 이차 광물을 동정하기 위해 에너지 분산분광기(EDS, JSM-6380LV, Jeol, 일본)를 이용하였다. 그리고 전자탐침미세현미경(EPMA, JXA-8100, Jeol, 일본)으로 후방산란전자영상(Back-scattered electron images, BSE images), 선 분석, 면 분석 그리고 정량분석(WDS-8ch)을 실시하였다. 정량분석 조건은 15 kV, 2.0-E08 A, Beam size: 1 μm로 실행하였다.

지구화학적 분석

송천광미 내 주요 성분(As, Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Fe, Mn, Al)의 함량을 알아보기 위해 왕수분해법(Ure, 1995)을 적용하여 100번 체로 체질된 광미 시료 1 g에 HNO₃와 HCl(1 : 3)의 혼합산을 20 ml를 넣고 70°C로 1시간 가열한 후 0.45 μm 필터로 여과하여 추출하였다. 그리고 광미 내 존재하는 각 원소의 화학적 존재형태를 파악하고 위해 연속추출법을 수행하였으며, 비소는 Wenzel *et al.* (2001)이 제안한 방법을 이용하였고(표 3), 카드뮴, 구리, 납, 철, 그리고 망간은 Tessier *et al.* (1979)이 제시한 방법에 따라 추출하였다(표 4). 추출한 용액의 농도 분석은 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTMA 5300

Table 3. Sequential extraction method used to examine chemical speciation of arsenic in tailing (Wenzel *et al.*, 2001)

Arsenic	
Step (Target phase)	Extractant (step time)
I. non-specifically sorbed phases	1 g of soil, 25 ml of 0.05 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 20°C, 4 h continuous agitation (4 h)
II. specifically-sorbed phases	25 mL of 0.05 M (NH ₄)H ₂ PO ₄ , 20 ° C, 16 h, continuous agitation (16 h)
III. amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al phases	25 mL of 0.2 M NH ₄ -oxalate buffer, pH 3.25, 20°C, 4 h, continuous agitation in the dark (16 h)
IV. well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al phases	25 mL of 0.2 M NH ₄ -oxalate buffer, pH 3.25, in a water basin at 96 ± 3°C, 30 min, continuous agitation in the light (30 min)
V. residual phases	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO ₃ , 70°C, 1 hr, continuous agitation (1 h)

Table 4. Sequential extraction method used to examine chemical speciation of heavy metals in tailing (Tessier *et al.*, 1979)

Metal	
Step (Target phase)	Extractant (step time)
I. Exchangeable fraction	1 g of soil 10 mL of 0.5 M MgCl ₂ , pH 7, 1 h, 25°C, continuous agitation (2 h)
II. Carbonate and specifically adsorbed fraction	10 mL of 1 M NaOAc, pH 5 (adjusted with HOAc), 5 h, 25°C (6 h)
III. Fe-Mn (hydro)oxides	(1) 20 mL of 0.04 M hydroxyl-ammonium hydrochlorite (NH ₂ OH HCl) in 25% HOAc, 95°C, 6 hr, occasional agitation (2) After extraction, extractant solutions were diluted to 20 mL with DW and continuous agitation for 10 min (7 h)
IV. Organic matter and sulfide	(1) 3 mL of 0.02M HNO ₃ and 5 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃), 85°C, 2 hr, occasional agitation (2) 3 mL of 30% H ₂ O ₂ (adjusted to pH 2 with HNO ₃) added, 85°C, 3 hr, occasional agitation (3) After cooling, 5 mL of 3.2 M ammonium acetate (NH ₄ OAc) in 20% (v/v) HNO ₃ added (4) Dilution to a final volume of 20 mL with DW and agitation for 30 min (8 h)
V. Residual fraction	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO ₃ , 70°C, 1 hr, continuous agitation (1 h)

DV 모델, Perkin Elmer, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu, 일본)로 수행하여 표 5에 정리하였다. 정도관리를 위해 모든 시료에 대해 반복실험과 ACS (American Chemical Society) 등급의 분석용 시약을 이용하였으며, 모든 분석결과는 상대표준편차(RSD) 값이 5% 미만으로 제한하였다.

연구 결과 및 토의

광미의 광물학적, 물리화학적 특성

25년간 방치된 송천광미는 pH가 5.7로 약 산성을 띠며, 모래(55.5%)와 실트(41.74%)로 주로 구성된 것으로 나타났다(표 5). 일반적으로 광미는 미세 입자로 구성되어 있지만 송천광미는 모래와 실트가

Table 5. Physicochemical properties, elemental concentrations, and mineralogy within the tailing samples used

Property	Value	Mineralogy	
pH	5.7		
Texture (%) ^a			
Sand	55.5		
Silt	41.74		
Clay	2.76		
Element	Concentration (mg/kg)	Primary	Secondary
Al	1,485	Quartz	Illite
Cd	41	Muscovite	Kaolinite
Cu	148	Magnetite	Hematite
Pb	1,763	Pyrite	Goethite
Zn	486	Arsenopyrite	Scorodite
Cr	4.77	Galena	
Ni	12.33	Sphalerite	
Mn	189		
Fe	21,749		
As	3,380		

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

다소 높게 나타났다. 이는 실체 현미경 상으로 관찰시 석영, 은빛 광택과 황금빛 광택을 가지는 광물 사이에 회색을 띠는 시멘트물질로 구성된 입자가 다량으로 존재하여 모래와 실트의 비율이 높게 나타난 것으로 판단된다(그림 1). 맥석광물, 비자성 광물, 그리고 자성광물의 X-선 회절 분석결과, 규산염광물인 석영(quartz)과 백운모(muscovite), 점토 광물인 일라이트(illite)와 카올리나이트(kaolinite), 황화광물인 황철석, 섬아연석, 그리고 방연석, 황산염광물인 스크로다이트, 철 (산)수산화물인 적철석(hematite), 자철석(magnetite), 그리고 침철석(goethite)이 검출되었으며(그림 2), 일차 광물과 이차 광물로 분류하여 표 5에 정리하였다. 반면 기존 문헌에서 유비철석이 수반되는 광물로 조사되었으나 본 연구결과에서 검출되지 않았다. 이는 풍화반응성이 양호한 유비철석이 풍화를 심하게 받아 소멸되거나 미량으로 잔류한 것으로 판단되며, Lee *et al.* (2010)에서 풍화를 많이 받은 유비철석이 검출된 바 있다. 전처리된 광물을 대상으로 자력선별 및 색에 따라 분류한 표 2에서의 비자성광물은 주로 은색 광택과 회색을 나타냈으며, 이는 앞서 언

급한 바와 같이 회색 시멘트물질로 구성된 입자가 주로 나타나기 때문이다. 그리고 자성광물의 산출 빈도가 비교적 낮게 나타났지만, 주로 검은색 계통의 광물이 산출되는 것을 확인하였다.

송천광미의 주요 화학성분의 함량은 철(Fe 21,749 mg/kg), 비소(As 3,380 mg/kg), 납(Pb 1,763 mg/kg), 알루미늄(Al 1,485 mg/kg), 아연(Zn 486 mg/kg)순으로 높게 나타났다(표 5). 송천광미의 연속추출법 결과를 각 원소의 존재형태별 함량에 따라 그림 3으로 나타내었다. 비소는 이동성이 높은 단계(1단계~3단계)는 약 79%로 높게 분석되었으며, 특히 3단계인 철-알루미늄 (산)수산화물이나 비결정질 광물이 우세하게 나타났다. 중금속의 경우, 납을 제외한 기타 중금속의 존재형태는 대부분 이동성이 낮은 형태(4단계~5단계)로 존재하였다. 반면 납은 이동성이 높은 단계가 95%로 매우 높게 나타났으며, 특히 2단계인 탄산염 및 흡착된 형태로 54.6%로 가장 높게 나타났다. 비소와 납을 제외한 기타 중금속의 함량이 낮을 뿐만 아니라 이동성이 높은 화학적 존재형태가 비교적 낮아 광미 내 거동이 미비할 것으로 사료된다. 비소와 납을 비교하면, 납이

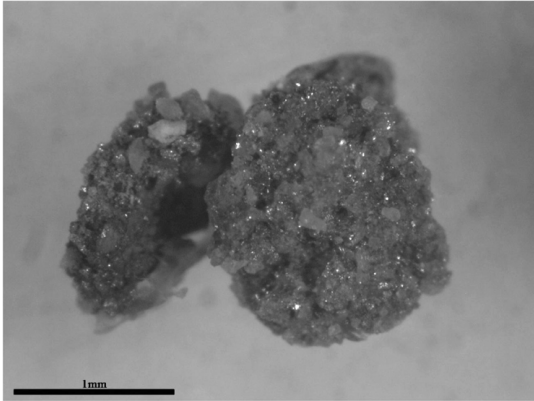


Fig. 1. Photograph of the resinous minerals.

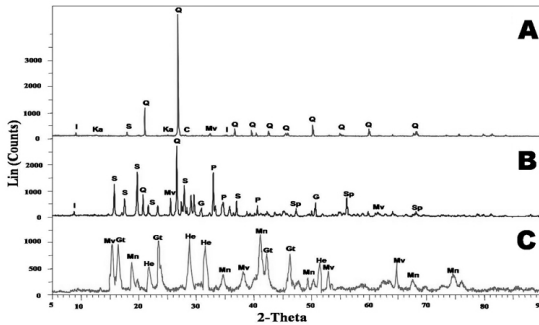


Fig. 2. X-ray diffractogram of bulk tailing samples (A), non-magnetic mineral samples (B) and magnetic mineral samples (C). Abbreviations: Q: quartz, Mv: muscovite, Ka: kaolinite, Mo: montmorillonite, I: illite, S: scorodite, C: calcite, G: galena, P: pyrite, Ap: arsenopyrite, Sp: sphalerite Mn: magnetite, He: hematite, Gt: goethite.

비소에 비해 이동성 높은 형태가 더 많지만, 비소의 함량이 납보다 두 배 가량 높으며 독성 또한 납보다 매우 높아 송천광산일대의 오염이 납보다 비소에 대한 오염위해성이 큰 것으로 판단된다.

방연석과 섬아연석

송천광미 내 황화광물들 중 다양한 풍화양상을 관찰할 수 있으며, 그 중 신선한 섬아연석을 EDS 분석으로 동정하였다(그림 4B). 반면 방연석의 풍화양상은 다른 황화광물과는 달리 누대구조를 띠고 있는 것을 관찰하였다(그림 4A). 이런 누대구조의 생성환경 및 원소 간의 상관관계를 알아보기 위해

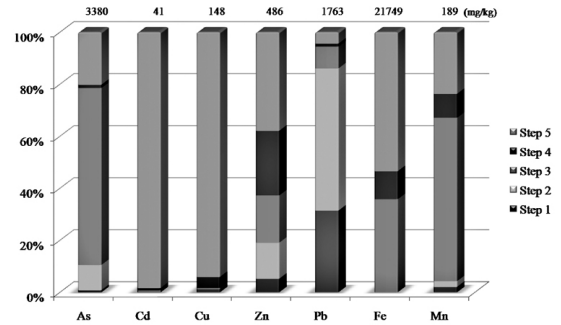


Fig. 3. Chemical speciation of As, Cd, Cu, Pb, Fe, and Mn in the tailing soil analyzed by sequential extraction method.

선 분석, 면 분석, 그리고 정량분석을 실시하였다. 선 분석의 방향은 후방산란전자영상에 화살표로 표시하였으며, 왼쪽에서 오른쪽으로 분석을 실시하였다(그림 4A). 선 분석결과, 방연석이 분해되면서 납과 황의 peak는 감소하고 광미 내 다량의 잔류하고 있는 철, 비소, 그리고 대기에서의 산소와 반응하여 최외각부에 철, 비소, 그리고 산소의 peak가 상승하는 것을 확인하였다(그림 5). 그리고 산소의 peak는 최외곽 부분에서 중앙으로 갈수록 감소하는 것으로 관찰되었으며, 이는 방연석의 풍화진행방향을 제시하는 것을 알 수 있다. 또한 누대구조 내 불규칙적으로 비소가 농집되는 것을 선 분석결과와 면 분석 결과에서 확인하였다(그림 5, 6). 정량분석결과, 후방산란전자영상의 밝은 부분인 방연석의 정량분석결과와 표준 정량치와 일치하게 나타났으며(표 6의 Ga-01, 02), 누대구조에서의 정량분석결과를 황, 산소, 그리고 납에 대해 평균값으로 나타내면, 황은 10.31 wt%, 산소는 19.08 wt%, 그리고 납은 67.78 wt%로 분석되었다(표 6의 Ga-03, 04). 방연석의 풍화가 진행된 누대구조에서의 선 분석결과와 정량분석결과를 종합해보면, 납과 황이 결핍되면서 산소와 치환하여 앵글레사이트(anglesite, $PbSO_4$)로 침전하는 것을 알 수 있으며, Jeong and Lee (2003)에서도 방연석이 풍화를 받아 앵글레사이트로 침전한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 국부적으로 비소가 농집된 지역에 대한 정량분석결과, 황(4.62~6.36 wt%), 산소(13.7~28.8 wt%), 철(4.62~9.73 wt%), 비소(5.30~8.52 wt%), 그리고 납(36.01~40.52 wt%) 이 검출되었다(표 6의 Ga-05~07). 선 분석, 면 분석, 그리고 정량분석결과에서 모두 확인된 국부적으로 비소의 농집은 유비철석으로부터 용출된 다량

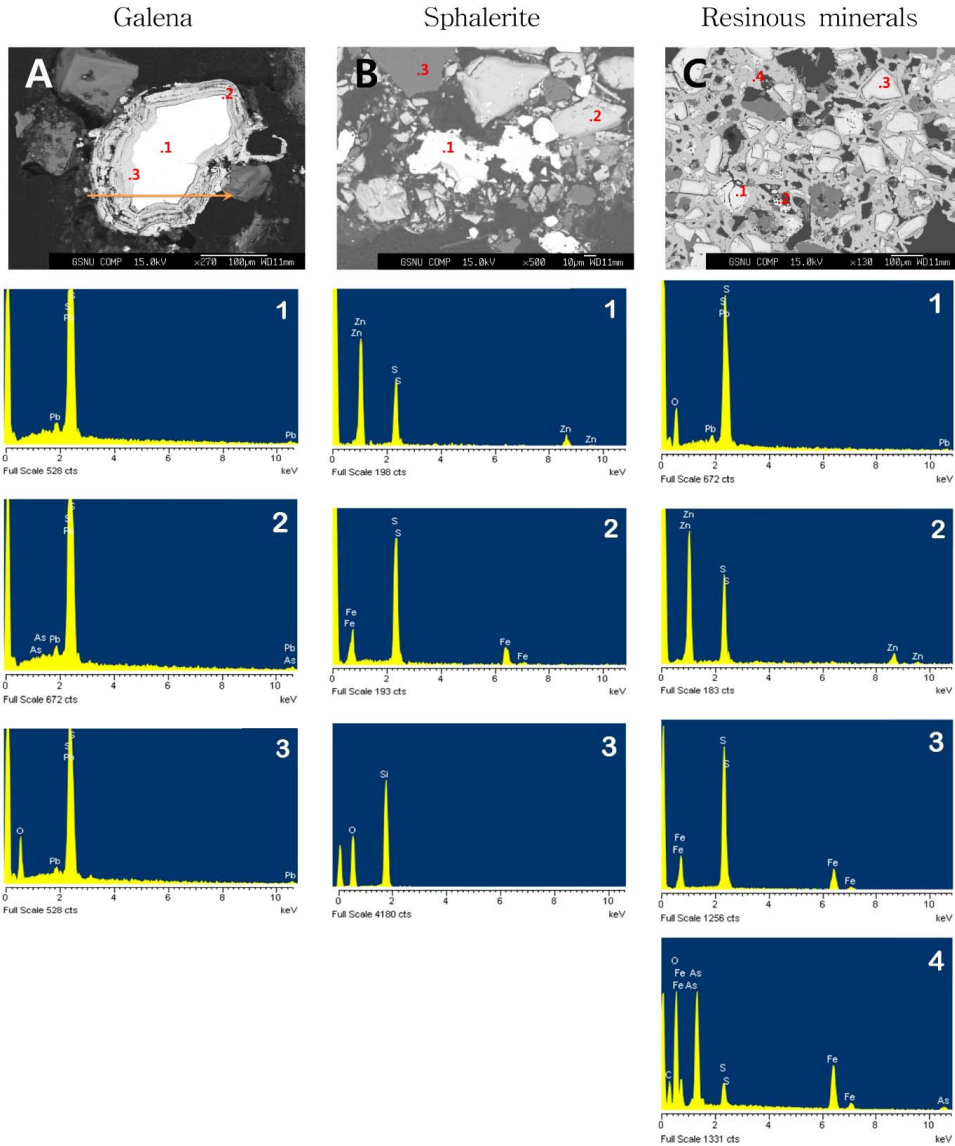


Fig. 4. Back-scattered electron (BSE) images (top) and the energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of galena, Sphalerite and resinous minerals.

의 비소와 반응하여 앵글레사이트의 표면에 비소 산화물(As-oxides)형태나 보이단타이트(beudantite, $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$)로 채침전되는 것으로 추정할 수 있다(Roussel *et al.*, 2000). 송천광미 내 철과 비소이온이 풍부한 환경이기 때문에 스코로다이트나 플럼보자로사이트(Plumbojarosite, $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$)가 생성되기 쉽지만, 비소를 함유하는 보이단타이트의 생성은 플럼보자로사이트와 구조가 유

사하여 황산염과 비산염이 치환되어 채침전된 것으로 판단된다(Jambor and Dutrizac, 1983). 보이단타이트는 pH (4.30~4.65)가 약산성인 환경에서 형성되는 광물이며(Peter and Michal, 2009), 표준 정량치와 본 연구에서의 정량분석결과가 다소 상이하지만 생성환경과 화학조성이 유사하여 보이단타이트가 방연석의 최외각부에 침전된 것으로 판단된다. 또한 광물의 조성을 쉽게 파악하기 위해 정량 분석

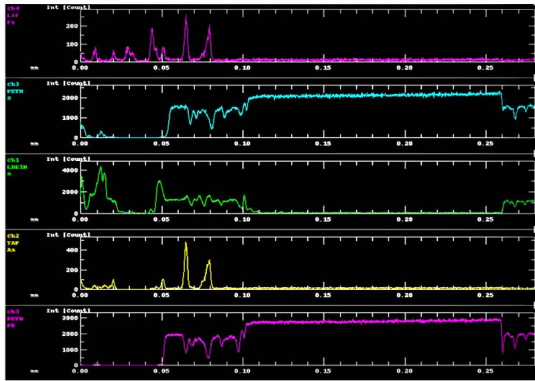


Fig. 5. Electron probe micro-analysis (EPMA) X-ray lines showing the distributions of Fe, S, O, As and Pb within galena.

결과를 토대로 S, Fe, As의 원소함량을 각 몰비로 수정하여 3성분도 작성하였으며, 방연석에서 보이 단타이트로 변질되어가는 과정을 추정할 수 있었다 (그림 7).

수지상의 광물집합체와 스킨로다이트

수지상의 광물집합체에 대한 후방산란전자영상에서 뚜렷한 자형을 가지고 있는 황철석, 타형을 가지며 비교적 밝은 부분의 방연석과 섬아연석을 EDS 분석결과로 동정하였다(그림 4C). 정량분석결과, 황철석은 철(51.23~52.32 wt%), 황(45.25~45.62 wt%), 그리고 비소(0.81~1.91 wt%)로 검출되었으며, 표준 정량치와 유사하지만 송천광미에서는 미량으로 비소가 함유된 황철석을 알 수 있었다(표 6의 Py-01~06). 섬아연석의 정량분석결과, 아연(60.60~60.71 wt%), 철(2.59~3.84 wt%), 황(31.92~33.55 wt%)이며, 표준 정량치에 비해 비교적 낮게 분석되었다(표 6의 Sp-06~08). 수지상의 광물집합체 내 방연석은 그림 4A의 정량분석결과가 유사하지만 비교적 비소의 농도가 다소 낮게 나타났다.

대부분의 금은광산에서 유비철석이 수반되어 산출된다. 본 연구의 선행 조사에서도 유비철석이 조사되었고, 또한 Lee *et al.* (2010)의 연구에서 미량의 유비철석이 함유되어 있다고 보고된 바 있다. 하지만 본 연구에서 유비철석을 검출하기 위해 많은 분석을 실시하였으나 동정할 수 없었다. 본 연구에서의 스킨로다이트는 그림 1에서 관찰된 수지

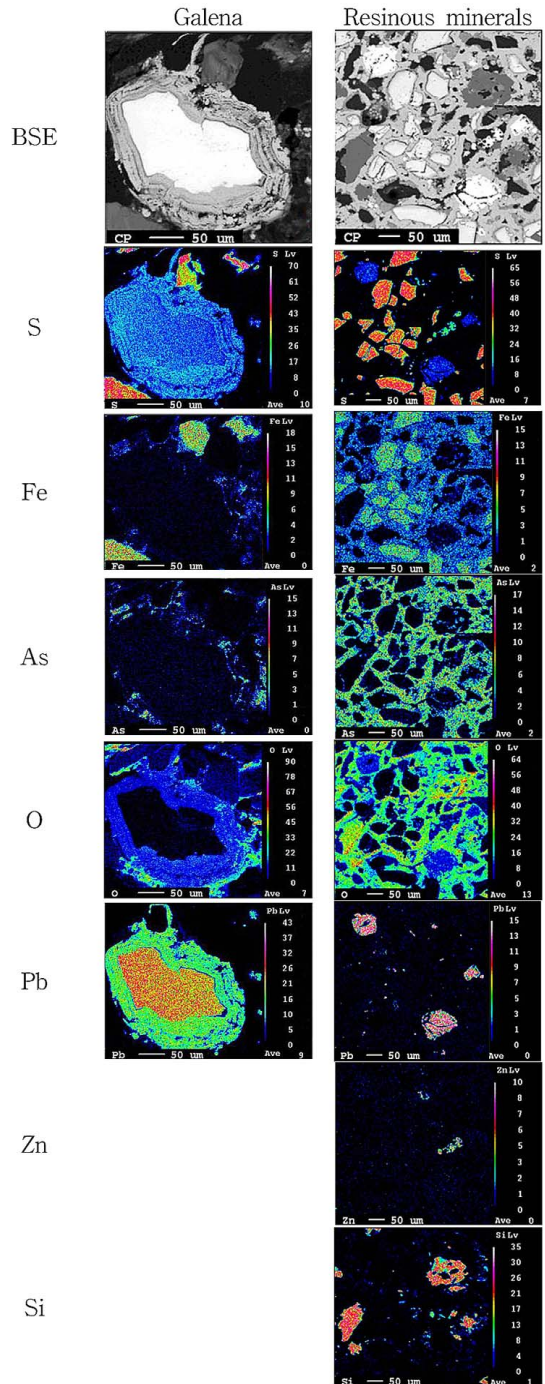


Fig. 6. Back-scattered electron (BSE) images (top) and the electron probe micro-analysis (EPMA) X-ray maps showing the distributions of S, Fe, As, O, Pb, Zn, and Si within galena and resinous minerals.

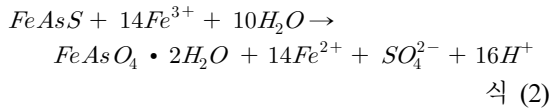
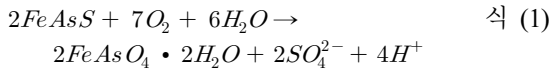
Table 6. EPMA analytical results (wt%) for galena (Ga), pyrite (Py), sphalerite (Sp) and scorodite (Sc)

Minerals	Sample No.	S	O	Fe	As	Pb	Zn	Al	Si	Total	EDS ^a
Galena	Reference ^b	13.4				86.6				100.0	
	Ga-01	13.75	0.36	0.01	-	84.89	0.07	-	-	99.08	A, 1
	Ga-02	13.62	0.22	0.04	-	85.70	-	-	-	99.58	A, 1
	Ga-03	11.00	22.00	1.96	0.53	64.15	-	-	0.03	99.64	A, 2
	Ga-04	9.61	16.16	0.52	-	71.40	-	-	-	97.69	A, 2
	Ga-05	6.36	28.80	8.93	8.52	36.50	-	1.93	0.87	91.90	A, 3
	Ga-06	4.62	21.27	9.73	7.98	40.52	-	-	-	84.11	A, 3
	Ga-07	5.84	13.70	4.62	5.30	36.01	0.08	-	-	65.56	A, 3
	Ga-08	9.74	21.16	3.44	2.07	64.39	-	0.21	0.05	100.05	C, 1
	Ga-09	8.34	15.17	0.80	-	64.46	-	-	-	88.76	C, 1
	Ga-10	9.02	14.89	0.89	-	66.46	-	-	-	91.26	C, 1
	Ga-11	9.59	14.78	0.28	-	68.06	-	-	-	92.72	C, 1
	Ga-12	7.57	17.06	1.77	1.53	50.70	-	-	-	78.62	C, 1
	Ga-13	7.35	20.30	12.80	4.30	27.49	-	-	-	72.24	C, 1
Pyrite	Reference ^b	53.45		46.55						100.0	
	Py-01	52.29	0.36	46.19	1.49	0.04	-	-	0.05	100.42	C, 3
	Py-02	52.32	0.40	46.11	1.02	0.08	0.09	-	0.03	100.05	C, 3
	Py-03	51.42	0.30	46.92	1.50	0.03	-	0.02	0.03	100.21	C, 3
	Py-04	51.23	0.27	44.75	0.90	0.05	0.16	-	0.02	97.39	C, 3
	Py-05	51.66	0.21	45.25	0.81	0.04	-	-	0.02	97.98	C, 3
	Py-06	51.68	0.30	45.62	1.91	0.12	0.14	0.01	0.06	99.85	C, 3
Sphalerite	Reference ^b	33.06		2.88			64.06			100.0	
	Sp-01	33.10	0.54	3.71	-	-	62.13	0.04	0.03	99.55	B, 1
	Sp-02	34.27	0.76	2.54	-	-	62.89	-	-	100.46	B, 1
	Sp-03	33.84	0.60	2.09	0.02	-	64.28	-	-	100.83	B, 1
	Sp-04	33.46	0.71	2.30	-	-	64.46	-	-	100.93	B, 1
	Sp-05	33.48	0.50	2.29	-	0.04	64.87	-	-	101.17	B, 1
	Sp-06	32.44	0.53	3.78	-	0.11	60.66	0.03	0.05	97.58	C, 2
	Sp-07	33.55	0.64	3.84	-	0.05	60.60	-	-	98.68	C, 2
	Sp-08	31.92	2.49	2.59	0.02	0.04	60.71	-	-	97.76	C, 2
Scorodite	Reference ^b		27.73	24.2	32.46					84.39	
	Sc-01	0.34	24.49	25.69	25.61	0.05	-	0.75	0.97	77.90	C, 4
	Sc-02	0.94	23.65	25.43	26.08	0.17	-	0.45	0.18	76.89	C, 4
	Sc-03	0.58	22.70	24.89	26.47	0.21	-	0.04	0.26	75.14	C, 4
	Sc-04	0.47	24.81	25.92	28.23	0.22	-	0.36	0.55	80.56	C, 4
	Sc-05	1.27	27.71	25.30	28.47	0.16	-	0.64	1.28	84.82	C, 4
	Sc-06	0.46	23.71	25.30	27.86	0.16	-	0.32	0.21	78.03	C, 4
	Sc-07	0.57	22.59	24.99	26.53	0.21	-	0.07	0.14	75.10	C, 4
	Sc-08	1.10	23.38	25.04	24.08	4.61	-	0.11	0.63	78.94	C, 4

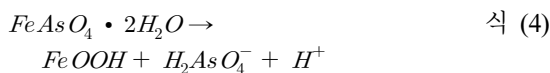
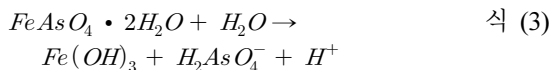
^a Analytical points for EDS of each mineral shown in Fig. 4.^b Mineral Database (2010)

상으로 침전된 형태이며, 후방산란전자영상과 EDS 분석결과를 통해 다른 광물집합체 사이의 기질형태로 생성된 스코로다이트를 관찰하였다(그림 4C). 기질형태인 스코로다이트의 정량분석 결과는 철(24.89~25.92 wt%), 비소(24.08~28.47 wt%), 그리고 산소(22.59~24.81 wt%)로 검출되었으며(표 6의 Sc-01~08), 표준 정량치보다 비소는 유사하지만 철의 함량이 다소 낮게 분석되었다. 일반적으로 스코로다이트의 Fe/As 몰비가 1 이상일 때 안정도가 높고, 1 이하일 때는 안정도가 낮아 비소의 재용출 가능성이 높은 것으로 알려져 있으며, 이러한 스코로다이트의 Fe/As 몰비가 비소의 재용출 가능성을 지시한다(Papassiopi *et al.*, 1996, Bluteau and Demopoulos, 2007). 이러한 정량분석결과를 토대로 스코로다이트의 Fe/As 몰비를 계산하면 1.19~1.39의 범위를 가지며, 평균 1.28로 1보다 높게 나타나 스코로다이트의 안정함을 지시하고 있다. 기질형태의 스코로다이트는 풍화초기, 풍화반응성이 양호한 유비철석의 산화반응으로 인해 산성배수가 생성됨에 따라 주변 황화광물 또한 산화반응이 연쇄적으로 일어나 공극 내 다량의 철과 비소이온이 농집하게 된다. 이러한 반응이 지속적으로 일어나 과포화상태에 이르게 되고, 스코로다이트로 결정화되면서 기질형태로 생성되는 것으로 판단된다. 연쇄적으로 일어나는 유비철석의 산화반응과 스코로다이트의 생성 및 풍화에 대하여 발생 가능한 반응들을 식으로 요약하여 아래와 같이 나타내었다.

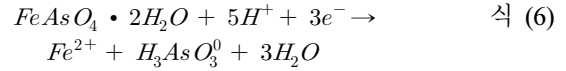
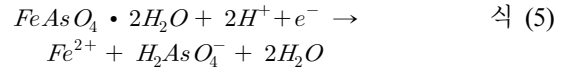
<산화반응>



<가수분해반응>



<환원반응>



위 반응식을 정리해 보면 유비철석으로부터 스코로다이트가 생성되는 산화반응과 이차적으로 생성된 스코로다이트가 가수분해와 환원반응 등에 의해서 풍화를 받는 것들로 생각할 수 있다. 반응식 1과 2는 유비철석이 산화를 받아 스코로다이트가 생성되는 과정을 나타낸 식들이다. 두 반응의 차이점은 반응식 1의 경우에는 유비철석이 지표에 노출되어 산소에 의해서 직접적으로 산화되는 반응을 나타낸 것이고, 2번 반응식은 pH가 매우 낮은 환경에서 존재 가능한 3가철에 의해서 산화가 일어나는 경우이다. 반응식 3과 4는 생성된 스코로다이트가 가수분해반응에 의해 풍화를 받아 철 (산)수산화물이나 침철석으로 변질되는 반응이다. 그리고 반응식 5와 6은 산소가 희박한 환경에서 미생물이 전자공여자가 되어 스코로다이트가 환원됨으로써 5가 또는 3가 비소가 용출되는 반응을 나타낸다. 광미 내에서 이러한 반응이 일어난다면, 산 소모로 인해 pH가 상승하여 스코로다이트의 안정도가 내려감에 따라 풍화반응이 가속화되어 다량의 비소이온이 용출될 것으로 판단된다. 위의 반응식들을 종합하면, 초기 송천광미는 1번 반응식이 우세하게 일어나 광미 내 pH가 서서히 내려감에 따라 2번 반응이 연쇄적으로 발생하게 되어 유비철석의 풍화가 가속화되고 더 많은 산과 스코로다이트가 기질 내 침전되어 광미를 피복한 것으로 생각된다. 다량으로 생성된 스코로다이트는 송천광미 내 기질형태로 피복하고 있지만 다수의 동공이 존재하여 공기와 물을 완전히 차단시키지 못하는 것을 관찰하였다. 따라서 광미 내 풍화를 시간이 지남에 따라 추정하면, 스코로다이트의 풍화가 지속적으로 일어나 광미 내 상부에서는 철 (산)수산화물이나 침철석이 동공에 침전되어 광미를 완전히 피복하게 되고(식 (3), (4)), 광미 내 하부는 환원환경이 조성됨에 따라 광미 내 산 소모로 인해 스코로다이트의 풍화가 가속화되어 많은 양의 비소가 용출될 것으로 추정된다(식 (5), (6)). 또한 상하부가 다른 상이한 환경이 나타나는 구조는 Courtin-Nomade *et al.* (2003)의 연구에서도

Table 7. Elemental composition analyzed by EPMA for galena (1), sphalerite (2), and pyrite (3) shown in Fig. 4(C)

Sulfide minerals	wt %								Cation		
	As	S	Fe	Pb	Zn	O	Al	Si	Analyzed (wt%/mol) (a)	Reference (wt%/mol) (b)	Percentage of leaching (%)*
Galena	2.63	8.60	3.33	56.93	0.00	17.23	0.21	0.05	0.27	0.42	35.71
Sphalerite	1.75	22.85	4.72	14.11	45.98	7.70	0.12	0.05	0.93	0.98	5.10
Pyrite	1.27	51.77	45.81	0.06	0.13	0.31	0.02	0.04	0.82	0.83	1.20

*Calculated for Pb, Zn, and Fe contained in galena, sphalerite, and pyrite, respectively, by $100 * [(b-a) / b]$ (%).

나타났으며, 송천광미에서 이러한 구조가 형성될 가능성이 높을 것으로 사료된다.

풍화반응성의 비교

광미 내 광물들의 풍화반응성에 크게 기여하는 산성배수는 광물의 종류와 양에 따라 크게 좌우되며, 이러한 광물을 산-발생 광물(acid-generating minerals, AGM)이라 한다(Plumlee, 1998). 산-발생 광물로는 자류철석, 황철석, 섬아연석, 황동석(chalcocite, Cu₂S), 휘동석, 방연석, 유비철석, 그리고 에나자이트(enargite, Cu₃AsS₄) 등이 있으며 주로 황화광물로 이루어져 있다. Jamor and Blowes (1994)는 대표적인 산-발생 광물의 풍화반응성을 비교하여 다음과 같이 정리하였다: Pyrrhotite >> Chalcocite > Galena > Sphalerite > Pyrite > Enargite > Molybdenite.

선행조사에서 다량으로 유비철석이 산출된 것으로 조사되었지만 본 연구결과에서 관찰되지 않아 광미 내 유비철석의 존재양상과 비소의 거동을 있어서 유비철석의 풍화반응성이 주요한 인자임을 인지할 수 있다. 수지상의 광물집합체에서 방연석, 섬아연석, 황철석이 관찰되었고, 이 광물에 대해 정량 분석결과를 토대로 각 광물에 대한 양이온의 용출되는 정도를 계산하여 표 7로 나타내었다. 용출된 값을 살펴보면, 방연석(35.71%) > 섬아연석(5.10%) > 황철석(1.20%)으로 방연석이 가장 크게 나타났고, 또한 산소의 함량도 방연석, 섬아연석, 그리고 황철석 순으로 높게 나타났다. 이러한 결과는 방연석이 풍화반응성이 가장 높음을 알 수 있으며, Jamor and Blowes (1994)이 제안한 풍화반응성과 광미 내 중금속의 화학적 존재형태가 일치함을 알 수

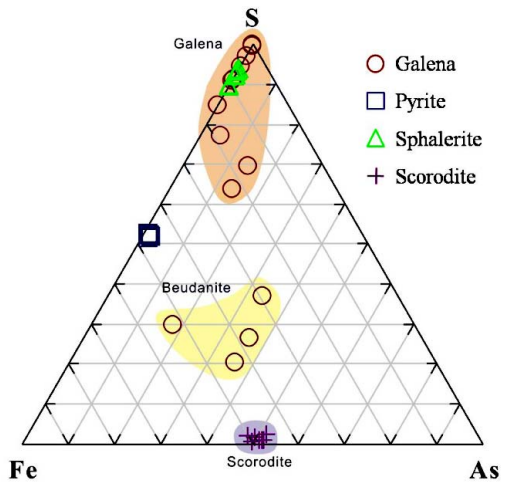


Fig. 7. Ternary diagram for S-Fe-As from EPMA data.

있었다. 그리고 수지상의 광물집합체에서 유비철석을 제외한 타 광물을 관찰하였지만, 유비철석의 부재양상은 빠른 산화반응으로 소멸된 것을 알 수 있다. 이러한 유비철석의 소멸은 기질형태의 스코로다이트와 그림 4C에서 동공으로 설명할 수 있다. 기질형태의 스코로다이트를 형성하기 위해서는 많은 양의 철과 비소가 있어야 하기 때문에 많은 양의 유비철석이 풍화받은 것을 알 수 있으며, 불규칙적으로 기질 내 분포하고 있는 타형형태의 동공들은 유비철석의 풍화를 받아 소멸된 자리로 추정할 수 있다. 이러한 결과를 정리하면, 기질형태인 스코로다이트의 기원은 유비철석의 풍화임을 알 수 있었으며, 유비철석의 풍화반응성이 방연석보다 월등히 높음을 알 수 있었다. 기존의 산-발생 광물에 따라 풍화반응성을 비교한 결과에 유비철석의 풍화반응성도 고려하여 정리하면 다음과 같다: Pyr-

rhotite >> **Arsenopyrite** ≥ Chalcocite > Galena > Sphalerite > Pyrite > Enargite > Molybdenite

광산의 풍화단계와 비소의 고정화 및 재용출

산-발생 광물 및 산-소모 광물(acid-consuming mineral, ACM)의 종류와 상대적인 비율에 따라 산성배수에 있어 밀접한 관계를 가지고 있다. 이러한 관계를 통해 광미 내 일차 광물과 생성된 이차 광물의 환경을 유추할 수 있으며, 광미 내 pH, Eh, EC, 알칼리도, 그리고 토성 등 여러 물리-화학적 요인을 이용하여 광미의 풍화 진행단계를 다음과 같이 3단계로 구분하고 있다(Morin and Hutt, 1997). 초기 풍화단계는 풍화반응성이 양호한 일차 광물의 풍화와 이에 따른 이차 광물인 철 (산)수산화물, 탄산염광물, 황산염광물 등이 생성되는 단계이며, 중간 단계는 풍화반응성이 양호한 이차 광물의 풍화와 풍화반응성이 양호한 일차광물의 부재양상을 근거로 둔다. 마지막인 최종 단계는 풍화반응성이 낮은 일차-이차 광물의 풍화와 풍화반응성이 양호한 이차광물이 소멸되는 특징으로 구분할 수 있다.

본 연구 결과를 바탕으로 Morin and Hutt (1997)가 제안한 풍화진행단계를 평가하면, 송천광미의 풍화단계는 3단계 중 초기단계로 판단된다. 그 근거에 대해 간단히 설명하면, 앞서 언급했듯이 유비철석의 풍화반응성이 높다는 것을 알 수 있으며, 유비철석의 풍화가 많이 진행된 것을 확인하였다. 또한 유비철석의 산화반응으로 인해 기질형태의 비산염 이차 광물인 스코로다이트와 방연석의 풍화로 생성된 황산염 이차 광물인 엘글레사이트와 보이단타이트를 동정하였다. 정리하면, 풍화반응성이 양호한 일차 광물의 풍화와 이차 광물의 생성을 근거로 풍화초기단계임을 알 수 있었다. 송천광미가 장시간 방치되었음에도 불구하고 풍화초기단계에 머물 수 있는 이유는 기질형태의 스코로다이트가 광미를 피복하여 광미 내 황화광물의 풍화반응성을 낮추고 산성배수량을 억제시켜 광미풍화진행을 느리게 시키는 주요인으로 작용된 것으로 판단된다.

본 연구를 토대로 초기단계인 송천광산의 환경위해성을 평가하면, 선행연구에서 조사된 금, 은의 채굴량을 볼 때 많은 양의 광미가 발생되었을 것으로 유추할 수 있다. 이러한 다량의 광미는 광산이 폐광되면서 지표에 그대로 노출되어 강우나 공기와 반응하면서 빠른 산화반응이 일어날 것으로 생각된다. 광미 내 다량으로 잔류해 있는 유비철석은 풍

화반응성이 양호하여 빠르게 산화되면서 비소와 철을 용출시킨다. 용출된 비소는 일부 수계를 따라 광산일대를 오염시키거나 대부분의 비소와 철은 광미 내 잔류하여 기질형태로 스코로다이트가 생성되어 비소를 고정시킨다. 스코로다이트로 고정화된 비소는 정량분석을 통해 안정도는 높음을 알 수 있었지만 pH의 약산성인 환경에서 안전한 스코로다이트는 지속적으로 지표에 노출로 인하여 광미 내 pH 환경이 중성으로 바뀌고 스코로다이트의 안정도가 감소하여 비소의 재용출 가능성이 높을 것으로 사료된다. 또한 납의 화학적 형태가 다소 이동성이 높은 형태이고 방연석의 풍화가 진행단계이므로 납의 재용출 가능성이 있을 것으로 판단된다. 스코로다이트는 송천광미 내 다량의 기질형태로 광미를 피복하고 있지만 지속적인 지표 노출과 환경변화에 따라 점차적으로 안정도가 떨어져 많은 양의 비소가 용출될 가능성이 높을 것으로 사료된다. 앞서 언급한 선행연구와 본 연구결과를 비교해 볼 때, 송천광산일대에 중금속 및 비소의 오염이 심각하게 진행된 것과 비소의 재용출 가능성이 높을 것이라는 결과와 유사하며, 이러한 결과는 송천광산의 주변 환경이 중금속 및 비소에 의한 환경위해성이 높은 것으로 판단된다.

결 론

송천광미 내 중금속 및 비소의 광물학적·화학적 형태가 다양하게 나타났으며, 광미 내 다양한 작용이 중금속 및 비소의 거동특성에 어떠한 영향을 끼치는지에 대해 살펴보았다. 송천광미는 대부분 수지상의 광물집합체로 이루어져 있었으며, 장시간 방치되면서 광미 내 다양한 일차·이차 광물을 확인하였다. 이러한 광물들 중 산-발생 광물에 대해 풍화반응성을 비교했을 때, 유비철석, 방연석, 섬아연석, 그리고 황철석 순으로 유비철석이 가장 높게 나타났다. 유비철석의 풍화반응성이 높다는 근거로는 수지상의 광물집합체에서 동공과 기질형태의 스코로다이트로 제시할 수 있다. 또한 방연석, 섬아연석, 그리고 황철석의 정량분석결과를 토대로 양이온의 용출정도를 비교했을 때 방연석이 높게 나타나 유비철석 다음으로 풍화반응성이 양호하다는 것을 알 수 있었다. 기존의 문헌에서는 유비철석을 배제하여 인용되고 있었으나 본 연구결과를 바탕으로 한 산-발생광물의 풍화반응성에 대한 비교를 새롭게 제시할 수 있었다.

광미 내 광물의 풍화에 대해 세밀히 살펴보면, 방연석의 풍화는 가장자리부터 풍화가 진행되어 누대구조를 띠며 앵글레사이트를 관찰하였으며, 국부적으로 비소의 농집으로 인해 보이단타이트가 생성됨에 따라 중금속과 비소가 고정화되는 것을 확인하였다. 풍화반응성이 양호한 유비철석은 초기 빠른 산화반응으로 인해 다량의 비소, 철, 그리고 황산염 이온을 용출시켜 광미 내 황화광물의 산화반응을 촉진시켰다. 이러한 산화반응으로 지속적으로 일어나 공극수 내 철과 비소이온이 과포화상태에 이르러 기질 내 충전된 형태로 스코로다이트가 형성하게 되어 비소를 고정화시키는 것을 확인하였다. 아울러 기질로 생성된 스코로다이트로 인해 광미 내 광물들은 지표와의 차단하여 산-발생 광물의 풍화반응성을 약화시키는 것을 알 수 있었다.

송천광산의 풍화단계는 초기단계로써 이에 대한 근거를 간단히 언급하면, 풍화반응성이 양호한 유비철석과 이차 광물의 생성을 근거로 설명할 수 있다. 송천광미의 비소 거동은 초기 유비철석의 빠른 산화반응으로 용출되어 일부 주변 환경까지 확산되었을 것으로 판단되며, 대부분 광미 내 잔류하여 스코로다이트로 고정화된 것을 확인하였다. 송천광미 내 비소함량이 매우 높아 미량으로 유출되어도 주변 환경에 악영향을 끼칠 것으로 사료되며, 비록 광미 내 비소가 고정화가 되어 있어도 주변 환경의 변화와 지속적인 대기 노출에 의해 안정도가 떨어져 비소의 재용출 가능성을 높다는 것을 인지할 수 있었다. 이러한 본 연구결과와 선행연구가 일치하게 나타났고, 중금속 및 비소에 대한 송천광산일대의 환경위해성이 큰 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구 조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다. 그리고 본 논문을 꼼꼼히 심사해 주시고 건설적이고 유익한 조언을 아끼지 않으신 김정진 교수님과 정기영 편집위원장께 감사드립니다.

참고문헌

대한광업진흥공사 (1973) 한국의 광상: 금은편. 5, 791.
이진수, 전효택, 김경웅, 김주용 (2003) 폐금속광산 지역에서 특성중금속에 대한 위해성평가. 한국지구시스템공학회지, 40, 264-273.

임혜숙, 이진수, 전효택 (2004) 송천 Au-Ag 폐광산 주변 지역의 중금속 오염과 인체 위해성 평가. 대한자원환경지질학회 2004년도 춘계학술발표회집, 202-207.
정명채, 정문영 (2006) 국내 휴폐광금속광산의 환경오염 평가 및 향후 관리 방안. 한국지구시스템공학회지, 43, 383-394.
Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990) The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Geochemistry*, 5, 327-346.
Bluteau, M.C. and Demopoulos, G.P. (2007) The incongruent dissolution of scorodite-solubility, kinetics and mechanism. *Hydrometallurgy*, 87, 163-177.
Buckly, A.N. and Walker, W. (1988) The surface composition of arsenopyrite exposed to oxidizing environments. *Applied Surface Science*, 35, 227-240.
Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., and Lenain, J. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Engualès, Aveyron, France. *Applied Geochemistry*, 18, 395-408.
Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. *American Mineralogist*, 70, 838-844.
Inskip, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes, In: W.T. Frankenberger Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 183-215.
Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1983) Beaverite-plumbojarosite solid solution. *Canada. Geochemistry*, 21, 101-113.
Jambor, J.L. and Blowes, D.W. (1994) Environmental geochemistry of sulfide Mine wastes. *Mineralogical association of Canada. Short Course*, 22, 438.
Jeong, G.Y. and Lee, B.Y. (2003) Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganese carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation. *American Mineralogist*, 88, 1933-1942.
Lee, K.Y., Kim, K.W., and Kim, S.O. (2010) Geochemical and microbial effects on the mobilization of arsenic in mine tailing soils. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 31-44.
Liu Y.G., Zhou M., Zeng G.M., Li X., Xu W.H., and Fan T. (2007) Effect of solids concentration on removal of heavy metals from mine tailings via bioleaching. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 202-208.
Mineral Database (2010) <http://www.webmineral.com>
Morin, G. and Calas, G. (2006) Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites. *Elements*, 2, 97-101.
Morin, K.A. and Hutt, N.M. (1997) Environmental geoche-

- mistry of mine site drainage practical theory and case studies; Description and assesment of drainage chemistry. MDAG Publishing, 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*, 59, 1773-1786.
- Peter, D. and Michal, F. (2009) Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Enviroment. International*. 35, 1243-1255.
- 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.
- Richardson, S. and Vaughan, D.J. (1989) Arsenopyrite: a spectroscopic investigation of altered surfaces. *Mineralogical Magazine*, 53, 223-229.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., and Rincón, J. (2009) Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*, 90, 1106-1116.
- Roussel, C., Neel, X., and Bril, H. (2000) Mineral control ling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailing. *The Science of The Total Environment*, 263, 209-219.
- Sam, R. and Isable, K.B. (1999) Magnetic susceptibilities of minerals. U.S. Geological Survey, 99-529.
- Sheoran, A.S. and Sheoran, V. (2006) Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review. *Minerals Engineering*, 19, 105-116.
- 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.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- 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, 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.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stinger, G., Lombi, E., and Adriano, D.D. (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimca Acta*, 436, 309-323.

접수일(2010년 6월 1일), 수정일(1차 : 2010년 6월 10일),
 게재확정일(2010년 6월 18일)