

산성광산배수의 흰색침전물 내 Al 중합체(Al_{13} -tridecamer)의 존재

Al Polymer (Al_{13} -tridecamer) in White Precipitate in Acid Mine Drainage

김 영 규(Yeongkyoo Kim)^{1,*} · 황 성 환(Sung-Hwan Hwang)¹ · 유 재 영(Jae-Young Yu)²

¹경북대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

²강원대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

서 론

알루미늄은 자연계를 구성하는 주요 원소로서 지표에서 다양한 형태로 존재한다. 물에 녹아있는 알루미늄은 일반적으로 독성이 높으며 특히 지구화학적 조건에 따라 알루미늄의 중합작용(polymerization)에 의하여 생성되는 Al_{13} -tridecamer은 Al-monomer에 비하여 독성이 훨씬 높은 것으로 보고되어 있다(Wagatsuma and Kaneko, 1987; Parker *et al.*, 1989). 따라서 이의 자연계에서의 존재 여부는 매우 중요한 연구 주제이다. Al_{13} -tridecamer는 물리화학적 특성상 자연계에서 존재가능성이 높은 종으로 많은 연구자의 실내실험에서 합성되어 왔다(Bertsch, 1987; Parker *et al.*, 1989; Parker and Bertsch, 1992, Furrer *et al.*, 1992; Kerven *et al.*, 1995). 일반적으로 25°C의 온도조건과 pH가 4.7에서 6의 범위에서 Al의 총 농도가 10^{-4} mol/L일 때 2/3 이상의 알루미늄이 Al_{13} -tridecamer 형태로 존재하며, 총 농도가 10^{-5} mol/L, pH 5~6인 경우에도 Al_{13} -tridecamer 형태가 상당량 존재하는 것으로 알려졌다(Furrer *et al.*, 1992). 이 Al_{13} -tridecamer의 구조는 중앙에 사면체구조의 AlO_4 한 개가 위치하고 주위로 팔면체구조의 AlO_6 12개가 둘러싸고 있는 형태를 하고 있다(그림 1, Furrer *et al.*, 2002). 따라서 전체적으

로 사면체를 이루는 대칭 결정구조인 ‘Keggin 구조’를 갖는다. 기존에 이 물질은 실험실에서만 합성이 가능하다고 왔으나, Furrer *et al.* (2002)은 처음으로 산성광산배수나 산성비에 의하여 산성화된 하천이 pH가 상대적으로 높은 물과 합쳐지는 특수한 환경에서 Al_{13} -tridecamer가 일부 발견되는 것을 보고 하였다. 국내의 산성광산배수에서 발견되는 침전물 연구는 주로 슈베르트마나이트나 페리하이드라이트에 국한된 경우가 많고 흰색 침전물의 경우는 비정질의 황산알루미늄으로만 간주되었다(이지은 외, 2003; 정기영과 김강주, 2010; Kim *et al.*, 2002; Lee and Kim, 2008). 본 논문에서는 국내의 산성광산배수에서 채취된 흰색침전물에 대하여 실제 이러한 Al_{13} -tridecamer를 포함하는지를 알아보기 위하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR)을 사용하여 수행한 연구 결과를 보고한다.

시료 및 연구방법

분석에 연구된 시료는 Yu (1996)의 연구에 사용되었던 흰색침전물들을 대상으로 하였으며 이 시료들은 강원도의 오십천(A 1, A 9, I 12)과 임곡천(PI 710-7, PI 710-7-120, PI 974-16-3A, PI 974-7)에서 채취된 시료들을 사용하였다. 본 연구를 위하여 한국기초과학지원연구원 대구센터의 600 MHz 고체

*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

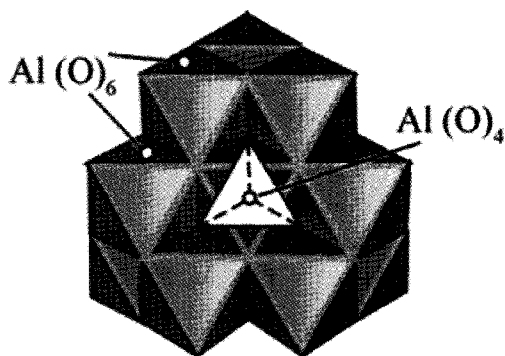


Fig. 1. The structure of Al₁₃-tridecamer (from Furrer et al., 2002).

전용 NMR (Varian)을 사용하였다. 측정조건은 14.1 T의 자장에 Al 배경치가 없는 2.5 mm 저코니아 로터를 사용하였으며 회전은 20 kHz로 펄스의 길이는 0.5 μs ($\pi/12$), 반복시간은 2초를 사용하였다. XRD는 한국기초과학지원연구원 대구센터의 X-선 회절분석기(Phillips)를 이용하였으며 일반적으로 2θ 범위는 10°에서 60°까지, 주사간격은 0.04°를 사용하였으며 주사속도는 0.04° 당 3초로 하였다. 일부 시료의 경우 점토광물의 존재를 확인하기 위하여 추가로 5°에서 25° 사이의 2θ 값 범위를 사용하였으며, 좀 더 정밀한 광물감정을 위하여 주사간격은 0.02°로 주사속도는 0.02° 당 3초를 사용하였다. 각 시료의 ²⁷Al의 화학적 이동(chemical shift)값은 1 M 농도의 AlCl₃의 Al 환경을 0 ppm 표준값으로 하여 이에 대하여 상대적인 주파수를 사용하였다. 침전물의 화학분석을 위하여 대표 시료에 대하여 0.5 g의 시료를 50 ml 1 N HCl에 녹인 후 필터로 거르고, 필터를 통과한 용액에 대하여 500 ml로 희석한 후 ICP-AES와 ICP-MS를 이용하여 원소를 분석하였다.

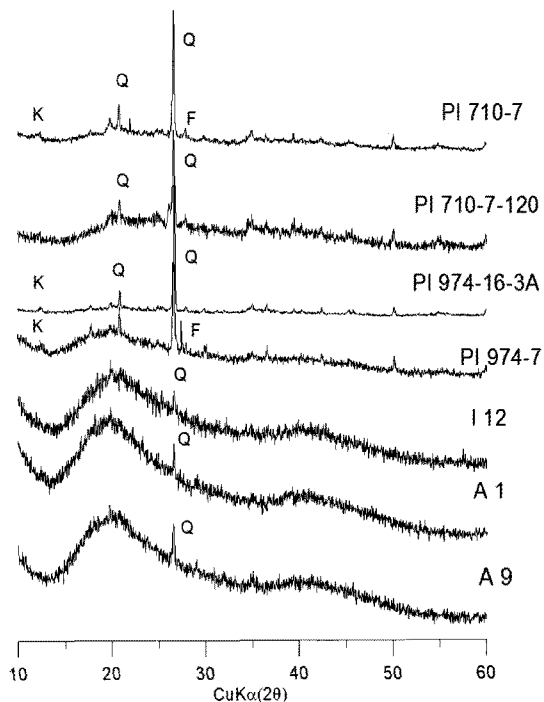


Fig. 2. XRD patterns of white precipitates used in this study (F: feldspar, K: kaolinite, Q: quartz).

결과 및 토의

흰색 침전물의 화학분석 결과는 표 1에 제시되어 있다. 표에서 볼 수 있듯이 주로 Al₂O₃로 구성되어 있고 SO₃의 양도 어느 정도 포함되어 있는 것으로 나타났다. 흰색 침전물의 XRD 분석 결과는 그림 2에 제시되어 있다. 아래의 3개의 시료는 오십천에서 채취된 시료로 미량의 석영을 포함하고 있으나 전체적으로 거의 비정질에 가까운 피크 모양을 보여주고 있으며 석영 이외의 광물은 거의 존재하지 않았다. 이에 비하여 임곡천에서 채취된 위의 네 개의 시료의 경우, PI 974-4과 PI 710-7-120 시료의 경우에서와 같이 어느 정도 비정질에 가까운 시료

Table 1. Chemical compositions of the white precipitate samples used in this study

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	H ₂ O(+)	H ₂ O(-)	residue	Total
PI974 7	2.20	35.55	5.32	0.07	0.07	0.06	0.03	0.03	14.72	28.10	9.60	9.43	105.17
PI974 16 3A	1.28	31.68	11.53	0.00	0.07	0.07	0.03	0.05	12.05	22.80	8.50	14.38	102.44
PI710 7	3.44	37.10	3.81	0.15	0.07	0.11	0.07	0.04	11.01	26.10	7.61	15.68	105.18
A 9	1.27	41.82	0.24	0.00	0.00	0.00	0.17	0.01	16.34	30.00	12.00	2.82	104.67

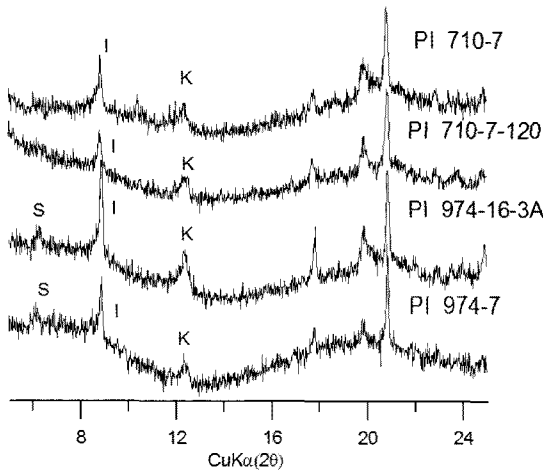


Fig. 3. XRD patterns of white precipitates containing clay minerals (mostly from the Imgok Creek) at low angle 2θ range (K: kaolinite, I: illite, S: smectite).

의 특성을 보이지만, 많은 경우 석영, 장석, 카올리나이트와 같은 광물들이 불순물로 존재하고 있었다. 이러한 광물들은 산성광산배수에서 형성된 것이 아니라 침전물 채취 시 같이 채취된 불순물 광물들이지만, 오십천의 시료들은 이러한 불순물 광물들이 거의 없이 물에서 침전된 침전물로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 임곡천 침전물에 포함된 불순물들의 정확한 광물 감정을 위하여 추가로 낮은 2θ 각 범위에서 분석된 XRD 패턴은 그림 3에 제시되어 있다.

임곡천 침전물에 포함된 점토광물은 일라이트, 카올리나이트, 스�멕타이트 등이 혼재되어 존재하고 있는 것으로 나타났다. 실제 Al₁₃-tridecamer가 흰색 침전물의 대부분을 이루고 있다면 이론적으로 4개의 배위수를 갖는 Al(4)와 6개의 배위수를 갖는 Al(6)의 비율은 1:12로 나타나야 한다. 그러나 XRD 피크에서 볼 수 있듯이 본 시료들에는 점토광물들과 같은 광물이 불순물로 존재하고 이러한 광물들도 Al(4)와 Al(6)형태의 Al을 포함하고 있다. 일라이트는 사면체층 내 배위수 4의 Al이 같이 존재하며 그림 2에서 보았듯이 임곡천 일부 시료에 또한 Al(4)를 포함한 미량의 장석이 포함되어 있다. Al(6)의 경우는 대부분의 점토광물의 팔면체층에 존재하고 있다. 그러나 Al₁₃-tridecamer에서 Al(4)/Al(6)의 비가 1:12이므로 상대적으로 작은 Al(4)의 양이 불순물로 존재하는 광물에 의하여 더 크게 영향을 받는다. 따라서 실제 흰색 침전물 내 Al(4)의 경우

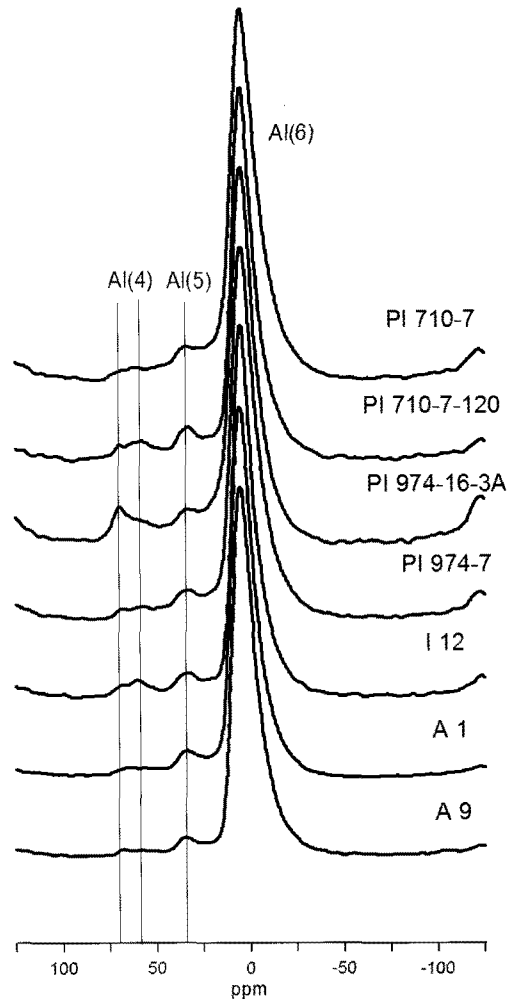


Fig. 4. NMR spectra of white precipitates used in this study. They show that precipitates contain three differently coordinated aluminums.

Al₁₃-tridecamer이 존재한다면 일라이트에서 유래되는 Al(4)에 의하여 많은 영향을 받을 것으로 예상할 수 있다.

NMR의 경우 Al(4)와 Al(6)를 쉽게 구분할 수 있다(김영규, 2001; Kirkpatrick, 1988; Kirkpatrick and Phillips, 1993). 본 시료들에 대하여 Al의 배위수를 알아보기 위하여 측정한 NMR 데이터는 그림 4에 제시되어 있다. 7개의 시료가 전체적으로 비슷한 모양을 보이고 있다. 0 ppm 근처의 피크는 6개의 배위수를 갖는 Al(6)를 의미하며 흰색 침전물 내의 대부분의 Al이 Al(6)로 되어 있음을 의미한다. 약 30 ppm에서 관찰되는 피크는 5개의 배위수를 갖는

Al의 피크로서 비정질 Al의 경우에 나올 수 있는 피크이다. 그리고 다른 두 개의 작은 피크가 약 60와 70 ppm에서 관찰된다. 기존에 보고된 Al₁₃-tridecamer의 NMR 피크의 위치는 60 ppm으로서 본 연구에 사용된 모든 시료에서 발견된다(Furrer *et al.*, 2002). 규산염 광물에서 보고된 Al(4)의 피크 위치는 일라이트와 같은 층상형 광물은 약 70 ppm, 그리고 장석 등에서는 60 ppm의 피크가 보고되어 있다(Kirkpatrick *et al.*, 1985; Kirkpatrick, 1988). 따라서 60 ppm 피크의 또 다른 가능성은 장석에 의한 피크일 수 있으나 장석의 경우 임곡천 시료에서만 아주 미량으로 관찰되기 때문에 오십천에서 채취된 시료의 60 ppm 피크는 모두 Al₁₃-tridecamer에서 나오는 시료라 할 수 있고, 임곡천에서 채취된 시료의 60 ppm 피크는 Al₁₃-tridecamer의 Al(4)와 장석의 Al(4)가 중첩되어 나타나는 것이라 할 수 있다. 또한 70 ppm의 NMR 피크는 XRD 데이터에서 관찰할 수 있는 것과 같이 주로 일라이트 사면체 층의 Al(4)로부터 나온 것이다.

본 연구에서 알 수 있듯이 기존에 산성광산배수와 같은 환경에서 일부 보고된 Al₁₃-tridecamer의 존재가 국내의 산성광산배수의 영향을 받는 하천에도 일부 존재하는 것으로 판명되었다. 그러나 그 양에 있어서는 실제 Al(6)의 피크의 강도에 비하여 1/12보다 작은 것으로 미루어 보아 흰색침전물의 일부만이 Al₁₃-tridecamer로 존재하고 SO₃도 시료 내에 포함되어 있는 것으로 보아 황산염을 포함한 비정질의 알루미늄도 포함되어 있으며 또한 Al₁₃-tridecamer도 일부 포함되어 있는 것으로 보인다. 이들의 양은 Al₁₃-tridecamer의 양이 각 시료에 따라 다른 것으로 미루어 보아 생성되는 지구화학적 조건에 따라서 다른 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업(No. 2010-0004392)의 지원을 받아 수행되었다.

참고문헌

김영규 (2001) NMR 분광법의 원리와 지구환경과학에의 응용. 암석학회지, 10, 233-245.
 이지은, 김영규, 추창오 (2003) 달성 폐광산의 침출수 및 갯내 유출수의 수리지구화학적 특성과 비교. 대한지질

학회지, 39, 519-533.
 정기영, 김강주 (2010) 금산군 마전리층 열수 광화대의 표성 함비소 Schwertmannite. 한국광물학회지, 23, 93-98.
 Bertsch, P.M. (1987) Conditions for Al(13) polymer formation in partially neutralized aluminum solutions. Soil Soc. Am J., 51, 825-828.
 Furrer, G., Ludwig, C., and Schindler, P.W. (1992) On the chemistry of the keggin Al(13) polymer: I. Acid-base properties. J. Colloid Inter. Sci., 149, 56-67.
 Furrer, G., Phillips, B.L., Ulrich, K.-U., Pöthig, R., and Casey, W.H. (2002) The origin of aluminum flocs in polluted streams. Science, 297, 2245-2247.
 Kerven, G.L., Larsen, P.L., and Blamey, F.P.C. (1995) Detrimental sulfate effects on formation of Al-13tridecameric polycation in synthetic soil solutions. Soil Sci. Am. J., 59, 765-771.
 Kim, J.J., Kim, S.J., and Tazaki, K. (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and no-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. Environ. Geol., 42, 19-31.
 Kirkpatrick, R.J. (1988) MAS-NMR spectroscopy of minerals and glasses. In: Hawthorne, F.C. (ed) Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy, Vol. 18, Mineral. Soc. America, 341-403.
 Kirkpatrick, R.J., Kinsey, R.A., Amith, K.A., Henderson, D.M., and Oldfield, E. (1985) High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspar. Amer. Mineral, 70, 106-123.
 Kirkpatrick, R.J. and Phillips, B.L. (1993) ²⁷Al NMR spectroscopy of minerals and related materials. Appl. Magn. Reson., 4, 213-236.
 Lee, J.-E. and Kim, Y. (2008) A quantitative estimation of the factors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage. Environ. Geol., 55, 65-75.
 Parker, D.R., Kinraide, T.B., and Zelazny, L.W. (1989) On the phytotoxicity of polybuclear hydroxy-aluminum complexes. Soil Sci. Am. J., 53, 789-796
 Parker, D.R. and Bertsch, P.M. (1992) Formation of the "Al13" tridecameric aluminum polycation under diverse synthesis conditions. Environ. Sci. Technol., 26, 914-921.
 Wagatsuma, T. and Kaneko, M. (1987) High toxicity of hydroxy-aluminum polymer ions to palnt roots. Soil Sci. Plant Nutr., 33, 57-67.

Yu, J.Y. (1996) Precipitation of Fe and Al compounds from the acid mine waters in the Doyyae area, Korea: A qualitative measure of equilibrium modeling applicability and neutralization capacity? Aquatic. Geochem., 2, 81-105.

접수일(2011년 6월 11일), 수정일(1차 : 2011년 6월 28일),
게재확정일(2011년 6월 28일)