

## 산성광산배수에서 발견되는 흰색침전물의 상전이에 대한 예비 연구

### Preliminary Study on the Phase Transition of White Precipitates Found in the Acid Mine Drainage

여진우(Jin Woo Yeo) · 김영규(Yeongkyoo Kim)\*

경북대학교 지구시스템과학부

(School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea)

**요약** : 산성광산배수에서 흰색 알루미늄 침전물은 pH가 상대적으로 높은 하천수와 만나 섞일 때 주로 발생한다. 이 침전물을 구성하는 광물은 산성광산배수 내 중금속 등을 흡착 공침하여 이들 중금속의 거동을 조절하는 중요한 역할을 한다. 이러한 흰색 침전물을 구성하고 있는 광물들은 추후 상변화를 거치며 그러한 과정 중에 중금속의 용해 재흡착 등이 일어날 수 있다. 본 연구는 이러한 흰색 침전물의 상전이 과정에 대한 기본적인 정보를 얻기 위하여 수행되었다. 본 연구에서는 도계광업소 주변의 하천에서 채취한 흰색 침전물을 대상으로 서로 다른 pH와 온도의 조건에서 시간이 지남에 따라 일어나는 광물상의 변화를 살펴보고자 하였다. 흰색 침전물은 주로 basaluminite와 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$  및 미량의  $\text{Al}_{13}$ -tridecamer의 혼합물로 구성되며, basaluminite의 부조화용해가 먼저 일어나 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 함량이 증가한 이후, pseudoboehmite의 전구물질 단계를 거쳐서 pseudoboehmite가 최종 침전되는 상전이 과정을 거친다. 80 °C의 온도에서는 이러한 일련의 과정이 잘 나타났지만, 비교적 낮은 온도에서는 basaluminite와 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 공존하는 초기 침전물 상태로 남아있었다. 그리고 높은 pH는 basaluminite의  $\text{SO}_4^{2-}$ 기의 탈착을 유도하여 pseudoboehmite 전구물질로의 상전이를 촉진하였다. 시간이 지남에 따라 광물의 용해 및 상전이에 의하여 용액의 pH는 낮아지는 경향을 보였으며, 최종산물인 pseudoboehmite가 형성되어도 약간의 입자의 크기 증가만 관찰되고 완전한 결정질의 형태는 보이지 않았다.

**주요어** : Basaluminite, pseudoboehmite, 상전이, pH, 온도

**ABSTRACT** : The white aluminum phases in acid mine drainage usually precipitates when mixed with stream waters with relatively high pH. The minerals in white precipitates play important roles in controlling the behavior of heavy metals by adsorbing and coprecipitation. By the phase transition of these minerals in white precipitates, dissolution and readsorption of heavy metals may occur. This study was conducted to obtain preliminary information on the phase transition of the mineral phases in white precipitates. In this study, the mineral phase changes in the white precipitates collected from the stream around Dogye Mining Site over time were investigated with different pH values and temperatures. White precipitates consist mainly of basaluminite, amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and a small amount of  $\text{Al}_{13}$ -tridecamer. During aging, the incongruent dissolution of the basaluminite occurs first, increasing the content of the amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . After that, pseudoboehmite is finally precipitated following the precursor phase of pseudoboehmite. At 80 °C, this series of processes was clearly observed, but at relatively low temperatures, no noticeable changes were observed from the initial condition with

\*Corresponding author: +82-53-950-5360, E-mail: ygkim@knu.ac.kr

coexisting basaluminite and amorphous Al(OH)<sub>3</sub>. At high pH, the desorption of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> group in basaluminite was initiated to promote phase transition to the pseudoboehmite precursor. Over time, the solution pH decreases due to the dissolution and phase transition of the minerals, and even after the precipitation of pseudoboehmite, only the particle size slightly increased but no clear crystal form was observed.

**Key words** : Basaluminite, pseudoboehmite, phase transition, pH, temperature

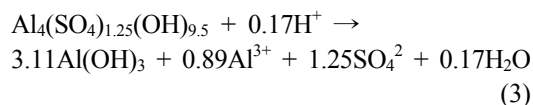
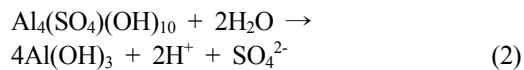
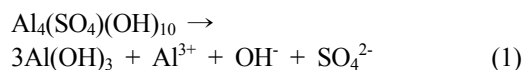
## 서 론

알루미늄은 지각 내에서 3번째로 많은 원소로, 지표 내에서 다양한 형태로 존재한다. 수용액 내에서 알루미늄의 존재형태는 pH에 따라 달라지며, 산성에서 높은 농도로 용해되어 있던 알루미늄은 주로 약산성에서 중성의 범위에서 용해도가 급격히 줄어들기 때문에 침전물의 형태로 발견된다. 산성 광산배수(acid mine drainage, AMD) 환경에서 발생하는 침출수는 주로 pH 2~4 범위의 강산성으로, 이 때문에 침출수 내에는 많은 중금속들이 용해되어 있다. 이러한 알루미늄의 함량이 높은 산성광산배수와 pH가 상대적으로 높은 하천수가 만나 pH가 높아지면 알루미늄의 용해도가 낮아져서 알루미늄 침전물이 발생하게 된다(Nordstrom *et al.*, 1984; Yu, 1996a and 1996b; Bigham and Nordstrom, 2000; Furrer *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2002; Kim and Kim, 2003; Pu *et al.*, 2010; Sánchez-España *et al.*, 2011; Kim, 2015; Carrero *et al.*, 2017).

이 침전물을 구성하는 광물은 주로 비정질로서, Al-OHSO<sub>4</sub> 광물(ex. (hydro)basaluminite) 또는 Al-OH 광물(ex. 비정질 Al(OH)<sub>3</sub>) 및 이들의 혼합물로 간주되고 있다(Adams and Rawajfih, 1977; Nordstrom *et al.*, 1984; Bigham and Nordstrom, 2000; Lee *et al.*, 2002; Kim and Kim, 2003; Pu *et al.*, 2010; Jones *et al.*, 2011; Sánchez-España *et al.*, 2011). 이 중에서 hydrobasaluminite 및 basaluminite는 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)과 같은 분석법으로 쉽게 광물동정이 가능하다(Sánchez-España *et al.*, 2011). 반면 비정질 Al(OH)<sub>3</sub>의 경우 과거에는 pH에 따른 알루미늄의 활동도에 대한 안정화도표, 수용액에 대한 지구화학적 모델링 및 침전물의 EDS 데이터를 통해 그 존재가 유추되어져 왔지만(Lee *et al.*, 2002; Pu *et al.*, 2010; Sánchez-España *et al.*, 2011), Jones *et al.* (2011)에 의해 Al, S, O K-edge XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy) 분석을 통하여

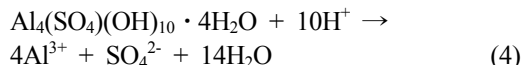
흰색침전물 내에 비정질 Al(OH)<sub>3</sub>가 basaluminite와 공존하고 있다고 보고되었다. 또한 Furrer *et al.* (2002)는 <sup>27</sup>Al MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance) 분석을 통해 특수한 AMD 환경 내 산성광산배수와 pH가 상대적으로 높은 물이 혼합되는 조건에서 채취된 흰색침전물에서 Al<sub>13</sub>-tridecamer가 일부 발견되는 것을 보고하였다. 따라서 실제 산성광산배수에서 발견되는 흰색침전물은 다양한 물질의 혼합물일 수 있다.

흰색침전물을 구성하는 광물 중 하나인 hydrobasaluminite 및 basaluminite는 함철광산으로부터 발생한 흰색침전물에서 최초로 보고된 광물종이다(Hollingworth and Bannister, 1950). 이 광물들은 주로 용액 내에서 부조화용해(incongruent dissolution)를 통해 결과적으로 비정질의 Al(OH)<sub>3</sub>를 형성하는 것으로 알려져 있다(Adams and Rawajfih, 1977; Nordstrom, 1982; Acero and Hudson-Edwards *et al.*, 2018; Lozano *et al.*, 2018). 기존 연구자들에 의해 다양한 부조화용해 반응식이 제안되었고, 그에 따라 이러한 반응 시 일어나는 pH의 변화도 다르게 주장되었다. 반응식 (1)의 Adams and Rawajfih (1977)의 경우에는 pH의 상승, 반응식 (2)의 Nordstrom (1982)의 경우는 pH의 하강, 반응식 (3)의 Lozano *et al.* (2018)의 경우는 pH의 상승을 보고했다.

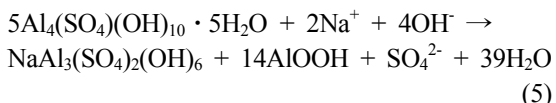


추가적으로 pH가 2.4~4.1 범위의 조건 하에서는

basaluminite의 부조화용해를 통해 2차 산물이 침전되지 않는 것으로 보고되며, 그 반응식 (4)는 다음과 같다(Acero and Hudson-Edwards *et al.*, 2018).



또한 이 basaluminite의 상전이는 과거에는 주로 명반석(Alunite)으로의 변화가 많이 보고되었지만 (Roberson and Hem, 1969; Adams and Rawajfih, 1977; Adams and Hajek, 1978), 최근 Lozano *et al.* (2018)의 연구에서는 합성된 basaluminite를 통하여 최초로 pseudoboehmite(nanoboehmite)로의 상전이 결과를 보고했다. Lozano *et al.* (2018)은 합성된 basaluminite 실험을 통해 basaluminite의 pseudoboehmite 및 natroalunite로의 상전이 식 (5)를 다음과 같이 제안하였다.



이러한 basaluminite에서 pseudoboehmite로의 전이속도는 Lozano *et al.* (2018)의 기존 실험에 의하면 다양한 물리화학적 조건에 영향을 받는 것으로 알려져 왔다. 이러한 요인에는 pH,  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도가 있으며, 높은 pH 상태에서는 basaluminite 내  $\text{SO}_4^{2-}$ 기가 outer-sphere complex로 존재하고 있기 때문에 쉽게 탈착이 되며(Carrero *et al.*, 2017), 그로 인해 용액 내  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도가 증가함에 따라 basaluminite의 안정도가 높아져 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 형성을 저해하고, pseudoboehmite로의 상전이를 지연시킨다고 보고되어 있다(Lozano *et al.*, 2018).

그러나 이러한 연구들은 주로 실내 실험을 통하여 이루어져 실제 산성광산배수에서 발견되는 알루미늄의 침전물의 상변화가 어떻게 일어날지 그리고 그러한 반응으로 인하여 흡착, 용해, 공침 등의 반응을 통하여 배수 내 원소의 거동은 어떻게 될지에 대한 연구는 수행된 바가 없다.

본 연구는 실제 산성광산배수에서 발견되는 흰색 침전물의 상변화를 종합적으로 연구하기 위한 예비연구로서 자연에서 발견되는 흰색 침전물의 상전이 과정을 연구하였다. 연구대상 침전물을 채취한 장소는 석탄광인 대한석탄공사 도계광업소 중앙생산부로, 이는 1951년 4월에 개광하여 현재까

지 가행 중이다. 그 결과, 이 광산에서는 현재 광업 활동 후 적치된 폐석들로 인해 중앙생산부 인근 하천이 침출수로 오염되어 심하게 산성화되었다. 이 침출수가 소하천과 만나 pH가 증가하면서 흰색 침전물이 하천 바닥에 침전되어 있다. 이 하천에 대해서는 수리지구화학적 연구 및 침전물에 대한 연구가 일부 수행되어 Al-OHSO<sub>4</sub> 광물인 basaluminite가 주요 침전물로 보고되었지만(Yu, 1996a and 1996b), 최근 Kim (2015)의 연구에서는 침전물을 basaluminite, 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_{13}$ -tridecamer 및 석고 등의 혼합물로 추정하였다. 현재 중앙생산부 주변 인근 하천의 오염을 정화하기 위하여 산성광산배수 처리 시설인 물리화학적 공정(도계나한 폐수처리시설)이 설치되어 운영되고 있다. 폐수처리시설로부터 나오는 처리수가 하천으로 합류되는 지점부터 적갈색 침전물이 침전되는 적화현상이 발생하기 때문에 그 이후로 흰색침전물의 연장성이 끊긴다.

본 연구에서는 도계광업소 중앙생산부 주변 폐석더미에서 유출된 산성광산배수로 인해 주변 하천 내 침전된 흰색 침전물 시료의 상변화 여부를 파악하기 위하여 수행되었다. 이 시료를 대상으로 산성광산배수에서 발견되는 흰색 침전물이 궁극적으로 상변화를 거치는지, 상변화를 거치면 어떠한 상으로 변하는지, 그리고 이러한 상변화에 온도와 pH가 어떠한 영향을 미치는지에 대한 기본 정보를 알고 이를 토대로 추후 자세한 상변화 기작에 대한 연구를 수행하기 위한 예비연구로 수행되었다.

## 연구방법

### 사용된 시료

분석에 연구된 시료는 Kim (2015)의 연구에 사용되었던 흰색침전물들을 대상으로 하였으며, 이 시료들은 강원도 삼척시 도계광업소 중앙생산부 주변의 폐석더미 주변 하천에서 채취되었다. 폐석더미에서 나온 침출수로 인하여 주변 하천에 약 500 m에 걸쳐 흰색침전물이 침전되어 발견된다.

### 가열 실험

동결건조하여 보관한 고체 시료 25 mg을 3차 증류수 50 mL와 섞은 후 60 mL Nalgene 병에 담아 오븐에서 aging하였다. 온도는 40, 60, 80 °C로 3가

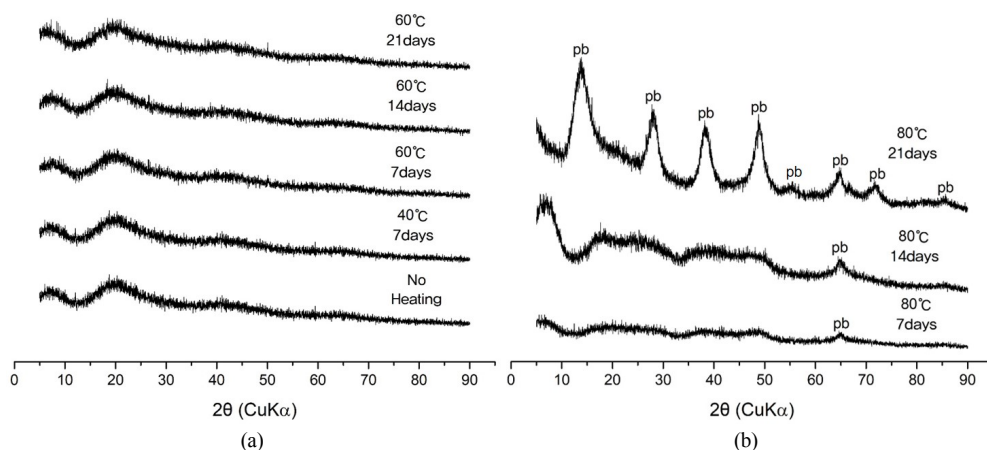


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times (a) at 40 °C and 60 °C, (b) at 80 °C.

지 조건, pH의 경우 3차 증류수(pH 약 5.6)와 0.1 M NaOH를 첨가하여 pH 10.2로 맞추어 2가지 조건으로 다르게 하였다. Aging 기간을 1주에서부터 최대 6개월까지 달리하였으며, 각 aging 기간마다 변화된 수용액의 pH를 측정하였다. pH는 TOA DKK사의 휴대용 pH 측정기 HM-31P를 이용하여 측정하였다. pH 측정기는 pH 4, 7, 10 버퍼용액을 사용하여 보정 및 확인하였다.

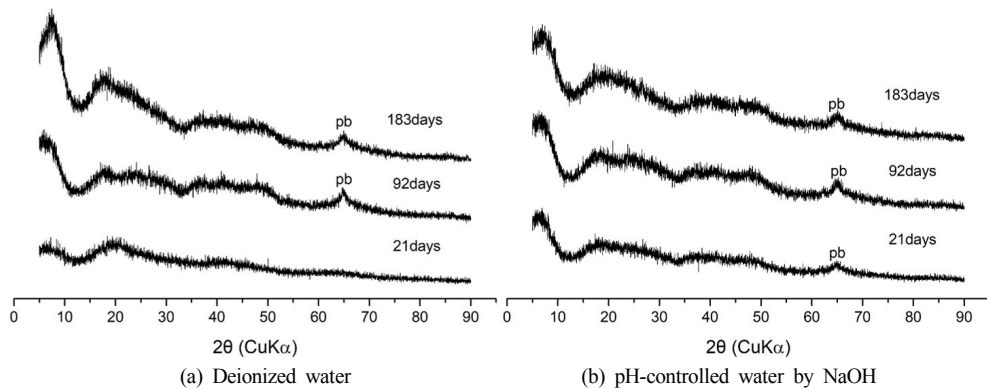
### 시료 분석

가열 이후 고체 시료를 구성하는 광물의 상전이 과정을 관찰하기 위하여 각 시료들에 대하여 경북대학교 공동실험실습관의 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 사용하여 분석을 실시하였다. 분석 조건은 CuKα 18 kW, 2θ 범위 5~90°, 측각 간격(step size) 0.02°이다. 또한 시료를 구성하는 광물의 입자의 형태와 크기를 정성적으로 비교하기 위하여 경북대학교 공동실험실습관의 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, SU8220)을 사용하였으며, 가속전압 5 kV 조건에서 분석을 실시하였다. 침전물에 대한 화학적 분석 데이터는 Kim (2015)에서 분석된 데이터를 사용하였다.

### 결과 및 토의

#### 광물 변화

본 연구에 사용된 흰색 침전물시료에 온도 및 pH 조절을 하지 않은 경우 XRD 패턴이 약 7, 20, 42, 65° 부근의 피크인 전형적인 비정질의 hydrobasaluminite의 특징을 보여주고 있다(Fig. 1(a)). 하지만 XRD 상에서는 Kim (2015)에서 제시된 흰색침전물을 구성하는 광물인 비정질 Al(OH)<sub>3</sub> 및 Al<sub>13</sub>-tridecamer의 존재를 확인할 수는 없었다. 온도를 조절함에 따라 60 °C에서는 XRD 패턴 상에서 21일 후까지 아무런 변화를 보이지 않지만(Fig. 1(a)), 80 °C로 가열할 시 7일 후에는 비정질에 가까운 hydrobasaluminite의 피크가 사라지고, 65° 부근에서 pseudoboehmite의 (002) 혹은 (231) 피크가 나타난다(Fig. 1(b)). 그리고 14일 후의 XRD 패턴에서는 65° 부근의 피크의 강도가 조금 커지며, 7° 부근의 비교적 큰 강도의 피크가 나타나며 15~32° 및 34~50° 부근에 넓은 피크(또는 배경치의 증가)가 관찰된다(Fig. 1(b)). 이러한 새로운 패턴의 XRD 피크는 아마도 비정질에 가까운 광물로 판단되며, 따라서 XRD 피크의 변화 과정을 볼 때 이를 잠정적으로 pseudoboehmite의 전구물질로 간주할 수 있다. 이러한 전구물질 생성 후 마지막 21일 후에는 14°의 (020), 28°의 (120), 38°의 (031), 49°의 (051) 혹은 (200), 56°의 (151), 64°의 (231) 혹은 (002), 72°의 (251) 및 84°의 (271) 피크를 관찰할 수 있으며 이는 pseudoboehmite의



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times at 60 °C (a) in deionized water (pH 5.6), (b) pH-controlled water by NaOH (pH 10.2).

대표적인 피크이다(Fig. 1(b)). 이처럼 온도의 경우 높을수록 반응속도가 빨라져 상전이되는 속도가 기하급수적으로 빨라지는데, basaluminite처럼 광산수계에서 잘 침전되며 화학조성이 유사한 철광물인 schwertmannite의 경우에는 온도가 60 °C에서 80 °C로 상승할 경우 반응이 약 4배 정도 더 빠르게 발생하는 것으로 알려져 있다(Davidson *et al.*, 2008). 그러나 이번 실험에서는 XRD 패턴 상에서는 합성 basaluminite를 0.01 M NaNO<sub>3</sub> 용액에 0.5 M NH<sub>4</sub>OH 및 0.02 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 달리 첨가하여 81일 동안 aging을 수행한 Lozano *et al.* (2018) 실험 내 실험의 HEXD (High-energy X-ray diffraction) 분석에서 나타난 natroalunite의 피크는 발견되지 않았고, 오직 pseudoboehmite 피크만을 발견할 수 있었다.

반면, 같은 온도 조건에서 pH에 따른 변화를 보기 위해 60 °C에서 pH를 달리하여 aging하였을 때 나타나는 XRD 패턴 상의 결과는 Fig. 2와 같다. 3차 증류수를 사용하여 pH가 5.6인 물과 pH를 10.2로 증가시킨 두 가지의 물에서 aging 시킨 시료들에서 특히 초기에 약간의 광물학적인 변화가 관찰되었다. 3차 증류수에서 21일 후에 나타나는 XRD 패턴은 상전이가 일어나지 않은 채로 그대로 비정질에 가까운 hydrobasaluminite의 피크가 나타나지만(Fig. 2(a)), pH를 증가시킨 물에서는 같은 시간 65 ° 부근에서 pseudoboehmite의 (002) 혹은 (231) 피크와 7, 15~32 및 34~50 ° pseudoboehmite 전구물질 피크가 나타난다(Fig. 2(b)). 이후 92일 및 183일 후에는 두 용액 모두 pseudoboehmite의 (002) 혹은 (231) 및 pseudoboehmite 전구물질로 추측되

는 피크가 나타난다. 따라서 pH의 경우는 높은 pH는 초기의 basaluminite 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기의 탈착을 유도하여 XRD 상에서 basaluminite의 피크를 사라지게 하는 것으로 판단된다. 또한 높은 온도에서 basaluminite에서 pseudoboehmite로의 완전한 상전이 과정이 더욱 효과적으로 나타났다. 따라서 온도뿐만 아니라 pH도 basaluminite에서 pseudoboehmite로의 상전이 과정에 영향을 주는 것으로 보인다.

Kim (2015)에서 제시된 자료에 따르면 본 시료는 주로 알루미늄이 주 구성성분이고, basaluminite 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기로 인해 황도 일부 포함하고 있다. 또한 Mg, Na 등은 보존성 원소로 수계 내에서 일정농도를 유지하고 있기 때문에 basaluminite 표면에 일부 흡착이 되어 분석치 내에 포함되었으며, 다른 중금속들 또한 흡착에 기인한 것으로 보인다. 또한 Kim (2015)은 화학 분석치, XRD 데이터, 그리고 <sup>27</sup>Al NMR 결과 등을 바탕으로 본 흰색 침전물이 basaluminite, 비정질 Al(OH)<sub>3</sub> 및 Al<sub>13</sub>-tridecamer, 석고 등의 혼합물로 구성되어 있다고 추정하였는데, 이번 실험에서의 XRD 분석상에서 석고는 발견되지 않았으며, 이는 동결건조 과정 중에 생겨난 산물로 추정된다. 빠른 반응 속도를 위하여 고온에서 수행된 본 연구의 XRD 분석 및 기존의 화학분석치의 결과를 통해 종합적으로 정리하자면, 자연 시료의 흰색 침전물은 basaluminite와 비정질 Al(OH)<sub>3</sub> 및 미량의 Al<sub>13</sub>-tridecamer로 구성되는데, 시간이 지나면서 침전물이 용액 내에서 일부 용해될 경우 basaluminite가 부조화용해를 통해 비정질의 Al(OH)<sub>3</sub>의 양이 우세하는 쪽으로 변하게 된다. 이후 XRD 분석에서 나타난 것처럼 basaluminite가

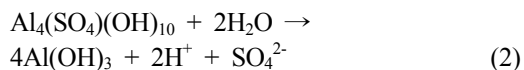
**Table 1.** Changes in pH values of solutions at initial and after indicated times

Day	Initial	7 days	14 days	21 days	183 days
40 °C	5.64	4.55	4.51	4.42	-
60 °C	5.64	4.08	3.82	3.64	3.58
80 °C	5.64	3.71	3.60	3.57	-
60 °C (pH controlled)	10.24	4.37	3.98	3.79	3.58

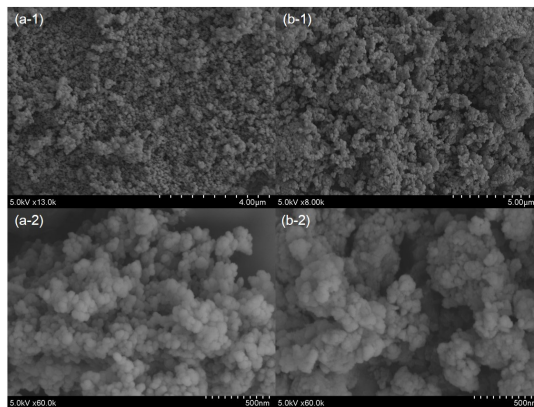
발견되지 않는 시점에서 pseudoboehmite가 형성되기 전의 전구물질로 상전이가 일어나며, 추가적인 결정화작용을 통해 반응이 완료된 후에 pseudoboehmite로 침전되는 최종적인 상전이 과정이 나타나는 것으로 생각된다. 이처럼 자연에서 발견되는 흰색 침전물은 실내 연구에서 사용되는 물질과 달라 다양한 광물성분들이 존재할 수 있지만 시간이 지남에 따라 결국 pseudoboehmite라는 하나의 단일 상으로 변화된다는 것을 최초로 확인할 수 있었다.

**pH 변화**

각각의 온도 하에서 aging 기간마다 변화된 수용액의 pH를 측정한 결과는 Table 1에 제시되어 있다. 모든 시료에 대하여 pH는 시간이 지남에 따라 점점 감소하는 경향을 보이고 있으며, 온도가 더 높아질수록 감소하는 폭이 소폭 상승하는 결과 또한 보여주고 있다. 온도가 60 °C일 때 NaOH로 pH 조절을 한 용액에서 7일 후 pH의 급격한 감소를 보여준다. 그리고 aging 기간이 짧을 때에는 pH 조절을 한 용액과 3차 증류수 간에 작은 차이가 존재하지만, 약 6개월 이후에는 pH가 같은 값으로 수렴하는 것을 보여준다. 즉, basaluminite가 용액 내에서 부조화용해를 통해 pH가 급격히 감소하는 것으로 나타난다. 이에 대해서는 기존 연구 결과들이 서로 다른 결과들을 보여주고 있지만 이번 실험에서는 Nordstrom (1982)의 반응식 (2)



와 가장 유사한 pH의 변화가 발생하고 있는 것으로 나타난다. 초기에 basaluminite의 급격한 pH 변화 이후, 상전이가 나타나면서 basaluminite 내 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기가 전부 탈착이 되고 나면 온도에 따라 비정질에 가까운 Al(OH)<sub>3</sub> 혹은 XRD 분석 상에서 나



**Fig. 3.** SEM images of (a) White precipitates sample, (b) P pseudoboehmite (80 °C 21 days).

타난 pseudoboehmite 전구물질 혹은 pseudoboehmite가 우세한 광물종으로 존재하기 때문에 pH의 변화는 거의 일어나지 않는 것으로 사료된다.

**입자 분석**

흰색침전물을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 결정형성이 되지 않은 체로 둥근 입자의 형태를 관찰할 수 있었다(Fig. 3(a)). XRD 분석에서처럼 주사전자현미경 사진에서도 흰색침전물을 구성하는 결정형 입자들의 동정은 불가능했다. 그리고 상전이가 이루어진 이후 형성된 pseudoboehmite에서도 이와 비슷한 둥근 입자의 형태를 나타낸다(Fig. 3 (b)). 저배율 및 고배율로 관찰한 결과, pseudoboehmite로 상전이 된 이후에 입자의 크기가 미세하게 조금 더 커졌으나 결정형 입자들의 모습들은 보이지 않았다(Fig. (3)). 비록 pseudoboehmite가 형성되어도 입자의 크기가 작고 결정도가 높지 않아서 XRD 상에서도 넓은 너비를 갖는 피크를 보이는 것으로 판단된다.

## 결 론

도계광업소 주변 하천에서 채취한 흰색 침전물 시료를 대상으로 서로 다른 온도와 pH 상태에서 aging 시 일어나는 침전물의 광물상 변화에 대한 연구를 수행하였다. 흰색 침전물을 구성하는 광물종은 주로 basaluminite와 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$  및 미량의  $\text{Al}_{13}$ -tridecamer로 이루어져 있었다. 본 연구 결과에 의하면 시간이 지남에 따라 다양한 광물 성분들로 구성된 흰색 침전물은 상전이 되어 XRD 상에서 관찰되는 것과 같이 광물 종을 알 수 없는 비정질 광물을 거쳐 최종적으로 pseudoboehmite로 변화한다. 야외에서 발견되는 이러한 흰색 침전물의 상변화는 기존에는 알려지지 않았던 것으로, 이번 연구에서 최초로 확인할 수 있었다. Basaluminite가 용액 내에서 부조화용해를 통해 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 형성시키는 것을 고려하면 XRD 상에서 나타난 동정이 어려웠던 비정질 광물은 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 과 pseudoboehmite 사이의 중간단계로, pseudoboehmite 전구물질이라 할 수 있다. 이러한 basaluminite의 상전이 단계는 온도 및 pH 둘 다의 영향을 받아 촉진되는 데, 높은 pH는 초기에 basaluminite의  $\text{SO}_4^{2-}$ 기의 탈착을 유도해 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 형성하는 부조화용해를 촉진한다. 그리고 온도의 경우 낮은 온도에서는 반응이 워낙 느리게 일어나 일정 온도 이상일 때에 주어진 시간 내에서 상전이 현상을 관찰할 수 있었고 최종 산물로서 pseudoboehmite가 형성되었다. 최종적으로 pseudoboehmite가 형성되어도 비정질에 가까운 상태를 유지하고 있었고 약간의 입자 크기의 증가가 관찰되었다. 모든 시료에 대하여 pH 값은 시간이 지남에 따라 낮아지는 데 pH 변화는 감소하는 경향을 보였다. 이는 초기에는 basaluminite의 부조화용해로 인해  $\text{H}^+$ 이온의 방출에 의한 것으로 사료된다. 이때에 침전물의 구성이 비정질  $\text{Al}(\text{OH})_3$  혹은 pseudoboehmite 등의 단일 종으로 우세하게 바뀌어 안정되면서부터 pH의 변화가 감소하면서 일정한 상태를 유지하는 것으로 추측된다.

## 사 사

이 논문은 2018학년도 경북대학교 연구년 교수 연구비에 의하여 연구되었음.

## REFERENCES

- Acero, P. and Hudson-Edwards, K.A. (2018) Influence of pH and temperature on basaluminite dissolution rates. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2, 203-209.
- Adams, F. and Hajek, B.F. (1978) Effects of solution sulfate, hydroxide, and potassium concentrations on the crystallization of alunite, basaluminite, and gibbsite from dilute aluminum solutions. *Soil Science*, 126, 169-173.
- Adams, F. and Rawajfeh, Z. (1977) Basaluminite and alunite: A possible cause of sulfate retention by acid soils. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 686-692.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 40, 351-403.
- Carrero, S., Fernández-Martínez, A., Pérez-López, R., Lee, D., Aquilanti, G., Poulain, A., Lozano, A., and Nieto, J.M. (2017) The nanocrystalline structure of basaluminite, an aluminum hydroxide sulfate from acid mine drainage. *American Mineralogist*, 102, 2381-2389.
- Davidson, L.E., Shaw, S., and Benning, L.G. (2008) The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist*, 93, 1326-1337.
- 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.
- Hollingworth, S.E. and Bannister, F.A., (1950) Basaluminite and hydrobasaluminite, two new minerals from Northamptonshire. *Mineralogical Magazine*, 29, 1-17.
- Jones, A.M., Collins, R.N., and Waite, T.D. (2011) Mineral species control of aluminum solubility in sulfate-rich acidic waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 965-977.
- Kim, J.J. and Kim, S.J. (2003) Environmental, mineralogical, and genetic characterization of ochreous and white precipitates from acid mine drainages in Taebaeg, Korea. *Environmental Science & Technology*, 37, 2120-2126.
- Kim, Y. (2015) Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage. *Chemosphere*, 119, 803-811.
- Lee, G., Bigham, J.M., and Faure, G. (2002) Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid

- mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, 17, 569-581.
- Lozano, A., Fernández-Martínez, A., Ayora, C., and Poulain, A. (2018) Local structure and ageing of basaluminite at different pH values and sulphate concentrations. *Chemical Geology*, 496, 25-33.
- Nordstrom, D.K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: Some stability relations in the system  $Al_2O_3$ - $SO_3$ - $H_2O$  at 298 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 681-692.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Roberson, C.E., and Hanshaw, B.B. (1984) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: II. Field occurrences and identification of aluminum hydroxysulfate precipitates. *Geological Society of America Program Abstract*, 16, 611.
- Pu, X., Vazquez, O., Monnell, J.D., and Neufeld, R.D. (2010) Speciation of aluminum precipitates from acid rock discharges in Central Pennsylvania. *Environmental Engineering Science*, 27, 169-180.
- Roberson, C.E. and Hem, J.D. (1969) Solubility of aluminum in the presence of hydroxide, fluoride, and sulfate. USGPO.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., and Diez-Ercilla, M. (2011) Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry*, 26, 1752-1774.
- Yu, J.Y. (1996a) Pollution of Osheepcheon Creek by abandoned coal mine drainage in Dogyae area, eastern part of Samcheok coal field, Kangwon-Do, Korea. *Environmental Geology*, 27, 286-299.
- Yu, J.Y. (1996b) Precipitation of Fe and Al compounds from the acid mine waters in the Dogyae area, Korea: A qualitative measure of equilibrium modeling applicability and neutralization capacity? *Aquatic Geochemistry*, 2, 81-105.

---

Received March 11, 2019, Revised April 4, 2019, Accepted April 12, 2019, Associate Editor: Chul-Min Chon