

서보광산의 폐광석 내 2차 산화광물의 중금속 고정화에 대한 광물학적 연구

강민주¹⁾ · 이평구¹⁾ · 박성원¹⁾

1. 서 론

산화환경에 노출된 폐광석에 포함되어 있는 황화광물은 산소와 물과의 화학반응을 통한 산화작용을 받게 되고 주변 환경에 유해한 금속원소의 용출이 발생될 것으로 예상된다. 그러나 용해된 금속이온은 침전(precipitation), 공침(coprecipitation), 흡착(adsorption)반응에 의해 수용액으로부터 제거되어 자연적으로 고정화될 수 있다. 이번 연구는 서보광산의 폐광석 내 용해된 중금속원소들의 이동을 제한하는 요인으로서 2차 산화광물의 침전 및 용해된 중금속 원소들의 흡착 가능성을 광물학적으로 연구하였다. 이번 연구결과는 폐광산 지역에 방치된 폐광석의 복원결정을 평가하는데 필요한 정보를 제공할 것이다(강민주, 2003).

2. 시료채취 및 실험방법

서보광산 주변의 중금속 오염의 확산을 야기시킬 수 있는 폐광석 내에 함유되어 있는 황화광물의 산화작용에 대한 연구하기 위해서 하천의 계곡 상부에 쌓여있는 폐광석을 채취하였다. 연구지역에서 산출되는 광석 및 맥석광물의 종류를 알아보기 위해서 연마편을 제작하여 반사현미경으로 관찰하였으며, 정확한 광물감정을 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer를 이용하였다. 또한 폐광석 시료의 주요 금속광물과 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 침전된 2차 산화광물을 동정하기 위해 SEM/EDS 분석을 실시하였다. SED/EDS 분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL(JXA-8800R) 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 선분석과 면분석을 실시하였다.

3. 결과

1) 섬아연석(sphalerite, ZnS)의 산화작용과 2차 광물의 침전

섬아연석의 산화작용은 주로 입자가장자리와 입자 내에 발달된 균열부를 따라 발생하고 있다. 2차 산화광물로는 주로 철수산화광물(Fe-(oxy)-hydroxides)이 관찰되고, 일부 푸른색의 covellite 및 철-황산염광물(Fe-sulphates)이 침전되어 있다. 철수산화광물과 철황산염광물에는 많은 양의 As와 소량의 Zn, Cu 및 Pb 등이 검출되었으며, covellite는 용해된 Cu^{2+} 이온이 Zn^{2+} 과 치환되어 형성(Blowes and Jambor, 1990)되는 것으로 해석된다(Fig.1).

2) 방연석(galena, PbS)의 산화작용과 2차 광물의 침전

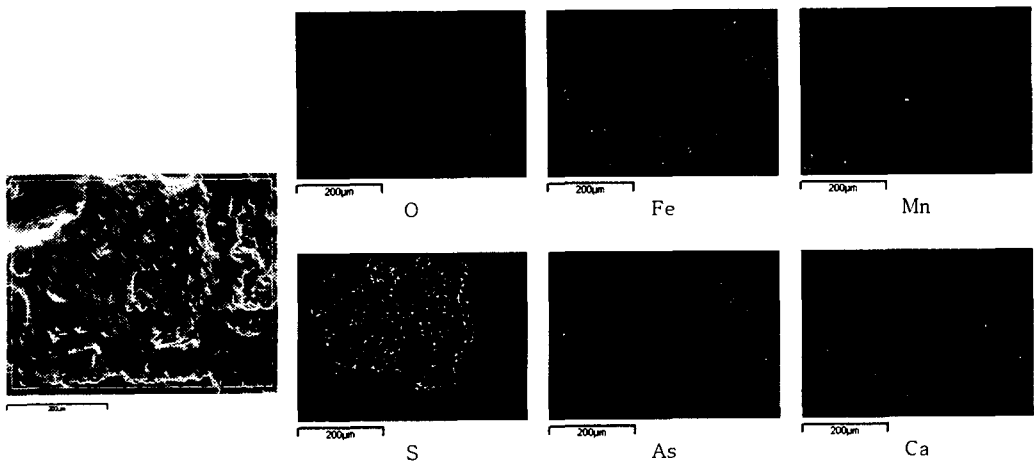
방연석은 주로 입자 가장자리를 따라 산화반응이 발생되고 있다. EDS 정성분석과 X-선 회절분석 결과 방연석 가장자리에 침전된 2차 광물은 anglesite($PbSO_4$)과 자연황(S)임이 확인되었다. anglesite에는 Cu와 As가 검출되며, 이것은 흡착에 의해 제거된 것임을 지시한다(Fig.2).

3) 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)의 산화작용과 2차 광물의 침전

유비철석은 철(망간)수산화광물, 망간(철)수산화광물 및 망간수산화광물이 공생관계를 보이고 있다. EDS를 이용한 정성분석 결과, 철수산화광물에는 일반적으로 비소가 우세하게 흡착되어 있으며, 망간(철)수산화광물 혹은 망간수산화광물은 아연이 우세하게 흡착되어 있었다. 이는 철수산화광물은 pH 3.5 이상에서부터 침전되므로, 산성환경에서는 상대적으로 음이온으로 존재하는 비소가 아연에 비하여 상대적으로 더 잘 흡착된 것으로 해석된다. 그 이후 pH가 증가하면서, 망간이 우세한 산화광물의 침전이 증가됨에 따라 양이온으로 존재하는 아연과 같은 중금속이 더 잘 흡착되는 것으로 추정된다(Fig.3).

4) 황철석(pyrite, FeS₂)의 산화작용과 2차 광물의 침전

황철석은 입자 가장자리와 입자 내 균열부를 따라 산화작용이 발생하였으며, 결정도가 다른 두 종류의 철수산화광물이 관찰되고 있다. 면분석을 실시한 결과 비소와 소량의 구리가 흡착되어 있었다. 결정도가 낮은 철수산화광물은 결정도가 높은 철수산화광물보다 흡착된 비소함량이 더 높았다(Fig.4). 이것은 산성 및 산화환경에서 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물로 변화되면서 연속적으로 비소가 용출되기 때문이거나 비표면적(specific surface area)의 차이로 해석될 수 있다(Alexandra *et al.*, 2003). 즉, 결정도가 낮은 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물보다 비표면적이 크기 때문에 중금속을 더 많이 흡착하는 것으로도 설명될 수 있다. 한편, colloform의 형태를 보이는 철수산화광물에도 결정도 차이가 관찰되었으며, inner, outer 및 outermost part로 구분하였다. inner part와 outermost part는 결정도가 낮은 것으로 추정되며, outer part는 결정도가 높아 보였다. 또한 이에 흡착되는 비소함량도 차이가 있었으며, 이것은 위와 같은 결과로 해석된다(Fig.5).



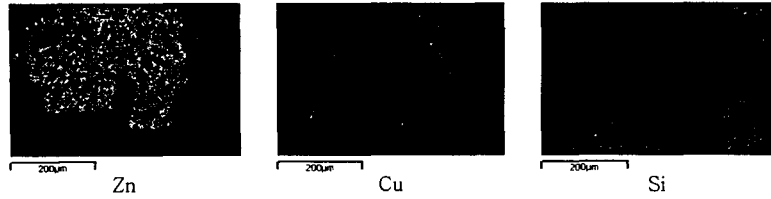


Fig.1. Back-scattered electron image of altered sphalerite in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, Mn, S, As, Ca, Zn, Cu and Si.

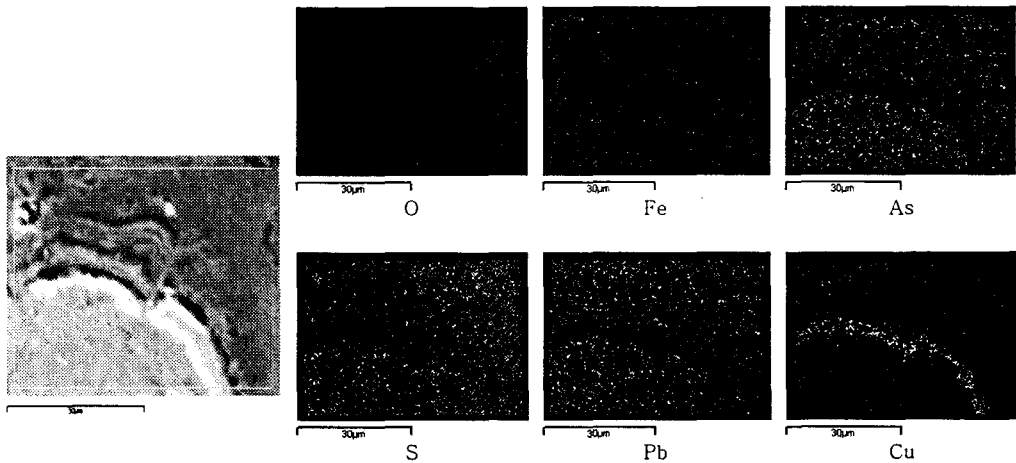


Fig.2. Back-scattered electron image of weathered galena in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As, S, Pb and Cu.

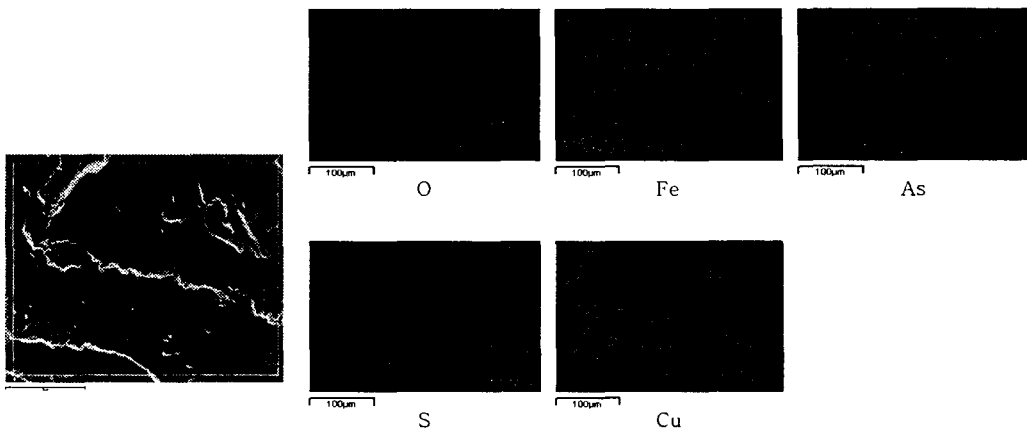


Fig.3. Back-scattered electron image of secondary minerals around weathered arsenopyrite in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As, S and Cu.

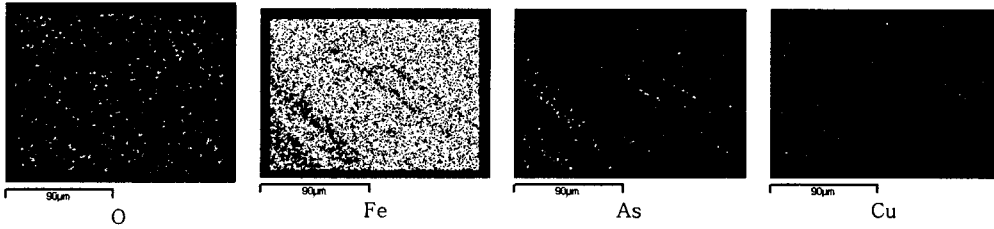
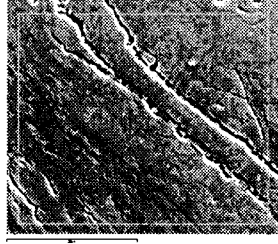


Fig.4. Back-scattered electron image of the well crystallized Fe-hydroxides and poorly crystallized Fe-hydroxides in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As and Cu.

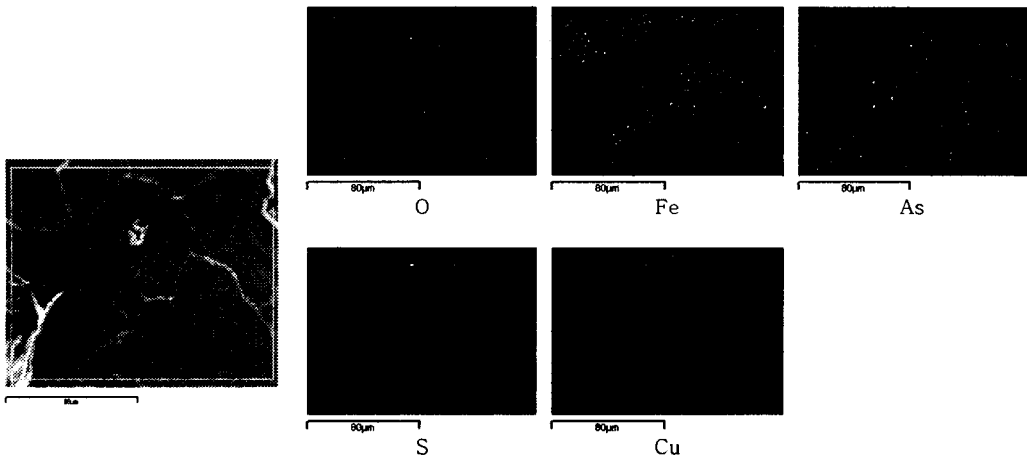


Fig.5. Back-scattered electron image of the well crystallized Fe-oxides and poorly crystallized Fe-oxides. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, As, S and Cu.

4. 결론

폐광석의 광물학적 연구를 통해 jarosite, goethite, covellite, anglesite 등의 2차 산화 광물의 존재를 확인했다. 또한 황화광물의 산화작용으로 인하여 발생하고 있는 중금속 이온

과 철과 망간 이온들은 침전(Fe, Mn, Pb, Cu 등), 공침(Fe, Mn 등) 및 흡착(As, Cu, Pb, Zn 등) 등의 화학반응을 통하여 다시 고정화됨으로서, 현장에서 자연적으로 정화되고 있는 것이 확인되었다.

5. 참고문헌

1. 강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구 화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위 논문, 178p.
2. Blowes, D.W., Sambor, J.L. (1990) The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Geochem.*, v. 5, p. 327-346.
3. Alexandra, C.N., Hubert, B., Catherine, N. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguiales, Aveyron, France. v. 18, no 3, p. 395-408.

주요어 : 서보광산, 중금속, 2차 광물, EDS, 침전, 공침, 흡착

- 1) 한국지질자원연구원 환경지질연구부, 1nanikka@hanmail.net