

# 만장광산에서 산출되는 황동석의 풍화과정에 대한 광물학적 연구

이인경<sup>1)</sup>, 이평구<sup>2)</sup>, 박성원<sup>2)</sup>, 최상훈<sup>1)</sup>

## 1. 서론

광업활동이 중지된 후 적절한 조치없이 방치된 폐광석들은 보다 빠르게 풍화될 수 있는 환경에 접하게 된다. 황화광물이 풍화되면 중금속이 용해되어 주변의 지표수나 지하수 및 토양의 오염을 초래한다. 용해된 중금속 이온들은 물리화학적 환경변화가 야기되면 보다 안정한 상태로 침전, 공침 또는 흡착되어지게 될 것이다. 만약 침전된 2차광물들이 불용성 광물이거나, 산성환경에서 비교적 안정한 광물에 흡착되어 제거된 중금속이라면 자연적으로 발생하고 있는 화학반응을 통하여 자연정화가 일어난다고 할 수 있다. 따라서 폐광산의 황화광물의 풍화과정과 풍화산물인 2차광물에 대한 광물학적 연구를 통해 중금속의 거동을 파악하는 것은 폐광산의 복원여부를 결정하는데 매우 중요하다. 이번 연구는 만장광산의 주 산출광물인 황동석을 대상으로 물리화학적인 환경변화에 따른 풍화작용을 광물학적으로 연구하였으며, 이를 통해 중금속의 자연 고정화 가능성을 평가하고자 한다.

## 2. 연구방법

황동석의 풍화작용을 알아보기 위해 만장광산에서 채취한 폐광석 시료에서 풍화 진행 양상을 고려하여 연마편을 제작하였다. 폐광석 시료의 주요 황화광물의 변질특성과 2차 산화광물을 동정하기 위해 현미경 관찰, X선회절분석(XRD)과 EDS 분석을 실시하였다.

## 3. 결과

만장광산에서 산출되는 황동석의 풍화작용은 주로 광물입자 내부의 균열부 및 가장 자리를 따라 발달되었다. 특히, 황동석 내부 균열부를 따라 풍화작용이 발달된 경우, 균열부를 중심으로 완전히 선대칭을 이루고 있다. 황동석과 경계부분은 녹색을 띠는 Cu-S계열의 황화광물로 변질되었으며, 균열부에 접근하면서 Cu-S와의 경계부에는 붉은색의 철수산화광물(Fe-oxyhydroxide)이 침전되고, 중심부근에는 회색의 철산화물이 침전되어 있는 것으로 관찰되었다.

황동석의 풍화단계를 4단계로 구분하였다. 첫 번째 단계는, 단일 균열부를 따라 풍화되는 단계이며, 균열부에는 황동석이 변질된 Cu-S 계열의 황화광물과 철-수산화 혹은 철-산화광물이 충전되어 있다. 두 번째 단계는 보다 균열이 발달되면서 균열부가 서로 연결되어 황동석이 풍화되는 면적이 증가되고, 균열부가 밀집된 곳은 철-산화광물이 비교적 넓은 면적을 차지한다. 세 번째 단계는 산화된 균열부가 서로 겹쳐있는 면적이 증가하고, 풍화가 더 진행되어 일부 철-산화광물은 떨어져 나가 구멍이 생겨나기 시작하고 황동석의 일부만이 관찰된다. 네 번째 단계는 철-산화광물의 상단부분이 떨어져 나가고 황동석은 관찰되지 않는 단계이다.

---

주요어 : 황동석, 풍화작용, 2차광물, 자연정화

1) 충북대학교 지구환경과학과(tina1052@hanmail.net)

2) 한국지질자원연구원 환경지질연구부 지구화학연구팀 (pklee@kigam.re.kr)

일부 황동석은 광물입자를 따라 풍화가 진행되는 것이 관찰되었다. Cu-S 계열의 황화광물은 주로 황동석과의 경계면에서 관찰되었고, 경계로부터 멀어질수록 산화광물로 변하고 있다. 풍화작용이 진행됨에 따라 Cu-S의 황화광물은 산화광물과 구리-황산염광물로 최종적으로 풍화되는 것으로 추정된다.

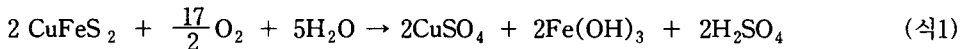
황동석, 방연석 및 유비철석 등이 서로 공생관계를 보이며 산출되며, 이 경우에 특히 방연석의 일부분이 Cu-S계열광물로 치환되어 있는 것으로 관찰되었다.

### 황동석(Chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>)의 풍화작용 및 2차 광물의 침전

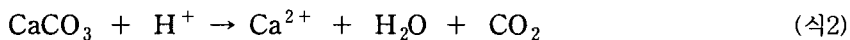
만장광산에서 관찰되는 황동석 풍화작용의 특징은 균열부 또는 입자 가장자리를 중심으로 침전되어진 2차 광물들(예를 들어, 산화광물, 수산화광물, 탄산염광물, 황산염광물 및 황화광물)이 색깔의 차이가 뚜렷한 누대구조를 이루고 있다는 점이다. EDS 분석 결과, 이런 색깔 차이는 2차 광물의 종류의 차이에 의한 것임이 밝혀졌다. 균열부의 중심으로부터 황동석의 신선한 부분으로 가까워짐에 따라 구성광물의 차이는 철수산화광물- 철수산화광물 + Cu-S - Cu-S임이 밝혀졌다. Cu-S계열의 2차 변질광물은 XRD분석결과 covellite(CuS)와 Djurlete로 밝혀졌다. 균열의 중앙으로 가까워질수록 철수산화광물이 균열부를 충전하고 있다. EDS분석 결과, covellite부분에서 균열부의 철수산화광물로 갈수록 구리성분은 결핍되어지고, 철성분이 증가하게 되며, 철의 함량이 증가함에 따라 비소의 함량도 같이 증가되는 것으로 나타났다. 이것은 철수산화광물에 비소가 흡착되었음을 지시한다. 따라서 철수산화광물은 낮은 pH 환경에서 침전되었음을 나타낸다. 뿐만 아니라 철수산화광물 부분에서는 소량의 구리도 검출되고 있는데, 이는 용해되어진 구리가 철수산화광물에 흡착되어졌음을 의미한다.

황동석의 풍화작용의 마지막 단계에서는 신선한 황동석은 관찰되어지지 않고 모두 2차광물만 인지되는 데, XRD 분석결과 철수산화광물, 구리-탄산염광물(Cu-carbonates), 및 구리-황산염광물(Cu-sulphates) 등이 관찰되었다. 구리-탄산염광물계열의 광물은 공작석(malachite, Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>)과 남동석(azurite, Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)이었으며, 구리-황산염광물은 브로칸타이트(brochantite, Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>)로 밝혀졌다.

황동석의 풍화작용이 일어나는 환경은 산성환경과 중성환경 모두에서 일어날 수 있다. 우선 산성환경에서 일어날 수 있는 경우는 다음과 같은 화학식으로 설명할 수 있다(J. M. McIntosh and L. A. Groat, 1997).



2mole의 황동석이 산소와 물과 접촉하게 되어 구리-황산염광물과 철수산화광물이 침전되고, 2 mole의 황산을 생성시킨다. 이로 인해 산성배수가 발생하게 된다. 하지만, 만장광산의 모암은 탄산염광물을 함유한 석회석이므로 산을 소모하는 반응(식2)이 빠르게 진행된다. 따라서 산성배수는 빠르게 중화되어진다.



그러므로, Fe(OH)<sub>3</sub>는 황동석 입자 가장자리나, 균열부에 침전하게 된다. 일부 용해된 Cu<sup>2+</sup> 이온은 일반적으로 pH 5 이하에서는 이동도가 크기 때문에 이동하다가 석회암과 반응하여 구리탄산염 광물인 공작석과 남동석으로 침전되게 된다.

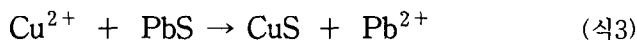
탄산염광물을 포함한 모암과 반응하여 산성배수가 중화된 이후의 중성환경에서 황동석(CuFeS<sub>2</sub>)은 Cu-S 계열의 covellite로 치환되어진다(Webster, J.G. 1998). 이런 치환반응은 산화철광물이 균열부나 입자 가장자리를 완전히 충전한 다음, 신선한 부분의 황동석에서 일어나게 된다. 그 후 공기 중에 노출되어진 covellite는 산소와 반응하여 구리-황산염광물인 브로칸타이트(brochantite)로 변질되어진다.



황동석의 균열부에 충전된 산화철광물에 대한 EDS결과를 살펴보면, 황동석의 산화작용으로 침전되어진 철수산화광물이 균열부의 중심을 충전하고 있지만 황동석 쪽으로 갈수록 철의 함량이 줄어들고 있다, 결국에 covellite에 이르러서는 전혀 검출되지 않았다. 그러나 covellite에서 철수산화광물 쪽으로 갈수록 구리의 함량이 줄어들게 된다. 이것은 초기에 황동석이 균열부 중심으로 산을 생성하는 반응에 의해 산화되어 낮은 pH에서 철수산화광물이 침전된 후, 중성의 환경이 되면서 covellite를 생성하였기 때문인 것으로 해석된다. 균열부의 중앙과 입자가장자리로 접근하면서 철의 상대적인 함량이 증가함이 나타남과 동시에 covellite나 비교적 구리의 함량이 우세한 영역에서는 전혀 검출되지 않았던 비소가 검출되었다. 이는 철수산화광물 가 침전되는 동안 비교적 낮은 pH에서 이동도가 감소하는 비소를 흡착하였음을 지시한다.

풍화가 더욱 진행되어지게 되면 신선한 황동석이 모두 covellite로 변질되어지게 되고, 그 이후에는 산소와 반응하여 구리-황산염광물인 브로칸타이트(brochantite)로 변질되어진다. 또한, 용해되었던 구리이온이 탄산염광물을 함유한 석회석과 접촉하게 되어 구리-탄산염광물인 공작석과 남동석으로 침전되었다. 이처럼 황동석이 풍화되면서 방출되는 철은 산성환경에서 거의 안정한 철수산화광물로 침전하고, 구리는 철수산화광물에 흡착되어지거나. 불용성 광물인 공작석(malachite)과 남동석(azurite)과 브로칸타이트(brochantite)로 안정화 되어지고 있다.

방연석의 균열부에 침전된 2차 변질광물에 대한 EDS 분석 결과, covellite인 것으로 확인되었다. 이는 다음과 같은 반응식으로 설명되어질 수 있으며, 이 반응(식3)으로 인하여 납 이온이 용출되어질 것으로 추정된다.



#### 4. 결론

1. 만장광산의 황동석의 풍화 정도에 따라 크게 4단계로 구분되어진다. 단일 균열부를 따라 2차광물들이 침전되는 것이 1단계이고, 균열부가 서로 연결되어 풍화면적이 증가된 2단계, 3 단계에서는 풍화가 더욱 풍화가 진행되어 산화철광물이 떨어져나가 공동을 생성하고, 마지막 4단계에는 황동석이 모두 풍화되어 신선한 황동석을 관찰할 수 없게 된다.
2. 풍화의 산물로 침전한 2차광물은 균열부나 입자가장자리를 중심으로 누대구조나 rim을 이루고 있다. 균열부의 중심이나 가장자리로부터 신선한 광물에 가까워질수록 철수산화광물 (Fe-(oxy)-hydroxide), 철수산화광물 + Cu-S, 및 Cu-S의 누대구조로 발달되고 있다.
3. 석회암 지대에서 황동석의 풍화반응은 반응 메커니즘과 생성 광물에 따라 세 시기로 구분될

수 있다. 첫 번째 시기는 황동석이 물과 산소에 의한 산화반응으로 산( $H^+$ 이온)을 생성하게 된다. 두 번째 시기는 모암인 석회암과의 반응으로  $H^+$ 이온을 소모하여 중성의 상태가 되었을 때, 황동석에서 철이 빠져나가 covellite로 변질되는 단계이다. 세 번째 시기는 covellite가 공기중의 산소와 반응하여 최종적으로  $CuSO_4$  계열의 광물로 침전되는 시기이다.

4. 만장광산의 황동석이 산화되는 과정에서 용해되어진  $Cu^{2+}$ 이온의 고정화 형태를 크게 두 가지로 볼 수 있다. 첫 번째는 철수산화광물에 의해 소량이나마 흡착되어지는 것과 불용성 광물인 공작석(malachite,  $Cu_2CO_3(OH)_2$ ), 남동석(azurite,  $Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$ )과 브로칸타이트(brochantite,  $Cu_4SO_4(OH)_6$ )등으로 침전되는 것이다.

5. 황화광물의 산화과정에서 용해된 구리이온이 불용성 2차 광물로 침전되거나 흡착반응으로 제거되는 것은 자연고정화되고 있는 것을 지시하고 있다.

## 5. 참고문헌

- Bernhard Dold, Lluís Foubote, 2001, Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing; Jour. Geochemical. exploration, v.74, pp.3~55
- Webster, J.G., Swedlund, P.J., Webster, K.S., 1998. Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III)oxyhydrated sulfate. Environmental Science and Technology 32, 1362-1368
- J. M. McIntosh, L. A. Groat, 1997, Biological-Mineralogical Interactions, Mineralogical Association of Canada