덕음광산 광미의 심도별 고상시료에 대한 광물학적 연구

문용희[1] · 문희수[1] · 박영석[2] · 송윤구[1] · 문지원[1]

1. 서 론

현재까지 폐석 및 광미의 환경적 영향에 대한 많은 연구들은 중금속원소 등의 총 농도 분석 및 화학용매를 이용한 부분추출을 통해 중금속의 존재형태를 규명하는데 중점을 두었다. 하지만 대부분 지표환경에 제한되어 중금속 원소들의 오염원으로서의 잠재성, 즉 심도별 중금속원소 함유 광물의 pH 및 산화·환원 조건변화에 따른 용해도 특성과 이동성 등에 대한 정보를 제공하기에는 미흡하다. 일반적으로 금속광산지역의 경우 수반광물 대부분을 차지하는 황화광물들이 지표에 노출되었을 경우, 산화작용으로 안정한 광물상으로 전이되거나 일련의 과정을 통해 pH가 낮아져 중금속원소들의 이동성 증가에 따른 실질오염도의 증가 및 토양의 산성화에 따른 생태계의 피해 등 많은 환경문제가 발생된다.

따라서, 덕음광산 주변 지역의 오염원으로 작용할 수 있는 광미를 대상으로 심도별 고상시료에 대한 광물학적 연구를 통해 pH 및 산화·환원 변화에 따른 광물학적 전이의 특성을 규명하고자 하였다.

2. 연구방법

시료채취는 건기(10월)에 실시하였으며, 전체 광미의 중앙부에서 수직으로, 지표에서 토양이 발견되는 깊이(500cm)까지 시추장비(Electric Breaker, HM-1800, Eijkelkamp Agrisearch equipment, Netherland)를 이용하여 채취하였고, 채취된 시료는 완전 밀봉하여 냉장 보관하였다. 육안관찰을 통해 심도별로 17개로 원시료를 분류, 비포화대(>230cm) 시료는 광미시료에 대한 증류수를 5:1비율로 12시간동안 반응시킨 후 원심분리기를 이용하여 상부액을 채취하였으며, 포화대(230~500cm) 시료는 광미 내 공극수를 0.2μm의 멤브레인 필터가 내장된 원심분리용 튜브(Vivaspin, Vivascience, UK)를 이용하여 10,000rpm으로 20분간 처리하여 채취하였다. 비포화대 광미의 반응수와 포화대에서 분리된 공극수는 분리 즉시 질소가 충진된 글러브 박스 내에서 pH(6107BN, Thermo Orion)와 ORP(Combination Redox/ORP electrode 9678BN, Thermo Orion)값을 측정하였다. 고상시료는 오븐건조(60°C)시킨 후, 체를 이용하여 2mm이하 시료를 분리하였으며 구성광물 분석을 위해 심도별로 X-선 회절분석(MXP-3 system, MacScience Co., Ltd, Japan)을 실시하였다. 그리고 비정질 철을 추출하는 방법인 옥살레이트 처리법(Schwertmann, 1964)과 Fe-산화광물 추출 및 탄산염광물이나 Al-산화광물을 제거하기 위한 DCB 처리법(Mehra and Jackson, 1960)으로 화학처리 후 각각 원시료와 동일한 조건으로 X-선 회절분석을 실시하였다. 광미의 심도별 입도분석을 위해 광미시료 10g에 10ml H_2O_2를 처리하여 유기물을 제거한 후, 입도분석기(Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK)를 이용하여 분석하였다.

주요어 : 광미, 옥살레이트 처리법, DCB처리법, 자로사이트, 방연석

1) 연세대학교 (moony9@yonsim. yonsei. ac. kr)

2) 조선대학교

3. 연구결과

XRD 분석 결과 주 구성광물은 석영, 장석 그리고 운모가 정성되었다(Table 1). 사질양토(silt loam)와 사양토(sandy loam)로 구성된 A구간에서는 석고와 황철석이 부성분으로 모두 정성되었다. 또한 A1에서는 광석광물인 황철석의 산화에 의해 생성된 자로사이트와 소량의 페리하이드라이트가 부성분으로 동정되었으며 A2에서는 자로사이트와 황철석이 공존하였다. A구간에서는 광석광물인 황철석의 산화로 인해 황화염(SO_4^{2-})의 함량이 높고 pH 값이 2.72~6.91로 약산성의 값을 보인다. 이러한 결과로 인해 Mn 뿐만 아니라 Zn등의 금속이온들이 전 구간 중 가장 높은 함량을 보여준다. 사양토과 암회색의 사질양토가 교호된 B구간 중 사질양토로 구성된 B1에서는 석영, 장석, 운모의 피크 강도는 감소되고 광석광물인 황철석, 방연석 그리고 섬아연석이 동정되었다. B4에서는 석영, 장석, 운모, 석고 그리고 황철석이 동정되었다. 사양토로 구성된 B2와 B3구간에서는 주 구성광물과 석고가 동정되었다. 광미가 공극수로 포화되기 시작하는 양질사토(loamy sand)와 사양토으로 구성된 C구간 중 최상부인 C1에서부터 석고 피크가 사라지기 시작했다. 사토(sand)와 사양토 그리고 사질양토로 구성된 D구간 중 D3에서는 소량의 능망간석과 페리하이드라이트가 동정되었고 D4에서 광석광물인 황철석과 소량의 능망간석 피크가 동정되였다. 하지만 소량의 피크와 중첩으로 모호했던 능망간석, 페리하이드라이트 피크를 DXRD(Wang et al., 1993)를 통해 재확인하였고 피크중첩으로 확인되지 못한 백운석 피크도 확인하였다(Fig. 1). 사질양토와 자갈을 포함한 적색 미사토(silt)로 이루어진 E구간 중 E1에서는 주성분인 석영, 장석 그리고 운모의 피크 강도가 C와 D구간에 비해 감소하였고 소량의 능망간석과 페리하이드라이트 그리고 토양에서 관찰되는 카올리나이트가 동정되었다.

Table 1. Composition of reacted or pore water and solid phase of tailings from Dukum Mine.

	No.	Depth (cm)	pH	pe	Mn	Zn	SO_4	Color	Soil texture	Mineral assemblage
A	A1	0~30	2.72	13.11	105.8	158	1090	5Y 6/6	silt loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Ja, Fer
	A2	30~50	6.34	8.36	119.5	9.52	1430	2.5Y 8/4	silt loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Ja, Py
	A3	50~75	6.66	8.11	51.8	42.5	780	2.5Y 8/4	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Py
	A4	75~100	6.91	6.26	35.8	23.5	914	2.5Y 8/4	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Py
	A5	100~130	6.88	7.86	15.0	14.4	561	2.5Y 8/4	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Py
B	B1	130~150	7.19	7.60	22.9	2.79	691	10YR 4/1	silt loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Py, Ga, Sph
	B2	150~183	7.66	7.60	1.70	BL	424	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Gy
	B3	183~200	7.41	8.04	1.97	0.81	95.2	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Gy
	B4	200~230	7.53	7.54	3.53	0.12	286	10YR 4/1	silt loam	Qz, Fd, Mi, Gy, Py
C	C1	230~260	8.10*	6.68*	2.73*	BL*	1360	2.5Y 8/3	loamy sand	Qz, Fd, Mi
	C2	260~280	8.06*	6.07*	4.19*	BL*	1400	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi
	C3	280~300	8.00*	6.00*	10.6*	BL*	1500	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi
D	D1	300~330	7.37*	7.40*	38.2*	BL*	1590	2.5Y 8/3	sand	Qz, Fd, Mi
	D2	330~365	7.25*	7.07*	81.5*	0.07*	1610	2.5Y 8/3	sand	Qz, Fd, Mi
	D3	365~400	7.27*	6.98*	126*	0.13*	1840	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Rh, Fer
	D4	400~445	7.35*	6.83*	62.5*	0.18*	1590	2.5Y 8/3	sandy loam	Qz, Fd, Mi, Py, Rh, Fer
E	E1	445~480	7.36*	3.40*	72.6*	0.04*	1640	10YR 7/5	silt loam	Qz, Fd, Mi, Rh, Fer, Ka
	E2	480~500	7.38*	4.59*	83.5*	BL*	1470	5YR 4/5	silt	Qz, Fd, Mi, Fer, Ka

Abbreviation: Fd; feldspar, Fer; ferrihydrite, Ga; galena, Gy; gypsum Ja; jarosite Ka; Kaolinite, Mi; mica, Py; pyrite, Qz; quartz, Rh; rhodochrosite, and Sph; sphalerite.
*Data from Moon et al.(2002), BL: below detection limit(Mn; 0.028 and Zn; 0.04)

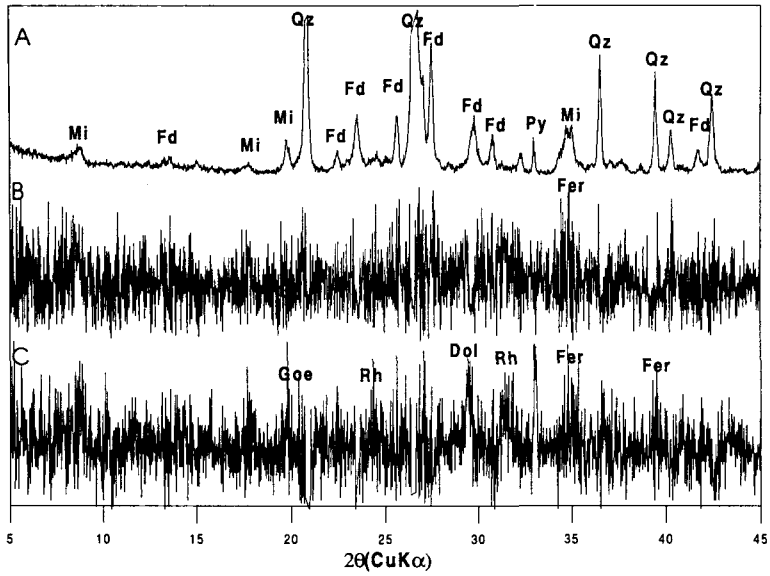

Fig. 1. Differential X-ray diffraction patterns for precipitated materials in tailing sample(D4). A: bulk sample, B: differential XRD pattern oxalate treatment and C: differential XRD pattern DCB treatment. Abbreviation are same as table 1 and Dol; dolomite and Goe; goethite

4. 토 의

고상시료의 심도별 XRD분석결과, 대부분의 비포화대 영역에서는 황철석이 동정되었지만 A1(>30cm) 구간에서는 황철석의 산화작용으로 인해 산성·산화 환경에서 안정한 황산염광물인 자로사이트로 전이되었다. 그리고 반응수의 화학분석결과는 지표에 가까울수록 황화광물의 산화작용으로 낮은 pH(2.71~6.91)조건이 형성되었으며, pH의 상관관계에 따라 SO_4^{2-}(561~1430mg/L)와 금속이온(Mn:1.70~120mg/L, Zn:0.12~158mg/L)의 함량이 변화되었다. 이러한 결과를 통해, 광미 내 화학 조성 변화에 주요 영향인자인 pH는 광석광물인 황철석, 방연석 그리고 섬아연석 등의 황화광물의 산화작용에 의해 조절되고 있음을 알 수 있다.

포화대에서는 중성의 pH값(7.25~8.10)으로 인해 비포화대에 비해 금속이온 함량이 줄어들었으나 심도가 증가함에 따라 pe값의 감소(7.40→3.40)로 산화-환원에 민감한 Mn의 용존이온 함량은 다소 증가하였다(2.73→126mg/L). 그리고 DXRD분석으로 정성된 능망간석은 비포화대에서 이온상태로 다량 존재했던 Mn이 환원환경에서 안정한 광물상으로 전이되었음을 지시해 준다. 따라서, 덕음광산 광미의 광물학적 연구를 통해, pH와 pe 인자는 심도별 고상시료 광물상의 전이에 영향을 미치고 있음을 잘 보여준다.

광미 시료는 입도 분석결과 대부분 사토이다. 이러한 결과는 광미를 건설자재로 재 이용 가능성을 제시해 준다. 또한 덕음광산 광미는 이미 건설자재로 재 이용되었다. 하지만 본 연구를 통해, 황철석, 방연석 및 섬아연석 등의 광석광물이 함유된 광미가 지표에 노출되었을 경우, 황화광물의 산화작용으로 광미 내 함유된 중금속이 지표수 및 지하수로 지속적인 유입 가능성을 보여준다.

5. 참고문헌

문용희, 송윤구, 박영석, 문희수, 김종균, 문지원 (2002) 덕음광산 광미의 공극수 화학조성: 산화.환원 조건 변화에 따른 전이원소의 이동성. 대한자원환경지질학회, 춘계 공동학술발표회 논문집. p.472-474.

Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Miner., v.7, p.317-327.

Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalate-Losung. Z. Kuent. Bodenkd, v.105, p.194-202.

Wang, H.D., White, G.N., Turner, F.T., and Dixon J.B. (1993) Ferrihydrite, Lepidocrocite, and Goethite in coatings from East Texas vertic soils. Soil Sci. Soc. Am. J., v.57, p.1381-1386.