

만장광산에서 산출되는 황동석의 산화과정과 중금속 거동 특성

이평구¹ · 이인경² · 최상훈^{2*} · 김지수²

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²충북대학교 지구환경과학과

The Oxidation of Chalcopyrite and Geochemical Behavior of Heavy Metals in the Manjang Cu Mine

Pyeong-Koo Lee¹, In-Gyeong Lee², Sang-Hoon Choi^{2*} and Ji-Soo Kim²

¹Div. of Geological & Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

²Dept. of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National Univ., Cheongju 361-763, Korea

In order to characterize weathering of chalcopyrite and behavior of dissolved metal ions in waste rocks from Manjang Cu mine, mineralogical studies such as refractive microscope, XRD and SEM/EDS analyses carried out. The weathering was mainly occurred in fractures and edge of the chalcopyrite within the mine waste rocks. The weathering process can be seen to reflect four stages based on the weathering degree of chalcopyrite. The main secondary minerals are goethite, covellite, azurite, malachite and brochantite. Dissolved Cu and As were mainly adsorbed Fe-hydroxide. Poorly crystalline Fe-oxide contains relatively high As contents. In oxidizing condition, the weathering of chalcopyrite mainly occurs along the fracture, while the replacement of chalcopyrite observed mainly in the grain and produced covellite and brochantite. The dissolved metals (Cu, Fe, As) in waste rocks from the abandoned Manjang mine area could attenuate naturally by precipitation, adsorption and replacement reaction.

Key words : chalcopyrite, secondary mineral, adsorption, precipitation, replacement

만장광산 폐광석 내의 황동석 풍화과정과 용해된 금속이온의 거동을 밝히고자 광물학적 연구를 수행하였다. 광물학적 연구는 반사현미경 관찰, XRD 분석, SEM/EDS 분석을 실시하였다. 현미경 관찰 결과 황동석의 풍화는 주로 입자 내의 균열부와 입자 가장자리를 따라 진행되고 있으며, 풍화정도에 따라 4단계로 구분할 수 있었다. 2차 광물에 대한 광물학적 연구결과 침철석, 코벨라이트, 구리탄산염광물(남동석, 공작석), 브로칸타이트 등이 인지되었다. 철수산화광물은 구리와 비소를 흡착하고 있으며, 흡착된 비소의 함량은 결정도가 낮은 경우 상대적으로 높았다. 산화환경에서 황동석의 풍화작용은 입자 내부의 균열부에서 우세하였으나, 코벨라이트와 브로칸타이트로의 치환반응은 입자내부에서 우세하였다. 황화광물의 풍화로 용해된 금속이온(구리, 철, 비소)은 철수산화광물에 흡착, 혹은 구리탄산염광물로 침전 등을 통해 자연적으로 고정화되어지고 있음이 확인된다.

주요어 : 황동석, 2차 광물, 흡착, 침전, 치환

1. 서 론

광업활동이 중단된 금속광산의 경우 적절한 조치 없이 방치된 광산폐기물에 의한 중금속 오염은 황화광물의 풍화작용으로 인한 중금속의 용해에서 비롯된다. 황화광물의 풍화과정에 대한 광물학적 이해와 용해된 중금속 이온의 거동을 파악함은 폐광산의 오염 평가에

매우 중요하다. 그러나 국내 폐광산에 대한 오염 평가는 중금속 원소의 함량에 대한 양적 평가에 초점을 맞춘 지화학적 연구들이 주를 이루었다(박천영 등, 1995; 전동진 등, 1995; 이재영 등, 1996; 정명채, 1996; 정영욱 등, 1997). 하지만 이미 국외에서는 폐광산 지역 지하수, 지표수, 토양의 오염에 직접적인 원인으로 작용하는 중금속의 거동을 파악하는데 있어, 황화광물의

*Corresponding author: cshoon@chungbuk.ac.kr

산화작용과 2차광물에 대한 광물학적 연구가 활발히 수행되고 있다(Jambor, 1994; McGregor *et al*, 1998; Dold and Fontbote, 2001; Dold and Fontbote, 2002). 최근 들어, 국내에서도 폐광산 지역의 오염평가에 있어 황화광물의 풍화과정과 2차광물에 대한 광물학적 연구가 수행되고 있다(정기영 등, 2000; 강민주 등, 2003). 정기영 등(2000)은 다탁광산의 섬아연석과 능망간석, 함망간 방해석의 풍화작용에 따른 아연, 망간, 비소의 거동특성을 파악하였으며, 강민주 등(2003)은 폐중석광산인 서보광산의 폐광석에 대한 산화과정과 2차광물의 연구를 통해 중금속의 자연고정화 가능성을 제시하였다.

이번 연구는 충북 괴산군 연풍면에 위치하는 만장광산의 주산출물인 황동석에 대한 물리화학적 환경변화에 따른 풍화과정을 규명하고, 풍화과정으로 생성되는 2차광물에 대한 광물학적 연구를 수행하여 중금속의 자연 고정화 가능성을 평가하고자 한다.

2. 지질 및 광상

만장광산은 충북 괴산군 연풍면에 위치하며, 1939년 광권이 설정된 이후 동과 철을 대상으로 채광되어 오다가 일시 조업이 중단된 후 1969년 새로운 광업권자가 인수하여 시추 및 탐광항 등을 시공하였다. 1973년에는 1,478M/T(Cu 5%)을 생산한 실적이 있지만, 언제 다시 휴광했는지는 알 수 없다(대한광업진흥공사, 1974). 주변 지질은 옥천층군의 변성퇴적암 및 석회암류와 이를 후기에 관입한 화강암류로 구성되어 있다(Fig. 1). 광산은 스카른화 작용과 밀접히

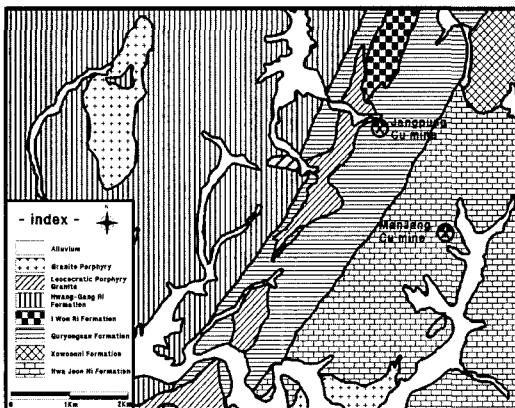


Fig. 1. The geologic map of the abandoned Manjang Cu mine area (after Lee & Kim, 1972).

수반되어 발달한 서부의 형석-자철석광체와 석회암내에 발달된 열극을 증진한 구리가 풍부한 중앙 광체와 본 광체의 함동-중석 석영맥으로 구분되어진다. 함동중석 석영맥의 주향 방향은 NS~N20°E 방향이 우세하며, 맥폭은 0.3~2.0 m이다. 이들 광체는 화전리층의 석회질암층 지질경계를 따라 서남방향으로 분포하고 있다. 석영맥의 주요 황화광물은 황동석, 황철석, 유비철석, 섬아연석이 다량으로 산출되고, 그 외 방연석, 자류철석, 철망간중석, 회중석 등이 수반된다. 또한 열수교대의 특징을 보이는 경우, 스카른광물로서 석류석과 녹염석, 녹니석, 휘석 등이 산출된다(김규한 등, 1987). 두 군데에서 갱도가 개설되었으며, 갱입구에는 각각 대규모의 폐광석 적치장이 하천과 인접하고 있어 주변 토양 및 수계에 중금속 오염원으로 작용할 가능성을 지니고 있다. 산봉우리 하나를 경계로 하는 장풍광산과는 달리 봉락된 갱도로부터 흘러나오는 폐수의 산도가 pH 7에 가까운 중성을 보이는데, 이것은 주요 모암이 석회암이기 때문으로 판단된다(김지수 등, 2002).

3. 연구방법

만장광산에서 산출되는 황동석의 풍화과정을 연구하기 위하여 방치된 적치장에서 풍화가 상당히 진행된 약 80여개의 폐광석 시료를 채취하였다. 채취한 폐광석 시료는 풍화진행 양상을 고려하여 화학수지에 굳힌 후, 황동석의 풍화과정을 면밀하게 관찰하기 위해 50개의 연마편을 제작하였다. 연마편은 반사현미경을 통해 금속광물과 2차광물을 동정하고 조직을 관찰하였다.

현미경 관찰만으로 인지하기 어려운 2차광물에 대한 동정과 각 시료별 광물학적 조성차이를 규명하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석은 PHILIPS XPERT MPD Diffractometer (CuK α : 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3~45°까지 2 $^{\circ}$ (2 θ)/1분의 속도와 0.01°의 간격으로 하였다.

만장광산에서 채취한 폐광석 시료의 주요 금속광물을 동정하고, 각 시료에서 산출되는 황동석의 풍화작용에 따른 변질특성 및 2차 변질광물을 동정하기 위해 SEM/EDS 연구를 실시하였다. SEM/EDS분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL(JXA-8800R) 전자현미분석기(Electron probe microanalysis, EPMA)를 이용하여 후방산란전자영상(back scattered electron image)과 각 원소에 대하여 특성 X선에 의한 선분석과 면분석을 실시하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 황동석의 풍화

만장광산에서 산출되는 황동석의 풍화작용은 주로 광물입자 내부의 균열부 및 가장자리 중심으로 발달되었다(Fig. 2a, e). 균열부를 따라 풍화가 진행되는 황동

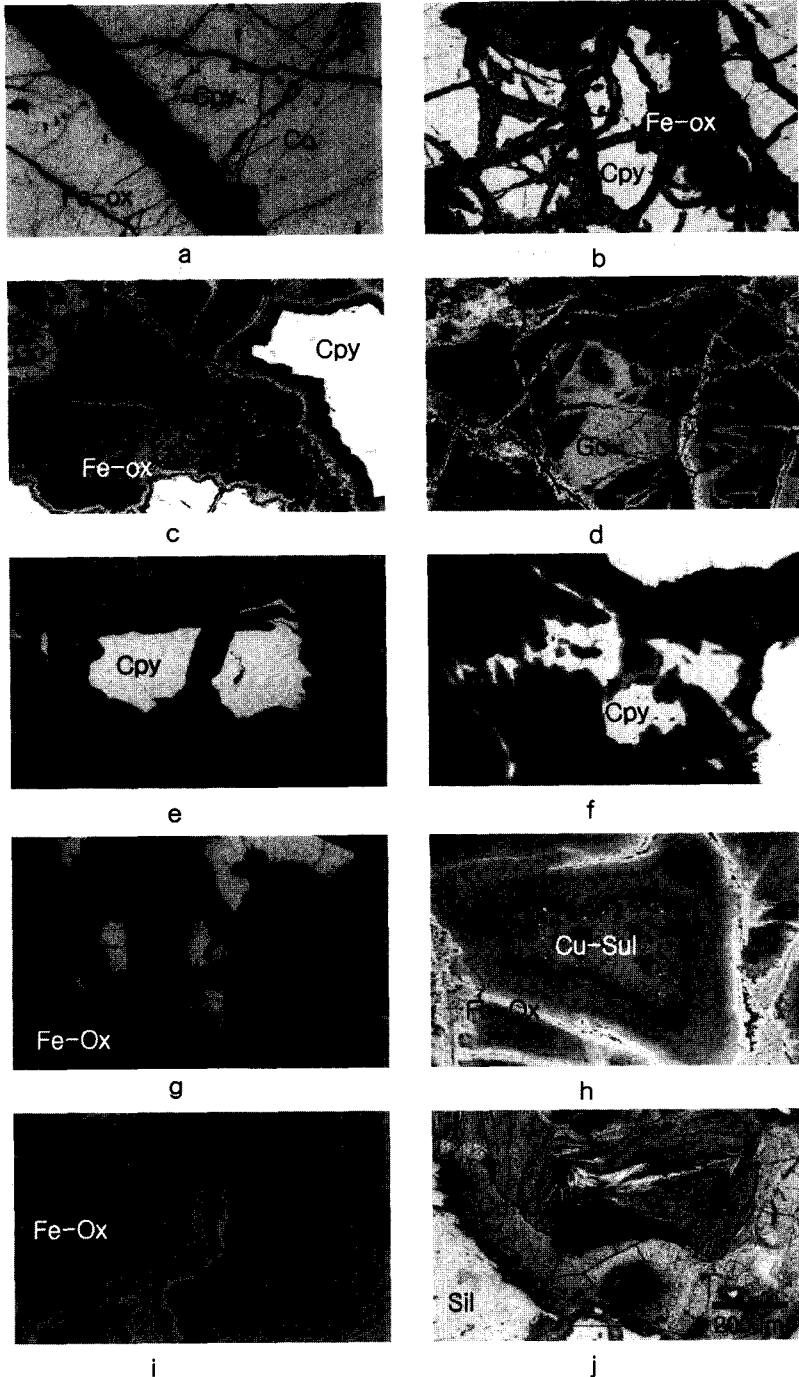


Fig. 2. Microphotographs showing the minerals in the waste rocks from the Manjang Cu Mine (Co: Covellite, Cpy: Chalcopyrite, Cu-Car: Cu carbamate, Cu-Sul: Cu sulfate, Fe-OX: Fe oxide, Go: Goethite, Sil: Silicate mineral).

석의 풍화단계는 4단계로 구분되었다(Fig. 2a-d). 첫 번째 단계는 풍화 초기단계로 단일 균열부를 따라 풍화가 진행되어, 2차광물에 비해 비교적 신선한 황동석이 넓게 분포하며(Fig. 2a), 대부분 균열부를 중심으로 대칭을 이루고 있다. 황동석과 경계부분은 녹색을 띠는 Cu-S 계열의 2차 황화광물인 코벨라이트(covellite)로 변질되었으며, 균열부의 중심에는 회색의 철수산화광물(Fe-(oxy)hydroxide)이 침전되었으며, 중간부분은 철수산화광물과 구리-황산염광물이 혼합되어 침전되어 있다. 두 번째 단계는 풍화로 균열이 더 발달되면서 균열부가 서로 연결되어 망상구조를 보이기 시작한다(Fig 2b). 이 단계는 첫 번째 단계와 달리 녹색의 코벨라이트 띠가 미약하며, 철수산화광물이 더 넓은 영역에서 관찰된다. 세 번째 단계는 풍화된 균열부가 서로 겹쳐져, 망상구조 내에서 신선한 황동석이 관찰되어지지 않는다(Fig 2c). 한편 철수산화광물 중 일부가 빠져나가 빈 공간이 생기고 있으며, 침전된 철수산화광물은 현미경 관찰시 반사율의 차이를 보이고 있는데, 이는

침전시기에 따른 결정도의 차이로부터 기인된 것으로 여겨진다. 네 번째 단계는 공동의 크기와 면적이 증가되었으며, 세 번째 단계에 비해 결정도가 높은 철수산화광물이 보다 증가되었다(Fig 2d). 한편, 광물입자를 따라 풍화가 진행되는 경우에도 균열부를 따라 풍화가 진행될 때와 마찬가지로 코벨라이트는 신선한 황동석과의 경계에서 관찰되었고, 경계로부터 멀어질수록 철수산화광물이 관찰되었다(Fig 2e-h). 풍화가 진행되면 황동석 입자 전체가 코벨라이트 또는 구리-황산염광물로 치환되어지기도 한다(Fig 2g-h).

4.2. 2차광물

입자 내에 발달된 균열부와 입자 가장자리를 따라 진행되고 있는 풍화의 초기 단계에서 2차광물의 침전은 명확한 색깔 대비로 누대구조를 보였다. EDS 분석 결과, 2차광물 누대구조는 광물 종류의 차이에 의한 것임이 밝혀졌다(Fig. 3). 균열부의 중심이나 입자 외곽으로부터 황동석의 신선한 부분으로 가까워짐에 따른 구성광물은

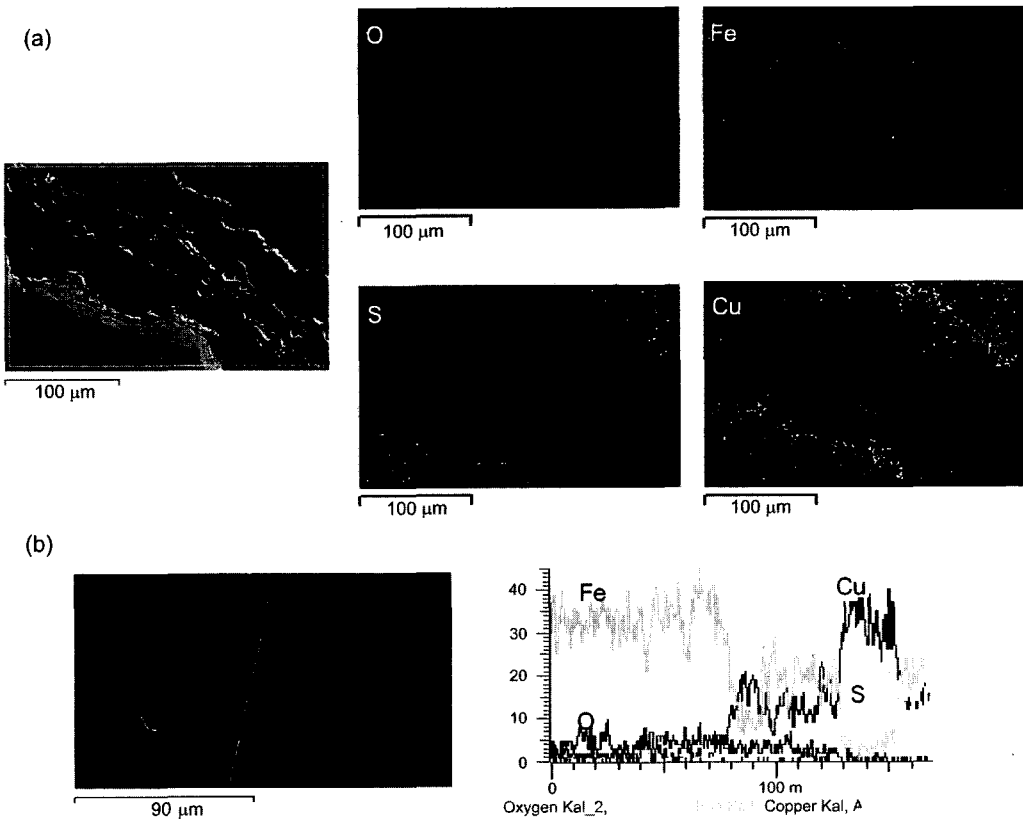


Fig. 3. a) Back-scattered electron image of filling with fracture in chalcopyrite. Corresponding X-ray map show the distribution of O, Fe, S, Cu. b) Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of filling with fracture in chalcopyrite.

Table 1. Mineral compositions of waste rocks from the Manjang Cu mine.

Sample	Primary mineral	Secondary mineral
MJ1	Clinochlore, Chalcopyrite	Hematite, Goethite
MJ2	Quartz, Muscovite, Clinochlore, Chalcopyrite	
MJ3	Pyrite, Chalcopyrite, Arsenopyrite, Quartz, Calcite	Goethite,
MJ4	Chalcopyrite, Muscovite, Quartz	Brochantite, Goethite
MJ6	Pyrite, Quartz	Melanterite
MJ7	Quartz, Pyrite	Malachite, Parnaute
MJ13		Scorodite, covellite
MJ20	Quartz	Geothie, Malachite, Hematite
MJ32	Muscovite, Arsenopyrite, Clinochlore	Goethite, Gibbsite,
MJ34		Djurlete
MJ53	Quartz	Hematite, Goethite
MJ55-1	Quartz	Brochantite
MJ55-2	Quartz	Brochantite, Melanterite
MJ59	Quartz	Malachite, Brochantite
MJ60	Quartz	Azurite, Brochantite
MJ63	Quartz	Malachite, Clinoclase
MJ64	Quartz	Malachite

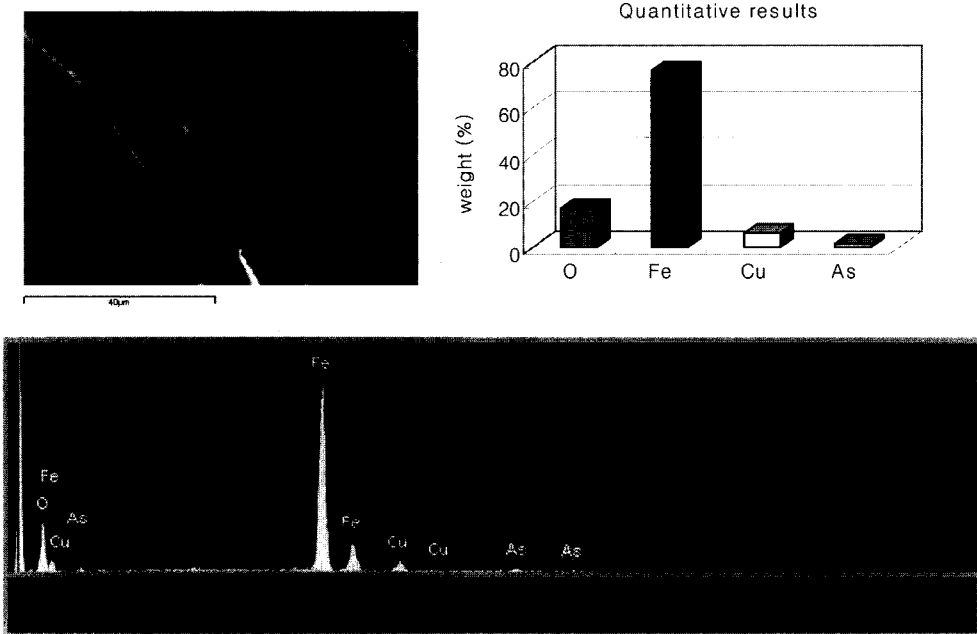


Fig. 4. Back-scattered eletron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of Fe-hydroxides.

철수산화광물, 철수산화광물+구리황산염광물, 코벨라이트로 밝혀졌다. 황동석의 신선한 부분의 경계부에 녹색 계열의 광물은 EDS 분석결과 Cu-S계열로 나타났고, XRD에 의해 코벨라이트와 Djurlete로 밝혀졌다 (Table 1). 균열의 중앙을 충전하고 있는 철수산화광물에서 미량의 비소와 구리가 검출되었다 (Fig. 4). 이는 황동석의 풍화로 용해된 일부 구리가 pH가 상승함에

따라 이동도가 감소하여 철수산화광물에 흡착되어진 것이며, 비소는 유비철석이 산화되면서 산화철의 표면에 흡착된 것으로 보인다. 일반적으로 저결정질 철산화광물의 표면은 폐광석 더미와 같은 낮은 pH 환경에서 양전하를 띠므로, 양이온인 다른 금속원소에 비해 음이온으로 존재하는 $H_2AsO_4^-$ 가 흡착에 더 유리하게 된다. Fig. 5의 철수산화광물은 균열부의 중심이나 입

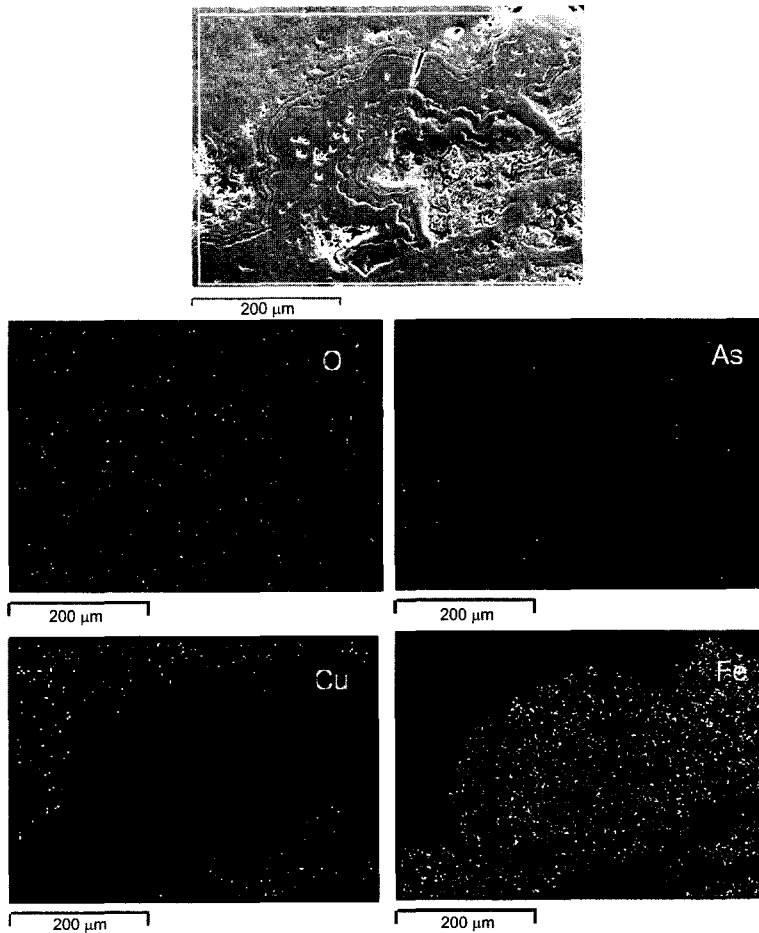


Fig. 5. Back-scattered electron image of secondary minerals. Corresponding X-ray maps show the distribution of O, As, Cu, Fe.

Table 2. EDS data(wt.%) of poorly crystallized and well crystallized Fe-hydroxide from the Manjang Cu mine.

Samples	O	Fe	Cu	As	Crystallinity
MJ23-23	15.14	76.91	6.31	1.64	well
MJ23-25	15.91	74.06	7.33	2.01	↓ poor
MJ23-26	16.73	70.75	10.23	2.28	
MJ23-27	15.12	70.50	8.50	5.88	

자 가장 자리에 침전된 철수산화광물과는 차이를 보인다. 바깥 부분에서 안쪽 부분으로 갈수록 결정도의 차이가 보이는데(Fig. 2i), 이는 서로 침전 시기가 다르기 때문으로 여겨진다. 산화철광물은 대개 pH 2.6~7.8에서 침전되며, 침전당시 pH에 따라 서로 다른 광물로 침전된다. Bigham *et al.*(1992)에 의하면 pH 3이하에서는 jarosite 형태의 침전이 우세하며, pH 3~4에서는 schwermannite, pH 4~6에서는 침철석과 lepidocrocite, pH 5 이상에서는 ferrihydrite의 침전이 우세하다. pH가 낮은 산화환경에서 침전되는 schwermannite는

결정도가 매우 좋지 않지만, pH 4~6의 범위에서 침전되는 침철석은 비교적 결정도가 우수하다. 산화철광물 사이에는 환경변화에 따른 용해, 재침전의 순환 과정을 통해 전이되어 결정도가 비교적 우수한 침철석으로 변화된다. 경계부분이 내부에 비해 상대적으로 결정도가 우수하다. 또한 이 부분에서 검출된 비소 함량은 1.64~5.88 wt.%로 균열부나 입자 가장자리의 철수산화광물의 비소 함량보다 높게 검출되었고, 결정도가 낮은 철수산화광물이 결정도가 높은 광물에 비해 비소의 함량이 다소 높게 나타났다(Table 2). Courtin-Nomade

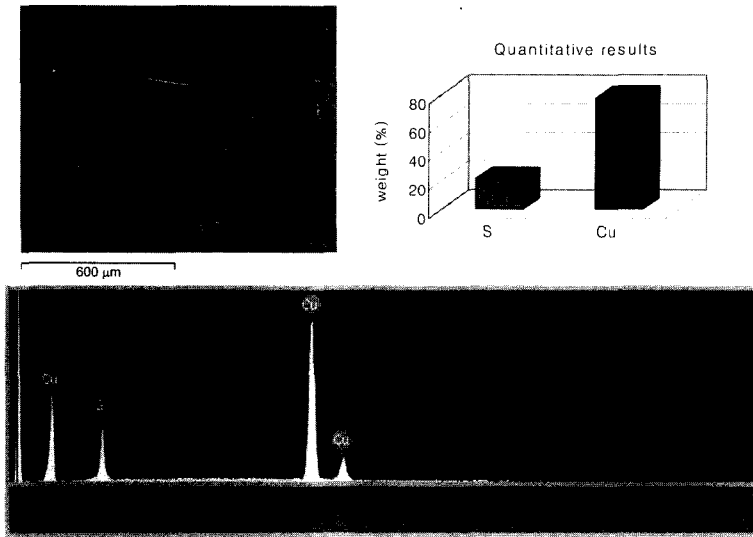


Fig. 6. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of covellite.

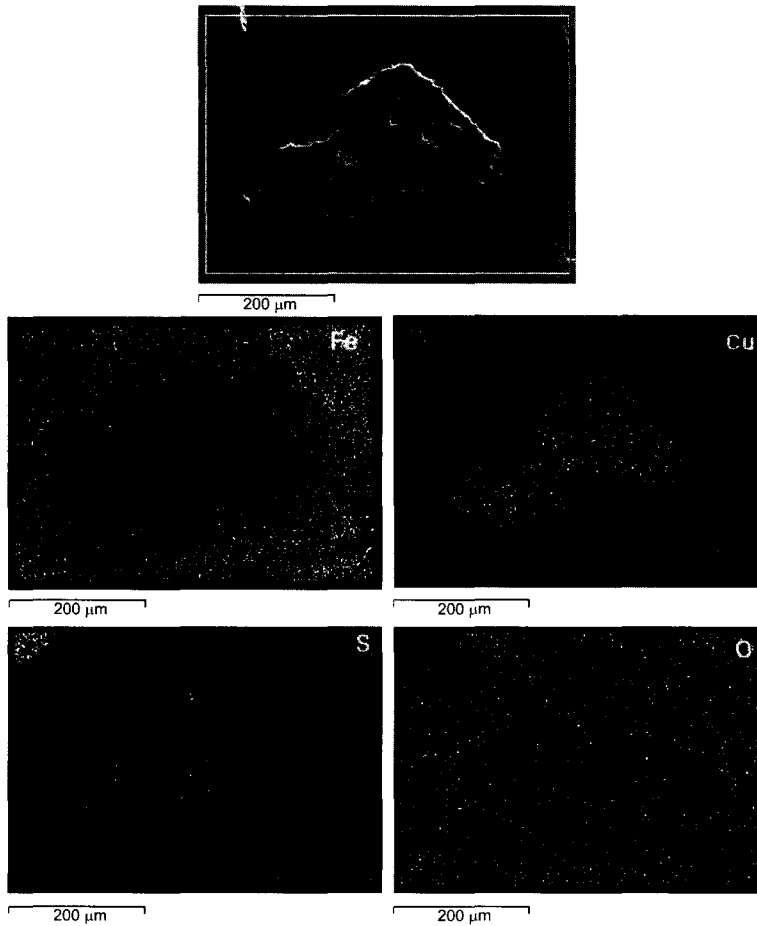
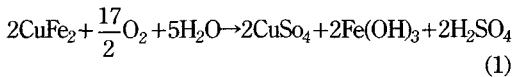


Fig. 7. Back-scattered electron image of secondary minerals. Corresponding X-ray maps show the distribution of Cu, S, Fe, O.

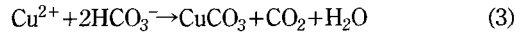
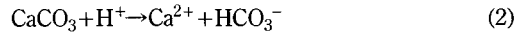
et al. (2003)에 의하면 이는 산성 및 산화환경에서 비정질의 철수산화광물이 결정도가 높은 철수산화광물로 변화되면서 이전에 흡착되었던 비소가 연속적으로 용출되기 때문인 것으로 해석되어진다.

4.3. 토의

만장광산에서 일어나는 황동석의 단계적 풍화작용에 대한 반응식을 수립할 수 있다. 즉, 산화환경에서의 황동석이 물과 산소와 반응하여 철수산화광물과 구리황산염광물을 생성하며, 산성배수를 발생시킨다. 이와 같은 반응은 주로 균열부와 광물 입자 가장자리를 따라 발달하게 된다. 대부분 균열부에서는 이와 같은 반응으로 단일 균열을 연결시켜 황동석의 분해 작용을 촉진시킨다(Fig. 2a-d). 하지만 입자 가장자리에서는 오히려 광물입자 내부의 산화작용을 지체시키는 장벽 역할을 하기도 한다(Fig. 2e).



만장광산의 모암은 탄산염광물을 함유한 석회석이므로 식1)에서 생성된 산은 식2)와 같이 산을 소모하는 반응이 진행되어 산성배수는 빠르게 중화되어진다.



일부 용해된 Cu^{2+} 이온은 식3)에서와 같이 탄산염과 반응하여 구리탄산염 광물인 공작석(malachite, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), 남동석(azurite, $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)으로 침전되어 용해된 구리이온의 이동성이 크게 제한되는 것으로 밝혀졌다(Fig. 2i-j). XRD 분석결과에서도 공작석과 남동석이 확인되어 이런 결과를 확인시켜 주었다. 탄산염광물을 포함한 모암과 반응하여 산성배수가 중화된 이후의 중성환경에서 황동석은 CuS 계열의 코벨라이트로 치환되어진다(Fig. 6). 코벨라이트의 치환반응은 물과 산소에 의한 산화반응이 일어난 다음 진행되어진다. 그러므로 산화철광물이 균열부나 입자 가장자리를 완전히 충전한 다음, 이것들이 풍화의 장벽 역할을 하여 내부 황동석에서 일어나게 된다. 이 반응은

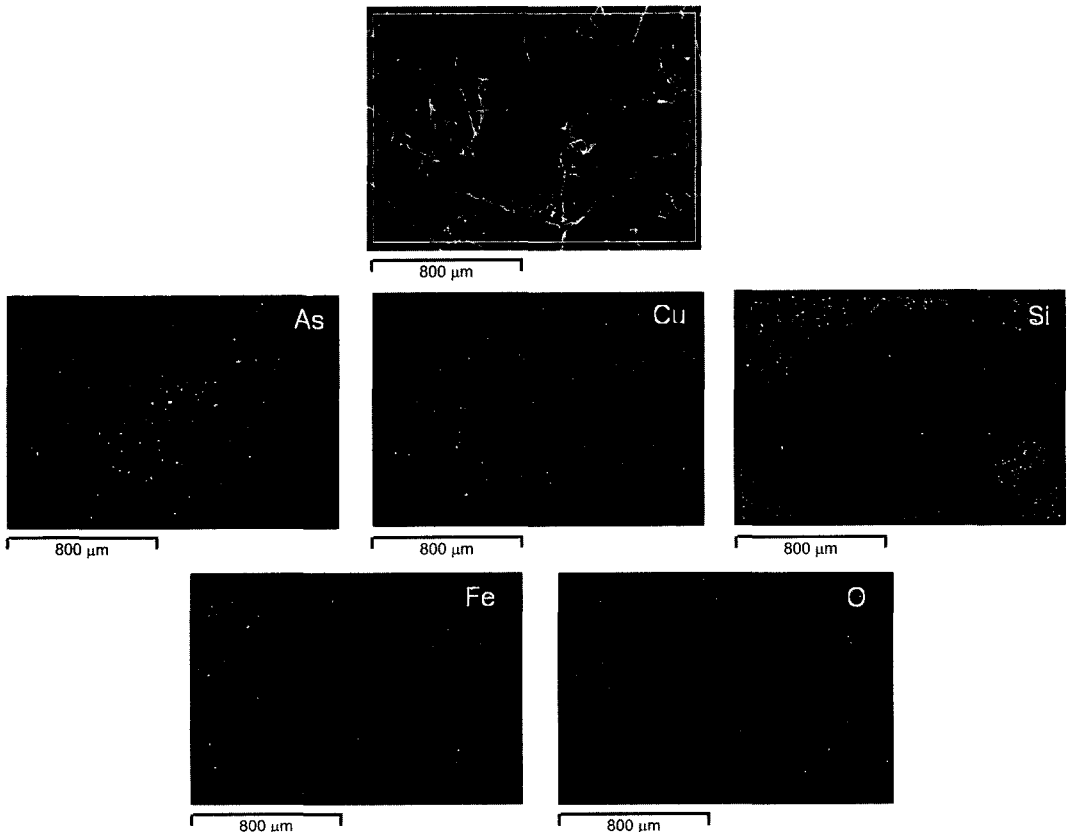
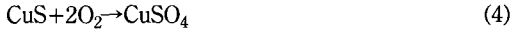


Fig. 8. Back-scattered electron image of secondary minerals around silicate minerals. Corresponding X-ray maps show the distribution of As, Cu, Si, Fe, O.

균열부를 따라 발달하는 풍화작용보다는 입자 가장자리를 따라 발달하는 경우에 더 우세하게 나타났다. 공기 중에 노출되어진 코벨라이트는 다음 식(4)와 같이 산소와 반응하여 구리-황산염광물인 브로칸타이트(brochantite)로 변질되어진다(Fig. 7).



만장광산에서 황동석의 풍화로 용해된 구리이온은 구리-탄산염광물인 공작석, 남동석으로 침전되어 규산염광물 주변에 광물입자의 결정이나 cleavage를 따라

침전되기도 한다(Fig. 8). 이에 대해 EDS를 이용하여 반정량분석을 실시하였으며 결과는 Table 3과 같다. 이 부분의 비소의 함량은 0.76~11.64 wt.%(평균 7.78 wt.%)로 나타나 구리탄산염광물의 침전은 구리뿐만 아니라 비소의 이동도 제한하고 있는 것으로 보인다(Fig. 9). 또한, 황동석의 산화작용으로 용해된 구리 이온은 철수산화광물에 의해 흡착되어 자연적으로 고정화되는 것으로 밝혀졌다. 철수산화광물에 의해 흡착된 구리의 함량은 4.47~22.35 wt.%(평균 11.13 wt.%)였으며, 비소와는 달리 결정도에 따른 흡착함량의 차이는 불규칙하

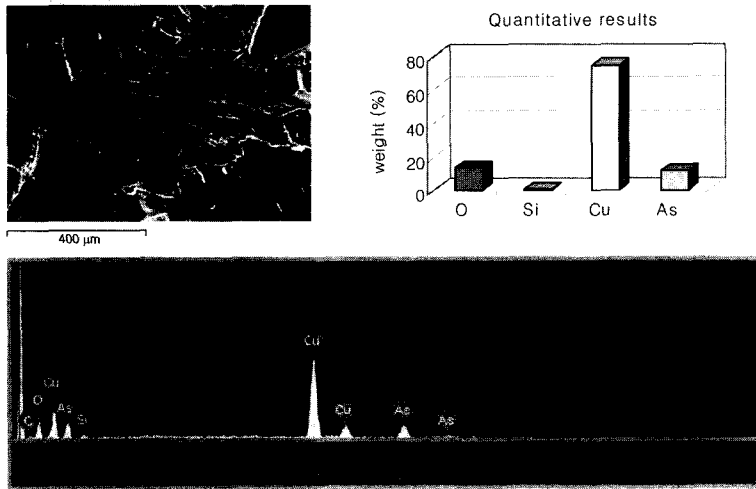


Fig. 9. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of filling with cleavage and crystal of silicate mineral.

Table 3. EDS data(wt.%) of Cu-carbonate around silicate mineral from the Manjang Cu mine.

Samples	O	Mg	Si	Ca	Fe	Cu	As
MJ30-1	13.90	-	11.52	-	-	73.82	0.76
MJ30-2	11.73	-	10.88	1.06	-	73.72	2.60
MJ30-3	17.82	1.16	14.88	0.77	9.29	56.08	-
MJ30-4	17.98	1.58	14.96	-	2.21	63.28	-
MJ30-5	13.54	-	0.76	-	-	74.06	11.64
MJ30-6	13.11	-	-	-	-	75.64	11.25
MJ30-7	13.53	-	0.65	0.30	-	74.24	11.29
MJ30-8	13.75	-	-	-	-	74.71	11.54
MJ30-9	16.05	-	15.16	0.77	7.09	60.93	-
MJ30-10	13.54	-	0.93	-	-	74.45	11.07
MJ30-11	3.11	-	1.49	0.59	3.13	88.68	1.67
MJ30-12	8.53	-	10.06	-	1.98	79.43	-
MJ30-13	14.66	-	13.15	0.93	5.86	65.40	-
MJ30-14	15.79	-	13.99	0.53	1.35	68.34	-
MJ30-15	25.47	1.14	22.61	0.60	4.83	45.35	-
min.	3.11	1.14	0.65	0.30	1.35	45.35	0.76
max	25.47	1.58	22.61	1.06	9.29	88.68	11.64
mean	14.17	1.29	10.08	0.69	4.47	69.88	7.73

Table 4. EDS data(wt%) of Fe-hydroxide from the Manjang Cu mine.

Samples	O	S	Fe	Cu	As	Cu/Fe
MJ20-1	14.33	—	65.36	17.16	1.71	0.263
MJ20-2	12.44	—	78.18	7.53	1.02	0.096
MJ20-3	14.51	—	62.44	20.26	1.49	0.324
MJ20-7	15.47	—	77.18	6.41	—	0.083
MJ20-8	12.20	1.27	67.45	17.91	—	0.266
MJ23-5	14.34	1.63	69.85	13.03	0.76	0.187
MJ23-6	16.49	—	76.02	6.03	1.46	0.079
MJ23-12	15.50	1.04	60.52	21.80	1.14	0.360
MJ23-14	14.81	—	78.95	4.99	1.03	0.063
MJ23-15	15.35	—	76.99	5.60	1.67	0.073
MJ23.20	17.62	0.93	59.52	19.32	1.15	0.325
MJ23-21	14.70	—	79.53	4.47	0.93	0.056
MJ23-23	15.14	—	76.91	6.31	1.64	0.082
MJ23-24	18.46	—	73.48	6.07	1.99	0.083
MJ23-25	15.91	—	74.06	7.33	2.01	0.099
MJ23-26	16.73	—	70.75	10.23	2.28	0.145
MJ23-17	15.12	—	70.50	8.50	5.88	0.121
MJ23-29	13.12	—	64.72	19.12	1.87	0.295
MJ23-31	15.99	—	76.83	5.37	1.75	0.070
MJ23-32	18.20	—	73.92	6.48	0.65	0.088
MJ28-11	15.94	—	70.36	12.47	1.23	0.177
MJ28-19	12.37	—	60.76	22.35	0.73	0.368
MJ28-21	15.98	—	74.41	7.42	1.25	0.100
min	12.20	0.93	59.52	4.47	0.65	0.056
max	18.46	1.63	79.53	22.35	5.88	0.368
mean	15.25	1.22	71.25	11.14	1.60	0.165

게 나타났다. 철수산화광물의 단위 철함량에 흡착된 구리의 함량비는 최소 0.056에서 최대 0.368(평균 0.165)으로, 철 100g에 흡착될 수 있는 평균 구리함량은 16.5g으로 예측된다(Table 4).

5. 결 론

1. 만장광산의 폐광석 내 황동석의 풍화작용은 주로 입자 내에 발달된 균열부와 입자 가장자리를 따라 발생하고 있다. 황동석의 풍화정도에 따라 크게 4단계로 구분되었다.

2. 황동석의 풍화작용 결과, 2차 변질광물로는 철수산화광물, 코벨라이트, 구리황산염광물, 구리 탄산염광물 등이 관찰되었다. 풍화의 산물로 침전한 2차광물은 균열부나 입자가장자리를 중심으로 누대구조를 이루고 있다. 균열부의 중심이나 입자 가장자리로부터 황동석의 신선한 부분으로 가까워짐에 따른 구성광물은 철수산화광물, 철수산화광물+구리황산염광물, 코벨라이트로 밝혀졌다.

3. 만장광산에서 일어나는 황동석 풍화반응은 생성 광물에 따라 세 시기로 구분될 수 있다. 첫번째 시

기는 $2\text{CuFeS}_2 + 17/2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ 산을 생성하는 단계이다. 두 번째 시기는 모암인 석회암과 반응하여 H^+ 이온이 소모되어 중성상태에서 황동석이 코벨라이트로 치환되는 단계이며, 세 번째는 코벨라이트가 공기 중의 산소와 반응하여 최종적으로 CuSO_4 계열의 광물로 변질되는 시기이다.

4. 황동석이 풍화되는 과정에서 용해된 구리와 비소 이온은 철수산화광물의 흡착 및 불용성인 구리탄산염, 구리황산염광물로 침전 제거되어지고 있다. 특히 철수산화광물에 의해 흡착되는 구리의 함량은 철 100g에 평균 16.5g 정도로 나타났고, 규산염광물의 결정이나 벽개 사이에 침전된 구리탄산염광물은 구리의 이동뿐만 아니라 비소의 이동을 제한하고 있다. 한편, 철수산화광물에 흡착된 비소의 함량은 광물의 결정도에 따라 차이를 보이고 있다. 이는 비정질의 철수산화광물이 결정도 높은 철수산화광물로 변화하면서 비소가 용출되기 때문이다. 이와 같이 용해된 구리와 비소는 환경 변화에 따라 흡착, 침전, 치환 등의 반응을 통해 고정화되어짐에 따라 자연적인 정화가 되고 있는 것으로 확인되었다.

사 사

이 연구는 한국과학재단의 특정기초연구과제(R01-2001-000-00074-00) 연구비 지원에 의해 수행되었다.

참고문헌

강민주, 이평구, 최상훈, 신성천 (2003) 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화. *자원환경지질학회*, 36권, p. 177-189.

김규한, 신정숙 (1987) 만장동광산에 대한 유체 포유물 및 안정동위원소분석연구. *광산지질*, 20권, p. 169-177.

김지수, 한수형, 최상훈, 이경주, 이인경, 이평구 (2002) 장풍 폐광산의 산성광산폐수에 의한 침출수 유동에 대한 지구물리 및 지화학탐사 자료의 상관 해석. *지구물리*, 5권, p. 19-27.

박천영, 박영석, 정연중 (1995) 광양광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 연구. *한국자원공학회지*, 32권, p. 163-174.

대한광업진흥공사 (1974) 광상탐광굴진, 제2호, p. 153-154.

이재영, 이인호, 이순호 (1996) 금속 폐광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속 오염에 대한 지화학적 연구, 달성 및 경산광산. *자원환경지질*, 29권, p. 597-613.

이종혁, 김정환 (1972) 괴산도폭(1:50,000) 및 설명서, *Geological survey of Korea*.

전동진, 전효택, 전용원 (1995) 신예미 Pb-Zn-Fe 광산과 거도 Cu-Fe 광산 주변 토양·하상 퇴적물 및 하천수의 중금속 오염. *한국자원공학회지*, v. 32, p. 407-423.

정기영, 이병윤, 이석훈 (2000) 다덕광산 폐석 내 섬아연석, 능망간석, 함망간 방해석의 화학적 풍화작용과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동. *한국광물학회지*, 13권, p. 73-83.

정명채 (1996) 달성 Cu-W 광산 주변 수계의 하상 퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염. *자원환경지*

질, 29권 p. 305-313.

정영옥, 민정식, 김인기, 김옥환, 이승길, 우중환, 최광호 (1997) 다덕광산 주변 토양에서의 금속 및 시안의 분포와 산성 침출수 생성. *한국토양환경학회지*, 2권, p. 39-47.

Bernhard Dold, Lluís Fontbote (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, p. 3-55.

Bernhard Dold, Lluís Fontbote (2002) A mineralogical and geochemical Study of element mobility in Sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Puuta de Cobre belt, northern Chile. *Chemical geology*, v. 189, p. 135-163.

Bigham, J.M., Schwertmann, U. and Carlson, L. (1992) Mineralogy of precipitates formed by geochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In *biomineralizing processes of iron and manganese* CatenaVerlag Cremlingen, Germany, p. 219-232.

Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenaim, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguiales. *Aveyron, France. Appl. Geochem.*, v. 18, p. 395-408.

Jambor, J.L. (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: *Blowes, D. Wand J. L. Jambor (eds) The environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Mineralogical Association of Canada Short Course 22, Mineralogical Association of Canada, Nepean, Canada, p. 59-102.*

McGregor, R.G. Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 247-271.

2004년 2월 9일 원고접수, 2004년 5월 17일 게재승인.