

## 청양광산 폐광석의 산화작용 연구를 이용한 자연 고정화 가능성 평가

이평구, 강민주, 박성원, 최상훈\*

한국지질자원연구원 환경지질연구부 지구화학연구팀, \*충북대학교 지구환경과학과

e-mail : pkleee@kigam.re.kr

### 요 약 문

폐광된 광산에 방치된 폐광석에 함유되어 있는 황화광물이 분해되어 다른 광물에 흡착되거나, 산화환경에 안정한 형태의 2차 광물로 침전 혹은 공침되는 가에 대한 연구는 광산복원을 결정하는데 직접적인 지구화학적 자료로 활용될 수 있다. 따라서 이번 연구에서는 청양광산에 방치된 폐광석을 대상으로 XRD, SEM/EDS 연구를 이용하여 산화작용으로 인한 황화광물 주변에 침전된 2차 광물에 대한 광물학적 연구를 수행하였다. 광물학적 연구 결과, 산화환경에서 황화광물의 산화작용으로 인하여 용출된 중금속 이온과 철과 망간 이온들은 침전(Fe, Mn, Pb), 공침(Fe, Mn, As, Pb) 및 흡착(As, Cu, Pb, Zn) 등의 화학반응을 통하여 다시 고정화됨으로서, 현장에서 자연적으로 정화되고 있는 것이 확인되었다.

**key word** : 청양광산, 2차 광물, EDS, 침전, 공침, 흡착

### 1. 서 론

황화광물의 산화작용에 의해 형성된 2차 광물에 대한 광물학적 연구는 유해 중금속의 물리·화학적 거동, 오염물질의 확산 등을 규제하고 있는 지구화학적 메카니즘 규명에 매우 중요한 자료가 되며, 폐광석 및 광미에 대한 복원 결정을 내리는데 있어 결정적인 판단 자료가 될 수 있다<sup>1)</sup>. 본 연구에서는 청양광산에 방치된 폐광석에서 풍화가 심하게 진행된 황화광물 시료를 채취하여, 황화광물의 분해과정과 산화작용으로 황화광물 주변에 침전된 2차 광물에 대한 광물학적 연구를 수행하였다. 산화반응에 의해 용해된 중금속과 철, 망간 등의 이온이 화학반응(흡착, 침전 및 공침 등)을 통하여 자연고정화(natural stabilization)되는 지를 광물학적 연구방법을 이용하여 평가하고자 하였다<sup>1)</sup>.

### 2. 시료채취 및 실험방법

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 금속 광물과 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 침전된 2차 산화광물을 동정하기 위해 SEM/EDS 분석을 실시하였다. SEM/EDS 분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL(JXA-8800R) 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 선분석과 면분석을 실시하였다.

### 3.결과

#### 1) 폐광석 균열부에 침진된 수산화철광물(Fe-(oxy)-hydroxides)

EDS분석결과, 폐광석 시료의 균열부를 충전한 2차 광물은 자연황(native sulfur), 철-황산염광물(Fe-sulphates) 및 산화철광물(Fe-hydroxides)로 구성된 혼합물이었다(Fig. 1). 자연황은 X-선 회절분석에서도 검출되었다. 자연황의 침진은 황화광물(특히, 황철석)이  $Fe^{3+}$ 에 의해 산화될 때 침전되는 것으로, 청양광산의 폐광석은 주로 산소에 의한 산화반응보다는  $Fe^{3+}$ 에 의한 산화반응이 더 우세한 것으로 판단된다. 폐광석의 균열부를 충전한 자연황-철황산염광물-산화철광물의 혼합물은 거의 모든 지점에서 미량으로 비소가 검출되며 간혹 아연이 검출되었다. 이는 이들 산화광물이 침전되면서 비소와 아연을 흡착한 것을 지시하고 있다.

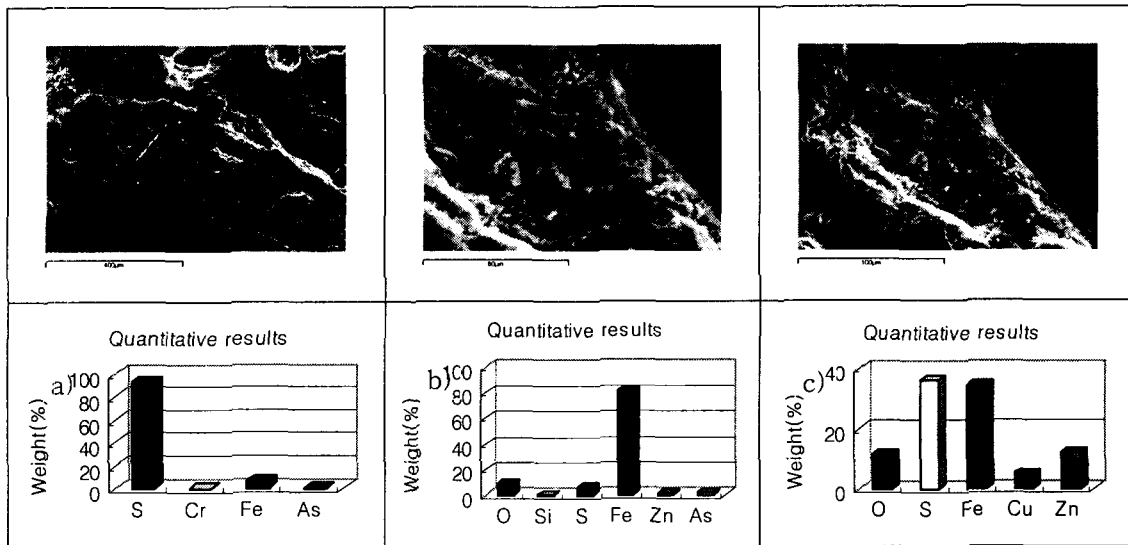


Fig.1. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of secondary minerals in wasted rock. EDS spectrum indicate native sulfur(a), Fe-hydroxides(b) and Fe-sulphates(c).

#### 2) 방연석(galena, $PbS$ )의 산화작용과 2차 광물의 침전

방연석은 광물입자 가장자리부터 풍화작용을 받아 2차 광물로 변질되는 것으로 관찰되었다. EDS 정성분석 및 X-선 회절분석 결과, 방연석 가장자리에 anglesite( $PbSO_4$ )와 자연황(S) 및 Fe(II)-황산염광물이 침전되었다(Fig. 2). 따라서 방연석의 주요 산화작용은  $Fe^{3+}$ 에 의한 것으로 보인다. 또한 일부 납 이온은 철수산화광물에 의해 흡착되어 제거되기도 하였다.

#### 3) 황철석(pyrite, $FeS_2$ )의 산화작용과 2차 광물의 침전

황철석은 황동석과 주로 수반되며, 황동석보다 더 풍화작용을 받았다. 풍화된 황철석은 광물의 결정격자를 따라 풍화가 진행되고 있다. 입자 가장자리에 침전된 산화철광물을 EDS로 분석한 결과, 미량성분으로 구리가 항상 검출되어 산화철광물에 구리 이온이 흡착되는 것으로 나타났다(Fig. 3).

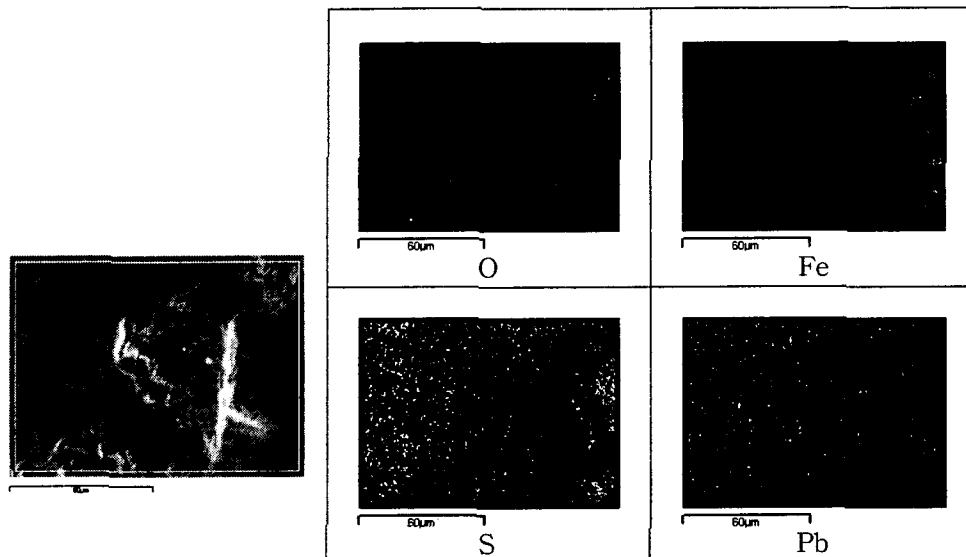


Fig.2. Back-scattered electron image of altered galena from waste rock. Corresponding X-ray maps show the distribution of O, Fe, S and Pb. Galena grain surrounded by a rim of anglesite.

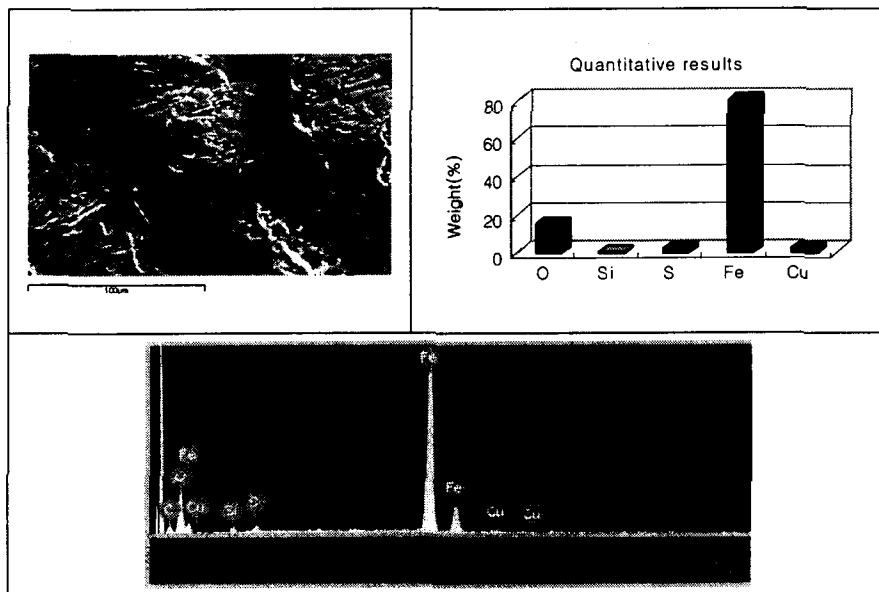


Fig.3. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy spectrum of Fe-(oxy)hydroxides minerals.

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

섬아연석의 산화작용은 주로 입자가장자리와 입자 내에 발달된 균열부를 따라 발생하고 있다. 입자 가장자리에는 산화철(-망간)광물이 침전되었고 상당량의 아연과 미량의 구리와 망간이 항상 검출되었다. 풍화가 심하게 진행된 폐광석 시료의 섬아연석의 경우, 섬아연석 입자 가장자리에 먼저 철이 수산화광물로 침전되고, 그 다음에 철과 망간이 공침된 것으로 추정되는 철-망간 수산화광물이 침전되는 것으로 밝혀졌다(Fig.4). 이것은 망간이 철보다 이동도(mobility)가 더 우수하기 때문이다. 섬아연석 내의 균열부를 따라 푸른색의 변질광물이 관찰되는데, 이는

Cu-S계(covellite) 2차 변질광물로 확인되었다. 이는 용해된  $\text{Cu}^{2+}$ 이온이  $\text{Zn}^{2+}$ 과 치환되어 형성되는 것으로 해석된다<sup>2)</sup>.

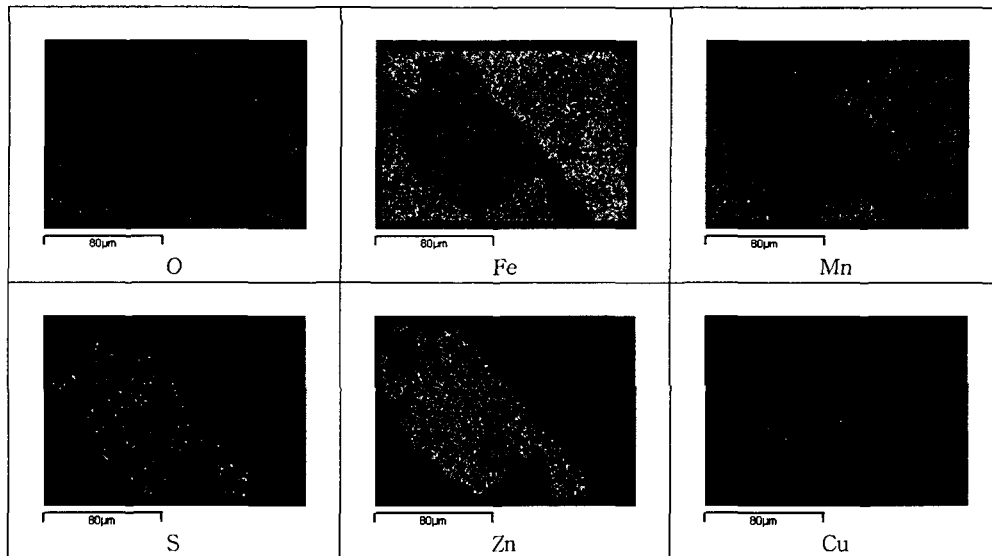


Fig.4. Back-scattered electron image of altered sphalerite in waste rock. Corresponding X-ray map shows the distribution of O, Fe, Mn, S, Zn and Cu.

#### 5) EDS를 이용한 반정량 분석

폐광석 균열부를 충진한 자연황-철황산염광물-산화철광물의 혼합물을 16개 지점에서 반정량 분석을 실시한 결과 S의 함량은 2.85-98.17wt%이며, Fe의 함량은 1.83-81.55wt%이었다. 이 결과로 Fe와 S의 상관관계를 조사한 결과 반비례의 상관관계를 갖는 것으로 나타났으며, 이는 철-황산염광물이 증가하면 자연황의 함량이 감소하는 것을 지시하는 것으로 추정된다(Fig. 5a). 한편, As함량은 최소 0.2wt%에서 최대 3.1wt%까지 검출되었으며, Fe함량과 정비례 관계에 있는 것으로 나타났다(Fig. 5b). 단위 Fe함량에 대한 흡착된 As함량의 비율은 평균 0.03이며, 이는 산화철광물 100g에 대해 약 3g의 As가 흡착되어 있음을 나타낸다.

방연석과 황동석이 공생하는 광물사이에 침전된 산화철광물에 대한 반정량 분석결과 Pb 함량은 7.36-14.13 wt% 검출되었으며, 단위 Fe함량에 대한 흡착된 Pb함량의 비율인 Pb/Fe 비의 평균값이 0.192이었다. 이는 산화철광물 100g에 대해 약 19.2g의 Pb이 흡착되어 있음을 추정할 수 있다. 황철석 가장자리에 침전된 산화철광물에 대해 반정량 분석결과, Cu함량은 1.24-5.45 wt%가 검출되었으며, 단위 Fe함량에 대한 구리함량의 비율은 평균 0.034로 산화철광물 100g에 대해 약 3.4g의 구리가 흡착되어 있음을 나타낸다. 섬아연석 주변에 침전된 산화광물내 검출된 Zn함량은 1.76-15.69 wt% 검출되었으며, Zn/Fe 비의 평균값은 0.138으로 산화철광물 100g에 대해 약 13.8g의 Zn연이 흡착되어 있음을 추정할 수 있다.

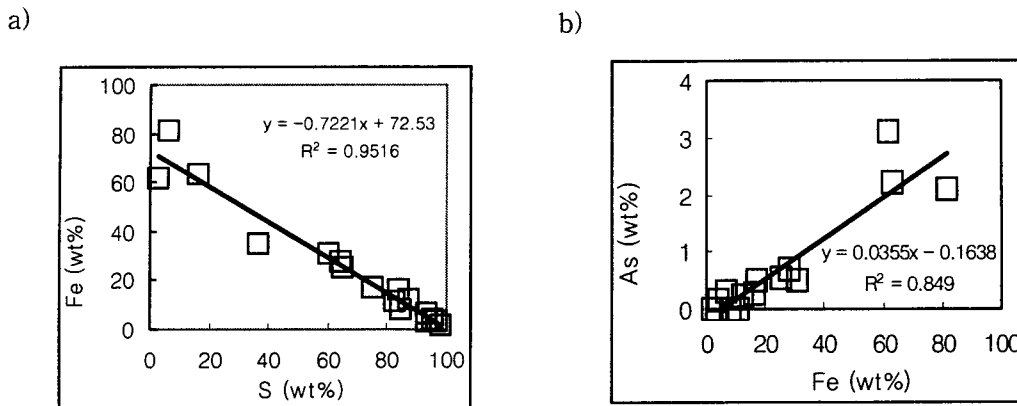


Fig.5. a) Correlation of S and Fe. b) Correlation of As and Fe.

#### 4. 결론

1) 폐광석의 광물학적 연구를 통해 anglesite, goethite, covellite, kintoreite, melanterite 등의 2차 산화광물의 존재를 확인했다. 청양광산에서 황화광물의 산화작용은 산소에 의한 산화반응보다는  $Fe^{3+}$ 에 의한 산화반응이 더 우세한 것으로 판단된다.

2) 용해된 Fe와 Mn 이온은 불용성 수산화광물(hydroxide minerals)과 철황산염광물로 침전되었다. 방연석은 산화환경에서 안정한 2차 Pb-황산염광물형태로 고정화되고 있고 일부 납이온은 철수산화광물에 의해 흡착되어 제거되기도 하였다. 용해된 구리이온은 Cu-S로 침전되거나 철수산화광물에 흡착되어 제거되고 있었다. 용해된 비소와 아연의 2차 광물이 광물학적 연구로 확인되지 않았으나, EDS 분석결과, 비소와 아연은 산화환경에서 안정한 철-수산화광물에 의하여 흡착되어 고정화되는 것으로 밝혀졌다.

3) EDS를 이용한 반정량분석 결과, 산화광물에서 검출된 납 함량은 7.36-14.13 wt%, 아연 함량은 1.76-15.36wt%, 비소 함량은 0.2-3.1wt%, 구리 함량은 1.24-5.45 wt%까지 검출되었으며, 산화철광물 100g에 대해 납은 약 19.2g, 아연은 13.8g, 구리는 3.4g, 비소는 3g이 흡착되어 있는 것으로 추정할 수 있다.

4) 이번 광물학적 연구결과, 조사대상 광산에 방치되어 있는 폐광석에 함유되어 있는 황화광물의 산화작용으로 용해된 중금속 이온들이 흡착, 침전 및 공침 등 화학반응을 통하여 현장에 고정화되어 이동과 확산이 억제되므로, 지금까지 사용되는 매립복원 방법보다는 폐광석이 유실되는 것을 방지하는 경제적이고 단순한 시설만으로도 폐광석에 의한 오염확산을 방지하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

#### 5. 참고문헌

1. 강민주, 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위 논문, 178p., 2003.
2. Blowes, D.W., Sambor, J.L., The pore water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Geochem.*, v. 5, p. 327-346, 1990.