

다덕광산 폐석내 섬아연석, 능망간석, 함망간 방해석의 화학적 풍화작용과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동

Geochemical Behaviour of Zn, Mn, and As during the Weathering of Sphalerite, Rhodochrosite, and Manganooan Calcite in the Waste-rock Dumps of the Dadeok Mine

정기영 (Gi Young Jeong)* · 이병윤 (Byoung Yoon Lee)* · 이석훈 (Seok Hoon Lee)**

*안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea,

E-mail: jearth@andong.ac.kr)

**기초과학지원연구소

(Isotope Research Team, Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-333, Korea)

요약 : 다덕 광산 폐석내 섬아연석과 함망간탄산염 광물의 풍화 현상과 그에 따른 중금속의 거동을 조사하였다. 섬아연석은 풍화초기에 극미립 산화철의 망상구조 집합체로 교대되었으며, 후기에는 자연황이 용해중인 섬아연석과 산화철 집합체 사이에 침전되었다. 산화철 집합체에는 As가 다량 함유되어 있다. 능망간석과 함망간 방해석은 함아연산화망간의 망상구조 집합체로 교대되었으며, 함망간방해석과 함아연산화망간 사이에는 스미소나이트(smithsonite)가 침전되었다. 선택적 용해와 X선회절분석을 이용하여 감정한 결과, 함아연산화망간은 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트(hetaerolite/hydrohetaerolite)인 것으로 판명되었다. Zn의 일부는 규산과 결합하여 입간 공극에 윌레마이트(willemite)로 침전되었다. 풍화 초기에 형성되는 극미립 산화철 및 함아연산화망간의 치밀한 망상 집합체는 풍화용액의 순환을 차단하여, 모광물의 풍화 반응을 지체시키는 지화학적 장벽 역할을 하였다. 이에 따라 망상구조 내에 조성된 국지적 미환경하에서 풍화중간산물들이 침전되었다. 이상의 연구 결과로 다음과 같은 사항을 추론할 수 있다. 섬아연석의 Fe와 함망간탄산염의 Mn은 각각 산화철과 산화망간으로 침전되어 산성화에 기여하였다. 폐광석 더미내 As의 활동도는 저결정질 산화철에의 흡착에 의해 조절되며, Zn의 활동도는 미소환경조건에 따라 하이드로헤테롤라이트/헤테롤라이트, 스미소나이트, 윌레마이트 등의 다양한 이차광물의 용해도에 의하여 조절된다.

주요어 : 풍화, 다덕광산, 아연, 망간, 비소

ABSTRACT : Weathering of sphalerite and manganooan carbonates was examined to elucidate the behaviour of heavy minerals in waste-rock dumps of the Dadeok mine. In the early stage of weathering, sphalerite was replaced by the compact aggregates of microcrystalline iron oxide boxwork, and subsequently by native sulfur. The aggregates of iron oxides have anomalously high content of As. Rhodochrosite and manganooan calcite were replaced by Zn-manganate boxworks. Smithsonite was formed between Zn-manganates and manganooan calcite. The selective dissolution and X-ray diffraction analysis indicate that the Zn-manganates mainly consist of hetaerolite and/or hydrohetaerolite. Boxworks of iron hydroxides and Zn-manganates served as geochemical barriers to prevent the access of acidic and oxygenated water toward sphalerite, so intermediate weathering products were formed in the

microenvironment of boxwork which is different from the bulk environment. Fe of sphalerite and Mn of carbonate contributed to the acidification of the pore waters of the waste-rock dump. Activity of As was controlled by the adsorption on iron hydroxides, while activity of Zn by the solubility of heterolite/hydroheterolite, smithsonite, and willemite depending on local microenvironments.

Keywords : weathering, dadeok mine, zinc, manganese, arsenic

서 언

오래 전에 폐광된 중소규모 광산에 방치된 폐석 및 광미에서 발생하는 산성광산폐수와 비산되는 분진은 전국 산간 계곡의 광산 주변 수계 및 토양의 심각한 중금속 오염원이다(유재영, 1995; 민정식의, 1997; 김경웅, 1998). 국내 폐광별로 적합한 환경 오염 방지 또는 복구 대책을 세우기 위해서는 우선 산성광산폐수와 중금속 원소들의 시간 및 공간적 거동을 밝혀야 한다. 폐광 지역의 중금속 오염 현황에 관한 기초 조사는 대부분 중금속 원소의 공간적 분포에 초점을 맞춘 지화학적 연구들로서, 현장 수질 분석(이재영외, 1996), 광미 및 주변 토양 시료의 화학분석(박천영외, 1995; 정영욱외, 1997), 하상 퇴적물의 분석(나춘기와 전서령, 1995; 오대균외, 1995; 황호성외, 1995; 정명채, 1996), 식물화학분석(Jung and Thornton, 1996) 등이 수행된 바 있다. 그러나 폐광 지역의 중금속의 기원 및 이동 현상을 보다 상세히 이해하기 위해서는 폐석의 풍화과정에서 생성되는 이차광물에 대한 연구가 병행되어야 한다(Jambor, 1994). 그러나 우리 나라 폐광산 지역 오염에 대한 수많은 연구에도 불구하고 폐석 구성광물의 풍화작용에 관한 연구는 찾기 어렵다.

섬아연석은 국내에 산재한 금속황화물광상들의 주요 가행대상이었던 광물이다. 섬아연석의 주원소인 Zn은 동식물에 필수 미량원소이기도 하지만, 과량 섭취하면 독성을 띤다. 우리 나라 토양환경보전법에 토양오염물질로 규정되어 있는 7가지 중금속 원소 중에 속하며, 먹는물 수질조사항목에도 기준치가 명시되어 있는 유해 중금속 원소이다. Zn의 주요 오염원으로는 광산개발, 분진, 오니, 비료 등이 있으나 금속광석 채굴과 제련이 가장 큰 오염원으로 알려져 있다(Kiekens, 1995). 한편 함망간 탄산염 광물은 Pb-Zn 광상에 맥석 광물로 흔히 수반되며, 태백

산 지구에 산재하는 표성 산화망간 광상의 물질이기도 하다(Kim *et al.*, 1992). 산화망간 광물들은 중금속 양이온에 대한 강한 친화성을 갖고 있어서, 이들 중금속의 지화학적 이동성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(McKenzie, 1989).

경북 봉화군 다덕 광산은 대표적인 중소규모 금속황화물광상 중의 하나이다(Fig. 1). 이 광산에 약 50년 동안 방치된 폐석들의 풍화작용을 연구한 결과, 각각 대표적인 광석광물과 맥석광물인 섬아연석과 함망간탄산염광물이 풍화에 의하여 Zn, As, Mn 등의 중금속을 함유한 이차광물들이 다량 생성되어 있음이 관찰되었다. 이 논문에서는 폐광석 더미의 섬아연석과 함망간탄산염 광물들의 풍화과정과 이와 관련된 중금속의 거동에 대하여 보고한다. 다덕 광산의 광

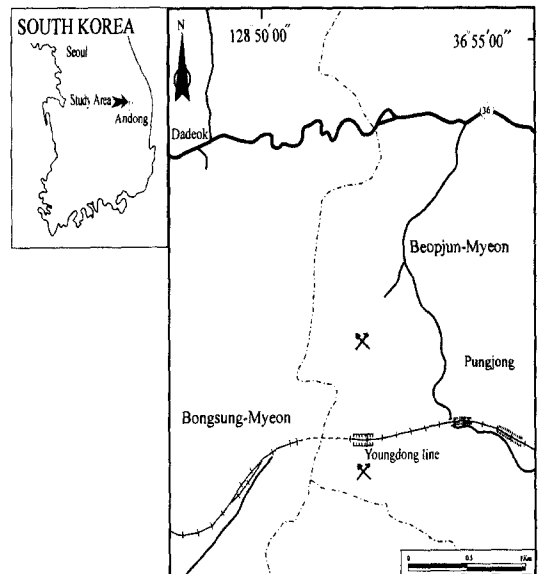


Fig. 1. Location map of the waste-rock dump sites (mine symbols).

상학적 연구는 박희인의(1988)에 의하여 수행된 바 있으며, 정영욱의(1997)는 다덕 광산 주변 토양 및 수계의 중금속오염에 관해서 조사한 바 있다.

지질 및 광상

연구 지역은 영주 화강암체의 북동부에 속하며 대부분 주라기 각섬석 화강암으로 구성되어 있다(Fig. 2)(손치무와 김수진, 1963; 박희인의, 1988). 이 화강암은 비교적 균질한 조립질 입상 조직을 보이는데, 현미경 관찰에서 석영, 사장석, 정장석, 미사장석, 각섬석, 흑운모, 녹니석 등의 광물로 주로 구성되어 있음이 확인되었다. 이 화강암을 석영반암, 석영맥 등이 군데군데 관입하고 있다.

다덕광상은 각섬석 화강암의 열극을 채운 합금은석영맥으로서, NS방향으로 약 6 km, EW 방향으로 1.5-1.8 km의 범위내에 백폭 0.2-1m 정도인 거의 평행한 15개 광맥이 발달되어 있다(박희인의, 1988). 1900년대 이후, 붓든, 36번 국도변, 풍정리 부근, 양곡리, 석교, 내올리 부근 등 6개 지역에서 개발되었다(손치무와 김수진, 1963). 1941-1945년 사이에 216,000t의 광석(Pb: 1.9%, Zn:5.75%, Cu:0.58%, Au:2.2g/t, Ag:243.8g/t)이 채광된 기록이 있으나, 그 후 대부분 폐광되

었고, 1976년에 풍정리에서 250t의 광석(Au: 5g/t, Ag:800g/t)이 일시 채굴된 바 있다(박희인의, 1988). 폐석 관찰에 의하면 광맥에는 열극 충전 광상에 전형적인 빗구조, 정동, 피각상구조 등이 잘 발달되어 있고, 다양한 종류의 황화 광물이 공생한다. 화강섬록암의 사장석은 광화 작용과 관련된 열수 변질작용으로 심하게 건운 모화되어 있고, 흑운모는 녹니석화되었으며, 능망간석과 황철석으로 광염되어 있다. 박희인의(1988)는 열수변질 건운모의 K-Ar 연대 측정을 실시하여 $83.7 \pm 5\text{Ma}$ 의 결과를 얻었다.

폐광석의 산출 상태

폐석은 풍정리 일대 두 지역 계곡들의 한쪽 기슭에 적치되어 언덕을 형성하고 있다(Fig. 3). 폐석은 10 cm 이하의 큰 자갈 크기에서 1 mm 이하의 가는 모래 또는 실트에 이르는 저품위 광석편 및 화강섬록암편과 그 구성 광물들로 구성되어 있다. 지표에 노출된 광석 표면은 흔히 흑색의 산화망간으로 피복되어 있다. 폐석 더미 절개지의 관찰에 의하면 폐석층들은 계곡 쪽으로 경사진 형태로 퇴적되어 있으며 폐석 입자의 굵기가 다른 층들이 종종 교호하고 있다. 장마철 비온 후 2-3일 경과한 후의 관찰에 의하면 유입된 빗물이 오랫동안 폐석 더미내

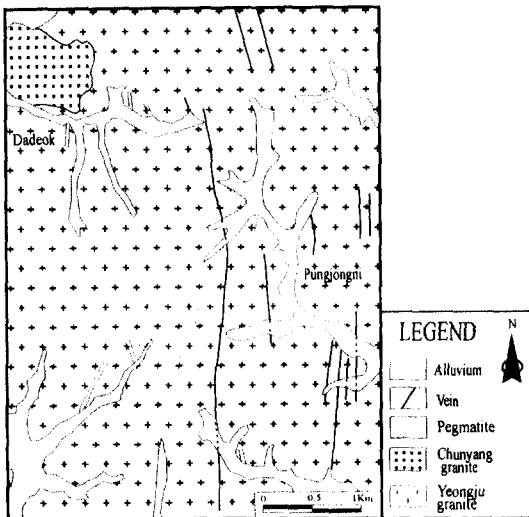


Fig. 2. Geology of the Dadeok mine area.



Fig. 3. Photograph of waste-rock dump in the Dadeok mine near Pungjeongri, Bonghwa-Gun.

에 머물지는 못하는 것으로 보인다. 계곡수가 직접 다량 유입되지 않으므로 폐수의 유출량도 작아서 장마철을 제외하면 평소 침출수는 관찰되지 않는다.

연구 지역에서는 수직으로 개설된 갱구들이 침수되거나 붕락되어 신선한 광석을 찾을 수 없었다. 그러나 폐석 더미에서 수집한 시료들의 박편 관찰 및 전자현미분석(electron probe microanalysis, EPMA)에 의하면 황화광물로서 섬아연석(ZnS), 방연석(PbS), 황동석(CuFeS₂), 황철석(FeS₂), 자류철석(Fe_{1-x}S), 유비철석(FeAsS)이 확인되었고, 탄산염광물로서 함망간 방해석((Ca,Mn)CO₃), 능망간석(MnCO₃), 백운석((Ca,Mg)CO₃), 능철석(FeCO₃), 그리고 석영이 확인된다. 황화광물중 섬아연석과 황철석이 양적으로 가장 많으며, 방연석은 섬아연석과 함께 부분적으로 발견되고, 황동석은 섬아연석내 산점상 용리물로 소량 존재한다.

시료 채취 및 실험 방법

풍정리 일대 갱구 주변 계곡 사면에 적치된 폐석더미에서 풍화된 폐석시료를 채취하였다. 표면을 피복하는 극세립질의 이차광물은 긁어서 분리하였으며, 광물입자 사이를 채우고 있는 이차광물 교결물은 유발에서 가볍게 분쇄한 후, 200메쉬 표준체로 걸러 농집시켰다. 광물조성은 Rigaku D/MAX2200 및 Siemens D5005 기종의 X선회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)로 분석하였다. 모광물의 변질조직과 화학조성을 조사하기 위하여 시료를 예폭시로 경화시킨 후, 연마박편을 제작하였다. 연마박편은 광석현미경과 편광현미경을 이용하여 모광물의 변질조직과 이차광물의 침전조직을 관찰하였으며, 기초과학지원연구소의 Cameca SX51 전자현미분석기(Electron probe microanalysis, EPMA)로 모광물 및 이차광물의 화학조성을 분석하였다. 필요한 경우에는 박편의 특정 부분을 선정하여 파장 분산 X선상(Wavelength dispersive X-ray images)을 관찰하여 원소들의 공간적 분포를 알아 보았다. 결정도가 극히 불량하여 XRD 회절선의 강도가 매우 낮은 산화망간을 감정하기 위하여, 산화망간만을 선택적으로 용해한 후, 원시료와 용해 잔류시료의 XRD 회절자료를 비

교하여 용해된 산화망간의 XRD 회절자료를 구하였다. 산화망간의 선택적 용해는 Chao(1972)의 방법을 약간 수정하여 다음과 같이 적용하였다. 50mL의 원심분리관에 1g의 상온 건조시료를 준비하고 0.2 M NH₂OH·HCl과 0.01 M HNO₃(pH=3) 용액 35 ml를 부어 30분 동안 저였으며, 반응 후 8000 rpm, 20 min, 20°C의 조건에서 원심분리한 후, 50°C에서 건조하였다.

결 과

섬아연석의 풍화

섬아연석의 최외각부는 극미립 산화철의 치밀한 집합체로 교대되어 있다(Fig. 4a). 집합체는 상호 연결된 벽으로 구성된 망상구조를 형성하고 있다. 풍화 초기에 결정 벽개나 미세 균열을 따라 형성되는 이러한 이차광물 집합체의 망상구조는 황화광물의 풍화과정(Jensen and Bateman, 1981) 또는 규산염 광물의 풍화과정(Jeong and Kim, 1993)에서 흔히 관찰되는 구조이다. 망상구조내 빈 공간에는 용해중인 섬아연석의 작은 해정(skeletal grains)들이 섬모양으로 남아 있다. 한편 보다 내부 쪽에는 섬아연석 해정이 다공성 자연항 집합체로 둘러싸여 있다(Fig. 4b).

EPMA 분석에 의하면 Fig. 4a의 섬아연석에는 10 wt.%의 Fe이 함유되어 있다. 그리고 산화철 집합체에는 약 43 wt.%의 Fe와 함께 특징적으로 6 wt.%의 As가 함유되어 있다. 그러나 Zn은 0.9 wt.% 정도의 미량으로 함유되어 있다. Figs. 4c, 4d, 4e, 4f는 Fig. 4a의 X선상으로서, 풍화중인 섬아연석에서 섬아연석, 자연항, 산화철의 공간적 분포를 보여주는 동시에, As가 산화철 광물 집합체에 균질하게 분산분포되어 있음을 보여 준다. XRD 분석에서 산화철의 회절선이 관찰되지 않는 것으로 보아서 결정도는 매우 낮거나 비정질로 보인다. 그러나 EPMA 분석에서 Fe의 함량이 43 wt.%인 것으로 보아 Fe(OH)₃로 추정된다.

능망간석의 풍화

산화망간이 능형 벽개를 따라 능망간석을 교

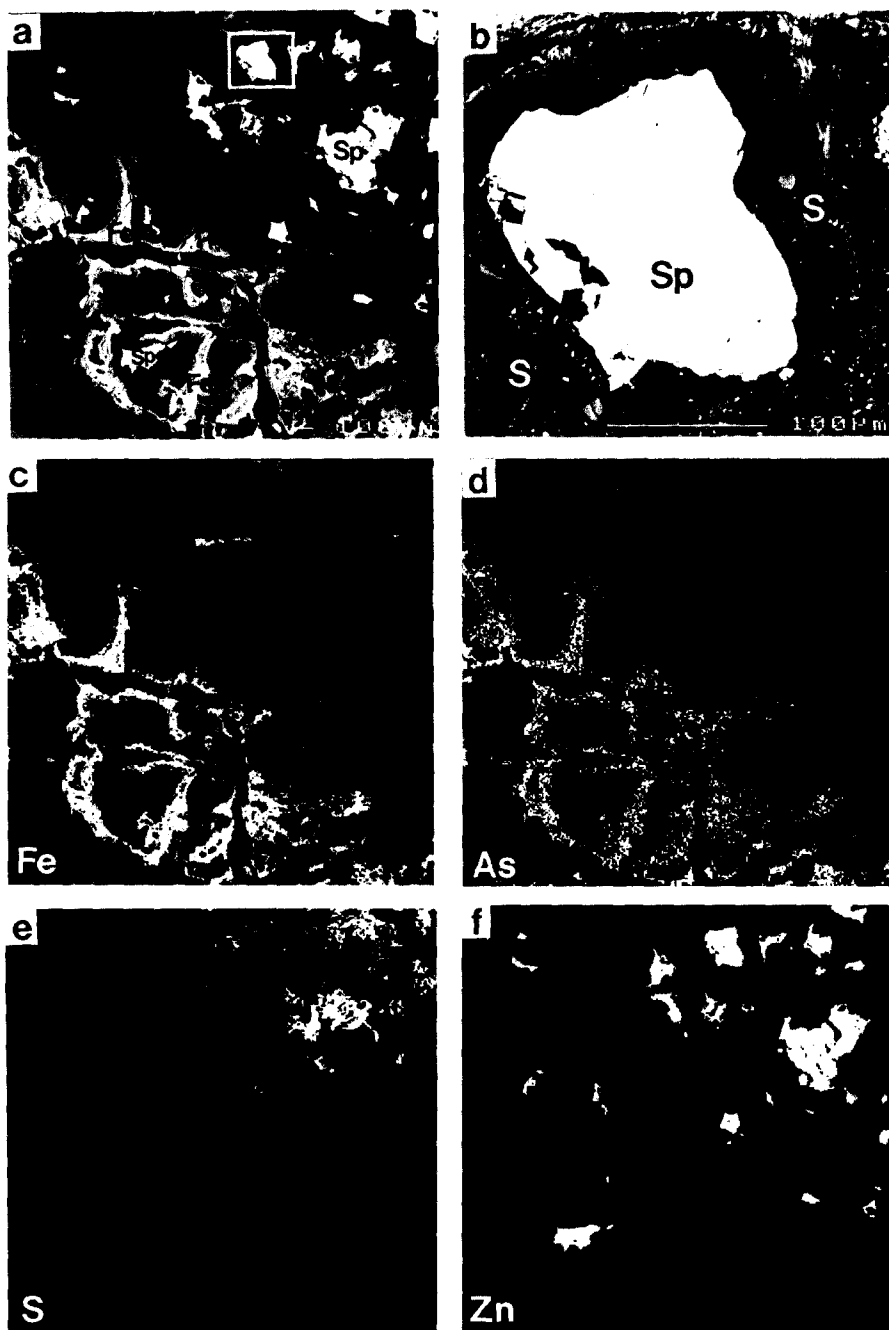


Fig. 4. Microtextures of weathering sphalerite (Sp) and their wavelength dispersive X-ray images of elements. (a) Back-scattered electron image showing boxworks of iron hydroxide (Fe). Black = voids. Scale bar = 100 μ m. (b) Enlarged back-scattered electron image for the box area in (a) showing spongy aggregates of native sulfur (S) enclosing skeletal grain of sphalerite (Sp). Black = voids. (c), (d), (e), (f) X-ray images of (a).

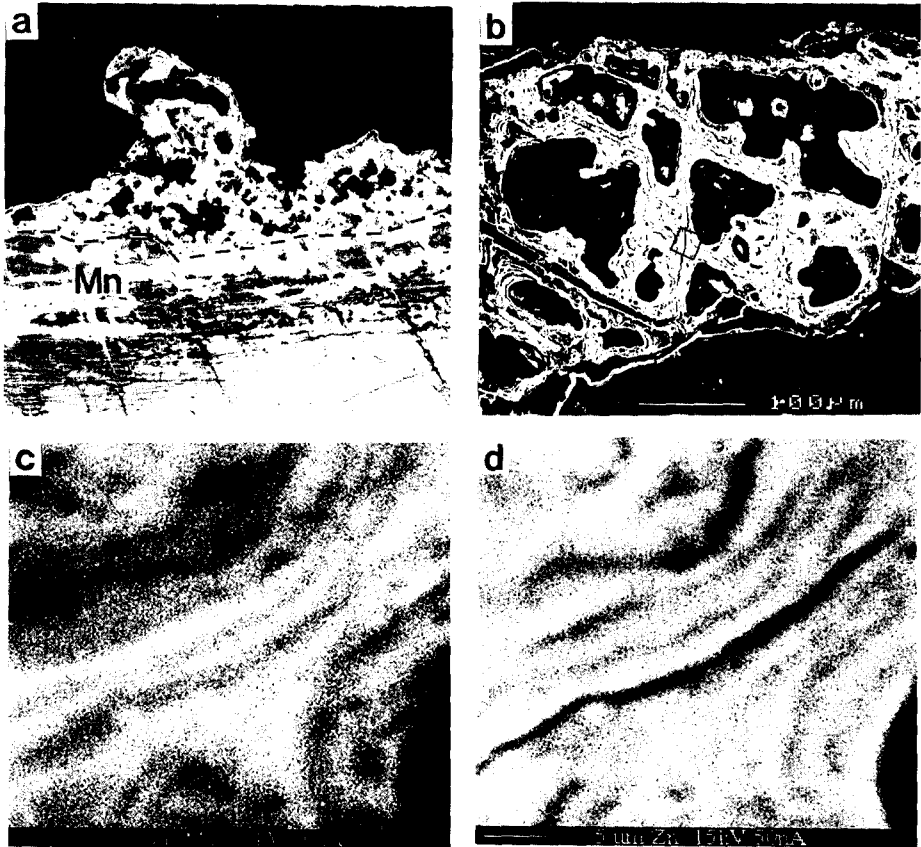


Fig. 5. Microtextures of weathering rhodochrosite(Rd) and their wavelength dispersive X-ray images of elements. (a) Back-scattered electron image showing the formation of Zn-manganates (Mn) after rhodochrosite. Dashed lines show original grain boundary of rhodochrosite. Black = voids. (b) Back-scattered electron image of Zn-manganate boxwork. Black = voids. (c), (d) X-ray images of the box in (c).

대하거나, 능망간석 원래 입자 외부에서 광물입자들을 교결하고 있다(Fig. 5a). Fig. 5b는 완전히 산화망간으로 교대된 능망간석의 다공성 망상구조이다. EPMA 분석에 의하면 산화망간에는 다량의 Zn가 함유되어 있으며 Mn:Zn의 원자비는 1.7-2.1:1의 범위를 보인다(Table 1). Fig. 5b의 일부에 해당하는 X선상에 의하면 산화망간 집합체에서 Zn와 Mn의 분포는 잘 중첩되고 있어서 이들이 최소한 주사전자현미경 시야에서는 균질한 하나의 상을 이루고 있음을 볼 수 있다(Figs. 5c, 5d). 그러나 부분적으로 발견되는 약간의 명암변화는 상의 조성의 약간의 변화를 반영하는 것으로 보인다. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 로 환원

용해된 산화망간의 XRD 회절도(Fig. 6)의 회절선들은 함아연산화망간광물인 하이드로헤테롤라이트(hydrohetaerolite, $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 또는 이 광물의 탈수형인 헤테롤라이트(hetaerolite, $\text{Zn}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$)의 회절선과 잘 일치한다. Mn^{3+} 를 가정한 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트의 이상적인 Mn:Zn 비는 2:1이다. EPMA 분석에서의 다양한 Mn:Zn 비로 미루어 Mn^{3+} 외에도 Mn^{2+} 나 Mn^{4+} 도 존재하는 것으로 보인다.

함망간 방해석의 풍화

함망간 방해석은 7 wt.% 정도의 Mn을 함유

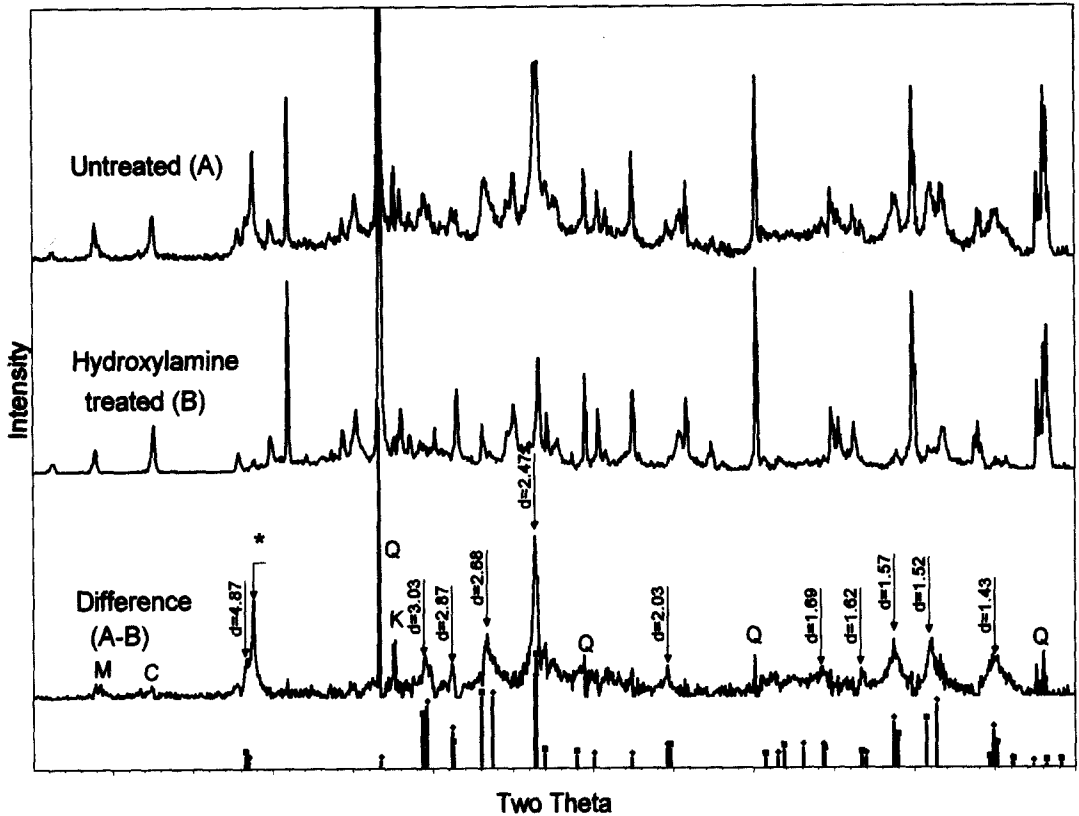


Fig. 6. Differential X-ray diffraction patterns for untreated and $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ -treated samples of dark brown alteration products of rhodochrosite. ■:Hetaerolite (JCPDS file No. 24-1133), ◆:Hydrohetaerolite (JCPDS file No. 09-0459), *:Unidentified peak. C:chlorite, K: K-feldspar, M: mica, Q: quartz.

하고 있어서, 능망간석의 mol%는 16%로 계산된다. 함망간 방해석은 입자 가장자리가 변질되어 있다(Fig. 7a). X선상에서 입자 가장자리의 변질대는 Zn이 풍부한 안쪽과 Mn이 풍부한 바깥쪽의 2개의 띠로 구성되어 있음을 알 수 있다(Figs. 7b, 7c, 7d). EPMA 분석에 의하면 안쪽 띠의 Zn 함량은 49 wt.%이며 분석총합은 53%이었다. 생성가능한 이차 Zn 광물로서 ZnO 나 ZnCO_3 이 있으며, 각각의 경우 Zn함량은 80 wt.%와 52 wt.%이다. 따라서 함망간 방해석을 교대하는 이차 아연광물은 스미소나이트(smithsonite, ZnCO_3)로 판단된다. 바깥쪽 띠는 Mn과 Zn으로 구성되어 있으며 그 조성으로 미루어 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트로 판단된다. 변질물을 좀더 자세히 관찰해 보면 함아연

산화망간 집합체가 능형벽개를 따라 좀더 안쪽으로 연장되고 있으며 스미소나이트에 의하여 절단되어 있다(Fig. 7e). 한편 변질 중인 함망간 방해석 입자 외각의 공극에는 드물게 윌레마이트(willemite, ZnSiO_3)의 방사상 집합체가 관찰되었다(Fig. 7f).

토의 및 결론

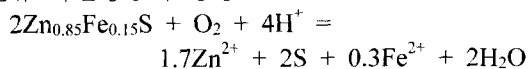
섬아연석의 풍화 초기에는 Zn과 S가 완전히 용탈되어 최외각 표면에 극미립의 치밀한 산화철 집합체가 침전된다. 그러나 섬아연석($\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{S}$)내 철의 함량이 작기 때문에, 반응이 진행됨에 따라 산화철 집합체는 빈 공간을 사이에 두고 섬아연석 해정과 분리되어 특징적인

Table 1. Electron probe microanalyses of Zn-manganates formed by weathering of sphalerite and rhodochrosite.

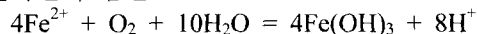
Analysis Point	24	25	26	27	29	34
MnO ₂	65.74	67.33	62.94	70.44	65.61	69.01
ZnO	34.01	33.32	34.62	30.57	32.06	32.49
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	1.36	0.00
PbO	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05
CuO	0.02	0.01	0.05	0.00	0.02	0.03
CdO	0.26	0.00	0.00	0.06	0.00	0.14
SO ₃	0.00	0.00	0.06	0.06	0.01	0.00
As ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.47	100.71	97.66	101.13	99.06	101.72
Number of cations on the basis of 2 oxygens						
Mn ⁴⁺	0.76	0.77	0.72	0.81	0.75	0.79
Zn ²⁺	0.42	0.41	0.43	0.38	0.39	0.40
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Pb ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cd ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
As ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn/Zn	1.81	1.88	1.67	2.13	1.92	1.98

다공성 망상구조를 형성한다. 물론 산화철의 Fe가 황철석의 풍화로 공급되었을 수도 있으나 산화철 가상의 형태나 두께로 보아 섬아연석의 Fe가 빠져나와 침전된 것으로 판단된다. 더구나 같은 폐석에서 황철석은 풍화에 매우 강한 양상을 보인다. 계속적인 섬아연석의 용해로 빠져나온 Fe는 산화철 집합체로 이동하여 침전되므로 망상구조의 산화철 집합체는 계속 성장한다. 그러나 기생성된 치밀한 산화철 집합체의 망상구조는 섬아연석 해정과 산소가 풍부한 신선한 외부 풍화용액과의 접촉을 제한하므로, S²⁻이 S⁶⁺로 완전히 산화되지 않고 부분적으로 산화된 형태인 S⁰가 일시적으로 망상구조내 공간에 침전되는 것으로 생각된다. 이상에서 다음과 같은 섬아연석의 단계적 풍화반응식을 수립할 수 있다.

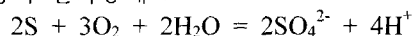
잔류 자연황층의 생성 :



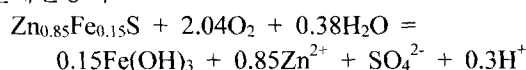
산화철의 침전 :



황의 산화용해 :



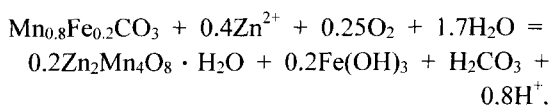
전체반응식 :



순수한 ZnS가 용해될 경우에는 반응식 $ZnS + 2O_2 = Zn^{2+} + SO_4^{2-}$ 에 의해서 H⁺가 생성되지 않지만, 소량 함유된 Fe로부터 산화철이 침전되는 과정에서 약간의 H⁺가 발생한다. 전체적으로 섬아연석 1 mol은 2.04 mol의 O₂를 소비하고 0.85 mol의 Zn²⁺를 방출하며 0.3 mol의 H⁺를 방출하여 산성화에 기여한다.

토양환경에서 중금속 이온에 대한 산화철의 흡착력은 잘 알려져 있다(Alloway, 1995). 그러나 EPMA 분석에 의하면 산화철 집합체의 Zn 함량이 1wt.% 이하이므로 방출된 Zn의 대부분은 외부로 이동된 것으로 보인다. 한편 산화철 광물 집합체에 다량 수반되는 As는 섬아연석에 전혀 함유되어 있지 않으므로 다른 곳에서 유입되어 산화철의 표면에 흡착된 것으로 보인다. As의 근원은 폐광석 중에 흔히 함유되어 있는 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)으로 생각된다. 일반적으로 저결정질 산화철의 표면은 폐광석 더미와 같은 낮은 pH 환경에서 양전하를 띠므로, 양이온인 Zn²⁺는 흡착되기 어려운 반면에 음이온인 H₂AsO₄⁻로 존재하는(O'Neill, 1995) As는 수산화철에 견고하게 흡착되는 것으로 생각된다.

섬아연석의 풍화과정에서 방출된 Zn²⁺은 능망간석과 함망간 방해석의 풍화과정에서 방출된 Mn과 반응하여 다음과 같이 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트를 형성한다.



능망간석의 풍화과정에서 0.8mol의 H⁺이 발생한다. 일반적으로 탄산염은 H⁺을 소모하는

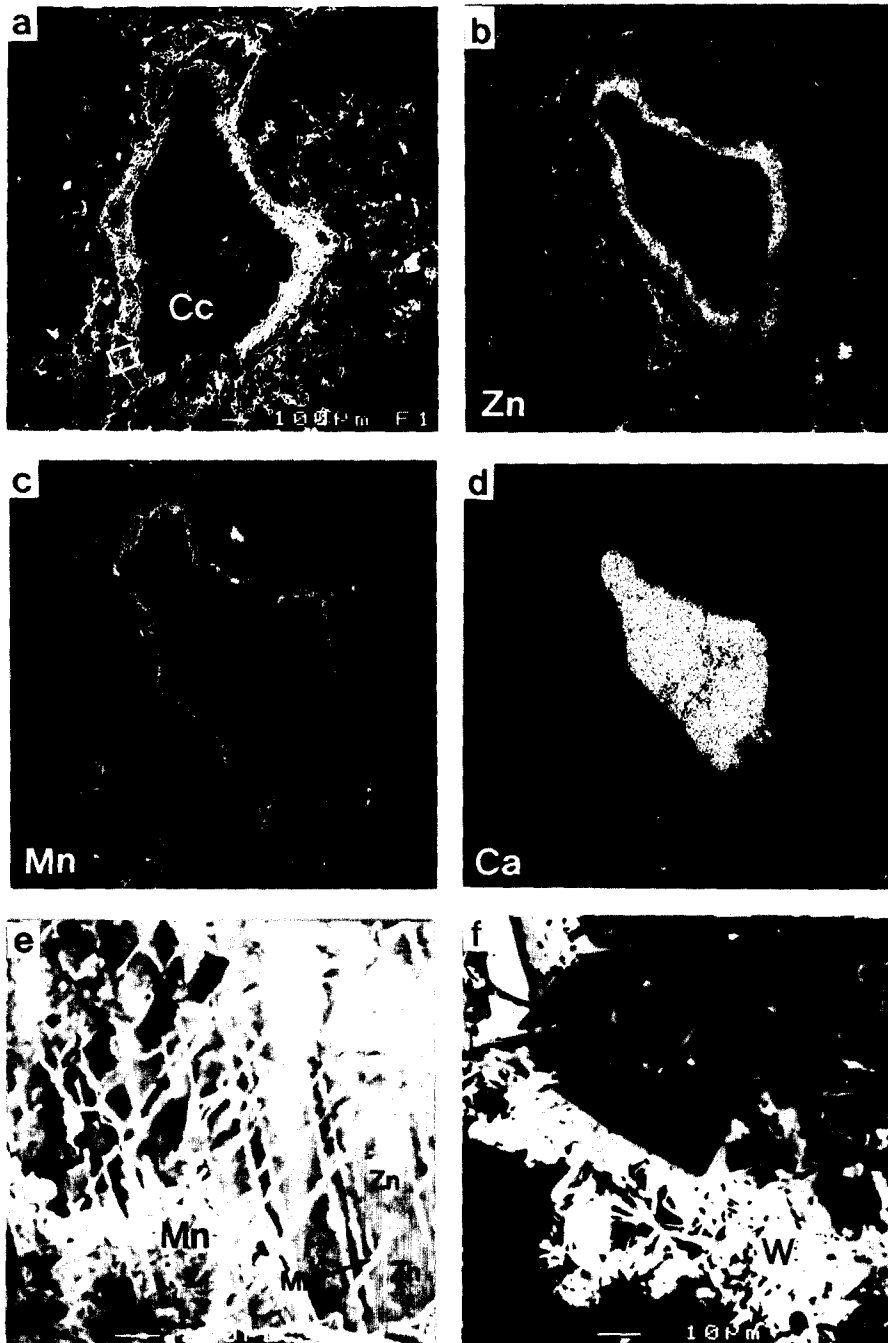
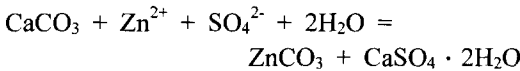


Fig. 7. Microtextures of weathering manganian calcite and their wavelength dispersive X-ray images of elements. (a) Back-scattered electron image showing the weathering manganian calcite(Cc). (b)-(d) X-ray images of (a). (e) Enlarged back-scattered electron image for the box in (a) showing Zn-manganate boxwork(Mn) and Smithsonite(Zn). (f) Back-scattered electron image of radiating aggregate of willemite.

중화제 역할을 하는 것으로 알려져 있지만 능망간석처럼 산화물로 침전되는 금속이온을 함유하는 경우에는, 오히려 H^+ 를 방출하여 산성화에 기여한다. 산화수가 주로 +3인 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트가 다량 생성되었음은 아직 폐석더미가 산화수 +4의 산화망간이 생성될 정도까지는 산화되지 못하였음을 의미한다.

함망간 방해석의 Ca는 Zn^{2+} 와 치환되어 스미소나이트를 형성한다.



조직 분석에 의하면 산화망간이 초기에, 그리고 후기에 스미소나이트가 산화망간의 망상구조 내에 침전되었다. 풍화 초기에는 함망간 방해석이 외부의 강산성 풍화용액과 반응하여 완전히 분해되어 산화망간이 침전되고, 탄산염인 스미소나이트는 침전되지 않지만, 풍화가 진행됨에 따라 기생성된 산화망간의 망상구조가 함망간 방해석과 외부 산성 풍화 용액과의 반응을 지체시키는 지화학적 장벽 역할을 한다. 따라서 스미소나이트는 산화망간과 함망간 방해석 사이에 조성된 약간 높은 pH 환경하에서 형성된 것으로 보인다. 한편 일부 Zn^{2+} 은 용액 중의 H_4SiO_4 와 반응하여 윌레마이트로 침전된다 ($Zn^{2+} + H_4SiO_4 = ZnSiO_3 + 2H^+ + H_2O$). H_4SiO_4 는 산성환경에서 사장석, 석영, 견운모 등의 규산염 광물의 심한 용해 작용으로 공급되었을 것이다.

이상과 같이 섬아연석과 능망간석의 풍화로 생성된 산화철 및 산화망간 광물들은 유해 중금속 이온을 흡착 및 침전시키며, 약간의 산을 발생한다. 그러나 초기에 생성된 이들 치밀한 이차 광물 집합체들로 인하여 오히려 산의 발생은 서서히 감소하고, 곧이어 중간 단계의 풍화 산물들이 생성되는 것으로 보인다. 즉 최초에는 신선한 광물 표면과 산소가 풍부한 물이 직접 접촉함으로써 S^{2-} 의 산화와 산화철 및 산화망간의 침전으로 H^+ 가 발생할 것이다. 그러나 산화철 및 산화망간 집합체는 풍화 용액의 교환을 지체시키고 풍화 반응을 느리게 함으로써 H^+ 의 발생은 서서히 감소되고, 산화철 및 산화망간 집합체와 용해중인 모광물 사이에 조성

된 다양한 미환경하에서 자연황이나 스미소나이트 같은 준안정한 중간산물들이 생성된다. 폐광석 더미내 As의 활동도는 저결정질 산화철 표면에서의 흡착에 의하여 상당히 조절되고, Zn의 활동도는 국지적으로 조성되는 미소환경에서 헤테롤라이트/하이드로헤테롤라이트, 스미소나이트, 윌레마이트 등 다양한 이차아연광물의 용해도에 의하여 조절된다.

사 사

이 논문을 심사하여 주신 익명의 심사자와 고려대학교 윤성택 교수, 문희수 편집위원장님께 감사를 표합니다. 그리고 자료정리에 수고한 안동대학교 지구환경과학과 배진한군에게 감사한다.

참고문헌

- 김경웅(1998), 금속광산 주변의 토양환경오염과 평가. “제6회 광산활동에 의한 지질환경오염 문제의 이론적 및 방법론적 접근 workshop”. 고려대학교 전라광물자원 연구센터, 87-104.
- 나춘기, 전서령(1995), 모악 금-은광산에 방치된 폐석 이 주변 수계 및 생태계에 미치는 환경적 영향. 자원환경지질, 28, 221-229.
- 민정식, 정영욱, 이현주, 이동남(1997), 광산지역 광해조사 및 대책연구. 한국자원연구소, KR-97(C)-32, 479p.
- 박천영, 박영석, 정연중(1995), 광양광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 연구. 한국자원공학회지, 32, 163-174.
- 박희인, 최석원, 이상선(1988), 다덕광산 풍정맥의 금은광화작용. 광산지질, 21, 269-276.
- 손치무, 김수진(1963), 한국지질도 1:50,000 춘양도폭 설명서. 국립지질조사소, 28p.
- 오대균, 김정엽, 전효택(1995), 동해탄광 주변 산성광산폐수와 하상퇴적물의 지구화학. 자원환경지질, 28, 213-220.
- 유재영(1995), 광산배수의 산성화 및 그에 따른 환경 문제. “대한지질학회 대한자원환경지질학회 제11회 공동학술강연회 발표논문집”, 32-55.
- 이재영, 이인호, 이순영(1996), 금속폐광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지화학적 연구, 달성 및 경산광산. 자원환경지질, 29, 597-613.
- 정명채(1996), 달성 Cu-W 광산 주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염. 자원환경지질, 29, 305-313.
- 정영욱, 민정식, 김인기, 김옥환, 이승길, 우중한, 최

- 광호(1997), 다덕광산 주변 토양에서의 금속 및 시안의 분포와 산성침출수 생성. 한국토양환경학회지, 2, 39-47.
- 황호송, 전효택(1995), 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 주금속원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리. 자원환경지질, 28, 455-467.
- Chao, T. T. (1972) Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. Soil Science Society of America Proceedings, 36, 764-768.
- Jambor, J. L. (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor, J. L. and Blowes, D. W. (Eds.) Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine wastes. Mineralogical Association of Canada, Canada, 59- 102.
- Jensen, M. L. and Bateman, A. M. (1981) Economic Mineral Deposits. John Wiley & Sons, New York, 593p.
- Jeong, G. Y. and Kim, S. J. (1993) Boxwork fabric of halloysite-rich kaolin formed by weathering of anorthosite in the Sancheong area, Korea. Clays and Clay Minerals, 41, 56-65.
- Jung, M. K. and Thornton, I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea. Applied Geochemistry, 11, 53-59.
- Kiekens, L. (1995) Zinc. In: Alloway, B. J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, UK., 284-305.
- Kim, S. J., Cho, H. G. and Choi, H. S. (1992) Mechanisms of formation of manganese oxide minerals in the manganese deposits of the Taebaeg Mt. Region, Korea. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 5, 1-5.
- McKenzie, R. M. (1989) Manganese oxides and hydroxides. In: Dixon, J. B. and Weed, S. B. (Eds.) Minerals in Soil Environment. Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, 439-465.
- O'Neill, P. (1995) Arsenic. In: Alloway, B. J. (Ed.) Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional, 105-121.

2000년 2월 8일 원고접수, 2000년 6월 3일 게재승인.