

덕음광산 광미의 산화·환원 조건에 따른 전이원소의 이동성

문용희¹ · 문희수^{1*} · 박영석² · 문지원¹ · 송윤구¹ · 이종천³

¹연세대학교 지구시스템학과, ²조선대학교 자원공학과, ³국립환경연구원 영산강물 환경연구소

Mobility of Transition Metals by Change of Redox Condition in Dump Tailings from the Dukum Mine, Korea

Yong Hee Moon¹, Hi-Soo Moon^{1*}, Young Seog Park², Ji-Won Moon¹, Yungoo Song¹
and Jong-Chun Lee³

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-479, Korea

²Department of Mineral Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

³Yongsan-River Environment Research Laboratory National Institute of Environmental Research, Sooncheon 540-932, Korea

Tailings of Dukum mine in the vadose and saturated zone were investigated to reveal the mobility of metal elements and the condition of mineralogical solubility according to redox environments throughout the geochemical analysis, thermodynamic modelling, and mineralogical study for solid-samples and water samples(vadose zone; distilled water: tailings=5:1 reacted, saturated zone; pore-water extracted). In the vadose zone, sulfide oxidation has generated low-pH (2.72~6.91) condition and high concentration levels of SO_4^{2-} (561~1430 mg/L) and other metals(Zn:0.12~157 mg/L, Pb:0.06~0.83 mg/L, Cd:0.06~1.35 mg/L). Jarosite($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) and gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were identified on XRD patterns and thermodynamics modelling. In the saturated zone, concentration of metal ions decreased because pH values were neutral(7.25~8.10). But Fe and Mn susceptible to redox potential increased by low-pe values(7.40~3.40) as the depth increased. Rhodochrosite(MnCO_3) identified by XRD and thermodynamics modelling suggested that Mn^{4+} or Mn^{3+} was reduced to Mn^{2+} . Along pH conditions, concentrations of dissolved metal ions has been most abundant in vadose zone throughout borehole samples. It was observed that pH had more effect on metal solubilities than redox potential. However, the release of co-precipitated heavy metals following the dissolution of Fe-Mn oxyhydroxides could be the mechanism by which reduced condition affected heavy metal solubility considering the decrease of pe as depth increased in the saturated zone.

Key words : tailings, redox, transition metal, solubility, saturated index

본 연구에서는 덕음광산 광미를 대상으로 심도별로 비포화대에서 광미와 증류수(5:1)의 반응에 의한 반응수와 포화대에서 공극수를 추출하여 화학분석, 열역학적 모델링 그리고, 고상시료에 대한 광물학적 연구를 통해 pH 및 산화·환원 변화에 따른 원소들의 거동특성과 이에 영향을 주는 고상의 용해도 특성을 규명하고자 하였다. 반응수 및 공극수에 대한 심도별 화학분석을 실시한 결과, 비포화대에서는 황화광물의 산화작용으로 낮은 pH(2.71~6.91)조건이 형성되어 SO_4^{2-} (561~1430 mg/L)와 금속이온(Zn:0.12~158 mg/L, Pb:0.06~0.83 mg/L, Cd:0.06~1.35 mg/L)의 용존이온 함량이 높았다. 그리고, 열역학적 모델링과 XRD분석을 통해 자로사이트(jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)와 석고(gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)가 동정되었다. 포화대에서는 중성의 pH 값(7.25~8.10)으로 인해 비포화대에 비해 금속이온 함량이 줄어들었으나, 심도가 증가함에 따라 pe 값의 감소(7.40→3.40)로 산화·환원에 민감한 Fe와 Mn의 용존이온 함량이 다소 증가하였다. 열역학적 모델링과 XRD(X-ray diffraction)분석으로 정성된 능망간석(rhodochrosite, MnCO_3)의 존재는 Mn산화물의 환원작용을 지시해 준다. 산화·환원 범위에 비해 pH가 금속화합물의 이온화 작용에 더 많은 영향을 미치지만, 포화대에서는 pe 값의 감소로 Fe와 Mn의 용존 이온의 증가와 Zn 사이의 상관관계로 대변된다. 따라서, Fe와 Mn수산화물의 재용해로 인해 동시에 침전된 중금속의 거동에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

주요어 : 광미, 산화·환원, 전이금속, 용해도, 포화지수

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

1. 서 언

폐석 더미로부터 발생된 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)는 대기 중에 노출된 황화광물이 산소 및 물과 반응하여 형성되며, 낮은 pH로 인해 SO_4^{2-} 이온을 비롯한 Fe, Mn 등 금속이온의 함량이 높은 것이 특징이다(Sengupta, 1993). 산성광산배수에 영향을 받는 수계에서 화학종(speciation)들의 분포와 형태 변화를 예측하기 위한 이론적인 접근은 1960년대에 초에 이미 시작되었으며(Sillen and Martell, 1964), 이후 용존 이온들의 화학종 예측뿐만 아니라 열역학적 평형 계산을 통하여 광물의 침전, 용해 및 이온들의 흡착 등과 관련된 정보를 제공할 수 있는 여러 프로그램(MINTEQA2, Allison *et al.*, 1991; WATEQ4F, Ball and Nordstrom, 1991; PHREEQC2, Parkhurst and Appelo, 1999)들이 개발되었다. 또한, 산성광산배수의 특성, 용존 이온의 거동 그리고 오염양상을 규명하는 많은 지구화학적 연구가 수행되었다. 국내의 경우 1980년대 이후 산성광산배수에 대한 관심을 갖기 시작하였고, 1990년대에 이르러 폐광산 지역의 오염 실태 규명, 지구화학적 특성 등의 처리 및 오염대책 마련을 위한 기초연구가 수행되어 왔다. 폐석 및 광미의 환경적 영향에 대한 연구(김종욱 등, 1999; Song *et al.*, 1999; Jung, 2001)는 중금속원소 등의 총 농도 분석 및 화학용매를 이용한 부분추출을 통해 중금속의 존재 형태를 규명하는데 중점을 두었다. 하지만, 대부분 지표환경에 제한되어 중금속 원소들의 오염원으로서의 잠재성, 즉 중금속원소 함유 광물의 pH-pe 조건변화에 따른 용해도 특성과 이동성 등에 대한 정보를 제공하기에는 미흡하다.

토양에 포함되어 있는 유독성 중금속 원소들의 분산, 이동은 토양 및 토양수의 화학적 상태에 따라 큰 영향을 받는다. 특히, pH와 pe 조건의 변위는 중금속의 거동에 주 영향인자로 많은 연구가 수행되었다(Alloway, 1990; Postma *et al.*, 1996; Stumm and Morgan, 1996; Drever, 1997; Jamber, 2000; Elzahabi and Yong, 2001). 중금속의 거동은 산성 산화환경에서는 이동성이 커지고 혐기성 환원환경에서는 다른 원소들과 착물을 형성하여 침전되거나 유기물 등에 흡착되어 이동성이 제한된다. 또한, 광미 등의 고상과 평형에 근접한 조건에 있는 공극수와 지하수의 화학적 특성은 고상의 특성을 대변하며 중금속 등의 이동성 등에 대한 많은 정보를 포함하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 덕음광산 주변 지역의 오염원으로 작용

할 수 있는 광미를 대상으로 심도별로 공극수 추출 및 광미와 증류수의 반응에 의한 반응수의 체계적인 화학 분석, 열역학적 모델링 그리고 고상시료에 대한 광물학적 연구를 통해 pH 및 산화·환원 변화에 따른 원소들의 거동특성과 이에 영향을 주는 고상의 용해도 특성을 규명하고자 하였다.

2. 대상시료 및 분석방법

2.1. 대상시료

본 연구 지역인 전라남도 나주시 공산면 신곡리에 위치한 덕음광산 광미는 1960년부터 1973년까지 청화법에 의한 금 제련공정에서 배출된 선광폐기물($200,000 \text{ m}^3$)이다(박영석 등, 2000).

시료채취는 건기(10월)에 실시하였으며, 전체 광미의 중앙부(Fig. 1, DE-2)에서 수직으로 지표에서, 토양이 발견되는 깊이(500 cm)까지 시추장비(Electric Breaker, HM-1800, Eijkelkamp Agrisearch equipment, Netherland)를 이용하여 채취하였으며, 채취된 시료는 완전 밀봉하여 냉장 보관하였다.

고상 시료는 육안관찰을 통해 심도별로 17개로 분류하여(Fig. 2) 오븐건조(60°C)시킨 후, 체를 이용하여 2 mm 이하 시료를 분리하였다. 물시료는 비포화대와 포화대로 나뉘어 채취하였으며, 포화대 기준은 원심분리 시 공극수 채취가 가능한 깊이까지로 하였다. 포화대(>230 cm) 시료는 광미 시료에 대한 증류수를 5:1 비율로 12시간동안 반응시킨 후 원심분리기를 이용하여 상부액을 채취하였으며, 포화대(230~500 cm) 시료는 광미 내 공극수를 $0.2 \mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터가 내장된 원심분리용 튜브(Vivaspin, Vivascience, UK)를 이용하

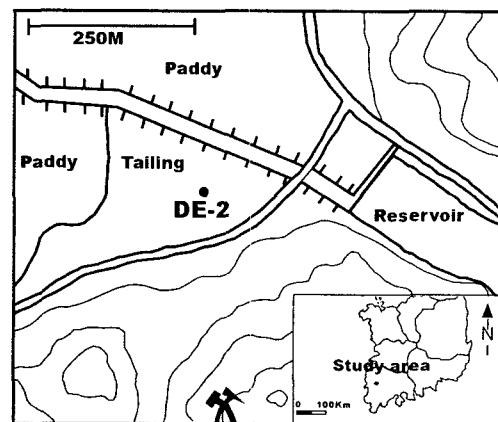


Fig. 1. Location maps of tailings where core sample was collected for this study.

여 10,000 rpm으로 20분간 처리하여 채취하였다.

2.2. 분석방법

비포화대 광미의 반응수와 포화대에서 분리된 공극수는 분리 즉시 질소가 충전된 글리브 박스 내에서 pH(6107BN, Thermo Orion)와 ORP(Combination Redox/ORP electrode 9678BN, Thermo Orion)값을 측정하였다. 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography, DX-320, Dionex Co., USA)를 이용하여 주요 음이온(Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻)을, 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectrophotometer, AA-6701F, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 주요 양이온(Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺)과 Fe(total) 및 Mn²⁺를 각각 분석하였고, 미량원소 분석기(trace element analyser, TEA 3000V, MTI Instruments PTY. Ltd., Australia)를 이용하여 중금속원소(Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺)를 분석하였다. 분석된 결과들을 토대로 각 원소의 화학종과 활동도, 그리고 광물상에 대한 포화지수(saturation index)를 구하기 위한 계산은

PHREEQC2를 이용하였다. 계산에 사용된 평형상수 값은 프로그램 내의 WATEQ(Truesdell *et al.*, 1974)의 자료 값을 사용하였고 이를 토대로 pH-pe 다이어그램을 그리기 위한 Fe와 Mn의 평형상수 값을 Table 2에 정리하였다. 구성광물 분석을 위해 심도별 원시료의 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction, MXP-3 system, MacScience Co., Ltd, Japan) 분석 조건은 40 kV/30 mA에 흑연단색화 장치에 의한 CuK α 단일파장($\lambda=1.54050\text{\AA}$)을 사용하였으며, 5~45° 2 θ 구간에서 0.02° 주사간격과 1°/min 주사속도로 측정하였다. 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 측정하였다. 광미의 심도별 입도(texture) 분석을 위해 광미시료 10 g에 10 ml H₂O₂를 처리하여 유기물을 제거한 후, 입도분석기(Grain size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK)를 이용하여 분석하였다.

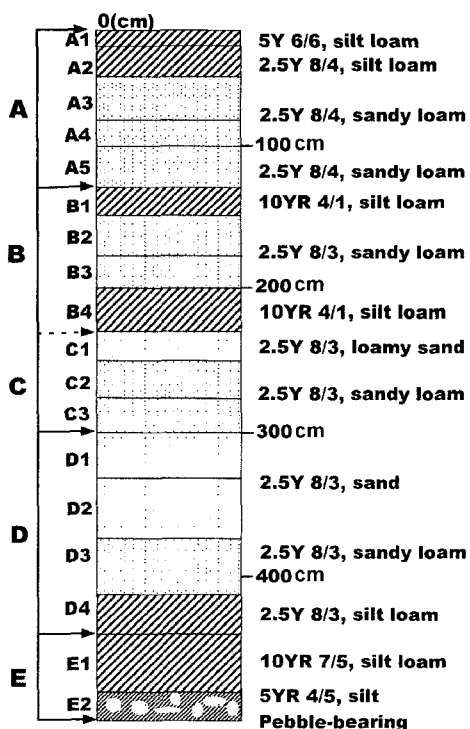


Fig. 2. Schematic diagram showing sample for porewater and bulk, with respect to the tailings cross section. For each sampled zone within in the cross-section, porewater samples and bulk samples in select on unsaturation zone(A and B) and saturation zone(C, D and E) analyses for each depth increment.

3. 결 과

지구화학분석 결과는 비포화대의 포화대로 구분하여 기술하였다.

3.1. 구성광물

XRD 분석 결과 주 구성광물은 석영, 장석 그리고 운모가 정성 되었다(Fig. 3a). 식양토(silt loam)과 사양

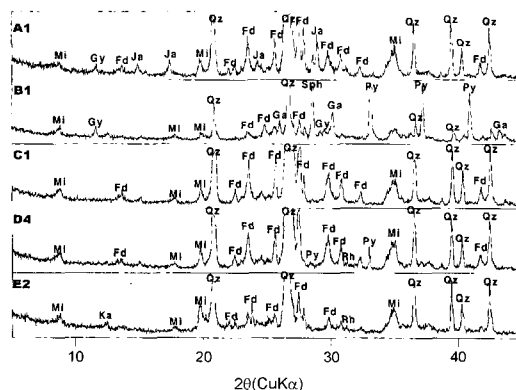


Fig. 3a. X-ray diffraction patterns for the bulk samples from unsaturation zone (A1 and B1) to saturation zone(C1, D4 and E2). Qz: quartz, Fd: feldspar, Mi: mica, Py: pyrite, Ka: Kaolinite Ja: jarosite, Ga: galena, Sph: sphalerite, Rh: rhodochrosite and Fer: ferrihydrite.

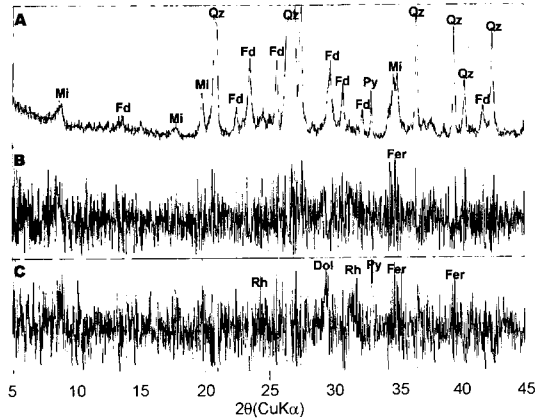


Fig. 3b. Differential X-ray diffraction patterns for precipitated materials in tailing sample(D4). A: bulk sample(D4), B: differential XRD for bulk-oxalate treated and C: differential XRD for oxalate-DCB treated. Qz: quartz, Fd: feldspar, Mi: mica, Py: pyrite, Dol: dolomite, Rh: rhodochrosite, and Fer: ferrihydrite.

토(sandy loam)로 구성된 A구간 중 A1에서는 석고와 자로사이트가 부성분으로 동정되었으며 사양토와 암회색의 식양토가 교호된 B구간 중 식양토 구간에서는 석영, 장석, 운모의 피크 강도는 감소되고 광석광물인 황철석(pyrite, FeS), 방연석(galena, PbS) 그리고 섬아연석(sphalerite, ZnS)이 동정되었다. 광미가 공극수로 포화되기 시작하는 양질사토(loamy sand)와 식양토로 구성된 C구간 중 최상부인 C1에서부터 석고 피크가 사라지기 시작했다. 사토(sand)와 사양토 그리고 식양토로 구성된 D구간 중 D4에서 광석광물인 황철석과 소량의 능망간석 피크를 동정하였고 DXRD(Wang *et al.*, 1993)를 통해 능망간석, 페리하이드라이트 피크와 중첩 현상으로 확인되지 못한 백운석(dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 피크를 확인하였다(Fig. 3b). 식양토와 자갈을 포함한 적색 미사토(silt)로 이루어진 E구간 중 최하부인 E2에서는 주성분인 석영, 장석 그리고 운모의 피크의 강도가 C와 D구간에 비해 감소하였고 카올리나이트(kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)가 동정되었다.

3.2. 비포화대

비포화대는 Fig. 2에서 A와 B구간으로 pH, pe, 주성분 원소 및 금속이온 농도 등을 화학 분석하여 깊이별로 도시한 Fig. 4를 살펴보면, A구간에서는 광석광물인 황철석의 산화로 인해 황산염 이온(SO_4^{2-})의 함량이 높고 pH 값이 2.72~6.91로 약산성의 값을 보인다. 또한 낮은 pH에 의해 금속이온들은 전 구간 중 가장 높은 함량을 보여준다(Fe:0.10~7.2 mg/L, Mn:1.70~105.8

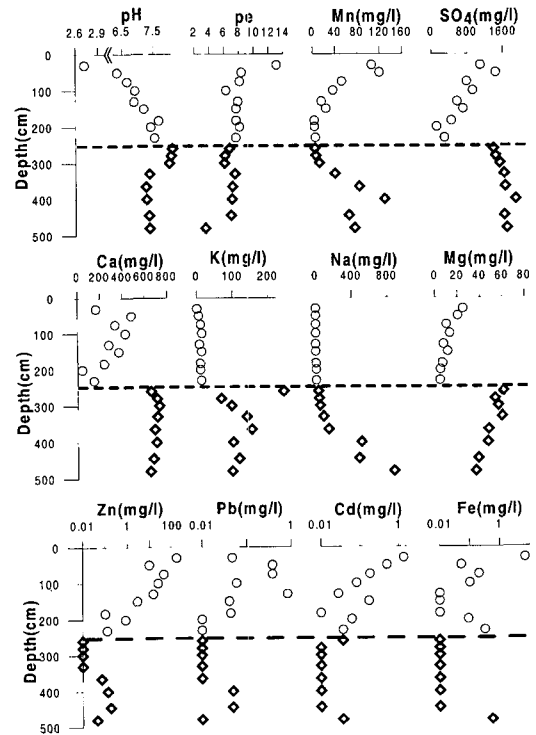


Fig. 4. Pore water chemistry profiles for DE-2. Dash line is unsaturation/saturation boundary within the tailings.

mg/L, Zn :0.12~158 mg/L, Pb :0.06~0.83 mg/L, Cd: 0.06~1.35 mg/L). 하지만, 심도가 증가할수록 pH는 상승하는 경향을 보인다. pe값은 최상부층에서 13.11로 가장 높고 심도가 증가할수록 낮아지는 경향을 볼 수 있다(Fig. 4 and Table 1). XRD 분석 시료 중 Fig. 3a에 기술된 시료에서 채취된 반응수의 화학분석 결과를 바탕으로 각 원소의 화학종과 활동도, 그리고 광물상에 대한 포화지수를 구하였다(Table 3).

3.3. 포화대

포화대는 광미 내 공극수가 포화되어 있는 모관대(capillary zone) 구간으로 Fig. 2에서 C(230~300 cm), D(300~445 cm) 그리고 E(445~500 cm)에 해당하는 부분이다. 심도별로 측정된 pH는 7.25~8.10 범위로 포화대의 최상부인 C구간에서 가장 높은 값(pH 8.10~8.00)으로 측정되었으며 심도가 증가할수록 다시 낮아지는 경향을 보인다(Fig. 4). pe는 C와 D구간에서 6.00~7.40 범위의 값으로 측정되었으며, 최하부인 E구간은 3.40~4.59로 측정되었다(Table 1). 금속원소 중 산화환원에 민감한 반응을 보이는 Fe와 Mn은 pe 값이 감소함에 따라 용존 이온함량이 증가하였고 Zn도 소량 증가하

Table 1. Chemical composition of tailings pore-water from the Dukum mine(All values in mg/L).

Sample No.	Depth (cm)	pH	pe	Ca	K	Na	Mg	Mn	Fe	Zn	Pb	Cd	F	Cl	SO ₄
A	A1 0~30	2.72	13.11	167	1.31	0.06	25.2	105.8	7.20	158	0.05	1.35	4.62	3.31	1090
	A2 30~50	6.34	8.36	483	6.00	0.06	20.5	119.5	<0.08	9.52	0.38	0.50	2.04	0.00	1430
	A3 50~75	6.66	8.11	337	11.3	1.27	10.3	51.8	0.21	42.5	0.38	0.18	0.00	3.36	780
	A4 75~100	6.91	6.26	430	14.7	1.52	13.3	35.8	0.10	23.5	0.06	0.08	1.74	1.15	914
	A5 100~130	6.88	7.86	282	7.95	0.72	7.66	15.0	<0.08	14.4	0.83	<0.04	1.67	1.18	561
B	B1 130~150	7.19	7.60	372	14.2	1.54	11.4	22.9	<0.08	2.79	0.04	0.17	2.30	1.60	691
	B2 150~183	7.66	7.60	237	9.70	0.86	6.34	1.70	<0.08	<0.04	0.04	<0.04	2.95	2.99	424
	B3 183~200	7.41	8.04	40.0	9.18	0.56	4.36	1.97	0.09	0.81	<0.04	0.06	2.30	2.65	95.2
	B4 200~230	7.53	7.54	145	11.8	1.15	3.92	3.53	0.32	0.12	<0.04	0.04	2.44	2.88	286
C	C1 230~260	8.10	6.68	656	242	26.0	60.7	2.73	<0.08	<0.04	<0.04	0.04	3.74	192	1360
	C2 260~280	8.06	6.07	709	67.1	34.2	53.1	4.19	<0.08	<0.04	<0.04	<0.04	3.98	67.4	1400
	C3 280~300	8.00	6.00	729	96.5	44.1	55.9	10.6	<0.08	<0.04	<0.04	<0.04	4.31	79.2	1500
D	D1 300~330	7.37	7.40	711	138	81.6	59.4	38.2	<0.08	<0.04	<0.04	<0.04	3.68	168	1590
	D2 330~365	7.25	7.07	687	152	139	47.4	81.5	<0.08	0.07	<0.04	<0.04	3.44	256	1610
	D3 365~400	7.27	6.98	702	101	506	46.7	126	<0.08	0.13	0.05	<0.04	10.3	391	1840
	D4 400~445	7.35	6.83	676	117	479	38.3	62.5	<0.08	0.18	0.05	<0.04	7.54	386	1590
E	E1 445~480	7.36	3.40	648	97.9	872	36.1	72.6	0.56	0.04	<0.04	0.04	3.20	516	1640
	E2 480~500	7.38	4.59	613	158	24.9	32.4	83.5	3.38	<0.04	<0.04	<0.04	0.00	460	1470

*Detection limit(ppm); Fe:0.08, Mn:0.028, Zn:0.04, Pb:0.04, Cd:0.04

Table 2. Equilibrium reactions of Iron and Manganese species at 25°C used in pH-pe diagram calculations.

Equilibrium reaction	log K ^o	Reference
$Fe^{3+}+e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	13.04	Lindsay(1979)
$Fe(OH)_3(\text{ferrihydrite})+3H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}+3H_2O$	3.54	Lindsay(1979)
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(\text{jarosite})+6H^{+} \rightleftharpoons K^{+}+3Fe^{3+}+2SO_4^{2-}+6H_2O$	-12.51	Lindsay(1979)
$FeS_2(\text{pyrite})+2H^{+}+2e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}+2HS^{-}$	-18.48	Parkhurst(1999)
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(\text{jarosite})+6H^{+} \rightleftharpoons K^{+}+3Fe^{3+}+2SO_4^{2-}+6H_2O$	-12.51	Lindsay(1979)
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(\text{jarosite})+6H^{+}+3e^{-} \rightleftharpoons K^{+}+3Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+6H_2O$	0.53	Lindsay(1979)
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6(\text{jarosite})+H_2O \rightleftharpoons 3Fe(OH)_3(\text{ferrihydrite})+K^{+}+2SO_4^{2-}+3H^{+}$	-16.05	Lindsay(1979)
$\beta\text{-MnO}_2(\text{pyrolusite})+4H^{+}+2e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$	41.89	Lindsay(1979)
$\delta\text{-MnO}_{1.8}(\text{bimessite})+3.6H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}+1.8H_2O$	35.38	Lindsay(1979)
$MnOOH(\text{manganite})+3H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons Mn^{2+}+2H_2O$	25.27	Lindsay(1979)
$MnCO_3(\text{rhodochrosite})+H^{+} \rightleftharpoons Mn^{2+}+HCO_3^{-}$	0.32	Fetter(1999)
$\beta\text{-MnO}_2(\text{pyrolusite})+H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons MnOOH(\text{manganite})$	16.62	Lindsay(1979)
$3MnOOH(\text{manganite})+H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons Mn_3O_4(\text{hausmanite})+2H_2O$	-12.78	Lindsay(1979)
$Mn_3O_4(\text{hausmanite})+8H^{+}+3CO_3^{2-}+2e^{-} \rightleftharpoons 3MnCO_3(\text{rhodochrosite})+4H_2O$	38.79	Lindsay(1979)
$MnOOH(\text{manganite})+HCO_3^{-}+2H^{+}+e^{-} \rightleftharpoons MnCO_3(\text{rhodochrosite})+2H_2O$	6.4	Lindsay(1979)
$Mn(OH)_2(\text{pyrochroite})+2H^{+}+CO_3^{2-} \rightleftharpoons MnCO_3(\text{rhodochrosite})+2H_2O$	25.96	Fetter(1999)
$Mn_3O_4(\text{hausmanite})+2H^{+}+2e^{-}+2H_2O \rightleftharpoons 3Mn(OH)_2(\text{pyrochroite})$	17.46	Lindsay(1979)

였다(Table 1). 이는 오염된 토양에서 중금속 용해도 변화의 영향인자인 산화·환원과 pH를 이용하여 실내실험을 수행한 Chuan *et al.*(1996)과 동일한 결과이다.

Fig. 3에 기술된 XRD분석과 동일구간 공극수의 화

학분석 결과를 토대로 각 원소의 화학종과 활동도 결과를 Table 3에 정리하였다. 공극수의 소량 채취로 인해 알카리니티의 함량은 동일지역인 김종균 등(2002)의 발표자료를 참고하였다.

Table 3. Saturation indices of some mineral phases for the tailings porewater calculated using PHREEQC2. Samples are the same as those in Fig. 3a.

Mineral phase	Composition	A1	B1	C1	D4	E2
		Vadose zone			Saturated zone	
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-0.63	-0.39	-0.07	-0.05	-0.07
Ferrihydrite	Fe(OH) ₃	-2.96	1.37	1.47	-1.24	3.24
Jarosite	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	-2.52	-2.23	-	-	-
Siderite	FeCO ₃	-	-	-	-	-0.27
Pyrolusite	β-MnO ₂	-	-1.15	-0.45	-1.81	-
Birnessite	δ-MnO ₂	-	-3.88	-2.61	-	-
Manganite	MnOOH	-	0.10	0.89	0.05	-1.96
Hasmannite	Mn ₃ O ₄	-	0.5	2.65	0.95	-2.87
Rhodochrosite	MnCO ₃	-	-	1.02	2.04	2.20

4. 토 의

토양계에서 pH와 pe는 흡착-탈착, 침전-용해, 화합물 형성 그리고 산화-환원 반응에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 변수이다. 또한 pH는 pe보다 금속화합물의 용해도에 더 많은 영향을 미치지만, 산화·환원 변위도 금속이온의 용해도에 중대한 영향을 미친다. 즉 표준수소 전지수스에 관련된 산화·환원 변위는 광물과 자연수 사이의 평형관계를 보기 위해 저온에서 지구화학적 계산에 널리 사용된다. Sposito(1989)에 의해 제안된 산화/환원조건은 세 구간으로 나누어졌다(at pH 7; oxic soils, $pe > +7$; suboxic soils, $+7 > pe > +2$; anoxic soils, $pe < +2$). 토양의 산화/환원반응에 의해 가장 중요한 화학적 원소들은 C, N, O, S, Mn 그리고 Fe이다 (McLean and Bledsoe, 1992). 따라서, 본 연구지역 광미에서 함유된 Fe, Mn 그리고 S에 대해 논의해 보고자 한다.

4.1. Sulfur Species

pH는 토양, 특히 지표환경의 모든 화학적 반응에 관계되는 가장 기본적인 요소 중 하나이다. 일반적으로 금속광산지역의 경우 수반광물 대부분을 차지하는 황화광물들의 산화작용과 이에 따른 SO₄²⁻기의 형성 등 일련의 작용으로 광미의 영향을 받는 주변지역에서 pH가 낮아져, 중금속원소들의 이동성 증가에 따른 실질오염도의 증가 및 토양의 산성화에 따른 생태계의 피해 등 많은 환경문제가 발생된다(Lindsay, 1979; McGregor *et al.*, 1998).

본 연구지역의 비포화대 광미의 pH값은 약산성으로 측정되었다(Table 1). 사양토로 구성된 A3구간에서 XRD에 의해 동정된 광석광물인 황철석, 방연석 그리고 섬아연석 등 황화광물의 산화작용이 pH값에 영향

을 미치고 있음을 지시한다. 또한, 지표에 가까울수록 중금속(Pb, Zn, Cd)의 함량이 포화대에 비해 상대적으로 높다(Fig. 4).

황은 S²⁻에서 S⁶⁺까지의 범위의 원자가로 존재하며 Hem(1985)에 의해 그려진 pH-pe 다이어그램에서는 산화조건에서 중황화염(HSO₄⁻)과 황산염(SO₄²⁻)의 두 가지 형태와 환원조건에서 S²⁻, HS⁻ 그리고 H₂S의 3 가지 형태의 안정영역으로 표기된다. 중황화염은 약 pH 2이하의 강산에서 황의 농도가 초과할 때 지배적인 종이다. 따라서, 자연 수계에서는 대부분 황산염으로 존재함을 알 수 있다. 광미 내 황화광물의 산화작용으로 형성된 SO₄²⁻기는 XRD의 측정을 통하여 이차광물로 석고와 자로사이트가 동정됨에 따라 비포화대에서 SO₄²⁻기는 주로 Ca 뿐만 아니라 Fe에 의해 제어됨을 알 수 있다.

4.2. Manganese Species

화학자료를 이용하여 PHREEQC2로 광물상에 대한 포화지수를 계산한 결과, pH와 pe의 조건 및 Mn의 농도 변화에 따라 Mn을 함유하는 고상의 포화지수가 변화됨을 알 수 있다. Mn-함유 고상으로 망간산화물(MnO₂), 망가나이트(manganite, MnOOH), 하우스마이트(hausmannite, Mn₃O₄) 그리고 능망간석이 존재함을 예측할 수 있다(Table 3). 또한, 공극수의 pH와 pe인자와 심도에 따라 약간의 차이를 보이는 Mn 총농도(Table 1) 그리고 Pco₂:10^{-3.0}atm으로 Mn-O-H₂O-CO₂ 개방계에서 상관계도를 도시한 결과는 Fig. 5와 같다. 비포화대에서는 주로 Mn²⁺와 망가나이트로 존재하며 포화대에서는 능망간석으로 주로 존재함을 알 수 있다. 또한, 포화대인 D4와 E2영역에서는 XRD분석을 통해 능망간석의 소량의 피크가 동정되었고 Fe-산화광물 추출 및 탄산염광물이나 Al-산화광물을 제거하기 위해 Mehra와 Jackson

(1960)의해 고안된 DCB 처리법을 이용하여 DXRD을 수행한 결과 능방간석(2.85Å)을 재확인하였다(Fig. 3b).

pH 또는 pe의 변화에 의해 철산화물은 망간이 침전되기 전에 침전되므로(O'Neill, 1993) Mn의 농도가 Fe보다 높다(Table 1). 비포화대에서는 낮은 pH에 의해 금속이온의 농도가 높지만 심도가 깊어짐에 따라 pH의 증가로 인해 중금속의 함량 또한 줄어든다(Fig. 4). 하지만, pH의 인자에 비해 미약하지만 심도가 증가함에 따라 pe값의 감소로 인하여 Fe와 Mn 이온화 경향으로 동시에 침전된 중금속의 거동에 영향을 미치고 있음을 Table 1과 Fig. 4를 통해 알 수 있다. 이는 환원조건이 금속산화물의 재용해를 유도하기 때문이다. 환원조건아래 Fe-Mn 수산화물의 재용해와 흡착된 중금속의 단계적 방출은 중금속의 용해도에 영향을 준 산화·환원 지수에 의한 메커니즘이다. 실질적으로, Chuan *et al.*(1996)의 실내실험으로 Fe-Mn 수산화물의 재용해는 환원조건아래 중금속의 용해도를 제어하는 주요 메커니즘으로 제안하였다. 뿐만 아니라, 환원조건아래 Fe-Mn 수산화물의 용해에 대한 논문이 많이 보고되어 왔다(Zinder *et al.*, 1986; Stumm and Sulzberger, 1992; Stumm and Morgan, 1996; Al *et al.*, 1997).

pH가 6~8인 산화환경에서 Fe-Mn 수산화물들에 의해 동반 침전된 중금속들이 콜로이드 입자 형태로 토양수나 지하수로 방출되며(Alloway, 1990), 이들 중금속의 유동은 침전-용해반응, 동반침전반응, 고용체 치환 그리고 흡착-탈착반응에 의해 제어된다(Blowes and Jambor, 1990). 특히, 강수나 지하수에 포함된 콜로이드 입자에 의해 제어될 경우 유동 범위는 20 km 이상이며 주위환경에 따라 재용해 될 수 있다.

4.3. Iron Species

pH 또는 pe의 변화에 의해 제어되는 철산화물은 작은 변화에도 침전 또는 용해를 발생시킨다(O'Neill, 1993). Table 1에서 pH와 pe 값에 따라 Fe의 농도 변화를 잘 보여준다. pH의 증가에 따라 전이원소의 용존농도가 낮게 나타나는 것은 Fe과 Mn의 음의 표면전하는 pH가 높아짐에 따라 증가하므로 pH가 높을 때 금속이온들이 강하게 흡착하기 때문이다. 산화된 지표수와 퇴적암에서 용해된 Fe의 Fe³⁺와 Fe(III) 무기화합물은 약 pH 3이하에서 재용해되어 이동되며 Fe(III)는 약 pH 3~8에서 콜로이드 제이철 산화물로, 약 pH 5 이상에서는 제이철-유기화합물로 지표와 지표수 그리

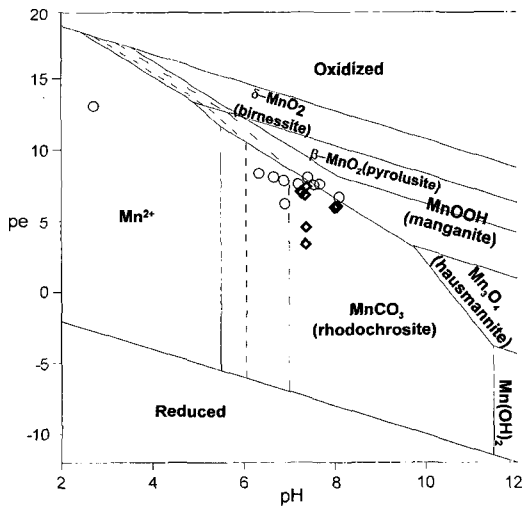


Fig. 5. pH-pe diagram for the system Mn-CO₂-H₂O at 25°C and 1 bar pressure, assuming ΣMn(aq)=10^{-2.82} mol/kg at solid/solution boundaries and ΣCO₂=10^{-3.0} mol/kg on E(480-500 cm). First, dashed line(---) is solid/solution boundary for ΣMn(aq)=10^{-3.28} mol/kg on B(130-150 cm). Second, dashed line(-.-.-) is solid/solution boundary for ΣMn(aq)=10^{-4.32} mol/kg on C(480-500 cm). A circle symbols are chemical parameters(pe-pH) in the vadose zone. A square symbols are chemical parameters in the saturated zone. Figure is modified after Hem(1985).

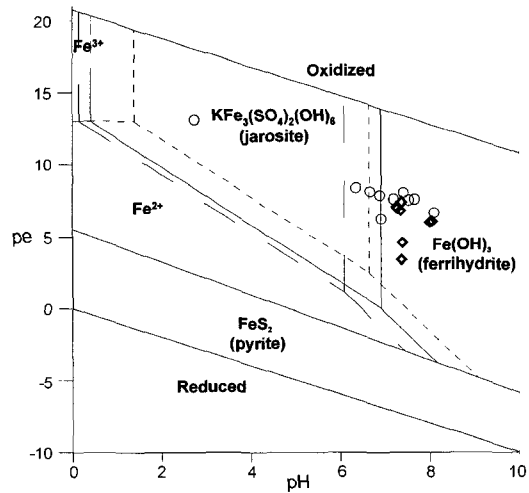


Fig. 6. pH-pe diagram for the system Fe-SO₄-H₂O at 25°C and 1 bar pressure, assuming ΣFe(aq)=10^{-3.9} mol/kg at solid/solution boundaries, ΣS(aq)=10⁻² mol/kg and ΣK=10^{-4.5} mol/kg on A(>30 cm). Short dashed line is solid/solution boundary for ΣFe(aq)=10^{-6.1} mol/kg, ΣS(aq)=10^{-2.14} mol/kg, ΣK=10^{-3.44} mol/kg on B(130-150 cm). Long dashed line is solid/solution boundary for ΣFe(aq)=10⁻⁴ mol/kg, ΣS(aq)=10⁻² mol/kg, ΣK=10^{-2.4} mol/kg on E(480-500 cm). A circle symbols are chemical parameters(pH-pe) in the vadose zone. A square symbols are chemical parameters in the saturated zone. Figure is modified after Hem(1985).

고 토양에서 유동된다. 그리고, 환원조건에서 철은 pH 7이하에서도 Fe^{2+} 로 용해되어 이동된다(Langmuir, 1997). Fe-Mn 산화물의 침전으로 인하여 동반 침전되거나 흡착된 중금속은 Fe-Mn 산화물의 재용해로 용해도에 영향을 받는다(Alloway, 1990).

Fig. 4에서 C, D 그리고 E구간의 심도별 화학조성에서 pe값이 감소함에 따라 Fe와 Mn 함량의 증가를 보이며 이에 따른 중금속의 상관관계를 보여준다. 공극수의 화학조성을 열역학적으로 계산한 결과, Fe-함유 고상으로 페리하이드라이트(ferrihydrite, $Fe(OH)_3$), 능철석 그리고 자로사이트로 존재하였다. 이들 광물상을 이용하여 pH-pe 다이어그램을 그린 결과 최상부(A1)에만 자로사이트로 존재하고 대부분의 심도에서 페리하이드라이트로 존재함을 알 수 있다(Fig. 6). 이는 XRD 분석결과와 동일하다(Figs. 3a and b). 자로사이트는 황산염이 많이 함유된 토양에서 종종 발견되며 pH 4이하의 토양에서 또는 SO_4^{2-} 와 K^+ 의 활동도에 의해 자로사이트가 형성되기도 한다. 또한, 황철석으로부터 방출된 Fe^{2+} 이온이 Fe^{3+} 로 산화되면서 자로사이트로 형성되기도 하며, 자로사이트가 황철석 표면에서 발견되기도 한다(Lindsay, 1979). 포화대의 공극이 물로 채워져 있고 가스 확산의 제한으로 $O_2(g)$ 의 소모와 $CO_2(g)$ 의 축적으로 형성되는 능철석은 산화환경으로 전환되면 용해되어 Fe^{3+} 로 산화되고 다시 비결정질 철산화물로 침전되어 서서히 안정 Fe(III)산화광물로 재결정화 된다(Lindsay, 1979). 본 연구지역의 포화대는 아산화 조건으로 능철석이 형성되지 못하고 XRD와 열역학적 모델링을 통해 Fe-함유 고상으로 대부분 페리하이드라이트가 동정되었다(Fig. 3a). 하지만, XRD 피크가 아주 미미한 것은 반응광물들이 광미의 입자 사이에 충전되어 있거나 코팅형태로 존재하기 때문에 대부분 결정도가 낮아 회절선이 넓어지게 되어 정확한 피크를 찾기 힘들다. 따라서, DXRD를 수행한 결과 페리하이드라이트(2.5\AA)를 재확인하였다(Fig. 3b).

5. 결 론

덕음광산 광미의 반응수 및 공극수의 심도별 화학조성 변화 경향은 pH와 pe 인자에 의해 금속이온의 거동에 영향을 미치고 있음을 잘 보여준다. 반응수 내 화학 조성 변화에 주요영향인자인 pH는 광석광물인 황철석, 방연석 그리고 섬아연석 등의 황화광물의 산화작용에 의해 영향을 미친다. 따라서 비포화대의 경우 지표에 가까울수록 SO_4^{2-} 뿐만 아니라 중금속(Pb, Zn,

Cd)의 함량도 높게 나타났다. 그리고, 광석광물인 황철석, 방연석 및 섬아연석의 XRD 동정을 통해 광미 내 함유된 중금속이 지표수 및 지하수로의 지속적인 유입 가능성을 제시해 준다.

광미 공극수 내 화학조성의 변화는 산화·환원조건 변화에 따른 Mn과 Zn사이의 뚜렷한 상관관계로 대변된다. Mn의 침전, 혹은 용해도 조건의 변화와 이와 함께 Mn-함유 고상 내 공·침전, 혹은 재용해에 따른 현상으로 해석된다. 따라서 산화·환원조건은 중금속의 거동에 주요 영향인자임을 지시해 준다. 이러한 연구 결과는 덕음광산 광미와 같이 산화·환원전위 변화에 민감한 Fe와 Mn이 광미의 주요 구성성분일 경우 지하수계로의 중금속원소 이동이 크게 증가할 가능성을 제시한다.

사 사

본 연구는 2002학년도 연세대학교 학술연구비(2002-1-0166)와 과학재단(과제번호; R01-2000-000-00057-0)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김종욱, 문희수, 송윤구, 유정환 (1999) 구룡광산 일대 광미, 하상 퇴적물 및 주변토양에서의 중금속원소의 존재형태. *자원환경지질*, 32권, p. 261-271.
- 김종균, 박영석, 송윤구, 김정연, 이철규, 문지원, 문희수 (2002) 덕음광산 광미야적장의 천부지하수 수질에의 영향; 심도별 단기 모니터링 예비결과. *대한지질학회 추계공동학술발표집*, p. 139.
- 박영석, 김진 (2000) 덕음광산 선풍광미와 주변토양의 중금속에 대한 수평·수직적인 분산에 관한 연구. *자원환경지질*, 33권, p. 91-100.
- Allison, J.D., Brown, D.S. and Novo-Gradac, K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2: A geochemical assessment model for environmental systems(EPA/600/3-91/021), US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- Alloway, B.J. (1990) *Heavy metals in soils, Chapter 2. Soil processes and the behaviour of metals*. Published by Blackie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow G64 2NZ, UK, p. 7-28.
- Al, T.A., Blowes, D.W., Martin, C.J., Cabri, L.J. and Jambor, J.L. (1997) Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in the sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 2353-2366.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1991) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, trace and redox elements in natural waters, U.S. Geol. Surv. Open File Rep. p. 91-183.
- Chuan, M.C., Shu, G.Y. and Liu, J.C. (1996) Solubility of

- heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Poll.*, v. 90, p. 543-556.
- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters; Surface and groundwater environments*. 3rd(ed.), by Prentice-hall, Inc. Simon & Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, New Jersey, p. 129-196.
- Elzahabi, M. and Yong, R.N. (2001) pH influence on sorption characteristics of heavy metal in the vadose zone. *Eng. Geol.*, v. 60, p. 61-68.
- Fetter, C.W. (1999) *Contaminant hydrogeology*, second edition. Chapter six, *Inorganic chemicals in ground water*, p. 264-317.
- Hem, J.D. (1985) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2254, p.73-117.
- Jamber, J.L. (2000) Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation, Chapter 6. *Sulfate minerals, Reviews in mineralogy & geochemistry*, Alpers, C.N., Jamber, J.L. and Nordstrom, D.K.(ed.) Mineralogical Society of America Geochemical Society, p. 303-350
- Jung, M.C. (2001) Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au-Ag mine, Korea. *Appl. Geochem.*, v. 16, p. 1369-1375.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous environmental geochemistry: Iron and Sulfur Geochemistry*, part 12. by prentice-hall, Inc. Simon & Schuster/A Viacom Company Upper Saddle River, New Jersey, p. 431-485.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, p. 128-160.
- McLean, J.E. and Bledsoe, B.E. (1992) Behavior of metals in soils. *Env. Res. Lab. Office of Res. and Dev., US Env. Protection Agency, USA, Rept. No. EPA/540/S-92/ 018*, p. 1-25.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.*, v. 33, p. 247-271.
- 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.
- O'Neill, P. (1993) *Environmental Chemistry*. George Allen & Unwin, London, p. 151-165.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) *User's Guide to PHREEQC2-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation*.
- Postma, D. and Jakobsen, R. (1996) Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄²⁻ reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 3169-3175.
- Schwertmann, U. (1964) Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalate-Lösung. *Z. Kuent. Bodenkd.*, v. 105, p. 194-202.
- Sengupta, M. (1993) *Environmental impacts of mining: Monitoring, Restoration, and Control*, Lewis publishers, p. 494.
- Sillen, L.G. and Martell, A.E. (1964) *Stability constants of metals-iron complexes*. The Chemical Society, London, Special publication p. 17.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.-S., Bacon, J.R. and Bain, D.C. (1999) *Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soil in Korea*. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 621-633.
- Sposito, G. (1989) *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc., p. 116-126.
- Stumm, W. and Sulzberger, B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 56, p. 3233-3257.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural water*, 3rd(ed.), John Wiley and Sons, Inc., New York, NY. p. 252-515.
- Truesdell, A.H. and Jones, B.F. (1974) "WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters". *Journal of Research, U.S. Geological Survey*, v. 2, p. 233-274.
- 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.
- Zinder, B., Furrer, G. and Stumm, W. (1986) The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 1861-1869.