

## 미생물을 이용한 자철석으로부터 철 침출에 관한 연구

### Microbial Leaching of Iron from Magnetite

노 열(Yul Roh)<sup>1</sup> · 오 종 민(Jong Min Oh)<sup>1</sup> ·  
서 용 재(Yong Jae Seo)<sup>2</sup> · 장 희 동(Hee-Dong Jang)<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>전남대학교 자연과학대학 지구환경과학부

(Chonnam National University, Faculty of Earth Systems and Environmental Sciences, Gwangju 500-757, Korea)

<sup>2</sup>한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Minerals and Materials Processing Division, Daejeon 302-735, Korea)

**요약:** 미생물을 이용한 원석 또는 폐석으로부터 인류에 유용한 원소 및 중금속의 용출은 초기 연구단계에 있는 새로운 생물학적 기술 중의 하나이다. 본 연구의 목적은 갯벌 퇴적물에서 분리한 미생물(Microcosm)을 이용하여 자철석으로부터 철의 용출 및 용출된 철의 생광화작용에 따른 2차 물질의 형성을 규명하고자 한다. 갯벌퇴적물에서 분리한 철 환원 박테리아(Microcosm)가 글루코스(10~20 mM)를 이용하여 성장하는 동안 자철석으로부터 철의 용출 및 2차 물질의 형성을 ICP, XRD, SEM-EDX 및 TEM을 이용하여 연구하였다. 미생물배지에 상업용 자철석(미생물배지 : 자철석 = 100 : 1)과 철 환원 박테리아를 넣고 혐기성 및 호기성 조건하에서 철 용출 및 2차 물질의 형성실험을 실시한 결과, 철의 용출 실험동안 미생물배지의 Eh는 호기성 조건에서 +250 mV에서 -520 mV 까지 감소하고, pH 7.3에서 5.5까지 감소하였다. 혐기성 환경에서 박테리아의 활동에 따라 15일째 자철석으로부터 94 ppm의 Fe를 용출하였으며, 박테리아가 없는 혐기성 조건 하에서는 0.9 ppm의 Fe의 용출을 보여 주었다. 호기성 환경에서 박테리아의 활동에 따라 자철석으로부터 15일째 107 ppm의 Fe를 용출하였다. 배양을 시작한지 1개월이 지난 시점에서는 미생물배지에 용출되어 있는 Fe가 혐기성 조건에서는 57 ppm의 Fe가, 호기성 조건하에서는 6.5 ppm의 Fe 각각 존재하였다. 박테리아가 배양되는 동안 용출된 철의 감소는 2차물질의 형성에 철이 소비된 것으로 사료되며, 호기성 조건하에서는 적갈색의 2차 물질 형성을 보여주었다. 미생물에 의한 자철석으로부터 철과 망간의 용출은 미생물의 활동에 따른 미생물배지의 열역학적인 조건(Eh/pH)의 변화 및 유기물의 산화에 따른 유기산의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 미생물을 이용한 결정질의 자철석으로부터 철의 용출 및 비정질의 2차물질의 형성은 미생물의 퇴적물 내에서 철의 순환에 중요한 역할을 담당할 뿐만 아니라 미생물을 이용한 유용물질의 침출(Bioleaching) 및 생광화작용에 따른 광물의 합성 가능성을 시사한다.

**주요어:** 자철석, 박테리아, 생물학적 용출, 철, 생광화작용

**ABSTRACT:** It is in its infancy to use bacteria as a novel biotechnology for leaching precious and heavy metals from raw materials. The objective of this study was to investigate biogeochemical processes of iron leaching from magnetite reduction by iron-reducing bacteria isolated from intertidal flat sediments, southwestern part of Korea. Microbial leaching experiments were performed using commercial magnetite, Aldrich magnetite, in well-defined mediums with and without bacteria. Water soluble

\*교신저자: hdjang@rock25t.kigam.re.kr

Fe production was determined by ICP analysis of bioleached samples in comparison to uninoculated controls, and the resulting precipitated solids were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The extent of iron leaching from magnetite in the aerobic conditions (Fe = 107 ppm) was higher than that in the anaerobic environments (Fe = 94 ppm). In the anaerobic conditions, Fe(III) in commercial magnetite was also reduced to Fe(II), but no secondary mineral phases were observed. Amorphous iron oxides formed in the medium under aerobic conditions where there was sufficient supply of oxygen from the atmosphere. SEM observation suggests that the reduction process involves dissolution-precipitation mechanisms as opposed to solid state conversion of magnetite to amorphous iron oxides. The ability of bacteria to leach soluble iron and precipitate amorphous iron oxides from crystalline magnetite could have significant implications for biogeochemical processes in sediments where Fe(III) in magnetite plays an important role in the largest pool of electron acceptor as well as the tool as a novel biotechnology for leaching precious and heavy metals from raw materials.

**Key words** : magnetite, bacteria, microbial leaching, iron, biomineralization

## 서 론

미생물은 지구의 지표에서 발생하는 암석의 풍화, 토양의 형성은 물론 광물의 용해 및 형성 (Lovely *et al.*, 1987; Ferris *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1997, 1998; Fredrickson *et al.*, 1998; Ehlich, 2004; Junifer *et al.*, 1995) 등 여러 가지 지구화학적 과정에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(이중운과 전효택, 2000; Roh *et al.*, 2002, 2003). 미생물은 철을 포함한 다양한 금속의 침출 그리고 유기물 순환(Lovely, 1991; Neelson and Saffarini, 1994; Roh *et al.*, 2002) 등과 같은 다양한 생지구화학적 과정에 참여할 뿐만 아니라, 직접 또는 간접적인 조절작용을 통해 지구화학조절인자와 영향을 주고받는다. 이들 박테리아는 유기탄소를 산화시켜 이산화탄소를 생성시키며 이때 내놓은 전자를 철 등 전이금속에 공급하여 철과 산화환원에 민감한 금속의 환원 역할을 하는 등 무기물과 유기물의 순환에 영향을 미치며 탄산염 광물의 형성에도 영향을 미친다는 연구가 최근에 수행되어 졌다(Stapleton *et al.*, 2005; Roh *et al.*, 2006).

미생물은 광물로부터 금속(예: 철, 금, 은)을 침출하여 유용자원의 회수에 이용될 수 있을 뿐만 아니라(Dong *et al.*, 2000), 생물학적으로 생성된 나노 소재(생물 생성 나노 소재: Biologically Produced Nano Material; 생물체가 환경 적응과 종족 보존을 위한 진화과정에서 생체 내외에 생성한 1~100 nm 범위의 정의할 수 있는 크기와 규칙성을 가진 입자, 일차원 선, 이

차원 면, 삼차원 입체, 그리고 세공을 가진 물질. 생물 나노소재에 DNA 등의 유전 관련물질이나, 바이러스, 단백질 등도 포함되지만 생물 기술과의 혼선을 막기 위하여 편의상 제외)를 생물체로부터 그대로 추출하거나 물리 화학적인 방법으로 변형하여 생물학적, 물리적, 화학적 기능을 가지는 기능성 나노소재로 이용할 수 있다(Han *et al.*, 2006).

생광화작용을 이용한 나노 물질의 생산 이외에 미생물을 이용하여 광물 또는 암석으로부터 유용한 금속이온의 용출(bioleaching or microbial metal leaching)에 관한 연구가 최근에 수행되어졌다. 최근 연구에 따르면 미생물은 폐전자 제품 또는 폐광석에서 금, 구리, 알루미늄, 코발트, 니켈 등의 고가 금속을 추출해 낼 뿐만 아니라 이러한 미생물학적 고가 금속 추출은 경제적으로도 가치가 있다고 보고된 바 있다(Rawling and Silver, 1995; Suzuki, 2001). Dong 등 (Dong *et al.*, 2000)의 연구에 따르면 *Shewanella* sp.는 혐기성 조건 하에서 자철석으로부터 철을 용출하며, 이때 용출된 철은 중탄산염 버퍼(bicarbonate buffer) 미생물배지에서 탄산염광물(예: 능철석)을 형성하고, 인산염 버퍼 미생물 배지에서는 인산염광물(예: vivianite)을 형성한다고 보고하였다. 하지만 중탄산염 버퍼의 농도가 낮은 미생물 배지(< 30 mM)를 이용하여 혐기성 및 호기성 조건 하에서 자철석으로부터 철의 용출 및 용출된 철로부터 2차 물질의 형성에 관한 연구는 수행된 바가 없다. 또한 미생물을 이용하여 철 원석에서 철을 용출하고 이렇게 용출된 철을 다른 물질을 합성하기 위한 원

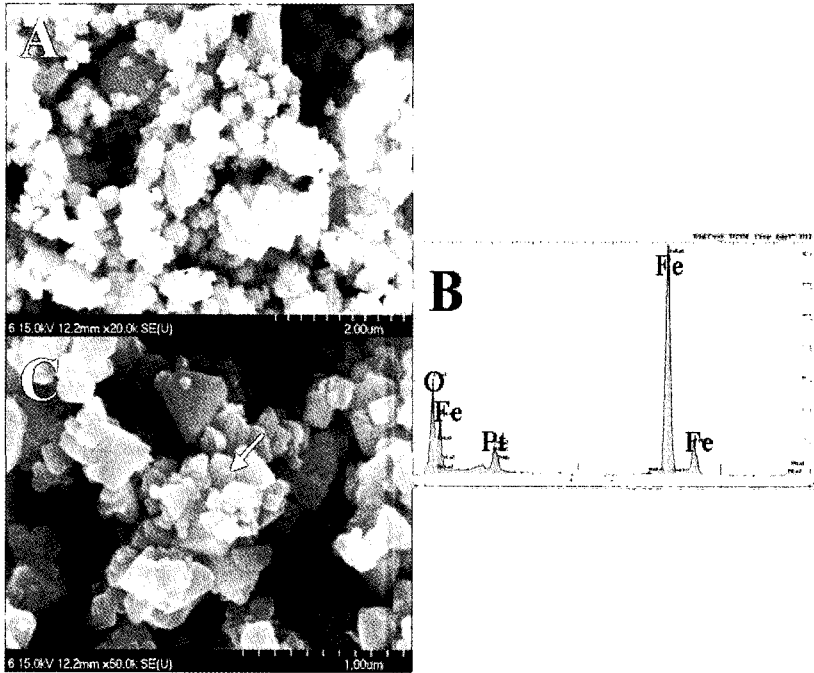


Fig. 1. SEM (A, C) and EDX (B) analyses of Aldrich magnetite.

료물질로의 이용가능성에 관한 연구는 초기단계에 있다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구의 목적은 지구미생물(갯벌에서 분리한 *Shewanella* sp.를 포함함 미생물)을 이용하여 호기성 및 혐기성 환경 하에서 자철석으로부터 철 용출연구와 더불어 용출된 철의 생광화적용에 의한 2차 물질의 형성 및 특성을 규명하고자 한다.

### 연구방법

#### 박테리아

자철석으로부터 철 용출에 사용된 미생물은 중성의 미생물배지에서 잘 자랄 수 있는 우리나라 한국 갯벌에서 분리한 미생물을 이용하였다. 본 연구에 사용된 미생물은 전라남도 서해안(전라남도 무안군 해제면) 갯벌에서 분리한 철 환원 박테리아인 Haejac-1을 이용하였다(박병노 외, 2006). Haejac-1은 *Shewanella* sp.가 주를 이루며 이들 미생물은 혐기성 또는 호기성 조건 모두에서 서식하며 유기물로 글루코스를 이용하여 성장(fermentation)하는 동안 산화철(예: akaganeite, ferrihydrite, 침철석)을 환원

시킬 수 있다. 또한 Haejac-1은 전자공여체로 젖산의 산화와 더불어 전자수용체인 산화철 광물(aka- gancite, ferrihydrite, 침철석)을 환원시킬 수 있다(박병노 외, 2006). 이들 미생물을 이용한 자철석으로부터 철의 용출 실험은 섭씨 25도에서 실시하였다.

#### 철 용출 실험에 사용된 자철석

미생물(Haejac-1)을 이용한 철의 용출실험을 위하여 사용된 자철석은 상업용 자철석인 Aldrich 자철석( $Fe_3O_4$ , < 5 micron, 98% Fe)을 이용하였다. XRD 분석결과에 따르면 Aldrich 자철석은 자철석이 주 구성광물이며 철( $Fe_2O_3 + FeO$ )의 함량은 98% 이상이며 소량의 망간 등을 함유한다. 그림 1은 갯벌 미생물을 이용하여 철의 용출 실험에 사용된 Aldrich 자철석의 SEM- EDX 분석결과이다. SEM-EDX 분석에 따르면 본 실험에 사용된 Aldrich 자철석은 50 ~ 500 nm의 다양한 크기를 가진 자철석으로 구성되어 있으며 주 구성 성분은 Fe와 O로 이루어져 있다. TEM 분석결과도 SEM 분석 결과와 마찬가지로 Aldrich 자철석은 다양한 크기

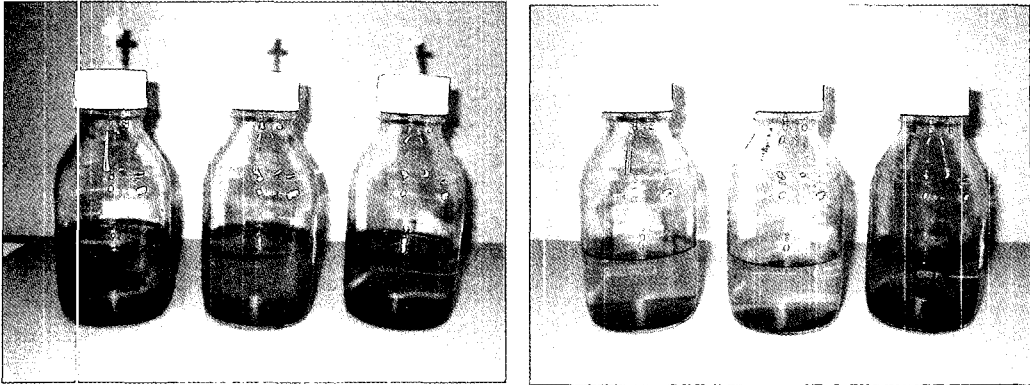


Fig. 2. Microbial leaching of iron from Aldrich magnetite under aerobic (left) and anaerobic (right) environments. (Left 2 bottles = with bacteria; right 1 bottle = without bacteria).

의 다이아몬드 모양을 가진 자철석으로 이루어져 있음을 보여준다.

#### 미생물 배지

미생물을 이용한 자철석으로부터 철 용출연구를 위하여 사용된 미생물 배지의 성분은 다음과 같다(g/L): 2.5 NaHCO<sub>3</sub>, 0.08 CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 1.0 NH<sub>4</sub>Cl, 0.2 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 10 NaCl, 0.4 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, 7.2 HEPES (hydroxyethyl-piperazine-N'-2-ethanesulfonic acid), 1.0 rasazurin (0.01%), 0.5 yeast extract, 10 trace minerals, 그리고 1 vitamin 용액 (Phelps *et al.*, 1989). 전자전달체(예: anthraquinone disulfonate, AQDS) 나 환원제(예: cysteine) 등은 미생물배지에 첨가하지 않았다. Trace mineral 용액은 다음과 같은 시약을 포함하고 있다(g/L): 1500 Nitritotriacetic acid, 200 FeCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 100 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 20 sodium tungstate, 100 MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 100 CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1000 CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 50 ZnCl<sub>2</sub>, 2 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 5H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 10 sodium molybdate, 1000 NaCl, 17 Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>, 24 NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. 비타민 용액은 다음과 같은 시약을 포함하고 있다(g/L): 0.02 biotin, 0.02 folic acid, 0.1 B6 (pyridoxine) HCl, 0.05 B1 (thiamine) HCl, 0.05 B2 (riboflavin), 0.05 nicotinic acid (niacin), 0.05 pantothenic acid, 0.001 B12 (cyanobal- amine) crystalline, 0.05 PABA (P-aminobenzoic acid), 0.05 lipoic acid (thioctic). 미생물배지와 Aldrich 자철석의 비는

100 : 1(미생물배지 = 1000 mL: 자철석 = 10 g 또는 미생물배지 = 500 mL: 자철석 = 5 g)의 비율로 실험을 실시하였다. 미생물배지의 최초 pH는 7.5다.

#### Aldrich 자철석으로부터 철의 용출 실험

본 실험은 혐기성과 호기성(그림 2) 조건 하에서 실시하였다. 철 박테리아(Haejae-1)가 글루코스(10~20 mM)를 이용하여 성장하는 동안 자철석으로부터 철의 용출 및 2차 물질의 형성을 연구하였다. 미생물배지에 상업용 자철석(미생물배지 : 자철석 = 100 : 1)과 갯벌 미생물(1 mL)을 주입하고 혐기성 및 호기성 조건 하에서 1개월간 또는 그 이상의 기간 동안 철 용출 및 2차 물질의 형성실험을 실시하였다. 또한 미생물에 의한 철의 용출 결과 비교를 위하여 미생물배지에 상업용 자철석(미생물배지 : 자철석 = 100 : 1)만 주입하고, 미생물은 주입하지 않은 상태에서 실험을 실시하였다. 혐기성 및 호기성 조건 하에서 1개월간 철 박테리아를 이용한 자철석으로부터 철 용출 실험 시 미생물 배지의 headspace는 혐기성 조건 하에서 N<sub>2</sub>로 이루어져 있다. 호기성 조건은 Serum bottle의 마개에 주사기(19G 1.5인치, 0.45 마이크로미터 필터 이용)를 이용하여 대기 중의 산소가 미생물 배지에 공급 될 수 있도록 하였다(그림 2).

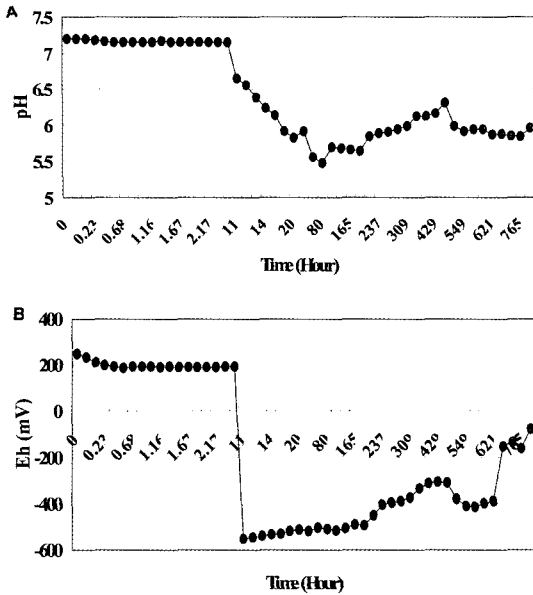


Fig. 3. Eh (A) and pH (B) analyses of media during the microbial leaching of iron from magnetite using Aldrich magnetite.

광물학적 및 지화학적 특성 연구

호기성 조건에서 철 박테리아를 이용하여 철 용출 실험동안 미생물배지의 pH/Eh 변화는 Orion Eh/pH meter를 이용하여 측정하였다. 혐기성 조건하에 철 용출에 사용된 미생물 배지의 pH/Eh 변화는 미생물을 주입하기 직전과 실험을 마치는 시점에서 혐기성 조건하에서 Orion Eh/pH meter를 이용하여 측정하였다. 자철석 및 기타 물질로부터 용출된 이온상태의 철(Fe) 및 망간(Mn)은 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 미생물 배지에 용해되어 있는 철 분석을 위하여 5~10 mL의 미생물 배지를 10 mL 주사기를 이용하여 채취한 후, 철의 침출을 막기 위하여 질산 0.2 mL를 첨가한 후, 0.45 마이크로 필터를 이용하여 미생물 등을 필터링한 후 미생물배지에 용해되어 있는 철을 분석에 이용하였다. 철의 용출에 사용된 자철석의 형태 및 광물학적 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM-EDX)과 X-선회절분석(XRD)을 이용하여 자철석의 모양과 광물의 변화를 관찰하였다. 또한 자철석으로부터 철 침출 실험 시 형성된 2차 물질은 SEM-EDX와 XRD를 이용하여 분석하였다.

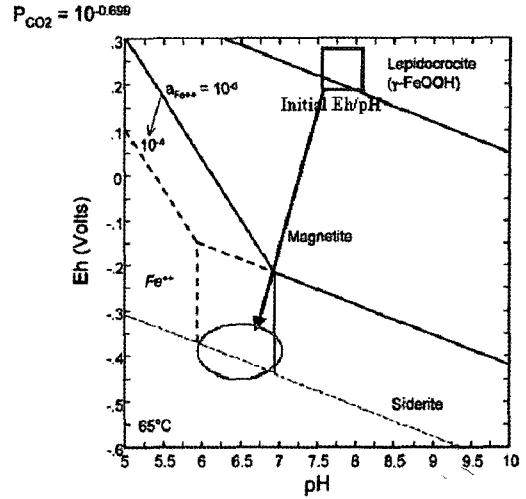


Fig. 4. Eh-pH stability fields for lepidocrocite, magnetite, and siderite in the water-iron-CO<sub>2</sub> system at 25°C and 1 atm total pressure. The CO<sub>2</sub> partial pressure was fixed at 10<sup>-2</sup> atm whereas the activity of Fe(II) was allowed to vary between 10<sup>-6</sup> and 10<sup>-4</sup> M. Measured Eh and pH values were also plotted.

연구결과 및 토의

Eh-pH의 변화

호기성 환경 하에서 미생물(Haejae-1)에 의하여 자철석으로부터 철의 침출 동안 Eh-pH 측정결과에 따르면 갯벌 박테리아에 의한 철의 용출 실험동안 미생물배지의 Eh는 호기성 조건 하에서 +250 mV에서 -520 mV 까지 감소하였다(그림 3). 혐기성 조건 하에서 +30 mV에서 -550 mV까지 감소하였다. 호기성 조건 하에서도 미생물의 활동에 따라 글루코스가 산화되는 동안 방출된 전자에 의하여 환원 조건을 형성함을 보여준다. 호기성 및 혐기성 조건 하에서 미생물이 성장하는 동안 미생물배지의 pH는 7.3에서 5.5까지 감소하였다. pH의 감소는 글루코스의 산화에 따른 전자의 방출로 인하여 Eh 감소에 기인 한다(Zhang *et al.* 1998; 이종운과 전효택, 2000; Roh *et al.*, 2003).

미생물이 존재하지 않는 미생물 배지에서는 혐기성 및 호기성 조건 하에서 pH 변화 없이 실험기간 동안 pH = 7.3을 유지하였다. 혐기성 및 호기성 조건 하에서 실험기간 동안 Eh는

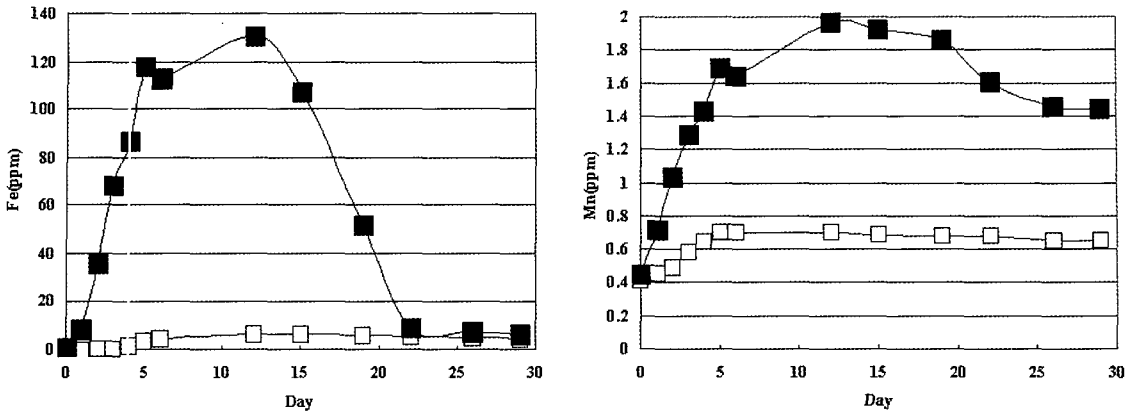


Fig. 5. Microbial leaching of iron and manganese from Aldrich magnetite under aerobic environments (Solid square: with bacteria; Open square: without bacteria).

변화를 보여주지 않았다(혐기성 조건: +30 mV; 호기성 조건: +250 mV). 따라서 미생물이 활동하는 동안 글루코스를 산화시켜 방출된 전자에 의하여 혐기성 조건(-520 mV)을 형성하며, 글루코스의 산화에 따른 부산물로 형성된 유기산(예: 아세트산 등)에 의하여 pH가 감소한 것으로 사료된다.

그림 4는 철의 용출 실험동안 측정된 미생물 배지의 Eh 및 pH 변화결과를 물-철-CO<sub>2</sub> 계에서 리피도크로사이트, 자철석, 능철석의 Eh-pH 안정영역에 도시한 결과이다. 자철석을 포함한 미생물배지에 미생물을 처음 주입시켰을 때 미생물 배지의 열역학적 조건(Eh/pH)은 리피도크로사이트가 안정한 영역에 도시됨을 보여준다. 하지만 미생물이 활동하는 동안 Eh/pH 측정결과를 보면 리피도크로사이트가 안정한 Eh-pH 영역에서 Fe<sup>2+</sup>이온이 열역학적인 조건이 변화함을 보여준다. 따라서 본 연구결과에 따르면 미생물의 활동에 따라 열역학적인 조건을 변화시켜 철 이온(Fe<sup>2+</sup>)이 열역학적으로 안정한 영역으로 이동됨으로써 철 용출을 야기하는 것으로 사료 된다(Roh *et al.*, 2003). 미생물에 의한 Eh와 pH의 열역학적 조건변화 및 미생물이 생성한 유기산이 자철석으로부터 철의 용출을 야기시키는 것으로 사료된다. 따라서 미생물이 활동하는 동안 글루코스를 산화시켜 방출된 전자에 의하여 혐기성 조건을 형성하며, 글루코스의 산화에 따른 부산물로 형성된 유기산과 더불어 미생물의 활동에 따른 미생물배지의 열

역학적 변화가 결정질의 자철석으로부터 철 용출을 야기시키는 것으로 사료 된다(Roh *et al.*, 2003).

#### 자철석으로부터 철과 망간의 용출

그림 5는 호기성 환경 하에서 미생물에 의하여 자철석으로부터 철과 망간의 용출 결과를 보여준다. 미생물에 의하여 자철석으로부터 15일째 1.9 ppm의 Mn과 107.3 ppm의 Fe를 용출하였으며, 미생물이 없는 조건 하에서는 15일째 호기성에서는 0.7 ppm의 Mn과 6.3 ppm의 Fe 용출을 보여 주었다. 배양을 시작한지 1개월이 지난 시점(29일)에서는 미생물배지에 용출되어 있는 Fe가 호기성 조건하에서는 6.5 ppm의 Fe 존재하였다. 호기성 환경 하에서 철의 용출 실험시작 후 1개월이 지난 시점(29일)에서는 미생물배지 상부에 적갈색의 침전물이 형성하였다. 호기성 환경에서 Hacjae-1을 이용하여 자철석으로부터 철 용출 실험 동안 물에 용존되어 있는 철의 함량 감소는 미생물배지의 상부에 형성된 2차 물질에 기인한 것으로 사료 된다.

그림 6은 혐기성 조건 하에서 미생물에 의한 철과 망간의 용출 결과를 보여준다. 혐기성 환경에서 박테리아의 활동에 따라 15일째 자철석으로부터 1.7 ppm의 Mn과 94 ppm의 Fe를 용출하였으며, 박테리아가 없는 혐기성 조건 하에서는 0.38 ppm의 Mn과 0.9 ppm의 Fe의 용

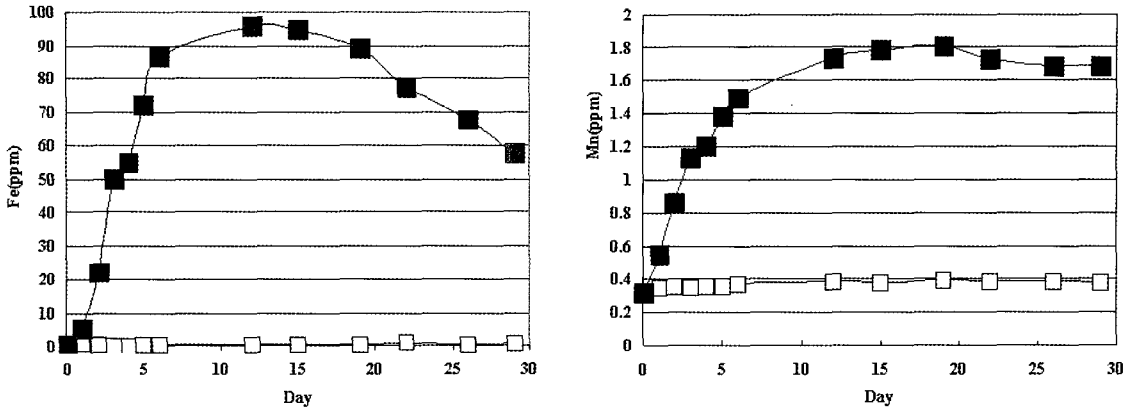


Fig. 6. Microbial leaching of iron and manganese from Aldrich magnetite under anaerobic environments (Solid square: with bacteria; Open square: without bacteria).

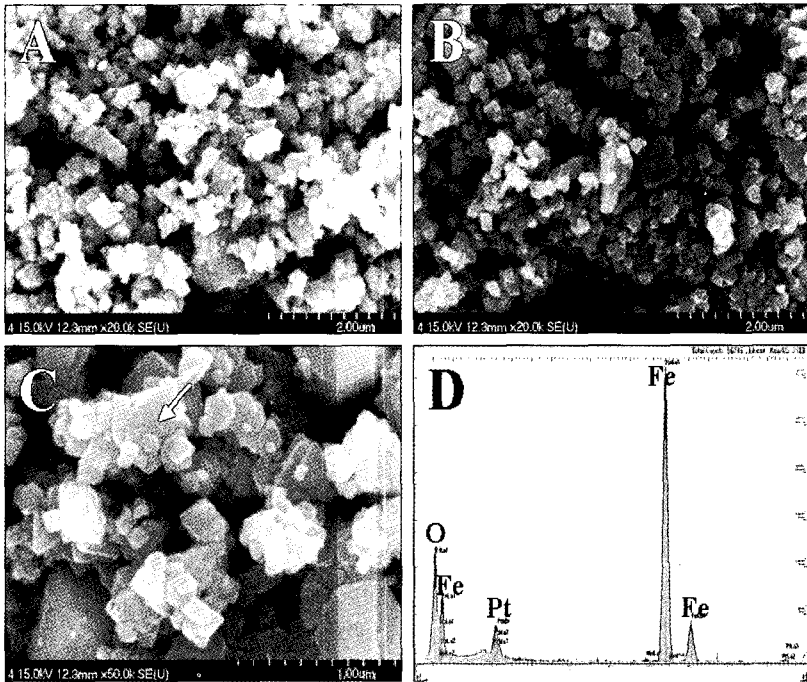
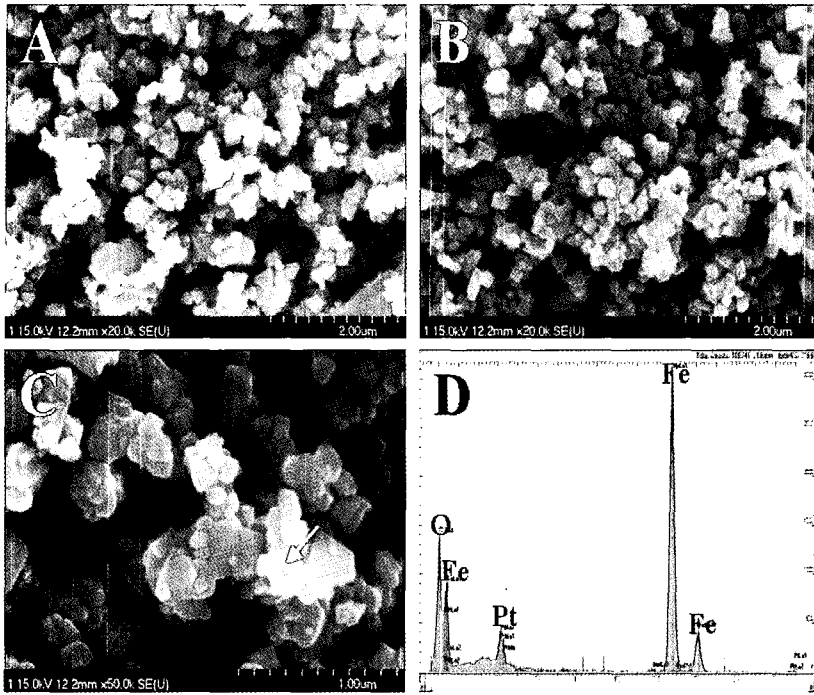


Fig. 7. SEM (A, B, C) and EDX (D) analyses of Aldrich magnetite used for iron leaching from magnetite without bacteria.

출을 보여 주었다. 미생물이 없는 혐기성 조건 하에서는 15일째 0.4 ppm Mn과 0.31 ppm Fe 용출을 보여 주었다. 배양을 시작한지 1개월이 지난 시점(29일)에서는 미생물배지에 용출되어 있는 Fe가 혐기성 조건에서 57 ppm Fe가 존재 하였다. 혐기성 조건하에서는 2차 물질 형성이 나타나지 않았다.

미생물에 의한 자철석으로부터 철의 용출 및 2차 물질의 형성은 자철석을 비롯한 원료물질로부터 나노물질의 합성에 사용될 수 있는 원료물질 등 유용물질의 침출(Bioleaching) 및 생 광화작용에 따른 광물의 합성 가능성을 시사한다. 자철석을 이용한 미생물학적 철 용출의 기 연구(Dong *et al.*, 2000)와 비교하여 볼 때 순



**Fig. 8.** SEM (A, B, C) and EDX (D) analyses of Aldrich magnetite used for iron leaching from magnetite with bacteria.

수하게 분리한 미생물을 철 용출에 이용한 결과(미생물 배지 : 자철석 = 100 : 1) 약 20 ppm의 철 용출을 보여 주고 있으나, 본 연구에서 미생물을 이용 시 107 ppm까지 철을 용출하므로 5배 이상의 철 용출 결과를 보여 주었다. 따라서 미생물을 이용한 자철석으로부터 나노물질의 원료물질인 비정질의 철 용출의 가능성을 시사한다.

#### 철의 용출에 사용된 자철석의 변화 및 2차 물질의 형성

SEM-EDX 분석결과에 따르면 호기성 조건 하에서 철의 용출에 사용된 Aldrich 자철석은 사용하기 이전(그림 1)과 이후(그림 7, 8)에 형태상의 차이점을 보여주지 않으며, 혐기성 조건 하에도 미생물배지를 이용하여 자철석으로부터 철 용출에 사용된 자철석도 외관상 모양의 변화가 없음을 보여준다. 또한 미생물을 주입하지 않은 배지에서 철 용출에 사용된 자철석은 실험시작 전과 이후에 모양변화가 없음을

알 수 있다. 따라서 미생물이 활동하는 동안 철의 용출에 따른 자철석의 미세구조 변화 및 자철석 표면변화 연구를 위하여 TEM 등을 이용한 자철석의 미세구조 변화에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

혐기성 조건 하에서는 철의 용출에 따른 침전물 형성을 보여주지 않으나 호기성 조건 하에서는 미생물 배지의 상부에 자철석으로부터 용출된 철이 붉은 색의 침전물을 형성함을 보여준다. 혐기성 조건 하에서 94 ppm Fe를 용출하였음에도 불구하고 침전물이 형성되지 않음은 자철석으로부터 용출된 철이 이온상태의 2가 철( $Fe^{2+}$ )로 존재함을 지시한다.

호기성 상태에서 침출된 적갈색 침전물의 SEM-EDX 및 XRD 분석결과에 따르면 철을 주성분으로 하는 비정질의 2차 물질이 형성됨을 보여준다(그림 9, 10). XRD 분석 결과에 따르면 호기성 및 혐기성에서 사용한 자철석(그림 10, 11)의 광물조성에는 변화가 없으며 호기성에서 침전된 적갈색의 침전물은 비정질 상태로 XRD 피크를 보여주지 않는다(그림 10).



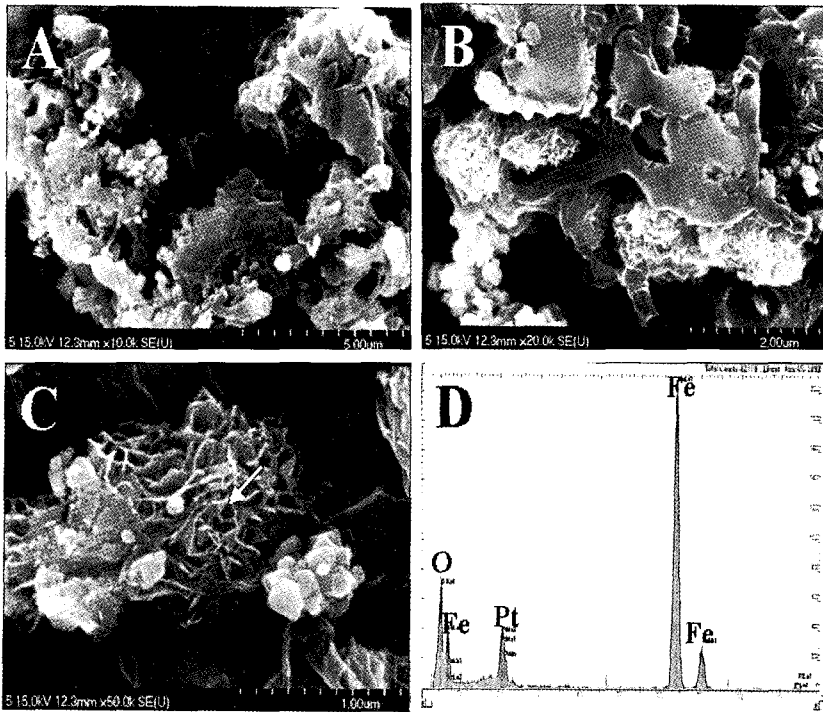


Fig. 9. SEM (A, B, C) and EDX (D) analyses of precipitates formed during the microbial leaching of iron using Aldrich magnetite under aerobic environments.

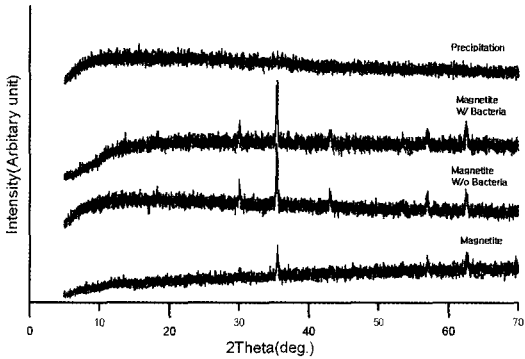


Fig. 10. XRD analyses of the used magnetite for microbial leaching of iron and precipitates formed during the microbial leaching of iron under aerobic environments.

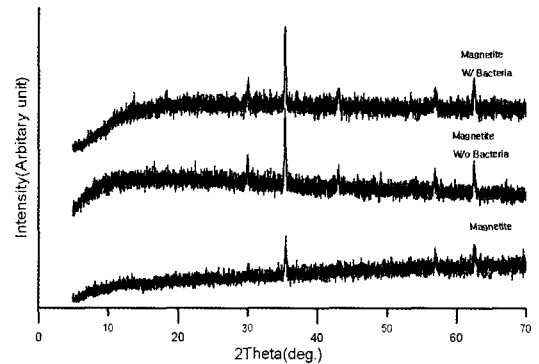


Fig. 11. XRD analyses of the used magnetite for microbial leaching of iron and precipitates formed during the microbial leaching of iron under anaerobic environments.

미생물에 의하여 침출된 비정질 철은 원료물질로부터 비정질의 물질 등의 회수 가능성을 시사한다.

자철석은 층상철광상에서 주요한 구성성분 중의 하나이며, 담수 또는 해수 환경에도 자철

석이 존재하는 것으로 알려져 있다(Walker, 1984; Hilton *et al.*, 1986; Karlin *et al.*, 1987). 따라서 미생물에 의한 자철석의 용해 및 철의 용출은 지하수 또는 해수 환경에서 철의 순환과 암석의 자성에 영향을 미칠 것으로 사료된

다. 토양 및 지하수를 포함한 지하 환경에서 미생물에 의한 결정질의 자철석의 환원 및 자철석으로부터 철의 용출은 여러 가지 의미를 가지고 있다고 볼 수 있다. 비록 미생물에 의한 자철석의 환원 및 철의 용출 실험이 실험실에서 진행되어졌지만, 이와 같은 실험결과는 미생물이 유기물과 자철석이 존재하는 지하에서 유기물의 산화 및 자철석의 환원과 철의 용출에 따라 유기물과 무기물의 순환에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 호기성 환경에서 자철석의 용출과 비정질의 철 광물 형성은 저 품위의 철광석 또는 기타 철을 포함한 폐기물로부터 유용한 자원회수 가능성을 시사한다. 특히 비정질의 철은 생물학적 또는 화학적으로 나노광물을 합성하는데 사용 될 수 있음을 지시한다(Roh *et al.*, 2001).

### 결 론

갯벌에서 분리한 철 환원 박테리아에 의한 철의 용출 실험동안 미생물배지의 Eh는 호기성 조건 하에서 +250 mV에서 -520 mV까지 감소하고, pH 7.3에서 5.5까지 감소하였다. 혐기성 환경에서 박테리아의 활동에 따라 자철석으로부터 94 ppm의 Fe를 용출하였으며, 박테리아가 없는 혐기성 조건 하에서는 0.9 ppm의 Fe의 용출을 보여 주었다. 호기성 환경에서는 박테리아의 활동에 따라 자철석으로부터 107.3 ppm의 Fe를 용출하였으며, 미생물이 없는 호기성 조건 하에서는 6.3 ppm의 Fe 용출을 보여 주었다. 미생물을 배양하는 동안 호기성 조건 하에서 적갈색의 2차 물질 형성을 보여주었다. 미생물에 의한 자철석으로부터 철과 망간의 용출은 미생물의 활동에 따른 미생물배지의 열역학적인 조건(Eh/pH)의 변화 및 유기물의 산화에 따른 유기산의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 미생물에 의한 자철석으로부터 철의 용출 및 2차 비정질의 철 물질의 형성은 미생물을 이용한 유용물질의 침출(Bioleaching) 및 생광화작용에 따른 광물의 합성 가능성을 시사한다. 따라서 미생물을 이용하여 나노광물 형성 등에 사용할 수 있는 원료 물질의 물질 등의 합성이 가능함을 시사한다.

### 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반사업인 “광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술개발”과제의 일환으로 수행되었다. 본 연구를 위하여 XRD와 SEM-EDX 분석에 도움을 주신 기초과학연구원원 광주분소 오석균 박사과 송경 연구원께 감사드립니다. 논문의 질적 향상을 위하여 심사와 더불어 조언을 해주신 최진범 교수와 조현구 교수께 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 박병노, 오종민, 이계현, 이승희, 한지희, 노 열 (2006) 갯벌 퇴적물에서 분리한 박테리아에 의한 산화철의 환원 및 광물형성에 관한 연구. 2006년 대한지질학회 추계 학술발표회 초록. 한국지질자원연구원, 118.
- 이종운, 전호택 (2000) 원소의 지구화학적 거동에 미치는 박테리아의 영향: 지구미생물학의 최근 연구동향. 자원환경지질, 33, 353-365.
- Dong, H., Fredrickson, J.K., Kennedy, D.W., Zachara, J.M., Kukkadapu, R.K. and Onstott, T.C. (2000) Mineral transformations associated with the microbial reduction of magnetite. *Chem. Geol.*, 169, 299-318.
- Ehlich, H.L. (2004) *Geomicrobiology*. 4th Ed, Revised and Expanded. Marcell Dekker, Inc. New York. 768p.
- Ferris, F.G. Wiese, R.G. and Fyfe, W.S. (1994) Precipitation of carbonate minerals by microorganisms: Implications for silicate weathering and the global carbon dioxide budget. *Geomicrobiol. J.*, 12, 1-13.
- Fredrickson, J.K, Zachara, J.M., Kennedy, D.W., Dong, H., Onstott, T.C., Hinman, N.W. and Li, S. (1998) Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 3239-3257.
- Han, C.-S. Lee, H.Y. and Roh. Y. (2006) On Biologically Produced Nanomaterials. *Int. J. Nanotechnol.*, 3(2/3), 236-252.
- Hilton, J., Lishman, J. P. and Chapman, J. S. (1986) Magnetic and chemical characterization of a diagenetic magnetic mineral formed in the sediments of productive lakes. *Chem. Geol.*, 56, 325-333.
- Junifer, S. K., Martineu, P., Sarrazin, J. and Gelinat, Y. (1995) Microbial-mineral floc associated with nascent hydrothermal activity on coaxial segment, Juan-De-Fuca Ridge. *Geophys. Res. Lett.*, 22,

- 179-182.
- Karlin, R., Lyle, M. and Heath, G. R. (1987) Authigenic magnetite formation in suboxic marine sediments. *Nature*. 326, 490-493.
- Lovley, D. R. (1991) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiol. Rev.* 55, 259-287.
- Lovley, D.R., Stolz, J.F., Nord, G.L., Jr. and Phillips, E.J.P. (1987) Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, 330, 252-254.
- Nealson, K.H. and Saffarini, D. (1994) Iron and manganese in anaerobic respiration: Environmental significance, physiology, and regulation. *Ann. Rev. Microbiol.* 48, 311-343.
- Phelps, T.J., Raione, E. G., White, D.C. and Fliermans, C.B. (1989) Microbial activity in deep subsurface environments. *Geomicrobiol. J.*, 7, 79-91.
- Rawling, D. E. and Silver, S. (1995) Mining with Microbes. *Nature Biotechnology*. 13, 773-778.
- Roh, Y., Lauf, R. J., McMillan, A. D., Zhang, C., Rawn, C. J., Bai, J. and Phelps, T. J. (2001) Microbial synthesis and the characterization of some metal-doped magnetite. *Solid State Com.*, 118(10), 529-534.
- Roh, Y., Moon, H.-S. and Song, Y. (2002) Metal reduction and mineral formation by Fe(III)-reducing bacteria isolated from extreme environment. *J. Miner. Soc. Korea*. 15(3), 231-240.
- Roh, Y. Moon, J.-W., Moon, H.-S. and Song, Y. (2003) Biomineralization for carbon sequestration. *J. Miner. Soc. Korea*. 16(2), 1-17.
- Roh, Y., Gao, H., Vali, H., Gao, W., Kennedy, D. W., Yang, Z., Gao, W., Dohnalkova, A. C., Stapleton, R. D., Moon, J.-W., Phelps, T. J., Fredrickson, J. K. and J. Zhou. (2006) Metal Reduction and Iron Biomineralization by a Psychrotolerant Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella* sp. PV-4. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 3236-3244.
- Stapleton, R. D. Jr., Sabree, Z. L., Palumbo, A. V., Moyer, C. L., Devol, A. H., Roh, Y. and Zhou, J. (2005) Metal reduction at cold temperatures by *Shewanella* isolates from various marine environments *Aquat. Microb. Ecol.*, 38, 71-79.
- Suzuki, I. (2001) Microbial leaching of metals from sulfide minerals. *Biotechnology Adv.*, 19(2), 119-132.
- Walker, J. C. G. (1984) Suboxic diagenesis in banded iron formations. *Nature*. 309, 340-342.
- Zhang, C., Liu, S., Phelps, T.J., Cole, D.R., Horita, J., Fortier, S.M., Elless, M. and Valley, J. W. (1997) Physiochemical, mineralogical, and isotopic characterization of magnetite rich iron oxides formed by thermophilic bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4621-4632.
- Zhang, C., Vali, H., Romanek, C.S., Phelps, T.J. and Liu, S. (1998) Formation of single-domain magnetite by a thermophilic bacterium. *Am. Min.*, 83, 1409-1418.

---

2006년 11월 15일 원고접수, 2006년 12월 18일 게재승인.