

미생물을 이용한 신예미 자철광으로부터 철 침출에 관한 연구

Microbial Leaching of Iron from Shinyemi Magnetite Ore

노 열 (Yul Roh)¹ · 오 종 민 (Jongmin Oh)¹ · 서 용 재 (Yongjae Suh)² ·
장 희 동 (Heedong Jang)^{2*}

¹전남대학교 자연과학대학 지구환경과학부

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

²한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

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

요약: 개별 퇴적물에서 분리한 미생물(Haejae-1)을 이용하여 혐기성 및 호기성 조건 하에서 신예미 자철광으로부터 철 침출 및 침출된 철의 생광화작용에 따른 2차 광물의 형성을 연구하였다. 침출에 사용한 미생물은 Haejae-1 (*Shewanella* sp.)을 이용하였으며 자철광(자철광 : 미생물 성장 배지 = 100 : 1)과 글루코스(10 mM)를 주입한 후 호기성과 혐기성 조건하에서 1개월간 상온에서 실험을 실시하였다. 미생물의 성장 동안 자철광으로부터 침출된 철과 망간의 농도를 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 미생물의 성장과 철의 침출기간 동안 미생물 성장 배지의 열역학적 조건 변화를 알아보기 위하여 미생물 성장 배지의 Eh와 pH를 혐기성 조건하에서 측정하였다. 자철광으로부터 미생물의 성장과 철의 침출, 그리고 자철광의 광물조성 변화 및 2차 광물의 형성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD), 그리고 SEM-EDX 분석을 실시하였다. XRD 분석결과에 따르면 신예미 자철광의 주 구성광물은 자철석으로 이루어져 있었다. 자철석이 주 구성광물인 신예미 자철광을 이용하여 1개월 동안 미생물에 의한 금속이온의 침출 실험을 실시한 후 호기성에서 15 mg/L의 철(total Fe)과 3.41 mg/L의 망간이 침출되었으며, 혐기성에서는 32.8 mg/L의 철(total Fe)과 5.23 mg/L의 망간이 침출되었다. 이는 철 환원 미생물이 활동하였기 때문으로 사료된다. 호기성과 혐기성에서의 미생물의 활동에 따른 pH와 Eh의 변화를 측정된 결과, 호기성 조건 하에서는 Eh는 +144.9 mV에서 -331.7 mV로 변화되었으며 pH는 8.3에서 7.2로 감소하였다. 혐기성 조건하에서 Eh는 -2.3 mV에서 -494.6 mV로 변화되었으며 pH는 8.2에서 7.0으로 감소하였다. Eh의 변화는 미생물에 의한 글루코스의 산화에 따른 전자의 방출에 따른 결과로 사료되며, pH의 감소는 글루코스의 산화에 따른 유기산의 생성에 기인한 것으로 사료된다.

주요어: 자철광, 미생물, 철 침출, 철

ABSTRACT: Microorganisms participate in a variety of geochemical processes such as weathering and formation of minerals, leaching of precious metals from minerals, and cycling of organic matter. The objective of this study was to investigate biogeochemical processes of iron leaching from magnetite ore by iron-reducing bacteria isolated from intertidal flat sediments, southwestern part of Korea. Microbial iron leaching experiments were performed using magnetite ore, Shinyemi magnetite ore, in well-defined

*교신저자: hdjang@kigam.re.kr

media with and without bacteria at room temperature for a month. Water soluble Fe and Mn during the leaching experiments were determined by ICP analysis of bioleached samples, 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 = 15 mg/L and Mn = 3.41 mg/L) was lower than that in the anaerobic environments (Fe = 32.8 mg/L and Mn = 5.23 mg/L). The medium pH typically decreased from 8.3 to 7.2 during a month incubation. The Eh of the initial medium decreased from +144.9 mV to -331.7 mV in aerobic environments and from -2.3 mV to -494.6 mV in anaerobic environments upon incubation with the metal reducing microorganisms. The decrease in pH is due to glucose fermentation producing organic acids and CO₂. The ability of bacteria to leach soluble iron from crystalline magnetite could have significant implications for biogeochemical processes in sediments where Fe(III) in magnetite represents the largest pool of electron acceptor as well as to use as a novel biotechnology for leaching precious and heavy metals from raw materials.

Key words : magnetite ore, microorganism, microbial leaching, iron

서 론

미생물은 지구의 지표에서 발생하는 암석의 풍화, 토양의 형성은 물론 광물의 용해 및 형성 등 여러 가지 지구화학적 과정에 있어서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Lovely *et al.*, 1987; Ferris *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 1997, 1998; Fredricksen *et al.*, 1998; Ehlich, 2004; Juniper *et al.*, 1995; 이종운, 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 미생물이 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). 미생물을 이용한 광물로부터 나노소재의 원료 물질 추출(노열 외 2006)과 생광화학용을 이용한 나노물질의 합성(노열 외 2007)은 초기 연구단계에 있다. 미생물은 광물로부터 금속(예: 철, 금, 은)을 침출하여 유용자원의 회수에 이용될 수 있을 뿐만 아니라 생물학적으로 생성된 나노 소재를 생물체로부터 그대로 추출하거나 물리 화학적인 방법으로 변형하여 생물

학적, 물리적, 화학적 기능을 가지는 기능성 나노소재로 이용할 수 있다(Han *et al.*, 2006).

Dong 등의 연구(Dong *et al.*, 2000)에 의하면 호기성과 혐기성 조건하에서 서식하는 *Shewanella sp.*를 이용하여 자철석으로부터 철 침출에 관한 연구가 최근에 수행되었다. Dong 등의 연구(Dong *et al.*, 2000)에 따르면 *Shewanella sp.*는 혐기성 조건 하에서 자철석으로부터 철을 침출하며, 이때 침출된 철을 이용하여 중탄산 완충(bicarbonate buffer) 미생물배지에서 탄산염 광물(예: 능철석)을 형성하고, 인산염 완충(phosphate buffer) 미생물배지에서는 인산염광물(예: vivianite)을 형성한다고 보고하였다. 하지만 중탄산 농도가 낮은 미생물 배지(< 30 mM)를 이용하여 혐기성 및 호기성 조건하에서 자철석으로부터 철의 침출 및 침출된 철의 침전에 따른 2차 광물에 관한 연구는 수행된 바가 없다. 우리나라에서도 최근에 갯벌 퇴적물로부터 미생물의 분리 및 이를 이용한 나노 철 산화물의 형성 및 환원에 관한 연구가 이루어지고 있으나 생지구화학적 물질 순환, 광물의 형성(Biomineralization), 유용물질의 침출(Bioleaching)은 초기 연구단계에 있다고 볼 수 있다(노열 외, 2006, 2007). 따라서 본 연구의 목적은 지구미생물을 이용하여 마그네타이트로부터 철 침출연구와 더불어 침출된 철의 생광화학적용에 의한 2차 광물의 형성 및 특성을 규명하고자 한다.

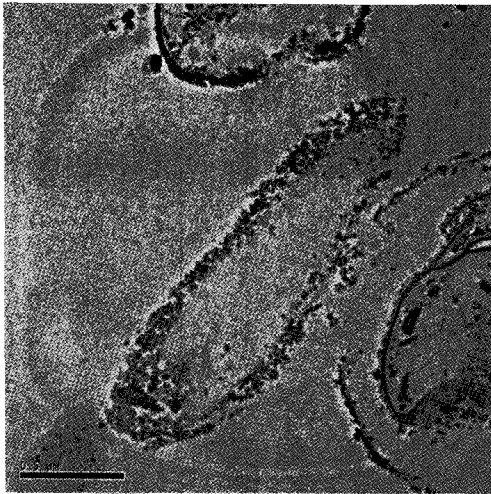


Fig. 1. TEM analysis of metal-reducing bacteria (Haejae-1, *Shewanella* sp.) used for microbial leaching of iron and manganese from a magnetite ore.

연구방법

철 침출에 이용된 미생물

자철석으로부터 철 침출에 사용된 미생물은 중성의 미생물배지에서 잘 자랄 수 있는 우리나라 서해안 갯벌에서 분리한 미생물을 이용하였다. 본 연구에 사용된 미생물은 전라남도 서해안(전라남도 무안군 해제면) 갯벌에서 분리한 철 환원 미생물인 Haejae-1를 이용하였다(노열외, 2007). Haejae-1은 *Shewanella* sp.가 주종을 이루며 이들 미생물은 혐기성 또는 호기성 조건 모두에서 서식하며 유기물로 글루코스를 이용하여 발효성장(fermentation)하는 동안 산화철(예: akaganeite, ferrihydrite, goethite)을 환원시킬 수 있다. 또한 Haejae-1은 전자공여체인 젖산의 산화와 더불어 전자수용체인 산화철 광물(akaganeite, ferrihydrite, goethite)을 환원시킬 수 있다(노열 외, 2007). 이들 미생물을 이용한 자철석으로부터 철의 침출 실험은 섭씨 25도에서 1개월 동안 실시하였다. 그림 1은 자철광으로부터 철 침출 실험에 사용된 Haejae-1 미생물로 로드 모양(rod-shaped)을 가지며 체외에서 유기물을 산화시켜 금속이온을 환원시키거나 광물의 형성과 금속이온의 침출에 관여하는 것으로 알려져 있다(노열 외, 2007).

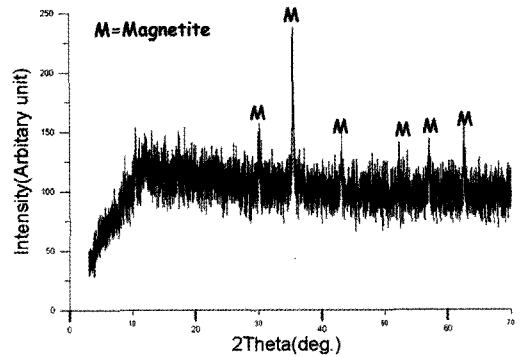


Fig. 2. XRD analysis of Shinyemi magnetite ore used for microbial leaching of iron and manganese.

철 침출 실험에 사용된 자철광

미생물(Haejae-1)을 이용하여 철의 침출 실험에 사용된 자철광은 신예미 자철광 분말(Fe_3O_4 , $< 30 \mu m$, 60% Fe)을 이용하였다(표 1). XRD 분석결과(그림 2)에 따르면 신예미 자철광은 자철석이 주를 이루며 철의 함량은 78% 정도이며 소량의 Mn, Mg, Si, Al 그리고 Ca 등을 함유한다. 자철석이 주를 이루는 신예미 자철광으로부터 철의 침출 실험을 Haejae-1을 이용하여 실시하였다.

그림 3은 미생물을 이용한 철의 침출 실험을 위하여 사용한 신예미 자철광의 SEM-EDX 분석결과이다. SEM-EDX 분석에 따르면 본 실험을 위하여 사용한 신예미 자철석은 $30 \mu m$ 이하로 다양한 크기를 가진 자철석으로 구성되어 있다. EDX 분석에 따르면 주 구성 성분은 Fe와 O로 구성되어 있다.

미생물 배지

미생물을 이용한 자철석으로부터 철 침출연구를 위하여 사용된 미생물 배지의 성분은 다음과 같다(g/L): 2.5 $NaHCO_3$, 0.08 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 1.0 NH_4Cl , 0.2 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 10 NaCl, 0.4 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$. 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 첨가하

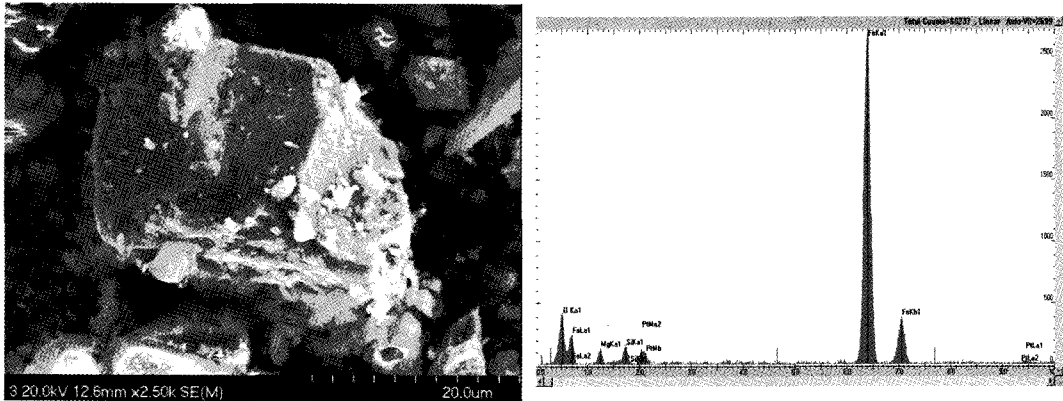


Fig. 3. SEM (left) and EDX (right) analysis of Shinyemi magnetite ore used for microbial leaching of iron and manganese.

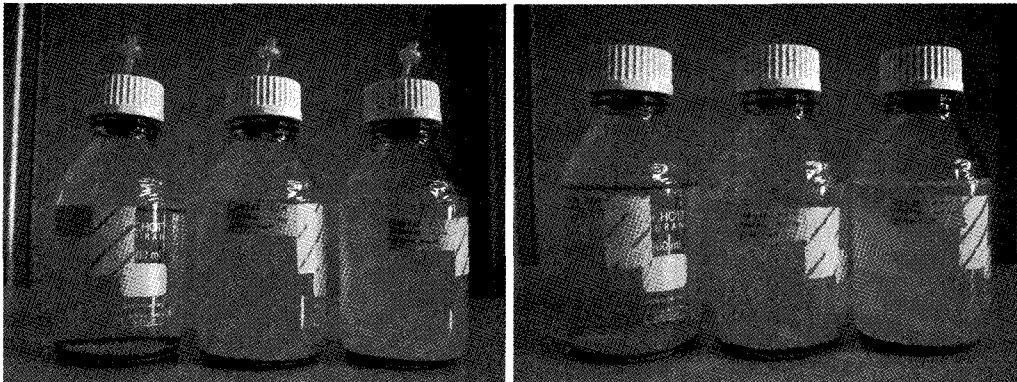


Fig. 4. Microbial leaching of iron and manganese from Shinyemi magnetite ore under aerobic (left) and anaerobic (right) environments.

지 않았다. Trace mineral 용액은 다음과 같은 시약을 포함하고 있다(g/L): 1500 Nitrilo- triacetic acid, 200 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 sodium tungstate, 100 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1000 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 ZnCl_2 , 2 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5\text{H}_3\text{BO}_3$, 10 sodium molybdate, 1000 NaCl , 17 Na_2SeO_3 , 24 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 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 (cyanobalamin) 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 8.2~8.3다.

철 침출 실험조건

자철석으로부터 철의 침출 실험은 혐기성 (N_2 기체)과 호기성(그림 4) 조건 하에서 실시하였다. 철 환원 미생물(Haejae-1)이 글루코스를 발효(fermentation) 동안 자철석으로부터 철의 침출 및 2차 광물의 형성을 연구하였다. 미생물배지에 신예미 자철광(미생물 배지 : 자철석 = 100 : 1)과 갯벌 미생물(1 mL)을 주입하고 혐기성 및 호기성 조건하에서 1개월간 또는 그 이상의 기간 동안 철 침출 및 2차광물의 형성실험을 실시하였다. 또한 미생물에 의한 철의 침출 결과 비교를 위하여 미생물배

Table 1. Chemical composition of the Shinyemi magnetite ore used for microbial leaching of iron and manganese

Parameters	Contents (%)
Fe ₂ O ₃	60.70
MgO	17.40
SiO ₂	15.50
MnO	1.23
Al ₂ O ₃	2.25
CaO	1.60

지에 신예미 자철광(미생물 배지 : 자철석 = 100:1)만 주입하고, 미생물은 주입하지 않은 상태에서 실험을 실시하였다. 혐기성 및 호기성 조건하에서 1개월간 철 환원 미생물을 이용한 자철광으로부터 철 침출 실험 시 미생물 배지의 대기조건은 혐기성 조건하에서 N₂로 이루어져 있다. 호기성 조건은 Serum bottle의 마개에 주사기(19G 1.5인치, 0.2 μm 필터 이용)를 이용하여 대기 중의 산소가 미생물 배지에 공급될 수 있도록 하였다.

광물학적 및 지화학적 특성 연구

호기성 및 혐기성 조건에서 철 환원 미생물을 이용하여 철 침출 실험동안 미생물배지의 pH/Eh 변화는 Orion Eh/pH meter를 이용하여 측정하였다. 혐기성 조건하에 철 침출에 사용된 미생물 배지의 pH/Eh 변화는 미생물을 주입하기 직전과 실험을 마치는 시점에서 측정하였고, 자철석 및 기타 물질로부터 침출된 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 미생물 배지를 채취한 후, 철의 침전을 막기 위하여 질산 0.2 mL를 첨가한 후, 0.2 μm 필터를 이용하여 미생물 등을 필터링하였다. 철의 침출에 사용된 자철석의 형태 및 광물학적 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM-EDX)과 X-선회절분석(XRD)를 이용하여 자철석의 모양과 광물의 변화를 관찰하였다. 또한 자철석으로부터 철 침출 실험 시 형성된 2차 광물은 SEM-EDX와 XRD를 이용하여 분석하였다.

연구결과 및 토의

미생물을 이용한 자철석으로부터 철 침출-예비실험

XRD 분석결과에 따르면 신예미 자철광의 주구성광물은 자철석으로 이루어져 있었다. 신예미 자철광 시료를 분쇄하여 철 침출 및 2차 광물의 침전 실험을 호기성 및 혐기성 조건 하에서 실시하였다(그림 4).

미생물에 의한 금속이온의 침출 실험을 1개월 동안 실시한 결과 호기성에서 15 mg/L의 철(total Fe)과 3.41 mg/L의 망간이 침출되었으며, 혐기성에서는 32.8 mg/L의 철(total Fe)과 5.23 mg/L의 망간이 침출되었다(표 2). 이는 철 환원 미생물이 활동하여 글루코스를 산화시키는 동안 생성된 전자의 전달과 이때 생성된 유기산(예: 아세트산, 중탄산 등)의 생성에 의한 자철석의 환원과 용해에 기인 한 것으로 사료된다(Andreesen *et al.*, 1973; Roh *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 1997).

자철석으로부터 철과 망간의 침출-본 실험

그림 5의 좌측그래프는 호기성 환경 하에서 미생물에 의하여 자철석으로부터 철과 망간의 침출 결과를 보여준다. 미생물에 의하여 자철석으로부터 28일째 2.5 mg/L Mn과 16~17 mg/L Fe를 침출하였으며, 미생물이 없는 조건하에서는 28일째 호기성에서는 ~0.07 mg/L Mn과 0 mg/L Fe 침출을 보여 주었다. 미생물 배양을 시작한지 3개월이 지난 시점에서는 미생물배지에 침출되어 있는 Fe가 호기성 조건하에서 상부에 적갈색의 침전물이 형성하였다. 호기성 환경에서 Haejae-1을 이용하여 자철석으로부터 철 침출 실험 동안 물에 용존되어 있는 철의 침전으로 인하여 적갈색의 2차 광물 형성에 기인한 것으로 사료된다. 적갈색의 침전물은 광물조성 및 화학조성을 알아보기 위하여 SEM-EDX와 XRD 분석을 실시하였다.

그림 5의 우측그래프는 혐기성 조건하에서 미생물에 의한 철과 망간의 침출 결과를 보여준다. 혐기성 환경에서 미생물의 활동에 따라 28일째 자철석으로부터 2.5 mg/L Mn과 12~14 mg/L Fe를 침출하였으며, 미생물이 없는 혐

Table 2. Contents of iron and manganese by microbial leaching from Shinyemi magnetite ore under aerobic and anaerobic environments.

Sample	Aerobic	
	Fe (Total Fe) (mg/L)	Mn (mg/L)
Control	N.D.†	0.07
A-1 (w/ Haejae-1)	14.77	3.41
Sample	Anaerobic	
	Fe (Total Fe) (mg/L)	Mn (mg/L)
Control	0.27	1.49
An-1 (w/ Haejae-1)	32.81	5.23

† N.D. = Not Determined

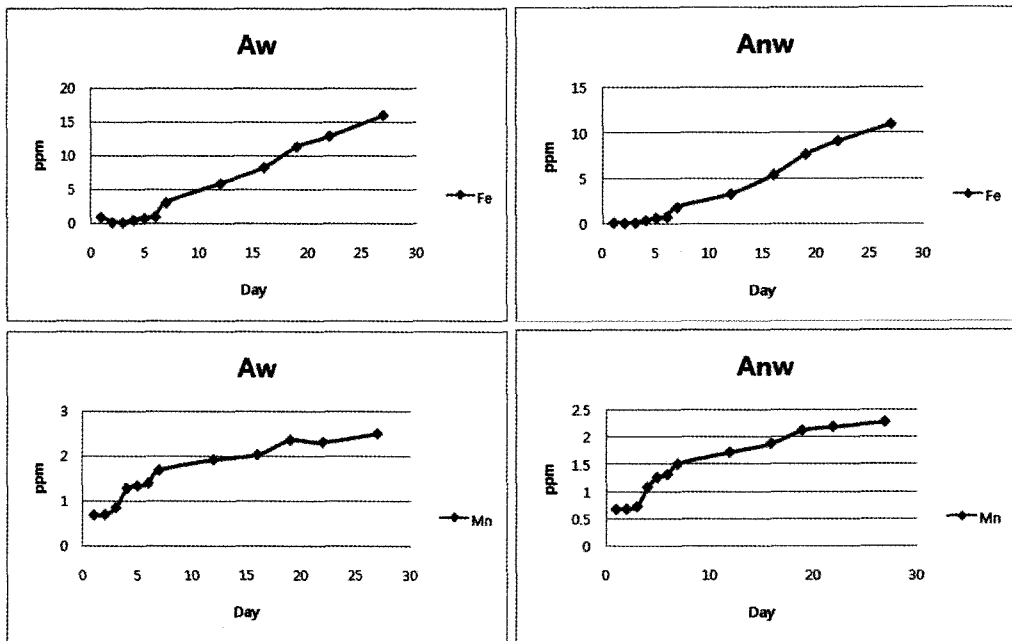


Fig. 5. Microbial leaching of iron and manganese by Haejae-1 under aerobic (left) and anaerobic environments (right) (Average of Fe and Mn contents obtained from duplicate experiments).

기성 조건하에서는 1.4 mg/L Mn과 0.4 mg/L Fe의 침출을 보여 주었다. 미생물 배양을 시작한지 2개월이 지난 시점에서는 미생물배지에 침출되어 있는 Fe가 혐기성 조건에서는 2차 광물 형성이 나타나지 않았다.

자철석으로부터 철과 망간의 침출은 미생물의 활동에 따른 미생물배지의 열역학적인 조건 (Eh/pH)의 변화 및 유기물의 산화에 따른 유기산의 생성에 기인한 것으로 사료된다. 미생물이

활동하는 동안 글루코스를 산화시켜 방출된 전자에 의하여 혐기성 조건을 형성하고(Roh et al., 2003), 글루코스의 산화(Glucose + 3 ADP + 3 P₁ => 3 Acetate + 3 ATP)에 따라 아세트산 등이 형성되어 pH가 감소한 것으로 사료된다(Andreesen et al., 1973). 미생물에 의한 자철석으로부터 철의 침출 및 2차 광물의 형성은 자철석을 비롯한 원료물질로부터 나노물질을 형성할 수 있는 원료물질 등 유용물질의 침출

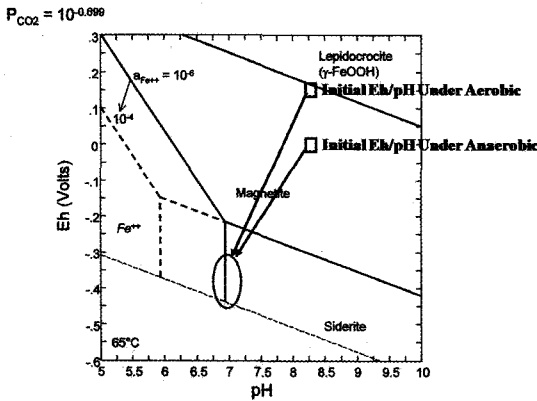


Fig. 6. Eh-pH stability fields for lepidochrosite, magnetite, and siderite in the water-iron-CO₂ system at 25°C and 1 atm total pressure. The CO₂ partial pressure was fixed at 10⁻² atm whereas the activity of Fe(II) was allowed to vary between 10⁻⁶ and 10⁻⁴ M. Measured Eh and pH values were also plotted.

(Bioleaching) 및 생광화작용에 따른 광물의 합성 가능성을 시사한다. 자철석을 이용한 미생물학적 철 침출의 기존 연구(Dong *et al.*, 2000; Roh *et al.*, 2003)와 비교하여 불 때 순수하게 분리한 미생물을 이용한 철 침출 시 비슷한 철 침출 결과(약 20 mg/L의 철 침출)를 보여 주고 있으나, Aldrich 자철석 이용 시 130 mg/L 이상의 철을 침출하므로 신예미 자철석으로부터는 1/6배 정도의 철 침출을 보여주었다(Dong *et al.*, 2000; 노열 외 2006). 입자가 30 μm 이하의 크기로 구성된 신예미 자철석에 비하여 50~500 nm의 크기의 Aldrich 자철석을 이용 시 신예미 자철석의 크기가 상대적으로 커서 1/6배 이상의 철의 용출을 보이는 것으로 사료 된다(노열 외, 2006).

미생물에 의한 철과 망간의 침출 시 열역학적 조건(Eh-pH)의 변화

호기성과 혐기성에서의 미생물의 활동에 따른 철과 망간의 침출 동안 열역학적 조건 변화를 알아보기 위하여 pH와 Eh를 측정된 결과, 호기성 조건하에서 Eh는 +144.9 mV에서 -331.7 mV로 변화되었으며 pH는 8.3에서 7.2로 감소하였다. 혐기성 조건하에서 Eh는 -2.25 mV에서 -494.6 mV로 변화되었으며 pH는 8.23에

서 7.01로 감소하였다. Eh의 변화는 미생물에 의한 글루코스의 산화에 따른 전자의 방출에 따른 결과로 사료되며, pH의 감소는 글루코스의 산화에 따른 유기산의 생성과 전자의 방출로 인한 Eh 감소에 기인한 것으로 사료 된다(노열 외, 2006). 즉 자철광으로부터 철 및 망간의 침출은 미생물의 활동에 따른 열역학적 조건(Eh/pH)의 변화 및 유기산의 생성에 기인된 것으로 사료된다(Zhang *et al.*, 1998; 이종운, 전효택, 2000; Roh *et al.*, 2003).

미생물이 존재하지 않는 미생물 배지에서는 혐기성 및 호기성 조건하에서 pH 변화 없이 실험기간 동안 pH = 8.2를 유지하였다. 혐기성 및 호기성 조건하에서 실험기간 동안 Eh는 변화를 보여주지 않았다(혐기성 조건: 0~+30 mV; 호기성 조건: +150~+250 mV). 따라서 미생물이 활동하는 동안 글루코스를 산화시켜 방출된 전자에 의하여 혐기성 조건(-330~-490 mV)을 형성하며, 글루코스의 산화에 따른 부산물로 형성된 유기산(예: acetic acid 등)에 의하여 pH가 감소한 것으로 사료된다.

그림 6은 철의 침출 실험 동안 측정된 미생물 배지의 Eh 및 pH 변화결과를 water-iron-CO₂ 계에서 리피도크로사이트(lepidochrosite), 자철석, 능철석의 Eh-pH 안정영역에 도시한 결과이다. 자철석을 포함한 미생물 배지에 미생물을 처음 주입시켰을 때 미생물 배지의 열역학적 조건(Eh/pH)은 리피도크로사이트(lepidochrosite)가 안정한 영역에 도시됨을 보여준다. 하지만 미생물이 활동하는 동안 Eh/pH 측정결과를 보면 리피도크로사이트(lepidochrosite)가 안정한 Eh-pH 영역에서 Fe²⁺이온이 안정한 영역으로 열역학적인 조건이 변화함을 보여준다. 따라서 본 연구결과에 따르면 미생물의 활동에 따라 열역학적인 조건을 변화시켜 철 이온(Fe²⁺)이 안정한 영역으로 열역학적 조건을 변화시켜 철 침출을 야기하는 것으로 사료된다(Roh *et al.*, 2001, 2003). 미생물에 의한 Eh와 pH의 열역학적 조건변화 및 미생물이 생성한 유기산이 자철석으로부터 철의 침출을 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 열역학적 변화가 결정질의 자철

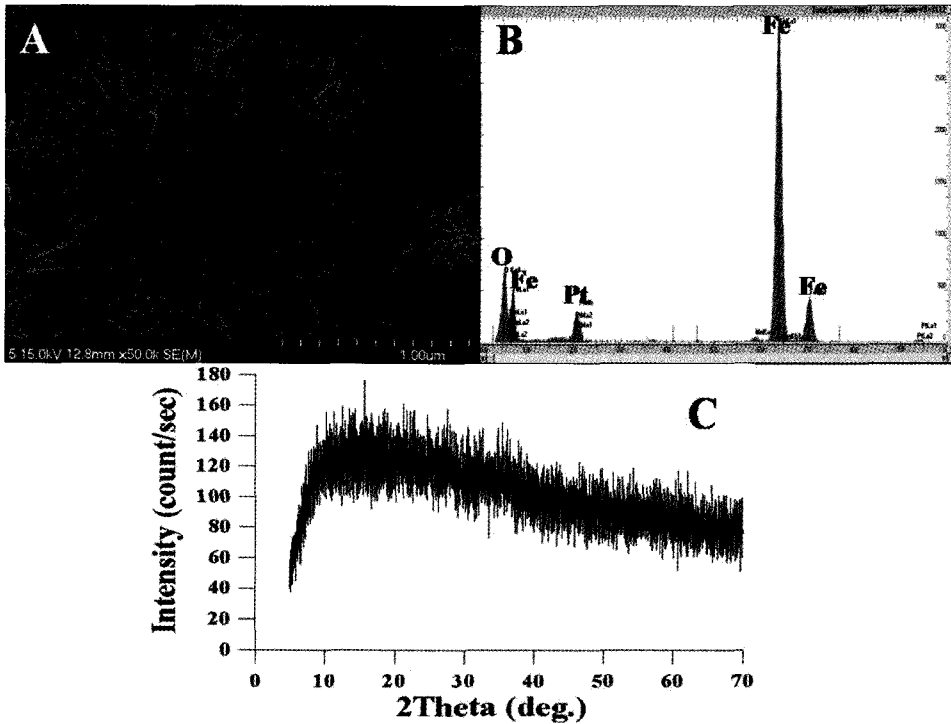


Fig. 7. SEM-EDX (A, B) and XRD (C) analysis of the precipitates formed during the microbial leaching of iron and manganese from Shinyemi magnetite ore under aerobic environment.

석으로부터 철 침출을 야기시키는 것으로 사료된다(Roh *et al.*, 2001, 2003).

철의 침출에 사용된 자철석의 변화 및 2차광물의 형성

그림 7은 호기성 상태에서 3개월 동안 실시한 실험에서 용출된 철의 침전에 의하여 형성된 적갈색 침전물의 SEM-EDX (그림 7A, B) 및 XRD (그림 7C) 분석결과를 보여준다. XRD와 SEM-EDX 분석 결과에 따르면 적갈색의 침전물은 철을 주성분으로 하며 비정질의 물질이 주를 이룬다. 미생물에 의하여 용출 침전된 비정질 철은 원료물질로부터 비정질의 물질을 형성함에 따라 나노미터 크기의 광물합성 등 기타 재료로 사용 가능성을 시사한다. 자철석은 호상철광에서 주요한 구성성분 중의 하나이며, 담수 또는 해수환경에도 자철석이 존재하는 것으로 알려져 있다(Walker, 1984; Hilton *et al.*, 1986; Karlin *et al.*, 1987). 따라서 미생물에 의

한 자철석의 용해 및 철의 침출은 지하수 또는 해수 환경에서 철의 순환과 암석의 자성에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 토양 및 지하수를 포함한 지하 환경에서 미생물에 의한 결정질의 자철석의 환원 및 자철석으로부터 철의 침출은 여러 가지 의미를 가지고 있다고 볼 수 있다. 비록 미생물에 의한 자철석의 환원 및 철의 침출 실험이 실험실에서 진행되어졌지만, 이와 같은 실험결과는 미생물이 유기물과 자철석이 존재하는 지하에서 유기물의 산화 및 자철석의 환원과 철의 침출에 따라 유기물과 무기물의 순환에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 호기성 환경에서 자철석의 침출과 비정질의 철 광물 형성은 저 품위 철광석 또는 기타 철을 포함한 폐기물로부터 유용한 자원회수의 가능성을 시사한다. 특히 비정질의 철은 생물학적 또는 화학적으로 나노광물을 합성하는데 사용될 수 있음을 지시 한다(Roh *et al.*, 2001).

결 론

갯벌에서 분리한 미생물에 의한 자철광으로부터 철과 망간의 침출 실험동안 혐기성 환경에서 미생물의 활동에 따라 자철석으로부터 32.8 mg/L Fe와 5.23 mg/L Mn를 침출되었으며, 미생물이 없는 혐기성 조건하에서는 0.27 mg/L Fe의 침출을 보여 주었다. 호기성 환경에서는 미생물의 활동에 따라 자철석으로부터 15 mg/L Fe와 3.41 mg/L Mn를 침출하였으며, 미생물이 없는 호기성 조건하에서는 0.07 mg/L Mn 만이 침출됨을 보여 주었다. 미생물에 의한 신예미 자철광으로부터 철과 망간의 침출은 미생물의 활동에 따른 미생물배지의 열역학적인 조건(Eh/pH)의 변화 및 유기물의 산화에 따른 유기산의 형성에 기인한 것으로 사료된다. 미생물에 의한 자철석으로부터 철과 망간의 침출 및 2차 비정질의 철광물의 형성은 미생물을 이용한 유용물질의 침출(Bioleaching) 및 생광화작용에 따른 물질의 합성 가능성을 시사한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 일반사업인 “광물자원으로부터 나노소재의 원료물질 제조기술개발” 과제의 일환으로 수행되었다. XRD와 SEM-EDX, ICP-AES 분석에 도움을 주신 한국기초과학지원연구원 광주분소 오석균 박사과 박병규 연구원 그리고 조운주 연구원께 감사를 드립니다. 또한 TEM 분석에 도움을 주신 한국기초과학지원연구원 본원의 이지영 연구원께 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 노열, 오종민, 서용재, 장희동 (2006) 미생물을 이용한 자철석으로부터 철 침출에 관한 연구. 한국광물학회지. 19(4): 265-275.
- 노열, 박병노, 이재현, 오종민, 이승희, 한지희, 김유미, 서현희 (2007) 전남 무안 갯벌 퇴적물에 관한 광물학적 및 생지화학적 연구. 한국광물학회지. 20(1): 47-60.
- 이중운, 전효택 (2000) 원소의 지구화학적 거동에 미치는 박테리아의 영향: 지구미생물학의 최근 연구 동향. 자원환경지질, 33, 353-365.
- Andreesen, J.R., Schaupp, A., Neurauter, C., Brown, A. and Ljungdahl, L.G. (1973) Fermentation of Glucose, Fructose, and Xylose by *Clostridium thermoaceticum*: Effect of Metals on Growth Yield, Enzymes, and the Synthesis of Acetate from CO₂. J. Bacteriol. 114(2), 743-751.
- Dong, H., Fredrickson, J.K., Kennedy, D.W., Zachara, J.M., Kukkadapu, R.K. 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. Geomicrobio. 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 Gelinas, Y. (1995) Microbial-mineral floc associated with nascent hydrothermal activity on coaxial segment, Juan-De-Fuca Ridge. Geophy. Res. Let., 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. Microbial. 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.
- 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.
- 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 Communications*. 118(10): 529-534.
- Roh, Y., Liu, S., Li, G., Huang, H., Phelps, T.J. and Zhou, J. (2002) Isolation and characterization of metal-reducing *Thermoanaerobacter* strains from deep subsurface environments. *Applied and Environmental Microbiology*. 68(12):6013-6020.
- 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 Zhou, J. (2006) Metal Reduction and Iron Biomineralization by a Psychrotolerant Fe(III)-Reducing Bacterium *Shewanella* sp. PV-4. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72, 3236-3244.
- 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) Physicochemical, 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.

2007년 12월 4일 원고접수, 2007년 12월 24일 게재승인.