

함황철석 안산암 내 단층 비지의 광물학적 및 지구화학적 연구

Mineralogy and Geochemistry of Fault Gouge in Pyrite-rich Andesite

박 승 환(Seunghwan Park) · 김 영 규(Yeongkyoo Kim)*

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

요약 : 황철석이 다량 존재하는 지역에서 산성암석배수에 의한 중금속 거동과 관련된 단층비지의 역할을 알아보기 위해, 양산지역에 분포하는 함황철석 안산암의 모암과 단층비지에 대하여 XRD, pH, XRF, SEM-EDS, ICP 분석을 실시하였다. 연구결과 모암의 주 구성광물로 석영(quartz), 엽랍석(pyrophyllite), 황철석(pyrite), 일라이트(illite), 황옥(topaz)이 관찰되었고 짙은 갈색의 단층비지 시료의 경우 석영(quartz), 일라이트(illite), 녹니석(chlorite), 스멕타이트(smectite), 침철석(goethite), 카록세나이트(cacoxenite)가 동정되었으며 침철석이 주 구성광물이었다. 모암에서 동정된 광물 종류로 보아 모암은 열수 변질 작용을 많이 받은 것으로 보인다. ICP분석 결과 각 시료의 중금속 농도는 모암의 경우 $Zn > As > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ 순을 보였으며, 단층비지의 경우 $As > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ 순으로 나타났다. 두 시료를 비교해 보면 중금속의 총량은 전체적으로 단층비지에서 상대적으로 더 높은 값을 나타내며 특히 Pb, As, Cr은 2배 이상의 큰 차이를 보인다. 이러한 차이는 단층비지의 주 구성광물인 침철석의 높은 반응성과 넓은 표면적에 의해 Pb, As, Cr과 같은 중금속들이 공침 혹은 흡착되어 특히 높은 농도를 나타내며 또한 황철석의 산화에 의한 낮은 pH에 의하여 이러한 효과가 더욱 증가되었다고 사료된다. 그리고 자연환경에 쉽게 영향을 줄 수 있는 labile (step 1)과 acid-soluble (step 2)을 합한 농도의 비율은 대부분의 중금속이 모암에서 더 높게 나타나는 것을 확인하였다. 결과적으로 연구지역에서 단층비지는 모암에 비하여 많은 양의 중금속을 함유하고 연속추출법 단계 중 상대적으로 자연에 쉽게 유출될 수 있는 단계의 비율이 낮은 것으로 나타나 산성암석배수에 의한 피해가 예상되는 지역에서 단층비지는 중금속이 쉽게 용출되지 않게 하는 저장소로 큰 역할을 하는 것으로 판단된다.

주요어 : 단층비지, 산성암석배수, 중금속, 침철석, 연속추출법

ABSTRACT : To investigate the role of fault gouge in the behavior of heavy metals caused by the acid rock drainage in the area of pyrite-rich andesite, XRD, pH measurement, XRF, SEM-EDS, ICP, and sequential extraction method were used. Bed rock consists of quartz, pyrophyllite, pyrite, illite, and topaz, but the brown-colored fault gouge is composed of quartz, illite, chlorite, smectite, goethite, and cacoxenite. The mineral composition of bed rock suggests that it is heavily altered by hydrothermal activity. The concentrations of heavy metals in the bed rock are as follows, $Zn > As > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$, and those in fault gouge are $As > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$. The concentrations of

*Corresponding author: +82-53-950-5360, E-mail: ygkim@knu.ac.kr

the heavy metals in the fault gouge are generally higher than those in the bed rock, especially for Pb, As, and Cr, which were more than twice as those in the bed rock. It is believed that the difference in the amount of heavy metals between the bed rock and the fault gouge is mainly due to the existence of goethite which is the main mineral composition in the fault gouge and can play important role in sequestering these metals by coprecipitation and adsorption. The low pH, caused by oxidation of pyrite, also plays significant role in fixation of those metals. It is confirmed that the fractions of labile (step 1) and acid-soluble (step 2), which can be easily released into the environment, were higher in the bed rock. Those fractions were relatively low in fault gauge, suggesting that fault gauge can play important role as a sink of heavy metals to prevent those ones from being released in the area where the acid rock drainage can have an influence.

Key words : fault gouge, acid rock drainage, mobility of heavy metal, goethite, sequential extraction

서 론

한반도 남동부에는 수차례 단층활동에 의해 생성된 여러 단층대가 광범위하게 존재한다. 이러한 단층활동의 과정 중 단층 최종심부에서는 상당한 압력이 작용할 뿐만 아니라 온도 상승도 일어난다. 이는 단층활동의 직접적인 결과 혹은 직후에 유체 운반을 일으키는 화성활동이 일어나기 때문이다 (Chang and Choo, 1998, 1999; Chang, 2001). 이렇게 온도, 압력, 유체 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 단층 최종심부는 여러 번의 변형작용기구에 의해 비지대로 변이된다(Chang and Choo, 1999). 이러한 고온 고압에서 유체와의 활발한 활동에 영향을 받는 단층 중심부에서는 이차광물이 형성되어 비지 내의 광물 조성과 화학 조성에 큰 변화를 가져오게 된다(Chang *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2013).

이와 같이 단층 비지는 단층작용에 대한 정보 및 그 후에 일어났던 지질학적 현장의 정보를 갖고 있기 때문에 구성광물, 지화학, 미세조직, 체적, 강도 등에 관한 이해와 연구의 중요성이 강조된 바 있다(Vrolijk *et al.*, 1999). 국내에서의 단층, 단층 비지에 대한 연구로는 열수변질작용 양상과 단층 운동과의 관계, 단층암의 광물 조성 및 입자 특성의 변화, 광물조성, 광물조직의 변화 등이 조사 되었으며(Chang and Chae, 2004; Chang *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2012), 이에 대한 지화학적 연구도 일부 수행된 바 있다(Shon *et al.*, 2002; Song *et al.*, 2013). 특히 본 연구지역인 양산 지역의 경우 열수 변질에 의해 생성된 황철석을 다량 포함한 안산암이 분포하는 지역으로(Kim *et al.*, 2002; Kim *et*

al., 2000), 황철석의 풍화에 따른 산성암석배수와 중금속 유출에 의한 잠재적인 피해가 예상되는 지역이다. 그러나 본 지역과 같이 산성암석배수의 가능성이 있는 지역에서의 단층대에 생성된 비지에서의 광물학적 연구 및 이와 관련된 중금속의 분포와 거동에 대한 연구는 거의 수행되지 않았다. 이러한 지역은 일반 암석의 단층비지와는 다르게 황철석의 산화로 인한 2차 광물의 생성이 예상되며 이러한 주요 2차 광물로는 자로사이트(jarosite, $KFe_3(OH)_6(SO_4)_2$)와 침철석(goethite, $FeOOH$)이 대표적이다(Harries, 1997). 이러한 2차광물들은 넓은 표면적과 높은 흡착 능력 및 공침 능력으로 풍화에 의하여 유출된 이온들의 거동을 제어하는 중요한 역할을 할 수 있다(Ponthieu *et al.*, 2006).

본 연구는 양산지역에 분포하는 함황철석 안산암 지역의 단층비지에 대한 광물학적 지구화학적 연구를 수행하여 광물분포의 이해와 더불어 추가로 연속추출법을 이용하여 비지 내 중금속들의 존재양상 및 중금속 분포에 미치는 단층비지의 역할에 대한 이해를 목적으로 한다.

연구지역

본 연구를 위하여 시료를 채취한 지역은 경상남도 양산시 명동이다. 이 지역의 대부분은 중생대 백악기에 생성된 원효산함각력안산반암이 차지하고 있다(Fig. 1). 이 안산암은 중생대의 화산 활동에 의해 열수변질 되었으며, 이로 인해 생성된 황철석을 다량 포함하고 있다(KIGAM, 1962). 본 지역은 저수지 주변을 따라 도로를 만들어 암석이 오랫동안 노출이 되어온 지역으로 풍화로 인해 노두

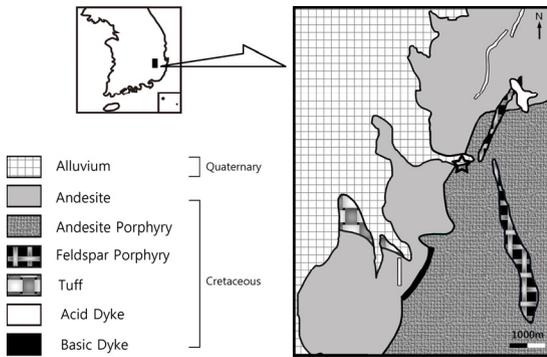


Fig. 1. Geological map of the study area in the southeastern part of Korea.

면 대부분이 갈색으로 나타난다. 노두 상에 관찰되는 단층에서 짙은 갈색의 단층비지가 3 cm 이하의 두께로 얇게 관찰된다. 본 연구 시료는 경상남도 양산시 명동 산20번지의 도로변 노두에 분포하는 단층비지를 채취하였으며, 시료 채취 지점은 N35°23' 58.70" E129°10' 37.82" 지점이다(Fig. 2). 본 연구를 위하여 짙은 갈색으로 나타나는 단층 비지 시료와 단층 주위의 모암을 채취하였다.

연구방법

광물분석

연구 지역에서 채취한 시료에 대한 모암에 존재하는 광물 및 단층 활동에 의해 생성된 이차광물을 알아보기 위하여 기초과학연구원 대구 센터에서 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Phillips XPERT APT)을 실시하였다. 분석은 60°C에서 24시간 건조시킨 시료에 대하여 2θ 3-60°의 범위 내에서 CuKα 파장을 이용하였다. 비지시료에 대하여 pH를 측정하였으며 pH는 20 mL 비커에 증류수와 시료를 5:1의 비율로(각 10 g, 2 g) 섞은 뒤 진동기로 30분간 흔들고 24시간 후 용액을 유리막대로 저은 후 pH 미터기(Orion 420 A)를 이용하여 측정하였다. 모암 및 이차생성광물의 화학 조성 및 휘발성분(LOI : Loss Of Ignition)을 분석하기 위하여 기초과학연구원 서울센터에서 X-선 형광분석(X-ray fluorescence, XRF, Phillips PW2404)을 실시하였다. 분석전 시료는 시료는 암석분쇄기로 분쇄하였고 막자사발로 가는 입자로 만든 후 100°C에서 24시간 건조시켰다. 단층 비지

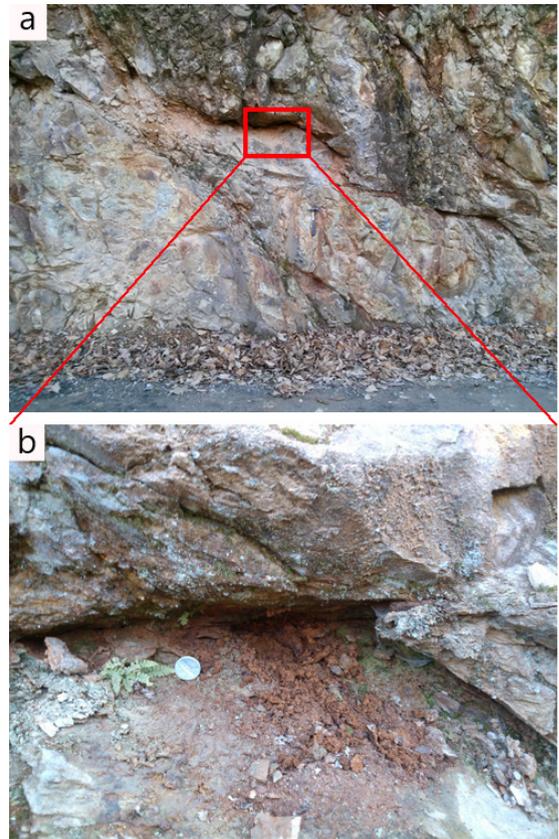


Fig. 2. Outcrop of the fault. (a) Sampling point. (b) Dark brown gouge zone.

구성 광물의 산출 양상 및 화학성분 분석을 위하여 기초과학연구원 대구 센터에서 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-4200) 분석을 실시하였으며 추가로 에너지 분산형 X-선 측정(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 분석을 실시하였다. 단층비지 시료를 60°C에서 24시간 건조시킨 후 백금 코팅을 하였고 최소 200배에서 최대 35,000배로 확대하여 관찰하고 EDS 분석을 실시하였다.

연속추출

중금속의 분산양상과 거동에 대하여 조사하기 위해 Claff *et al.* (2010)의 연속추출법을 이용하였다(Table 1). 시료와 추출시약의 비는 1:40으로 시료 0.5 g당 20 g을 사용하였다. 추출단계는 총 6단계로 (i) labile (MgCl₂-extractable), (ii) acid-soluble

Table 1. Summary of the sequential extraction procedure used to assess metal partitioning (Claff *et al.*, 2010)

Fraction	Extractant	Phase justification
1. Labile	1 M magnesium chloride, extracted for 1 h	Targets readily soluble salts and exchangeable ion
2. Acid-soluble	1 M hydrochloric acid extracted for 4 h	Dissolves minerals sensitive to low pH, including carbonates and poorly ordered sulfides and oxides
3. Organic	0.1 M sodium pyrophosphate, pH 10.4 extracted for 16 h	Extracts iron bound to the more readily available, “reactive” organic components
4. Crystalline iron oxide (CBD)	0.35 M acetic acid/ 0.2 M sodium citrate buffer with 50g/L sodium dithionite (CBD) pH 4.8, extracted for 4 h	A strong reducing agent which dissolves the broadest range of crystalline iron oxide minerals
5. Pyritic bound	16 N concentrated nitric acid, extracted for 2 h	Targets pyrite
6. Residual	Nitric acid/ hydrochloric acid/ peroxide hot digest, EPA method 3050	Removes most of the heavy metal present

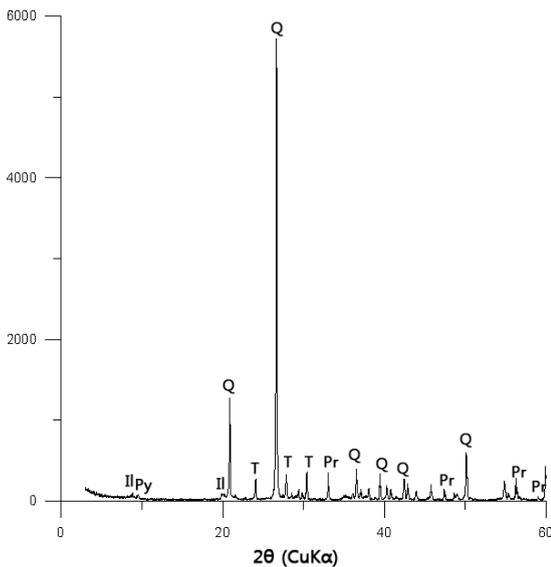


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of bed rock. Il: illite, Py: pyrophyllite, Q: quartz, T: topaz, Pr: pyrite.

(HCl-extractable), (iii) organic (pyrophosphate-extractable), (iv) crystalline oxide (citrate dithionite-extractable), (v) pyritic (HNO₃-extractable), 그리고 (vi) residual (aqua regia-extractable)로 나뉜다 (Table 1). 각 단계에서 추출된 용액은 원심분리를 이용하여 4000 rpm에서 10분간 용액과 시료를 분리한 뒤 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 상

등액만을 추출하였다. 추출된 상등액은 농질산을 이용하여 pH를 낮게 유지하여 냉장 보관하였다. 연속추출법 각 단계에서의 중금속의 농도는 기초과학연구원 서울센터의 유도결합 플라즈마 방출 분광기 분석(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectro- photo meter, ICP-AES, 138 Ultrace, Jobin Yvon)과 유도결합 플라즈마 질량분석기 분석(Inductively Coupled Plasma Mass Spectro -meter, ICP-MS, Elan DRC 2, Perkin Elmer)을 이용하여 Fe, Pb, Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr 8개 원소에 대하여 분석하였다.

결과 및 토의

광물성분

XRD 분석 결과 모암의 주 구성광물로 석영(quartz), 엽랍석(pyrophyllite), 황철석(pyrite), 일라이트(illite), 황옥(topaz)이 관찰된다(Fig. 3). 짙은 갈색의 단층비지 시료의 경우 석영(quartz), 일라이트(illite), 녹니석(chlorite), 스멕타이트(smectite), 침철석(goethite), 카콥세나이트(cacoxenite, Fe³⁺₂₄Al(PO₄)₁₇O₆(OH)₁₂ · 17(H₂O))가 동정되었다(Fig. 4). 모암에서 동정된 광물 종류로 보아 모암이 열수변질을 많이 받았다는 것을 알 수 있다. 특히 엽랍석과 황옥은 열수변질 받은 암석에서 나타날 수 있는 광물로 엽랍석은 225-300℃에서 주로 나타나며 황

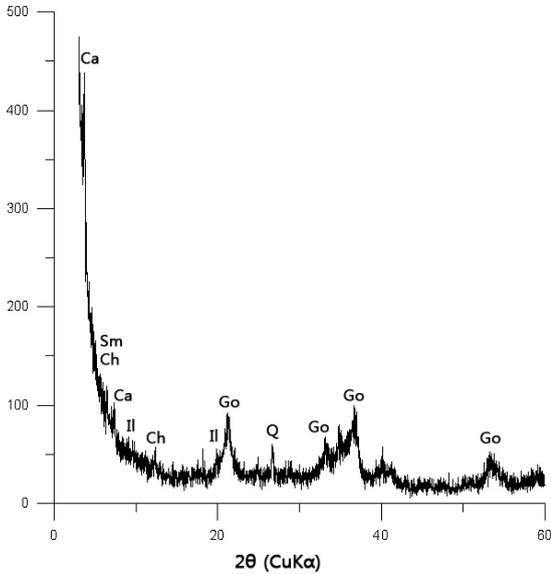


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of fault gauge. Ca: caxoxenite, Sm: smectitie, Ch: chlorite, Go: goethite, Q: quartz.

옥의 경우 200°C 이상에서 형성되는 것으로 알려져 있다(John *et al.*, 2008). 단층비지 시료의 광물 중 침철석(goethite, FeOOH)은 황철석 산화의 결과로 생성되는 대표적인 광물이다(Harries, 1997). 침철석은 다양한 토양환경에서 안정한 철산화광물로 반응성이 높고 표면적이 커서 중금속의 흡착제로서 중요한 역할을 한다(Benjamin and Leckie, 1981; Schwertmen and Taylor, 1989). 기존 연구에 의하면 Mn, Ni, Cr 등의 원소들이 침철석 표면에 흡착될 수 있고 Ni, Zn, Cd, Cr, Pb과 같은 원소들은 침철석 내의 Fe³⁺를 치환할 수 있는 것으로 알려져 있다(Singh and Gilkes, 1992). 그러므로 황철석의 산화로 인해 생성된 침철석은 풍화에 의해 생성된 후 중금속의 거동에 큰 영향을 줄 것이라 예상된다.

SEM/EDS 분석

단층비지 시료를 대상으로 SEM/EDS 분석을 실시하였다. 분석결과 시료들은 주로 비정형의 침철석으로 구성되었으며 추가적으로 침상으로 산출되는 카록세나이트와 XRD 분석으로 관찰되지 않았던 자로사이트가 관찰되었다(Fig. 5). 자로사이트의 경우 산출되는 양이 적어 XRD 분석에서 동정되지

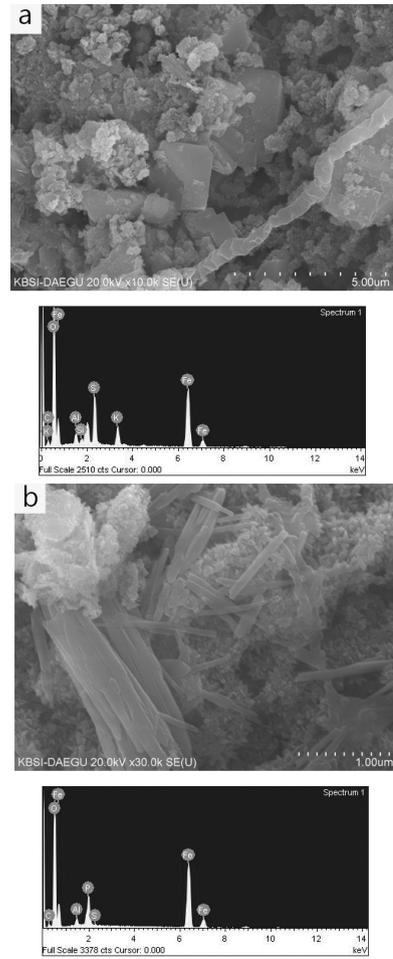


Fig. 5. SEM images with EDS of the gouge sample. (a) Jarosite. (b) Caxoxenite.

않았던 것으로 판단된다. 자로사이트는 pH가 2.7 이하로 낮고 황산염이 풍부한 환경에서 황철석의 산화로 생성되는 대표적인 광물이다(Bigham *et al.*, 1996). 따라서 자로사이트의 존재는 황철석의 산화가 활발히 진행되었다는 것을 지시한다. 또한 자로사이트는 결정격자 구조 내의 K이온의 중금속 치환으로 중금속 흡착제 역할을 할 수 있다(Breemen and Harmsen, 1975; Dutrizac *et al.*, 1996; Lin *et al.*, 1998; Lin *et al.*, 2002; Smith *et al.*, 2006). 그러나 자로사이트는 pH가 낮은 조건에서 안정한 광물이기 때문에 pH가 높아지면 쉽게 용해된다. 그러므로 중금속이 자로사이트 결정 구조내의 K이온을 치환하고 있을 때, 자로사이트가 용해되면 구조가 붕괴되면서 중금속이 유출될 수

Table 2. Chemical compositions of the samples from XRF analysis

sample													[wt%]
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃ *	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	L.O.I	Total	pH
bed rock	17.7	0.382	4.93	0.551	0.132	0.004	0.248	0.202	71.2	0.758	3.47	99.6	
gouge	9.39	0.015	53.4	0.615	0.199	0.015	0.074	7.02	12.0	0.188	17.2	100.1	4.85

있다(Lin *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 2006; Susan *et al.*, 2007). 자로사이트 결정이 국부적으로 관찰되는 것을 보면 황철석의 산화로 낮아진 pH에 의해 자로사이트가 생성되었던 것으로 보이며, 본 시료의 pH 측정 결과 pH 4.8로 나타나는 것으로 보아 자로사이트 생성 후 높아진 pH에 의해 일부를 제외한 자로사이트가 분해되며 중금속 거동에 영향을 미쳤을 것이라 생각된다. XRD 분석에서 확인된 인을 함유한 카콥세나이트도 확인되었으며 그 특징인 침상모양을 잘 나타낸다.

XRF 분석

XRF 분석결과 모암 시료에서는 Al₂O₃, CaO, Na₂O, SiO₂, TiO₂의 함량이 단층비지 시료에 비하여 높게 나타나고, 단층비지 시료의 경우 Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, P₂O₅, L.O.I의 함량이 모암 시료에 비하여 부화되어 나타났다(Table 2). 단층비지에 높은 함량을 나타낸 Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, P₂O₅, L.O.I는 기존 연구와 유사한 결과를 나타낸다(Evans and Chester, 1995; Shon *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2005; Song *et al.*, 2013). 주 원소들 중 Fe₂O₃, MgO, P₂O₅가 모암에 비하여 단층비지에서 함량이 높게 나타나는 것은 단층 활동 시 발생하는 유체에 의해 용해되어 빠져나가는 원소에 비해 상대적으로 이동성이 낮은 원소(immobile elements)가 단층비지에 집적되기 때문이다(O'Hara, 1988; Evans and Chester, 1995; Shon *et al.*, 2002). 특히 본 시료에서는 Fe의 함량이 53.4 wt% 이상으로 모암 시료에 비하여 월등히 많이 나타나며 이와 유사하게 P도 7.02 wt% 이상으로 분석되었다. 두 원소가 단층비지 시료에서 특히 많은 양을 차지하는 주된 원인이 되는 광물로 황철석의 산화에 의해 생성된 침철석과 카콥세나이트가 있다. Fe과 P이 농집된 단층비지 시료에서 동정된 카콥세나이트(cacoxenite, Fe³⁺₂₄Al(PO₄)₁₇O₆(OH)₁₂ · 17(H₂O))는 주로 인산염이 철

수산화물에 결합되어 생성되는 광물이다(Hearn *et al.*, 1988). 이 광물은 단층 활동 시 열수작용이 진행되는 동안 다른 원소들에 비하여 이동성이 작은 Fe, P이 농집되어 생성된 것으로 사료된다.

중금속 분포

모암 시료와 단층비지 시료에 대하여 연속추출법을 실시하였다. 그 후 중금속의 함량과 분산을 조사하기 위해 각각 추출된 6단계의 시료를 대상으로 Fe, Pb, Cd, As, Zn, Cu, Ni, Cr의 8가지 원소의 농도를 ICP-AES와 ICP-MS로 분석하였다. 분석결과 연속추출법 전 단계를 다 합한 중금속의 총 함량은 모암의 경우 Fe (42,591 ppm), Pb (19.8 ppm), Cd (261.89 ppb), As (25.5 ppm), Zn (87.6 ppm), Cu (24.4 ppm), Ni (5.48 ppm), Cr (11.6 ppm)로 나타나고, 단층비지 시료의 경우 Fe (279,682 ppm), Pb (69,58 ppb), Cd (309.69 ppb), As (93.9 ppm), Zn (75.1 ppm), Cu (17.4 ppm), Ni (4.81 ppm), Cr (31.7 ppm)로 측정되었다. 중금속 농도의 순서는 모암의 경우 Zn > As > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd 순을 보였으며, 단층비지의 경우 As > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd 순으로 나타났다. 두 시료의 중금속 농도의 순서는 차이가 있으나 두 시료 모두 As, Zn, Pb이 많이 존재하는 것을 알 수 있다. 중금속의 총량을 보면 Zn, Cu, Ni의 경우 차이가 크진 않지만 상대적으로 모암에 많이 존재하며, Cd의 경우 단층비지에 미세한 차이로 더 많이 존재함을 알 수 있다. 모암과 단층비지에서의 농도 차이가 적은 중금속을 제외한 Pb, As, Cr의 경우 2배 혹은 3배 이상의 농도가 단층비지에 농집되어 있는 것을 확인할 수 있다. As와 Cr의 경우 산화음이온으로 존재하며 음이온의 경우 광물표면의 영전하점(point of zero charge, PZC) 이하의 pH에서 광물표면에 (+) 전하를 띠게 되어 좀 더 많은 흡착이 일어난다. 또한 기존연구에서도 As은 약산성에서 철산화물, 철수

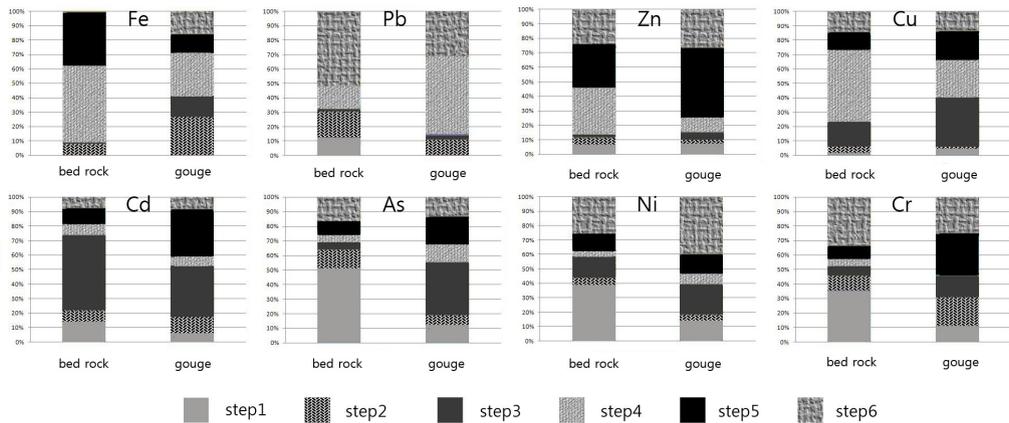


Fig. 6. Fractions of the sequential extracted heavy metals in the samples. Step 1: labile, step 2: acid-soluble, step 3: organic, step 4: Crystalline oxide, step 5: pyritic, step 6: residual.

산화물에 강하게 흡착된다고 잘 알려져 있다 (Waychunas *et al.*, 1993; Jain *et al.*, 1999; Sherman and Randall, 2003). 따라서 이 두 원소의 경우 황철석의 풍화에 따른 낮은 pH에 많은 영향을 받은 것으로 판단된다. 또한 모암과 단층비지는 구성광물에서 차이를 보였으며 단층비지의 주 구성광물인 침철석은 넓은 표면적과 높은 흡착 능력 및 공침 능력으로 양이온과 음이온의 흡착제로서 큰 역할을 하며(Ponthieu *et al.*, 2006), 산화 조건에서 중금속의 존재형태에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Bigham *et al.*, 2002; Burton *et al.*, 2008). 그러므로 구성광물 중 침철석이 대부분이었던 단층비지 시료에서 Pb, As, Cr의 높은 농도는 구성 광물의 특징과도 연관이 있다고 사료된다.

중금속의 위험성은 중금속 총 함량보다는 중금속의 존재형태에 따라서 영향을 받는다(Davis and Leckie, 1978; Carignan and Tessier, 1998; Lee and Touray, 1998). 그러므로 연속추출법 각 단계별 중금속의 함량이 총 함량보다 더 중요하다고 할 수 있다(Fig. 6). 첫 번째 단계인 labile (step 1)은 자연환경에서 가장 쉽게 유출될 수 있는 단계로 용해성이 높은 광물 중과 이온 교환 가능한 형태의 이온들이 용출된다. 이 단계에서는 Cu를 제외한 대부분의 중금속 들이 모암에서 높은 비율을 차지한다. 그중 모암의 경우 특히 As (51.1%), Ni (39.2%), Cr (35.5%)이 높은 비율을 차지하고, 단층비지의 경우도 As (12.5%), Ni (14.4%), Cr (11.6%)이 높은 비율로 나타난다. Acid-soluble (step 2)은 낮은 pH에 민감한 탄산염광물과 비정질

철산화물과 관련된 중금속을 용출하는 단계이다. 두 번째 단계에서는 모암의 경우 Pb (17.7%), As (12.5%), Cr (10.2%)이 높은 비율을 차지하며, 단층비지의 경우 Fe (26.6%), Cr (19.4%), Cd (10.9%), Pb (10.9%)가 높은 비율을 차지한다. 그리고 이 단계에서 Pb, As, Cu의 경우 비지 시료에 비하여 모암에 많은 비율을 차지하는 것을 볼 수 있고 Fe, Cd, Cu의 경우 상대적으로 비지 시료에서 많은 비율을 차지함을 알 수 있다. Organic (step 3) 단계는 주로 유기물에 흡착된 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해 시 추출이 일어난다. 이 단계에서는 모암의 경우 Cd (51.7%), Cu (16.9%), Ni (14.7%)이 높게 나타나며, 단층비지의 경우 As (36.1%), Cd (35.2%) Cu (34.7%)가 높은 비율을 차지하고 있다. 본 연구의 결과와 같이 기존 연구에도 Cu는 유기물과 친밀도가 높다고 잘 알려져 있다(Alloway, 1990; Donisa *et al.*, 2008). Crystalline oxide (step 4) 단계는 주로 철 산화물과 같은 금속 산화물과 공침된 중금속으로 강한 환원환경 내에서 추출된다. 이 단계에서는 모암의 경우 Fe (53.3%), Cu (50.0%), Zn (32.00%)가 높은 비율을 차지하고, 단층비지의 경우 Fe (30.1%), Cu (25.5%), As (12.3%)가 높게 나타난다. Pyritic (step 5) 단계의 대상인 황철석은 무산소 환경 내에서 안정된 중금속 저장소이며, 산화 환원 상태가 변하지 않는다면 꽤 영구적인 중금속 저장소 역할을 한다. 이 단계에서는 모암의 경우 Fe (37.3%), Zn (30.3%), Pb (15.5%)이 높은 비율을 보여주며, 단층비지의 경우 Pb (54.3%), Zn (48.6%), Cd

(32.5%), Cr (28.9%)이 높게 나타난다. 마지막 단계인 residual (step 6)에서는 이전 단계에서 용해되지 않은 나머지 광물, 유기물 그리고 점토광물 등을 용해시킨다. 마지막 단계에서는 모암의 경우 Pb (51.8%), Cr (33.4%), Ni (25.4%), Zn (23.9%)이 높게 나타나며, 단층비지의 경우 Ni (39.5%), Pb (30.8%), Zn (26.2%), Cr (24.9%)이 많은 비율을 차지하고 있다.

모암 시료와 단층비지 시료의 가장 큰 차이는 labile (step 1)과 acid-soluble (step 2)을 합한 농도의 비율 차이로 대부분의 중금속이 모암에서 더 높게 나타나는 것을 알 수 있으며 특히 As, Ni, Cr의 경우 이러한 경향이 가장 크고 Ni과 Cd에서도 이러한 경향이 관찰된다. Labile과 acid-soluble 두 단계의 중금속은 자연상태의 변화에 따라 쉽게 수계로 용출될 수 있기 때문에(Xian and Shokohifard 1989; Carlsson *et al.* 2002; Favas *et al.* 2011), 대체적으로 두 단계에서의 비율이 높은 모암시료에서의 잠재적인 중금속 유출의 위험성이 크다고 판단되며 단층비지의 경우 흡착을 통하여 이러한 중금속 등이 상대적으로 쉽게 유출되지 않는 형태로 존재함을 알 수 있다. 이러한 경향은 총 농도가 단층비지에 더 높았던 As, Pb, Cr의 경우 모암에서 용해된 중금속이 단층비지 내 침철석에 농집되면서 좀더 안정된 형태로 집적되어 이들의 용출이 제어될 수 있음을 보여준다.

결 론

본 연구는 경상남도 양산시 명동의 도로변 노두를 대상으로 실시하였다. 연구지역은 열수변질에 의해 생성된 황철석이 다량 존재하며 단층과 짙은 갈색의 단층비지가 잘 나타나며 연구 결과 단층비지의 경우 모암과는 다른 광물성분으로 구성되어 있으며 이에 의한 중금속의 거동에 어느 정도 제어될 수 있음을 보여준다. 모암과 단층비지의 주 광물 성분은 서로 달랐으며 모암은 석영, 엽랍석, 황철석, 일라이트, 황옥 등으로 구성되어 있는 반면에 짙은 갈색의 단층비지 시료의 경우 석영, 일라이트, 녹니석, 스멕타이트, 침철석, 카콕세나이트(cacoxenite) 등으로 구성되어 있었다. 모암의 경우 열수 변질광물이 포함되어 열수변질에 의한 황철석이 본 연구지역의 산성암석배수의 주 원인임을 지시하고 있다. 단층비지의 경우 침철석이 가장 많은 양으로 산출되며 이로 인한 중금속의 거동에 중

요한 영향을 미칠 수 있음을 지시한다.

화학분석 결과 모암과 단층비지의 경우 총 농도의 순서에 있어서 큰 차이를 보이지 않았으며 모암의 경우 $Zn > As > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ 순을 보였으며, 단층비지의 경우 $As > Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ 순으로 나타났다. 일부 차이는 있지만 전체적으로 As, Zn, Pb의 양이 가장 많은 것을 보이고 있다. 모암과 단층비지를 비교해 보면 일부 예외는 있지만 중금속의 총량은 전체적으로 단층비지에서 상대적으로 더 높은 값을 나타내며 특히 Pb, As, Cr의 세 중금속에 있어서 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 현상은 침철석의 높은 반응성과도 연관성이 있으며 또한 황철석의 풍화로 인한 낮은 pH상에서 광물표면이 영전하점 이하로 (+) 전하를 띄어 산화음이온으로 존재하는 As와 Cr이 더 쉽게 흡착할 수 있는 것에 기인하기도 한다. 연속추출법 결과 환경에 쉽게 용출될 수 있는 labile (step 1)과 acid-soluble (step 2)을 합한 중금속 농도의 비율은 대부분이 모암에서 더 높게 나타났다. 따라서 모암의 경우 잠재적인 중금속 유출의 위험성이 크다고 할 수 있으며 단층비지의 경우 공침 및 흡착 등을 통하여 이러한 중금속의 유출을 어느 정도 제어할 수 있음을 보여주고 있다. 따라서 본 연구는 단층이 물의 이동과 더불어 용존된 중금속의 주요 이동통로가 될 수 있음을 고려할 때 중금속의 유동성을 파악하기 위하여 단층비지의 광물 성분을 파악하는 것이 매우 중요함을 시사한다.

사 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행되었습니다 (NRF-2013R1A1A2004723).

REFERENCES

- Alloway, B.J., Jackson, A.P., and Morgan, H. (1990) The accumulation of cadmium by vegetables grown on soils contaminated from a variety of sources. *Science of the Total Environment*, 91, 223-236.
- Benjamin, M.M. and Leckie, J.O. (1981) Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79, 209-221.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Pfab, G. (1996)

- Influence of pH on mineral speciation in a bio-reactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.
- Bigham, J.M., Fitzpatrick R.W., and Schulze. D.G. (2002) Iron oxides. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America, Madison, WI, 323-366.
- Breemen, N.V. and Harmsen, K. (1975) Translocation of iron in acid sulfate soils-soil morphology, and the chemistry and mineralogy of iron in a chronosequence of acid sulfate soils. *Soil Science Society of America, Proceeding*, 39, 1140-1148.
- Burton, E.D., Sullivan, L.A., Bush, R.T., Johnston, S.G., and Keene, A.F. (2008) A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid sulfate soils. *Applied Geochemistry*, 23, 2759-2766.
- Carignan, R. and Tessier, A. (1998) The co-diagenesis of sulfur and iron acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochemical et Cosmochimica Acta*, 52, 1179-1188.
- Carlsson, E., Thunberg, J., Bjorn, O., and Holmstrom, H. (2002) Sequential extraction of sulfide-rich tailings remediated by the application of till cover, Kristineberg mine, northern Sweden. *Science of the Total Environment*, 299, 207-226.
- Chang, T.W. and Choo, C.O. (1998) Formation Processes of Fault Gouges and their K-Ar Ages along the Dongnae Fault. *The Journal of Engineering Geology*, 8, 175-188 (in Korean with English abstract).
- Chang, T.W. and Choo, C.O. (1999) Faulting Processes and K-Ar Ages of Fault Gouges in the Yangsan Fault Zone. *Journal of the Korean Earth Science Society*, 20, 25-37 (in Korean with English abstract).
- Chang, T.W., (2001) Quaternary Tectonic Activity at the Eastern Block of the Ulsan Fault. *Journal of the Geological Society of Korea*, 37, 431-444 (in Korean with English abstract).
- Chang, T.W. and Chae, Y.Z. (2004) Faulting and Hydrothermal Activity in the Gouge Zones of Quaternary Faults at the Eastern Block of the Ulsan Fault. *Journal of the Geological Society of Korea*, 40, 469-479 (in Korean with English abstract).
- Chang, T.W., Chae, Y.J., and Choo, C.O. (2005) Formation of Alteration Minerals in Gouges of Quaternary Faults at the Eastern Blocks of the Ulsan Fault, Southeastern Korea. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 18, 205-214 (in Korean with English abstract).
- Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environmental science and Technology*, 12, 1309-1315.
- Donisa, C., Steinnes, E., and Mocanu, R. (2008) Combination of different extractants to assess binding forms of some elements in soil profiles. *Communication Soil Science and Plant Analysis*, 39, 177-186.
- Dutrizac, J.E., Hardy, D.J., and Chen, T.T. (1996) The behavior of cadmium during jarosite precipitation. *Hydrometallurgy*, 41, 269-285.
- Evans, J.P. and Chester, F.M. (1995) Fluid-rock interaction in faults of San Andreas system: Inferences from San Gabriel fault geochemistry and microstructures. *Journal of Geophysical Research*, 100, 13007-13020.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomes, M.E.P., and Cala, V. (2011) Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: environmental implications. *Journal of Geochemical Exploration*, 111, 160-171.
- KIGAM (1962) Geologic map of Yangsan area 1:50000. Korea Institute of Geology, Mining and Material.
- Kim, J.G., Jung, P., Yun, E., Jung, Y., Hyun, G., and Zhang, Y. (2000) Mineralogical Change of Acid Sulfate Weathering of Hydrothermally Altered Pyritic Andesite. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 13, 115-120 (in Korean with English abstract).
- Kim, J.G., Jung, P., Moon, H., and Chon, C. (2002) Reduction of hexavalent chromium by pyrite-rich andesite in different anionic solutions. *Environmental Geology*, 42, 642-648.
- Harries, J. (1997) Acid Mine Drainage in Australia: Its Extent and Potential Future Liability. *Supervising Scientist Report* 125.
- Hearn, P.P., JR., McCartan, L., and Soller, D.R. (1988) Cacoxenite in miocene sediments of the maryland coastal plain. *Clays and Clay Minerals*, 36, 419-424.
- Jain A., Ravan K.P., and Loeppert R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, 33, 1179-1184.
- John, D.A., Sisson, T.W., Breit, G.N., Rye, R.O., and Vallance, J.W. (2008) Characteristics, extent and origin of hydrothermal alternation at Mount Rainier Volcano, Cascades Arc, USA: Implications for de-

- bris-flow hazards and mineral deposits. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 175, 289-314.
- Lee, P.K. and Touray, J.C. (1998) Characteristics of a Polluted Artificial Soil located along a Motorway and Effects of Acidification on the leaching Behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd), *Water Research*, 32, 3425-3435.
- Lin, C., Melville, M.D., Islam, M.M., Wilson, B.P., Yang, X., and van Oploo, P. (1998) Chemical controls on acid discharges from acid sulfate soils under sugarcane cropping in an eastern Australian estuarine floodplain. *Environmental Pollution*, 103, 269-276.
- Lin, C., Lancaster, G., Sullivan, L.A., Mcconchie, D., and Saegner, P. (2002) Actual acidity in acid sulfate soils: chemical processes and analytical methods. In: Lin, C., Melville, M.D., Sullivan, L.A.(eds). *Acid Sulfate Soils in Australia and China*, Science Press, Beijing, 65-71.
- O'Hara, K. (1998) Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina, U.S.A. *Tectonophysics*, 156, 21-36.
- Ponthieu, M., Juillot, F., Hiemstra, T., Riemsdijk, W.H., and Benedetti, M.F. (2006) Metal ion binding to iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2679-2698.
- Schwertmann, U. and Taylor, R.M. (1989) Minerals in Soil Environments. SSSA Book Series no.1, 2nd ed. Soil Science of America, WI, USA, 379-427.
- Sherman, D.M. and Randall, S.R. (2003) Surface complexation of arsenic (V) to iron (III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 4223-4230.
- Shon, S.W., Chang, T.W., and Kim, Y. (2002) Mineralogy and Geochemistry of Quaternary Fault Gouges in the Southeastern Korean Peninsula. *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 15, 85-94 (in Korean with English abstract).
- Singh, B. and Gilkes, R.J. (1992) Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science*, 43, 77-98.
- Smith, A.H., Karen, D.W., and Wright, K. (2006) Defects and impurities in jarosite: a computer simulation study. *Applied Geochemistry*, 21, 1251-1258.
- Song, S.J., Choo, C.O., Chang, C., Chang, T.W., and Jang, Y.D. (2012) Mineral Composition and Grain Size Distribution of Fault Rock from Yangbuk-myeon, Gyeongju City, Korea. *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 45, 487-502 (in Korean with English abstract).
- Song, S.J., Choo, C.O., Chang, C., and Jang, Y.D. (2013) Chemical Behaviors of Elements and Mineral Compositions in Fault Rocks from Yangbuk-myeon, Gyeongju City, Korea. *Journal of Petrological Society of Korea*, 22, 137-151 (in Korean with English abstract).
- Susan, A.W., Andrew, G.C., Dirk, K., Sara, G.B., and Fern, B. (2007) Jarosite dissolution I- Trace cation flux in acid sulfate soils. *Chemical Geology*, 245, 183-197.
- Vrolijk, P. and Pluijm, B.A. (1999) Clay gouge. *Journal of Structural Geology*, 21, 1039-1048.
- Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., and Davis J.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite. 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2251-2269.
- Xian, Z. and Shokohifard, G.I. (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water Air Soil Pollution*, 45, 265-273.

Received December 9, 2014, Revised December 20, 2014, Accepted December 24, 2014, Responsibility Editor: JeongHun Seo