

산성광산배수에서 광물의 침전에 따른 미량 원소의 거동

Behaviors of Trace Elements Caused by the Precipitation of Minerals in Acid Mine Drainage

윤영진(Young Jin Yoon)¹ · 이지은(Ji Eun Lee)¹ · 방상제(Sang Je Bang)¹ ·
백영두(Young Doo Baek)² · 김영규(Yeongkyoo Kim)^{1,*}

¹경북대학교 지구시스템과학부

(School of Earth System Sciences, Kyungpook National University, Daegu 41566, Republic of Korea)

²대구보건대학교 임상병리과

(Department of Biomedical Laboratory Science, Daegu Health College, Daegu 41453, Republic of Korea)

요약 : 산성광산배수에서 철광물의 침전 및 상전이 과정은 배수 내의 미량원소의 거동에 많은 영향을 미친다. 그러나 자연에서 일어나는 이러한 과정을 정확하게 추적하기는 쉽지 않아 많은 연구들이 산성광산배수에서 일어나는 광물의 침전 및 상전이에 대하여 실내 실험에 의존하는 경우가 많았다. 본 연구에서는 달성광산에서 채취한 배수를 대상으로 실제 산성광산배수에서 서로 다른 pH 값을 갖는 조건에서 시간이 지남에 따라 일어나는 광물의 침전과 이에 따른 배수 내의 미량 원소 변화를 살펴보고자 하였다. 침전된 광물의 양이 많지 않아 동정이 어려운 경우도 있었지만 침전된 광물들의 정보를 종합해 보면 대체적으로 비정질의 광물 먼저 형성된 후 아마도 슈베르트마나이트를 거쳐서 추후에 침철석이 침전된 것으로 사료된다. 그러나 시료 중 pH가 높은 경우(10)에는 계속적으로 비정질 상태로 남아있었다. 시간이 지남에 따라 광물의 침전 및 전이에 의하여 배수의 pH는 계속적으로 낮아지는 경향을 보였다. 모든 원소들이 높은 pH (8, 10)에서 낮은 농도를 보였는데 이는 높은 pH에서의 광물의 침전과 표면전하의 영향으로 판단되며 각 원소의 농도는 시간이 지남에 따라 조금씩 증가하였다. 황의 농도는 슈베르트마나이트에서 침철석으로의 전이의 영향으로 배수 내에서 역시 증가하였다.

주요어 : 산성광산배수, 미량원소, pH, 침철석, 슈베르트마나이트

ABSTRACT : The precipitation and phase transformation processes of iron minerals in acid mine drainage have a great influence on the behavior of trace elements in drainage. However, it is not easy to accurately trace these processes in natural environments, and therefore, most studies have carried out in the laboratory to obtain the information on the precipitation and transformation of those minerals. In this study, the precipitation of minerals and the changes of trace elements in drainage water were investigated at different pH values in actual acid mine drainage collected from the Dalsung mine. The amount of some precipitated minerals was not enough for the mineral identification. However, from the minerals identified, amorphous minerals were formed first, and then goethite was precipitated probably from schwertmannite. When the pH of the sample was high (10), amorphous phases of minerals were still observed at even high pH (pH 10). With increasing time, the pH values decreased by precipitation and transformation of minerals. All the elements showed low concentrations at high pH (8, 10), which

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

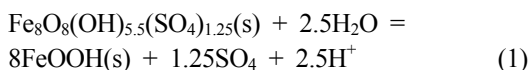
might be due to the precipitation of minerals at high pH and the effect of surface charge, and the concentrations of elements gradually increased with time. In the case of sulfur, it also increased in water due to the transformation of schwertmannite to goethite.

Key words : Acid mine drainage, trace element, pH, schwertmannite, goethite

서 론

산성광산배수에서 존재하는 중금속을 포함한 미량 원소들의 거동은 다양한 요인들의 영향을 받는다. 산성광산배수가 형성되는 과정 중에 황철석을 포함하는 광석의 광물학적 성질, 광석이 배대되어 있는 암석, 풍화정도, 수문학적 변동성 등이 일차로 미량 원소들의 양에 직접적인 영향을 미친다. 산성광산배수가 형성된 후에는 자로사이트(jarosite), 페리하이드라이트(ferrihydrite), 슈베르트마나이트(schwertmannite), 침철석(goethite)과 같은 광물의 침전이 배수로부터 미량원소를 제거하는데 중요한 역할을 한다(Bigham *et al.*, 1994; Webster *et al.*, 1998; Cheng *et al.* 2009; Burgos *et al.*, 2012; Coggon *et al.*, 2012; Kim 2015, 2018).

산성광산배수의 특성에 따라 서로 다른 합철 침전물들이 형성되는데 페리하이드라이트는 대표적인 결정도가 낮은 철산화물로서 pH가 6.4 이상인 경우에 주로 형성이 되며 자로사이트의 경우 pH 값이 3 이하에서 주로 형성되며 일반적으로 SO_4^{2-} 양이 많은 곳에서 형성된다(Kim and Kim, 2011). 슈베르트마나이트는 pH 3.0에서 pH 4.5 사이, 황산염 농도 1,000에서 3,000 mg L⁻¹ 사이의 물에서 형성되는 Fe(III)-oxyhydroxysulfate이다(Bigham *et al.*, 1994). 침철석은 비교적 결정도가 높은 산화수 산화 광물로서 산성광산배수에서 형성되는 거의 마지막 단계에서 앞에 언급한 광물들이 좀 더 열역학적으로 안정한 광물로 변화되면서 넓은 pH 범위 내에서 형성된다. 예를 들면 슈베르트마나이트는 준안정한 광물상으로 수주에서 수개월의 기간 동안 침철석으로 전이된다(Bigham *et al.*, 1996; Jönsson *et al.*, 2005). Bigham *et al.*(1996)은 합성된 슈베르트마나이트 실험을 통해 슈베르트마나이트의 침철석으로의 전이 식 (1)을 다음과 같이 제안하였다.



이러한 슈베르트마나이트의 침철석으로의 전이 속도는 기존 실험에 의하여 다양한 물리화학적 조건에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이러한 요인에는 pH, SO_4^{2-} 의 농도, 온도, 타 이온들의 공존 등을 들 수 있다. 슈베르트마나이트의 침철석으로의 전이속도는 pH 4~9에서 증가하고(Jönsson *et al.*, 2005; Schwertmann and Carlson, 2005) SO_4^{2-} 농도가 높거나 저온에서는 지연되며(Jönsson *et al.*, 2005) 비소와 크롬산염과 같은 흡착되는 특정 이온들에 의해서도 영향을 받는다고 보고되어 있다(Regenspurg and Peiffer, 2005). 이러한 슈베르트마나이트의 침철석으로의 전이는 자연환경에서도 많이 관찰된다. 예를 들면, Gagliano *et al.* (2004)는 광산배수 습지의 수직적 침전물 단면에서 슈베르트마나이트가 침철석으로 전이되는 것을 보고하였다. 그리고 산성광산배수를 정화하기 위한 소택지의 침전물에서도 시간이 지나며 상전이가 발생하여 쌓여진 침전물의 아래쪽으로 내려가면서 침철석이 증가하는 것으로 보고되기도 하였다(Jönsson *et al.*, 2005; Schroth and Pamell., 2005; Acero *et al.*, 2006). 국내의 경우 달성광산에서 산성광산배수 처리 시설로 소택지가 설치되어 운영되고 있으며 이곳에서 슈베르트마나이트가 주로 침전되는 것으로 알려져 있으며 이러한 슈베르트마나이트는 추후 침철석으로 고체상으로 전이되면서 일부 중금속의 경우 약간의 광물 내 함유량 변화를 보이는 것이 보고되었다(Lee *et al.*, 2003; Kim and Kim, 2011).

슈베르트마나이트와 침철석은 다양한 과정을 통하여 배수 내의 중금속의 거동을 조절할 수 있다(Fukushi *et al.*, 2003, 2004; Schroth and Pamell, 2005, Acero *et al.*, 2006, Burton *et al.*, 2008). Al, Cr, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Zn은 침철석 구조 안에서 Fe로 치환될 수 있는 것으로 알려졌다(Gerth, 1990). 또한, 슈베르트마나이트는 비표면적이 넓어 중금속을 효과적으로 흡착하는 중금속 원소의 저장소 역할을 한다(Regenspurg *et al.*, 2004; Keum *et al.*, 2010; Kim and Kim, 2011; Byun *et al.*, 2017). 그리고 이러한 중금속들은 다른 광물로

의 전이되는 과정 중에 고체 상태로 남아있을 수도 있고 용액으로 방출될 수도 있다. 따라서 산성광산 배수에서 광물의 침전 및 상전이 과정을 거치면서 배수 내의 중금속의 농도는 달라질 수 있다.

본 연구대상 광산인 달성광산은 현재 폐광되어서 산성광산배수의 인근 하천으로의 배출을 방지하기 위하여 산성광산배수 처리 시설로 소택지가 설치되어 운영되고 있다. 달성광산은 텅스텐, 구리, 금, 은 등을 채광하다 1994년에 폐광되었으며 그 후 산성광산배수로 인한 오염물의 배출을 방지용의 소택지가 설치되었다. 이 소택지에 대해서는 수리지구화학적 연구 및 침전물에 대한 연구가 일부 수행되어 슈베르트마나이트가 주요 침전물임이 보고되어 있다(Lee *et al.*, 2003; Kim and Kim, 2011). 이 슈베르트마나이트는 일정 시간이 지난 후 침철석으로 전이되며 이러한 침전 및 상전리와 관련된 일련의 과정은 산성배수에서 미량 원소의 농도에 중요한 영향을 미친다.

본 연구에서는 달성광산배수에서 채취한 물 시료를 대상으로 서로 다른 pH 상에서 침전하는 침전물에 대한 광물학적 동정과 더불어 이에 연관된 배수 내 중금속 함량의 변화를 통하여 침전물의 침전 및 변화에 따른 배수 내 원소들의 거동 변화를 알아보고자 실시되었다.

연구방법

시료 채취

시료 채취는 대구 인근에 위치한 달성광산 첫 번째 소택지(대구광역시 달성군 가창면 상원리 488)에서 수행되었다. 본 연구를 위하여 황토색에서 갈색의 침전물들이 쌓여져 있는 첫 번째 소택지에서 고체와 평형을 이루고 있는 액체 시료를 채취하였다(Lee *et al.*, 2003; Lee and Kim, 2008).

배수에서의 침전 실험

실험실에서 액체 시료는 1 M HCl과 NaOH로 pH 2, 4, 6, 8, 10으로 조절하고 아무런 조절을 하지 않은 액체 시료도 보존하였다. 각 시료는 물 시료 채취용과 고체 시료 채취용으로 나뉘어져 1 L 플라스틱병에 넣어서 항온수조기(VS-1205SW1, VISION)에서 30 rpm 25°C 조건으로 10개월 동안 보관하였다. 보관하는 동안 매주 한 번씩 공기와

접촉을 위해 개봉해주었으며 pH 측정은 실험시작 일로부터 9일 동안은 매일, 그 후 pH에 큰 변화가 매일 보이지 않아 2달 동안은 매주, 그 이후 2달 이후로는 격주로 측정하였다. 미량 원소 분석을 위한 물 시료의 채취는 18일 후, 97일 후, 213일 후, 그리고 마지막으로 317일 후에 각 플라스틱 병에서 50 ml의 시료를 채취한 후 필터링 후 농질산을 추가한 후 냉장 보관하였다. 각 pH 조절된 시료들은 시간에 따른 광물의 중간 변화를 보기 위하여 초기 침전물, 76일 후의 침전물을 원심 분리 및 필터링을 통하여 분리하였다. 마지막 침전물 시료는 물 시료 채취가 끝난 408일 후의 시료로부터 채취하였다. 물로부터 분리된 시료는 자연 건조시켰다.

시료 분석

물 시료에서 침전된 광물의 동정을 위하여 분리된 고체에 대하여 경북대학교 공동실험실습관에서 X-선회절분석기(X-Ray Diffractometer, XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 사용하여 광물분석을 실시하였다. 조건은 18 kW Cu 타겟을 이용하였으며 5~60° 2θ 범위에서 스캔하였다. 각 물 시료의 미량원소 함량을 분석하기 위하여 기간별로 채취된 시료에 대하여 Al, Fe, Cu, Zn, S, As, Cd, Pb, Ni 9개의 원소를 분석하였다. 시료의 분석은 기초과학지원연구원 서울센터에서 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS, Elan6100/Perkins Elmer)로 Cu, Zn, As, Cd, Pb와 Ni를 분석하였고 유도결합 플라즈마 원자 방출분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer, ICP-AES, JY, Ultima2C, Jobin Yvon)를 이용하여 Al, Fe, S를 분석하였다.

결과 및 토의

침전물의 상변화

대부분의 시료에서 매우 적은 양의 침전물이 관찰되었으며 실제 XRD 분석을 통하여 광물 감정이 가능할 정도로 시료의 양이 충분한 시료들은 많지 않았다. 일부 동정이 가능한 시료들의 XRD 분석 결과는 Figs. 1, 2, 3, 4에 제시되어 있다. 세 번 채취된 고체 시료의 광물 동정은 pH 조절이 안 된 시료(NA), 그리고 pH 4, 6과 10에서 채취된 시료에서만 가능했다.

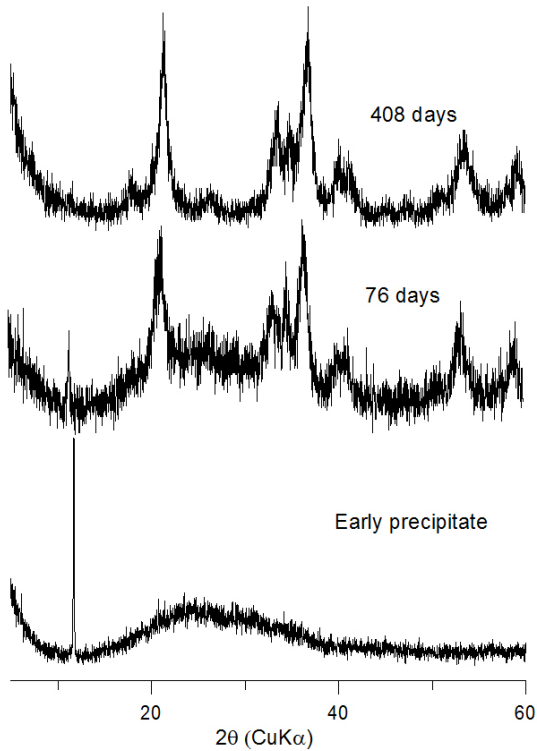


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times at uncontrolled pH values.

pH 조절이 안 된 S시료(NA)의 XRD 패턴을 보면 초기에는 12° 부근의 석고 피크와 더불어 비정질의 특징을 보여주고 있다(Fig. 1). 이후 중기(76일 후)에는 주로 침철석의 피크와 더불어 약간의 슈베르트마나이트와 침철석이 섞여 보이는 피크가 보인다. 최종(408일 후) 패턴에서는 피크의 폭이 좁아지고 강도가 증가한 것으로 보아 결정도가 높은 침철석으로 전이된 것을 알 수 있다. 초기 pH가 4로 조절된 시료의 경우 초기 침전물은 양이 너무 작아서 동정을 할 수 없었고 중기와 최종 시료의 경우 침철석의 피크를 보였으며 중기의 시료는 pH 4의 경우보다 약간 더 결정도가 높은 특성을 보여주었다(Fig. 2). pH가 6으로 조절된 시료의 XRD 패턴을 보면 초기 석고와 비정질에 가까운 침전물이 함께 있는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 중기의 시료에서는 석고의 피크가 강하게 나오며 결정도가 약한 침철석의 피크를 볼 수 있다. 그리고 최종 시료에서는 석고가 정출되지 않고 결정도가 높은 침철석의 피크를 볼 수 있다. pH가 10으로 조절된 시료의 XRD 패턴을 보면 초기에는 석고와

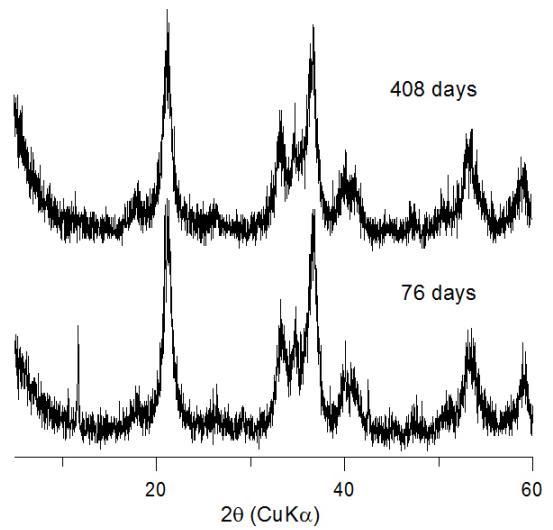


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times at pH 4.

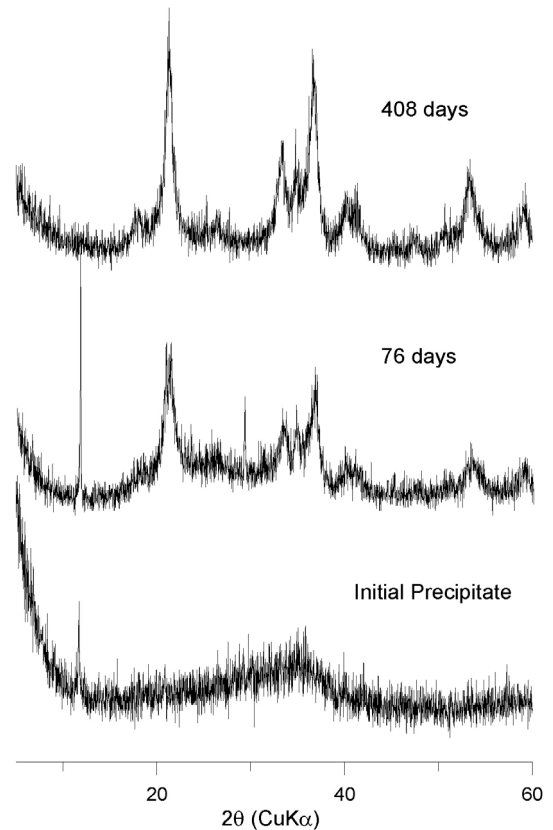


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times at pH 6.

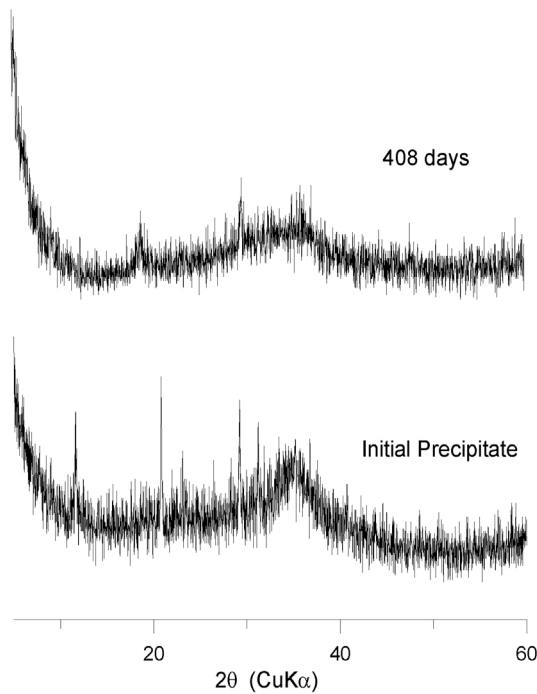


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of precipitates at indicated times at pH 10.

더불어 역시 비정질에 가까운 침전물이 같이 산출되는 것을 알 수 있다. 중기 시료는 광물을 동정할 수 없었으며 최종 시료의 경우 처음 시료와 비슷한 패턴을 보이나 일부 침철석의 주요 피크와 비슷한 피크가 일부 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4).

기존에 달성광산의 산성배수에서 초기에 침전되는 광물은 슈베르트마나이트로 보고되었지만 본 연구에서 초기에 채취된 침전물(pH 조절하지 않은 시료와 4와 6)의 경우 비정질에 가까운 양상을 보였다. 이 결과는 비록 준 안정한 슈베르트마나이트가 침전이 되더라도 초기에는 비정질의 시료로 먼저 침전이 된다는 것을 지시한다. 이러한 결과는 실내에서 수행된 자료사이트의 합성에서도 초기에는 비정질의 시료가 관찰됨과 비슷한 결과이다(Kim, 2018). 본 실험에서는 78일 후에 두 번째 시료를 채취하여 침철석이 침전되었음을 확인하였지만 아마도 그전에 비정질의 침전물이 슈베르트마나이트로 결정화되고 시간이 지남에 따라 추후 침철석으로 전이된 상태였을 것이라고 생각된다. 이러한 슈베르트마나이트와 침철석으로의 전이는 고체상에서의 전이로 알려져 있다(Kim and Kim,

Table 1. Changes in pH values of the mine drainage waters at initial and after indicated times (NA: no pH control)

day	Initial	Ater 76 days	after 408 days
pH 2	2.05	1.87	1.81
pH 4	3.99	2.75	2.67
pH 6	5.97	3.22	3.14
pH 8	8.08	7.35	7.13
pH 10	10.02	8.61	8.18
NA	4.65	2.82	2.71

2011). 여러 시료 중 pH 10의 경우 일반적으로 슈베르트마나이트가 침전되기에는 너무 높은 pH로 알려져 있다. 따라서 407일이라는 오랜 시간이 지나도 비정질 침전물로 남아 있으며 아주 일부 침철석의 피크가 보이는 것으로 보아 높은 pH에서는 슈베르트마나이트를 거치지 않고 비정질 침전물이 직접 침철석으로 전이될 수 있는 가능성을 보여준다.

pH 변화

각 시료들의 pH 변화를 보면 pH 2, 4, 6, 8, 10의 시료와 더불어 pH 조절을 하지 않은 시료들 모두에서 시간이 지남에 따라 pH의 감소가 일어남을 볼 수 있다(Table 1). 산성광산배수에서 pH에 영향을 미치는 요인에는 여러 가지가 있을 수 있다(Lee and Kim, 2008). 이러한 요소에는 흡착, 광물의 침전, 희석 박테리아의 작용 그리고 산화환원 환경의 변화 등이 있다(Bigham *et al.* 1996; Konhauser 1998; Little *et al.* 1998; Kawano and Tomita 2001; Yu and Heo 2001; Lee *et al.* 2002; Casiot *et al.* 2005). 희석의 경우는 보통 하천의 하류로 가면서 산성배수가 희석이 되어 pH가 높아지는 경우에 적용이 된다. 이 중에서 본 연구에서 일어나는 pH의 변화는 침전과 흡착 등에 의한 것으로 판단된다. 특히 본 연구의 경우는 흡착에 의한 경우보다 주로 침전에 의한 pH 변화로 생각된다. 침전의 경우 슈베르트마나이트의 연속적인 화학성분 변화를 고려할 때 아래 식 (2)에서 x의 값이 $1 \leq x \leq 1.75$ (Bigham *et al.* 1996)와 $1.74 \leq x \leq 1.86$ (Yu *et al.* 1999) 사이일 경우 물속의 철과 황산염 이온이 반응을 하여 슈베르트마나이트가 침전된다. 이러한 결과로 물 속의 pH는 낮아지게 된다.

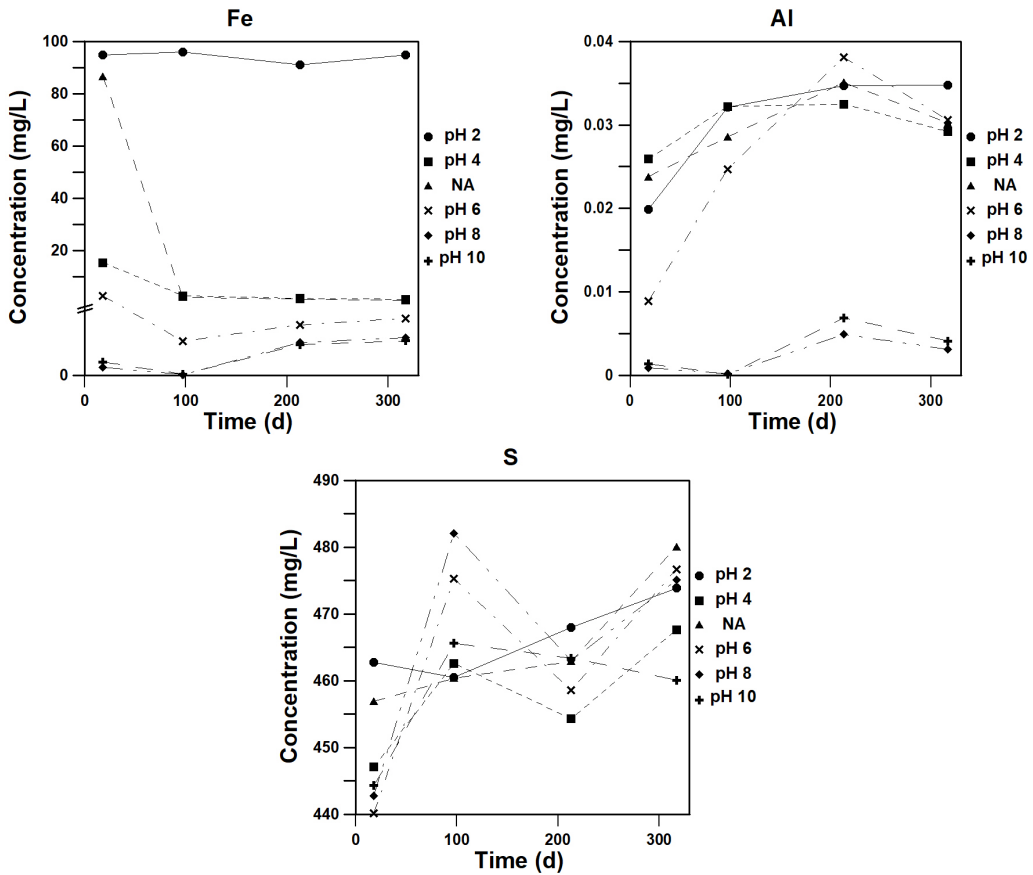
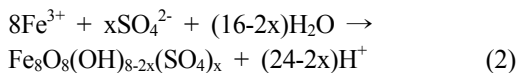


Fig. 5. Concentration changes of Fe, Al, and S in the drainage samples at indicated pH and times (NA: no pH control).



이렇게 침전된 슈베르트마나이트는 열역학적으로 불안정하여 (1)의 식과 같은 반응을 통하여 침철석으로 전이된다. 이 반응 역시 수소이온을 방출하여 pH를 낮추게 된다. 따라서 슈베르트마나이트의 침전 및 침철석으로의 전이는 연속하여 물의 pH를 낮추게 된다. 본 연구 시료의 경우 초기의 pH 감소는 슈베르트마나이트 또는 일부 비정질 시료의 침전 그리고 후에 계속되는 pH의 감소는 침철석으로의 전이에서 야기된 것으로 사료된다.

산성배수 내 미량원소의 변화

전체적으로 배수 내에는 S의 농도가 가장 높았

고 이는 본 연구지역에 S를 포함한 슈베르트마나이트가 주로 침전되는 것과 깊은 관계가 있다(Fig. 5). Fe의 경우 pH의 변화에 가장 민감하게 반응하였으며 pH가 증가할수록 Fe의 농도는 기하급수적으로 감소하였다(Fig. 5). Fe, S, Al을 제외한 중금속의 경우 Zn이 가장 높은 농도를 보였으며 그 다음으로 Cu, Cd, Ni, Pb, As의 순서로 관찰되었다(Fig. 6). 각 배수 시료에 대하여 시간과 pH에 따른 각 중금속의 농도 변화가 뚜렷하게 있음을 보여주고 있다. Al의 경우도 pH에 민감한 영향을 받으며 이는 Fe와 같이 pH에 따른 광물의 용해도에 영향을 받는 것으로 생각된다. S의 경우 초기 침전물이 황산염을 포함한 슈베르트마나이트이고 이 광물이 시간이 지남에 따라 황산염을 포함하지 않는 침철석으로 변화됨에 따라서 황산염을 방출하여 물속에 S의 농도를 증가시킨 것으로 판단된다.

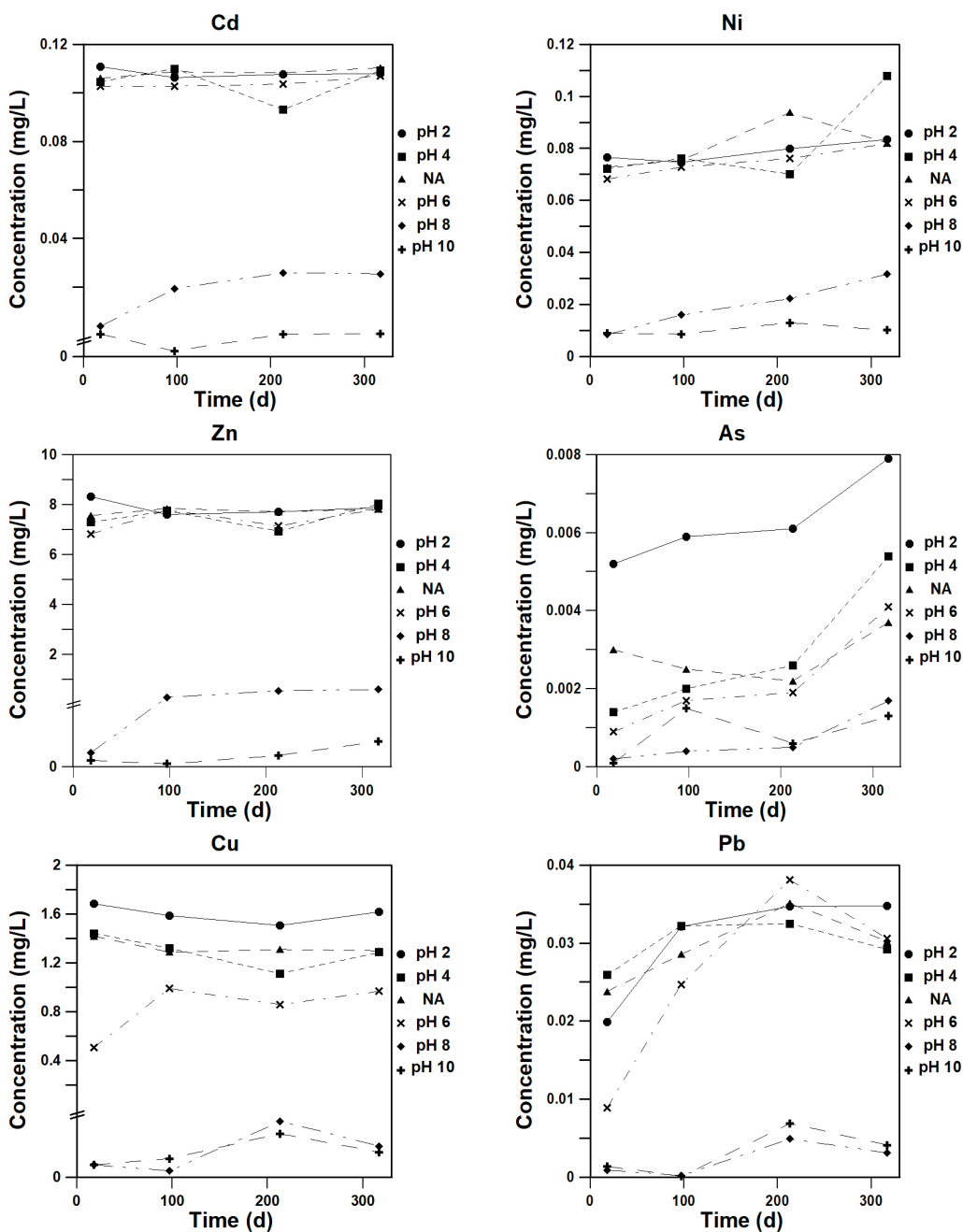


Fig. 6. Concentration changes of trace elements in the drainage samples at indicated pH and times (NA: no pH control).

Cu와 Zn의 경우 pH 8과 10에서는 농도가 측정 한계치 이하여서 도시하지 않았다. Zn, Ni, Cu, Cd, Al 은 pH 2, 4, NA, 6에서 값이 높고 대체적으로

뚜렷한 변화는 없다(Fig. 6). 그러나 pH가 높아지면서 pH 8과 10에서는 상대적으로 훨씬 낮은 값을 보여주며 일반적으로 시간이 지나면서 농도는 약

간 증가하는 경향을 보여준다. 이는 낮은 pH일수록 용해도가 높고, 높은 pH일수록 침전이 많이 일어나기 때문이다(Stiers and Schwertmann, 1985; Gerth, 1990). 또한 양이온으로 존재하는 중금속의 경우 pH가 높아지면 광물의 표면전하가 (-) 전하를 띄기 때문에 중금속의 흡착이 많이 일어나 물속의 농도가 급격하게 감소할 수 있다(Kim *et al.*, 2014). 그리고 pH 8과 10에서 일부 원소들의 함량이 시간이 지나면서 증가하는 경향을 나타내는 것은 시간이 지날수록 측정된 pH (Table 1)가 감소하여 표면 전하의 변화가 생겨서 발생하는 현상으로 설명된다. 또한 높아지는 pH 감소로 인하여 광물의 용해가 발행하여 용출되어 나온 중금속에 의하여 물속의 농도가 높아질 수도 있다. 또한 시간이 지나면서 슈베르트마나이트가 침철석으로 전이되는 과정 중에 이러한 원소들이 침철석에 상대적으로 덜 흡착하는 특성을 보여 발생할 수도 있다. 그러나 Pb, As, Fe, S는 이와 다른 특징을 보인다. Pb는 앞의 원소들과 유사하게 낮은 pH에서는 높은 농도 값을 보이고, 높은 pH에서는 낮은 농도 값을 가진다. 그러나 낮은 pH인 pH 2, 4, 6와 pH 보정을 하지 않은 시료에서는 대체적으로 변화가 없었던 Zn, Ni, Cu, Cd, Al과 달리 증가하는 경향을 보인다. As의 화학적 변화는 다른 원소들과 달리 모든 pH에서 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 나타내며 특징적으로 pH 2에서 상대적으로 높은 값을 가진다. As의 경우 일반적으로 슈베르트마나이트에 강하게 흡착하는 것으로 알려져 있는데(Fukushi *et al.*, 2003, 2004; Schroth and Parnell, 2005, Acero *et al.*, 2006, Burton *et al.*, 2008) 시간이 경과하면서 흡착이 상대적으로 약한 침철석으로 전이되면서 As가 물속으로 용출되기 때문으로 판단되며, pH 2에서 높은 값을 보이는 것은 광물의 침전이 잘 일어나지 않아 용액 내 대부분 존재하기 때문으로 판단된다. 또한 물속에서 음이온으로 존재하는 As가 pH가 높은 상태에서 낮은 농도를 보이는 것은 흡착으로는 설명이 되지 않고 아마도 비정질 물질에 As가 효과적으로 공침이 될 수도 있기 때문이라 생각된다. 이러한 결과를 종합적으로 볼 때 산성광산배수 내에서 광물의 침전 및 상전이 현상은 배수 내의 Fe이나 S과 같은 원소뿐만 아니라 중금속과 같은 미량원소의 거동에도 매우 중요한 영향을 미치고 있음을 보여준다.

결 론

달성광산의 소택지에서 채취한 배수 시료를 대상으로 서로 다른 pH에서 각각 배수에서 침전되는 광물에 대한 동정과 배수 내의 pH 변화에 따른 미량 원소의 거동에 대한 연구를 수행하였다. 각 pH에 조절된 시료에서 실제로 침전되는 광물의 양은 많지 않아 일부 시료에서는 광물을 감정하기 어려운 경우도 있었다. 그러나 동정된 광물로부터 얻은 정보를 종합해 보면 초기에 침전되는 광물들은 대체로 비정질로서 광물 종을 알 수 없는 경우가 많았다. 시간이 지남에 따라 이러한 비정질 종은 침철석으로 전이되는데 달성광산에서 보고된 주 광물 종이 슈베르트마나이트와 침철석을 고려하면 비정질의 침전물이 슈베르트마나이트로 전이되고 추후에 다시 침철석으로 변화된 것으로 추측된다. 상대적으로 낮은 pH와 비교하여 높은 pH 환경에서는 407일이 지나도 침전물이 주로 비정질의 상태로 남아있고 일부 침철석의 피크가 나타나는 것으로 보아 비정질로 오랜 시간 존재할 수 있으며 슈베르트마나이트를 거치지 않고 침철석으로 전이될 가능성을 보여주었다. 모든 시료에 대하여 pH 값은 시간이 지남에 따라 낮아지는 경향을 보였는데 이는 슈베르트마나이트의 침전과 이의 침철석으로의 전이 시 수소이온의 방출에 의한 것으로 판단된다. Fe를 포함하여 대부분의 원소들은 모든 원소들이 높은 pH (8, 10)에서 낮은 농도를 보였는데 이는 높은 pH에서의 광물의 침전과 (-) 전하를 가지는 표면전하의 영향으로 판단되며 이러한 농도는 시간이 지남에 따라 조금씩 증가하였다. S의 농도는 슈베르트마나이트에서 침철석으로의 전이 시 방출되는 황의 영향으로 물속에서 역시 증가하였다.

사 사

이 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2016R1A2B1009477).

REFERENCES

- Acero, P., Ayora C., Torrent6, C., and Nieto, J.M. (2006) The behavior of trace elements during schwertmannite precipitation and subsequeunte transformation into goethite and jarosite. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, 70, 4130-4139.
- Bigham, J.M., Carlson, L., and Murad, E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineralogical Magazine*, 58, 641-648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2111-2121.
- Burgos, W.D., Borch, T., Troyer, L.D., Luan, F., Larson, L.N., Brown, J.F., Lambson, J., and Shimizu, M. (2012) Schwertmannite and Fe oxide formed by biological low-pH Fe(II) oxidation versus abiotic neutralization: impact on trace metal sequestration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 76, 29-44.
- Byun, H.S., Kim, Y.H., and Kim, J.J. (2017) Adsorption characteristics of As, Cu, and Cd using precipitates from Dalseong mine. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 30, 195-204 (written in Korean with English).
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullicvan, L.A., and Mitchell, D.R.G. (2008) Schwertmannite transformation to goethite via the Fe(II) pathway: Reaction rates and implications for iron-sulfide formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 4551-4564.
- Casiot, C., Lebrun, S., Morin, G., Bruneel, O., Personné, J.C., and Elbaz-Poulichet, F. (2005) Sorption and redox processes controlling arsenic fate and transport in a stream impacted by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 347, 122-130.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B., and Zhao, J. (2009) Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 13-26.
- Coggon, M., Becerra, C.A., Nüsslein, K., Miller, K., Yuretich, R., and Ergas, S.J. (2012) Bioavailability of jarosite for stimulating acid mine drainage attenuation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 78, 65-76.
- Fukushi, K., Sato, T., and Yanase, N. (2003) Solid-solution reactions in s(V) sorption by schwertmannite. *Environmental Science & Technology*, 37, 3581-3586.
- Fukushi, K., Sato, T., Yanase, N., Minato, J., and Yamada, H. (2004) Arsenate sorption on schwertmannite. *American Mineralogist*, 89, 1728-1734.
- Gagliano, W.B., Brill, M.R., Bigham, J.M., Jones, F.S., and Traina, S.J., (2004) Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2119-2128.
- Gerth J. (1990) Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 363-371.
- Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S., and Lövgren, L. (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Applied Geochemistry*, 20, 179-191.
- Kawano, M. and Tomita, K. (2001) Geochemical modeling of bacterially induced mineralization of schwertmannite and jarosite in sulfuric acid spring water. *American Mineralogist*, 86, 1156-1165.
- Keum, G.J., Jung, E.H., and Kim, Y. (2011) Sorption and thermal characteristics of AsO₄, SeO₃, CrO₄ on schwertmannite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 23, 117-124 (written in Korean with English abstract).
- Kim, H.J. and Kim, Y. (2010) Transformation of schwertmannite to goethite and related behavior of heavy metals. *Journal of the Mineralogical society of Korea*, 24, 63-71 (written in Korean with English abstract).
- Kim, H.J., Choo C.O., and Kim, Y. (2014) The effect of mineralogy on the mobility of heavy metals in mine tailings: a case study in the Samsanjeil mine, Korea. *Environmental Earth Sciences*, 71, 3429-3441.
- Kim, Y. (2015) Mineral phases and mobility of trace metals in white aluminum precipitates found in acid mine drainage. *Chemosphere*, 119, 803-811.
- Kim, Y. (2018) Effects of different oxyanions in solution on the precipitation of jarosite at room temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 353, 118-126.
- Konhauser, K.O. (1998) Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth-Science Reviews*, 43, 91-121.
- Lee, J.E. and Kim, Y. (2008) A quantitative estimation of the factors affecting pH values using simple geochemical data from acid mine drainage. *Environmental Geology*, 55, 65-75.
- Lee, J.E., Kim, Y., and Choo, C.O. (2003) Hydrogeochemistry and comparison of leachate and effluent from the Dalsung mine. *Journal of the Geological Society of Korea*, 39, 519-533 (in Korean with English abstract).
- Little, B., Wagner, P., Hart, K., Ray, R., Lavoie, D., Nealson, K., and Aguilar, C. (1998) The role of biomineralization in microbiologically influenced

- corrosion. *Biodegradation*, 9, 1-10.
- Regenspurg, S. and Peiffer, S. (2005) Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20, 1226-1239.
- Schroth, A.W. and Parnell, R.A. (2005) Trace metal retention through the schwertmannite to goethite transformation as observed in a field setting, Alta Mine MT. *Applied Geochemistry*, 20, 907-917.
- Schwertmann, U. and Carlson, L. (2005) The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C. *Clay Minerals*, 40, 63-66.
- Stiers, W. and Schwertmann, U. (1985) Evidence for manganese substitution in synthetic goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 1909-1911.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J., and Webster, K.S. (1998) Trace metal adsorption onto an acid mine drainage iron(III) oxy hydroxy sulfate. *Environmental Science & Technology*, 32, 1361-1368.
- Yu, J.Y., Heo, B., Choi, I.K., Cho, J.P., and Chang, H.W. (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3407-3416.
- Yu, J.Y., Heo, B. (2001) Dilution and removal of dissolved metals from acid mine Drainage along Imgok Creek, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1041-1053.
-
- Received September 11, 2018, Revised September 21, 2018, Accepted September 27, 2018, Associate Editor: Chul-Min Chon