Research Paper

Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Precipitates in Acid Mine Drainage of the Heungjin-Taemaek Coal Mine

Ji-Hwan Shin, Ji-Yeon Park, Yeongkyoo Kim*

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

*Corresponding author : ygkim@knu.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 25 March 2021

Received in revised form 25 April 2021

Manuscript accepted 26 April 2021

Available online 28 April 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.2.299>

Research Highlights

- The behaviors of heavy metals during the transformation of ferrihydrite to goethite were investigated for core samples from an AMD treatment system in the Heungjin-Taemaek coal mine.
- The concentration ratio of As, Cd, Co, Ni, and Zn to Fe decreased with the increasing transition of ferrihydrite to goethite with depth.
- As showed the highest affinity with Fe during the precipitation of ferrihydrite and transformation to goethite.

ABSTRACT

Fe(II) released from mining activities is precipitated as various Fe(III)-oxyhydroxides when exposed to an oxidizing environment including mine drainage. Ferrihydrite, one of the representative precipitated Fe(III) minerals, is easy to adsorb heavy metals and other pollutants due to the large specific surface area caused by very low crystallinity. Ferrihydrite is transformed to thermodynamically more stable goethite in the natural environment. Hence, information on the transformation of ferrihydrite to goethite and the related mobility of heavy metals in the acid mine drainage is important to predict the behaviors of those elements during ferrihydrite to goethite transition. The behaviors of heavy metals during the transformation of ferrihydrite to goethite were investigated for core samples collected from an AMD treatment system in the Heungjin-Taemaek coal mine by using X-ray diffraction (XRD), chemical analysis, and statistical analysis. XRD results showed that ferrihydrite gradually transformed to goethite from the top to the bottom of the core samples. Chemical analysis showed that the relative concentration of As was significantly high in the core samples compared with that in the drainage, indicating that As was likely to be adsorbed strongly on or coprecipitated with iron oxyhydroxide. Correlation analysis also indicated that As can be easily removed from mine drainage during iron mineral precipitation due to its high affinity to Fe. The concentration ratio of As, Cd, Co, Ni, and Zn to Fe generally decreased with depth in the core samples, suggesting that mineral transformation can increase those concentrations in the drainage. In contrast, the concentration ratio of Cr to Fe increased with depth, which can be explained by the chemical bond of iron oxide and chromate, and surface charge of ferrihydrite and goethite.

Keywords : acid mine drainage, ferrihydrite, goethite, mineral transformation, heavy metal

Citation: Shin, J.-H., Park, J.-Y., Kim, Y. (2021) Mineralogical and Geochemical Characteristics of the Precipitates in Acid Mine Drainage of the Heungjin-Taemaek Coal Mine. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.54, p.299-308, doi:10.9719/EEG2021.54.2.299.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.
pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2021 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

흥진태맥 석탄광 산성광산배수 침전물의 광물학적 및 지구화학적 특성

신지환 · 박지연 · 김영규*

경북대학교 지구시스템과학부

*책임저자 : ygkim@knu.ac.kr

요 약

광산 활동에서 비롯된 Fe(II)은 광산 배수를 따라 지표의 산화 환경에 노출되어 다양한 Fe(III)-산화수산화물로 침전된다. 대표적인 Fe(III) 침전 광물 중 하나인 페리하이드라이트는 결정도가 매우 낮아 비표면적이 크기 때문에, 중금속 및 다른 오염물질을 흡착하기에 용이하다. 페리하이드라이트는 자연 환경에서 열역학적으로 좀더 안정적인 침철석으로 전이된다. 페리하이드라이트에서 침철석으로 전이되는 동안 일어나는 중금속의 거동을 예측하기 위해서 산성광산배수에서 일어나는 페리하이드라이트에서 침철석으로의 전이와 이와 연관된 중금속의 유동성에 대한 정보는 중요하다. 광물 전이와 중금속 거동을 분석하기 위해 흥진태맥 석탄광의 산성광산배수 정화 시설의 코어 시료에 대하여 X-선 회절 분석(XRD), 화학 분석, 통계 분석이 시행되었다. XRD 결과는 페리하이드라이트가 코어 시료 상단에서 하단으로 점차 침철석으로 전이되었음을 보여주었다. 화학 분석 결과 코어 시료에서 As의 상대적 농도는 배수에 비하여 매우 높아 As가 철옥시수산화물에 강하게 흡착 되었거나 공침되었을 가능성이 큼을 지시한다. 상관 분석 결과 또한 As와 Fe의 높은 친화도를 보여주어, 철광물이 침전하는 동안 As가 광산 배수에서 쉽게 제거될 수 있음을 나타냈다. 코어 시료에서 깊이가 깊어질수록 Fe에 대한 As, Cd, Co, Ni, Zn의 농도비는 대체로 감소하여, 광물 전이 시 배수 내 이들의 농도를 증가시킬 수 있음을 나타냈다. 이와 반대로 Fe에 대한 Cr의 농도는 깊이가 증가할수록 증가하였는데 이 것은 chromate과 철광물과의 화학결합과 페리하이드라이트와 침철석의 표면 전하로 인한 것으로 생각된다.

주요어 : 산성광산배수, 페리하이드라이트, 침철석, 광물 전이, 중금속

1. 서 론

황철석을 비롯한 황화 광물은 광산 활동에 의해 대기 에 노출되고 산화된다. 적절히 관리되지 않은 휴-폐광산에서 황화 광물에 존재하는 철(II)은, 광산배수에 용해 및 산화되어 지표의 산화환경에서 다양한 산화철 및 수산화철 광물(III)로 침전된다. 철의 산화 및 침전 시 배수의 pH와 용해된 성분 등의 지구화학적 환경에 따라 다른 철(III)광물들이 형성되는 것으로 알려져 있는데, 대표적 침전 광물로 페리하이드라이트(ferrihydrite, $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 슈베르트마나이트(schwertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$), 자로사이트(jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), 침철석(goethite, FeOOH) 등이 있다(Cornell and Schwertmann, 2003; Navrotsky *et al.*, 2008; Aredes *et al.*, 2013). 이들 광물 중 페리하이드라이트는 슈베르트마나이트와 마찬가지로 침전 초기에 생성되는 준안정(metastable) 광물이다(Burleson and Penn, 2006; Michel *et al.*, 2007). 또한 페리하이드라이트는 개별 나노 결정의 크기가 작고 빈공간이 많기 때문에 비표면적이 큰 특성을 가진다(Zhao *et al.*, 2011; Das *et al.*, 2013; Mallet *et al.*, 2013; Johnston and Chrysoschoou, 2016). 이러한 특성으로 페리하이드라

이트는 납, 인산염, 비소를 포함한 환경적으로 중요한 화학종들을 흡착하는데 용이하다(Antelo *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016; Mamun *et al.*, 2017).

앞서 언급했듯이 페리하이드라이트는 준안정 광물이기 때문에 추후 결정도가 높은 적철석(hematite, Fe_2O_3) 또는 침철석으로 전이된다. 페리하이드라이트의 전이는 pH와 온도에 크게 영향을 받는데, pH가 중성(7-8)이고 고온에서는 적철석으로 전이되며, pH가 산성 혹은 염기성(2-5 또는 10-14)이고 실온에서는 침철석으로 전이되는 것으로 알려져 있다(Schwertmann and Murad, 1983; Schwertmann *et al.*, 2004; Cudennec and Lecerf, 2006). 따라서 광산 주변 환경에서 생성된 페리하이드라이트는 주로 침철석으로의 전이가 일어나기 쉬운데, 그 과정은 주변 환경에 따라 짧게는 수일, 길게는 몇 달이 걸리는 과정이며, 전이되는 식은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다(Schwertmann and Fischer, 1973; Schwertmann and Murad, 1983; Kumpulainen *et al.*, 2007).

침철석 또한 옥시수산화철 광물로서 표면적이 넓어 다른 광물에 비해 중금속을 잘 흡착시키는 것으로 알려져

있다(Missana *et al.*, 2003; Tang *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2013; Kim and Kim, 2021). 그러나 전구물인(precursor) 페리하이드라이트에 비하면 결정도가 높아 비표면적이 작기 때문에, 페리하이드라이트에서 침철석으로 전이되는 동안에는 비표면적이 감소하여 흡착할 수 있는 원소의 양이 줄어들고, 이미 흡착되어 있던 중금속이 방출되기도 한다(Pedersen *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2013; Vu and Moreau, 2015). 따라서 페리하이드라이트의 침전과 침철석으로의 전이는 배수 내 중금속의 거동을 좌우하는 중요한 요소가 된다.

페리하이드라이트에서 침철석으로 전이되는 것과 연관된 많은 연구들이 앞서 수행되었는데, 광물 상전이 자체에 관한 연구와 상전이에 영향을 끼치는 원소들에 대한 연구들이 주로 이루어졌다. 대표적으로 Schwertmann and Murad(1983)은 실온에서 pH가 4, 12일 때 침철석으로의 전이가 최대치라고 보고하였으며, Cudennec and Lecerf(2006)은 pH가 중성일 때와 온도가 높을 때는 적철석으로의 전이가 우세하고, 산성과 염기성 범위에서 저온일 때는 침철석으로의 전이가 우세하다는 것을 밝히면서 광물의 기본적인 전이에 대한 연구를 수행하였다. 또한 Cornell *et al.*(1987)은 규산염 물질들이 페리하이드라이트 표면에 흡착하여 침철석 결정의 성장을 저지한다고 보고하였고, Liu *et al.*(2007)와 Boland *et al.*(2014)은 페리하이드라이트에 흡착된 철(II)이 용해 및 재침전 작용을 촉진하여 침철석으로의 전이를 가속화시킨다고 밝혔다. 그러나 이와 같은 많은 연구들은 주로 실험실 내에서 이루어졌으며, 자연에서 채취한 시료가 아닌 합성된 시료를 사용한 연구들이 대부분이다. 따라서 실내에서 각 조건들이 조절된 상태가 아닌 실제 야외에서 페리하이드라이트 전이에 따른 중금속의 거동 변화를 이해하기 위해서 자연상태에서 전이되는 동안에 일어나는 광물상 변화와 이에 따른 중금속 거동에 대한 연구가 필요하다.

본 연구는 실제 산성광산배수의 침전물 코어에서 일어나는 페리하이드라이트-침철석 전이에 대한 광물학적 분석을 통하여 이 상전이와 연관된 As와 중금속의 거동에 대하여 알아보고자 수행되었다. 연구 대상이 되는 시료는 페리하이드라이트에서 침철석으로 광물이 전이되는 홍진태맥광의 정화 시설 내에서 채취한 침전물 코어를 사용하였으며, 시료 채취 지점을 달리하여 각각의 광물전이 형태를 알아보고자 하였다. 또한 총 농도 분석을 이용하여 코어 시료 내에서 광물이 전이되는 동안에 일어나는 As와 중금속 거동 변화를 분석하였다.

2. 연구 지역

홍진태맥 석탄광은 경상북도 상주시 은척면 하흘리에 위치한 탄광이다(36°51'N, 128°07'E). 광산 지역 지질은 고생대 페름기의 평안층군 가운데 주 함탄층을 포함하는 층군으로, 하부 평안층과 소규모의 부정합 관계를 가진다. 주변 지질로는 중생대 백악기의 불국사 관입암류와 고생대 오르도비스기의 조선계 대석회암층군이 존재한다. 홍진태맥 석탄광은 1922년부터 태맥 탄광으로 개발되어 1992년 (주)계림으로부터 (주)홍진이 인수하여, 2005년 폐광될 때까지 연간 10여만 톤의 무연탄을 생산해왔다. 폐광 후 자연정화법(passive treatment)을 이용한 수질정화시설이 2014년에 완공되었으며, 하루에 약 2,000m³의 광산배수를 처리하고 있다(Fig. 1).

3. 연구 방법

3.1. 시료 채취 및 분류

홍진태맥 석탄광의 수질정화시설은 산화에 의한 침전을 유도하는 두 개의 수조로 구성된 자연정화시설이다. 이 중 첫 번째 수조의 앞과 중간 지점에 황토색 침전물

Fig. 1. Passive treatment system for acid mine drainage from the Heungjin-Taemaek coal mine and the sampling points (A, B, C).

이 약 15 cm 정도의 두께로 쌓여 있으며, 사전에 실시한 광물 분석 결과 두 지점 모두 침전물의 상부는 페리하이드라이트, 하부는 침철석으로 구성된 것으로 나타났다. 또한 침전물의 하부 약 3~5 cm는 육안으로 구별되는 유기물이 다량 존재하였다. 본 연구를 위해 산화조의 갱내 수 유입구(A)와 중간 부분(B) 두 군데에서 침전물 코어 시료를 채취하였다. 채취한 코어 시료는 실험실에서 동결 건조되어 광물 및 As와 중금속의 수직적 변화를 보기 위해 2 cm 간격으로 분리되었으며, 코어 하부 약 5 cm 정도는 유기물이 다량 존재하고 있어 유기물의 간섭을 최소화하고자 코어 상부로부터 10 cm를 분석에 사용하였다. 분리된 코어 시료는 추가 분석까지 냉동 보관하였다.

코어 시료 근처의 물 시료의 특성을 알기 위하여 A, B 지점과 배출구(C)의 물 시료에 대하여 물리화학적 특성들이 현장에서 측정되었다. Orion 250A pH-Eh 미터기로 pH와 Eh를 측정하고, Trans Instruments EC 미터기로 EC를 현장에서 측정하였다. 또한 양이온 및 음이온 분석을 위해 0.20 µm 셀룰로오스 아세테이트 필터를 통해 물 시료를 별도로 채취하여 사전에 세척된 250 ml HDPE 병에 각각 보관하였다. 양이온 분석용 시료는 1 N HNO₃를 사용하여 pH 2 이하로 산성화시켜 병 내부에서 흡착 및 침전을 방지하였으며, 모든 물 시료를 아이스박스에 보관하여 실험실로 이동 후 추후 분석까지 냉장 보관하였다.

3.2. 광물 분석

코어 시료의 수직적 광물 전이를 보기 위해 채취한 동결 건조된 모든 고체 시료에 대해 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시하였다. 분석기기는 경북대학교 공동실험실습관의 X-선 회절분석기(EMPYREAN, Panalytical)를 이용하였으며 Cu-Kα 40 kW, 2θ 5 ~ 70°, 측각 간격(step size) 0.02° 조건으로 분석을 수행하였다.

3.3. 화학 분석

코어 시료 내에서 철과 As 그리고 중금속 함량의 수직적 변화를 알아보기 위해, 고체 시료에 대해 한국기초과학지원연구원 서울센터에서 X-선 형광분석(X-Ray Fluorescence Spectrometer, XRF)과 유도결합 플라즈마 원자 방출분광 및 질량분석(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer/Mass Spectrometer, ICP-AES/MS)을 사용하여 분석하였다. ICP-AES(JY-Ultima-2, Jobin Yvon)를 이용해 As와 Zn을, ICP-MS(Elan DRC II, Perkin Elmer)를 이용해 Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb를 정량 분석하였다.

산화조의 유입구와 중간 지점, 배출구에서 채취한 물 시료의 화학 분석을 위해 경북대학교 공동실험실습관의

유도결합 플라즈마 광방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer ICP-OES, Optima 7300DV, Perkin Elmer)를 이용하여 Al, Ca, Fe, K, Mn, Mg, Na, S, Si, Zn에 대해 분석하였고, ICP-MS(NexION 300X, Perkin Elmer)를 이용하여 As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb를 분석하였다. 또한 동일기관에서 이온크로마토그래프(Ion chromatograph, IC, Dionex사의 ICS-5000)를 이용하여 Cl, F, NO₃, PO₄, SO₄를 분석하였다.

3.4. 통계 분석

SPSS(v. 25.0)의 Pearson 이변량 상관 분석을 이용하여 Fe 농도와 As와 중금속 농도 간의 상관관계를 분석하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 광산 배수의 지구화학적 특성

흥진태맥 광산 수질 정화시설 산화조에서 코어 시료 채취 지점인 유입구(A)와 중간 지점(B) 두 곳을 포함하여 배출구(C)까지 총 세 곳에서 물 시료에 대한 온도, pH, Eh, EC를 현장에서 측정하였다(Table 1). 연구 지역 광산 배수의 pH는 6.50~6.62로, 페리하이드라이트가 침전될 수 있는 pH 값을 보였다(Hansel *et al.*, 2003; Cismasu *et al.*, 2011). 시료 채취 지점 간의 데이터를 비교하면, Eh 값은 배출구로 갈수록 높아지는 값을 보였는데, 이는 광산 배수의 이동거리가 증가함에 따라 대기와 접촉하면서 산화 환경에 더 노출된 결과로 보인다. 또한 EC 값도 Eh와 마찬가지로 소폭 증가하는 양상을 보이는데, 이것은 산화조의 유입구에서 배출구로 갈수록 미량원소가 침전 및 흡착하여 배수에서 제거되는 양보다 배수의 느린 유속으로 인한 물의 증발로 인해 남아있는 미량 원소의 농도가 더 높아진 결과로 여겨진다.

앞서 현장에서 측정한 물 시료에 대해서 각 원소 함량을 보기 위해 실시한 ICP와 IC 분석 결과가 Table 2에 제시되어 있다. 원소별로 볼 때, 용해성이 높은 Ca, Na, Mg 등의 양이온과 Si의 농도가 높게 검출되었으며 음이온 중에서 NO₃, PO₄는 검출되지 않았다. Fe 농도는 0.02 ~ 0.03 mg/kg 정도로 나타났으며, SO₄ 이온의 농도는 약

Table 1. Field data measured in the oxidation ponds of the Heungjin-Taemaek mine's treatment system

Point	Temperature (°C)	pH	Eh (mV)	EC (mS/cm)
A	16	6.62	288	0.85
B	15.8	6.56	292	0.85
C	15.7	6.5	345	0.92

Eh: redox potential, EC: electrical conductivity.

Table 2. Concentration of elements in the mine drainage from the three points studied

Point	Ca	Na	Mg	Si	Fe	SO ₄	Cl	As	Co	Ni	Zn
	mg/kg							μg/kg			
A	187	33.7	27.3	6.99	0.02	392	1.32	3.94	20.3	15.7	68.8
B	193	34.5	28.2	7.02	0.03	406	1.40	3.46	20.0	17.7	69.2
C	194	34.5	28.3	7.11	0.02	410	1.42	3.32	20.2	17.1	69.8

400 mg/kg로 일반적으로 슈베르트마나이트가 침전되는 SO₄ 농도 범위인 1,000-3,000 mg/kg(Schwertmann *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2018)보다 낮은 값을 보였다. As와 중금속 농도는 수에서 수식 μg/l 수준으로 검출되었으며, 농도는 Zn>Co>Ni>As의 순으로 나타났으며 Cd, Cr, Cu, Pb는 검출되지 않았다. 채취 지점별로 비교해보면 대부분의 원소들이 앞서 말한 증발의 영향으로 후반부로 갈수록 농도가 소폭 증가하는데, As의 경우 이와 반대로 감소하는 양상을 보였다. 이는 As가 다른 원소에 비해 철 산화물 및 수산화물과 친화도가 높아 광물이 침전될 때 같이 공침하거나 흡착하여 배수 내에서 제거되었음을 시사한다(Zhang *et al.*, 2004; Aredes *et al.*, 2013).

4.2. 광물 분석

본 연구지역 광산 배수 침전물의 광물 종류와 페리하이드라이트의 상전이를 보기 위해 코어 시료를 깊이 별로 나누어 XRD 분석을 실시했다. 분석 결과, 주 광물은 예비 연구 때와 마찬가지로 2-회절선 페리하이드라이트로 전 구간에서 우세한 피크를 보였다. 유입구 부근 시료(A)는 광산 배수에 의해 일차적으로 운반된 석영, 운모와 같은 규산염 광물이 일부 존재하였다(Fig. 2). 또한 이 규산염 광물들의 퇴적으로 인해 코어 시료 아래로 갈수록 이 광물들의 함량 비율이 높아지는 양상을 보였다. 페리하이드라이트에서 침철석으로의 전이를 확인하기 위해 침철석의 d(111) 피크 부근을 이용하여 8~10 cm 깊이에서 침철석으로 급격히 광물이 변화된 것을 볼 수 있는데, 이는 우기의 다량의 강우로 침전물 상층이 유실되고 재침전한 결과로 인해 깊이에 따라 단계별로 광물이 전이된 모습을 보이지 않음을 유추하였다. 같은 그림에서 중간 지점 코어 시료(B)의 경우는, 유입구 시료(A)와 마찬가지로 코어에서 깊어질수록 석영의 양이 많아졌다. 그러나 피크의 크기가 시료 A에 비해 작으며 다른 규산염 광물은 보이지 않았다. 페리하이드라이트의 상전이는 8~10 cm 깊이에서 침철석의 d(111) 피크로 여겨지는 피크의 강도 증가를 보인다. 그러나 이는 명확하지 않으며 시료 A의 중-상부와 마찬가지로 강우로 인한 침전물의 소실이 있었으나 과다한 소실로 침전된지 오래된 시료들이 거의 제거되고 새로운 침전물이 재침전되어 침철석으로 전이

Fig. 2. XRD patterns of samples from sediment cores with different depths from the two sampling points. f: feldspars fh: ferrihydrite, gt: goethite, k: kaolinite, m: mica, q: quartz.

될 때까지의 시간이 부족했던 것으로 유추된다.

4.3. As와 중금속 분포

Fig. 3은 코어 시료의 깊이별 총 시료 중 Fe₂O₃의 wt%를 표시하였다. 그림에서 보는 것과 같이 깊이가 증가하면서 일부 퇴적된 조암광물들의 증가로 철의 양은 일부 감소하는 경향을 보여준다. 특히 다른 규산염 광물이 비

Fig. 3. The wt% of Fe_2O_3 at different depths for two core samples.

Fig. 4. The concentrations of As and heavy metals at different depths for two core samples.

중이 많았던 A 시료의 경우 하부로 갈수록 이러한 경향이 급격히 증가되는 양상을 보인다. Fig. 4는 깊이별 As와 중금속 농도를 보여준다. 고체 내 As와 중금속 농도는 전반적으로 $\text{As} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Pb} \approx \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd}$ 순서를 보였다. 이 중 농도가 높은 상위 네 가지 원소 As, Zn, Co, Ni은 동일한 지점의 물 시료 분석에서 검출된 As와 중금속 네 개의 종류와 일치하였고, Pb, Cu, Cr, Cd은 배수에서 $\mu\text{g/kg}$ 단위에서 검출되지 않았으며 고체 시료에서도 낮은 농도를 보여, 침전물에 포함된 As와 중금속 양은 배수 내의 원소의 양과 밀접한 영향을 갖는 것을 확인하였다. 그러나 As의 농도는 물 시료에서는 수 $\mu\text{g/kg}$ 정도였지만 고체 코어 시료에서는 1,000 mg/kg이 넘는 고농도로 존재하였다. 이는 연구 지역 침전물의 주 광물인 페리하이드라이트가 다른 원소들보다 As와 더 높은 친화도를 가져, 오랜 기간에 As와 접촉하여 흡착과 공침을 반복하였을 가능성을 지시한다. 이러한 페리하이드라이트와 As 간의 강한 결합력에 대한 연구는 이미 많은 학자들에 의하여 제시되어졌다(Fuller *et al.*, 1993; Raven *et al.*, 1998; Jia *et al.*, 2007; Antelo *et al.*, 2015). 한편, 코어 시료에서 하부로 가면서 As, Zn, Co, Ni, Cd의 농도는 감소하고 Cr의 농도는 증가하는 추세를 보여, 페리하이드라이트-침철석 상전이에 영향을 받은 것으로 보였으며, Pb와 Cu는 일관된 추세를 보이지 않았다.

본 코어 시료는 자연 시료로써 철 옥시수산화물 외에 다른 여러 광물이 존재하기 때문에, 이런 광물들을 제외한 깊이 별 As와 중금속 농도를 비교하기 위해 깊이 별 철 농도 대비 As와 중금속 농도를 계산하였다(Fig. 5). 그 결과 깊이 별로 나타나는 농도비 양상은 크게 세 가지로 나뉘는데, As, Cd, Co, Ni, Zn은 하부로 갈수록 감소, Cr은 증가, Cu, Pb는 일정한 양상을 보이지 않는 것으로 나타났으며, 이는 불순물을 배제하지 않은 총 농도 결과와 유사한 양상을 보였다. 농도비가 감소하는 As, Cd, Co, Ni, Zn의 경우, 코어 시료 상부에서 상대적으로 많이 존재하는 페리하이드라이트가 비결정질로서 비표면적이 침철석보다 높아, 침철석에 비해 As와 중금속들을 잘 흡착시키는 것을 지시하며 페리하이드라이트가 침철석으로 전이할 때 추가적으로 배수 내 이들의 농도를 증가시킬 수 있음을 지시한다(Pedersen *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2013; Vu and Moreau, 2015). 이와 반대로 Cr은 하부로 갈수록 농도비가 뚜렷하게 높아지는 모습을 보였다. Hiemstra and Riemsdijk(2009)에서 침철석의 영전하점(point of zero charge, PZC)은 9.1 ± 0.2 , 페리하이드라이트의 PZC는 8.1 ± 0.2 로 계산하였는데, 이는 연구지역 배수의 pH인 6-7보다 높기 때문에 침전된 철 광물의 표면이 (+) 전하를 띄고 있음을 의미한다. Chromate의 경우

Fig. 5. The concentration ratio of As and heavy metal and iron at different depths for two core samples.

outer-sphere complex로 흡착하는 경향이 강하여 흡착에 있어서 광물의 PZC에 직접 영향을 받는다(Elzinga *et al.*, 2009). 따라서 광물의 PZC와 배수의 pH 간의 차이가 더 큰 침철석의 표면이 상대적으로 더 (+) 전하를 띄며, Cr 이 배수 내에서 음이온 형태인 CrO_4^{2-} 로 존재하여 페리 하이드라이트보다 침철석 표면에 더 강하게 흡착하고, 그 결과 코어 시료 하부로 갈수록 Cr/Fe 농도비가 높아지는 양상을 보여주는 것으로 판단된다. 한편, As 역시 Cr과 유사하게 광산 배수에서 음이온인 arsenate 형태로 존재 하지만, arsenate는 chromate에 비해 철 산화물과 공침이 우수하며 주로 inner-sphere bidentate complex로 매우 강하게 흡착한다(Goldberg and Johnston, 2001; Lenoble *et*

al., 2002; Mamindy-Pajany *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2013; Tokoro *et al.*, 2020). 따라서 As는 이러한 표면 전하의 영향보다는 흡착 및 공침하는 기작의 영향이 크기 때문에 Cr과는 다른 경향을 보이며, Cr은 페리하이드라이트의 상전이가 이 금속을 배수 내에서 고정시키는 역할을 하는 것으로 나타났다.

Cu, Pb의 경우 비표면적이 더 크다고 알려진 페리하이드라이트에 많이 흡착하여 하부로 갈수록 농도비가 감소하는 양상을 보일 것으로 예상은 했으나, 본 연구에서는 시료별, 깊이별로 일관된 모습을 보이지 않아 페리하이드라이트-침철석 광물 상전이와 관련하여 뚜렷한 연관성을 보이지는 않았다.

Table 3. Pearson's correlation coefficients between concentration of iron and other metals

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Fe	.819**	.507	.612	-.652*	.103	.506	.157	.541

** significant at 0.01 level, * significant at 0.05 level.

이처럼 각 원소의 농도 변화가 깊이별로 다르고 이는 일부 철과의 친화도에 의하여 영향을 받을 수 있을 것으로 예상된다. 따라서 각 원소들과 철과의 친화도를 알아보기 위하여 SPSS 프로그램을 이용하여 As와 중금속과 철 농도에 대해 깊이별로 Pearson 이변량 상관 분석을 실행하였다(Table 3). 이변량 상관 분석은 두 가지 변수 간의 상관관계를 수치화하여 나타낸 것으로, 상관관계수는 인과관계를 설명하는 것이 아니라 변수 간의 연관된 정도만을 나타낸다. 따라서 앞서 분석한 깊이별 As와 중금속 농도 변화를 깊이별 철 농도와 비교하여, 철 농도와 As와 중금속 간의 유의한 관계를 정량적으로 확인하고자 수행하였다. 분석 결과 As는 유의 수준 0.01 하에서 양의 상관관계를 보이며, Cr은 0.05 하에서 음의 상관관계를 보여 Fe과 이 원소들이 밀접한 관계를 가지고 있음을 보여주었다. Cd, Co, Ni, Zn은 유의 수준 0.05 수준에서 유의미한 관계를 보이지 않았으나, 모두 0.5 이상의 값을 보여주어 Fe과 약간의 양의 상관관계를 나타냈다. 이 결과는 깊이별 농도비 변화 결과와 매우 유사하며, 결과적으로 As, Cd, Co, Ni, Zn은 Fe와 농도 변화가 유사하게 나타났으며 Cr은 Fe와 농도변화가 반비례하며, Cu와 Pb은 Fe와 연관성이 별로 없다는 것을 보여준다.

5. 결 론

본 연구는 페리하이드라이트가 침전되는 산성광산배수의 코어시료를 통하여 페리하이드라이트-침철석 광물 전이에 따라 일어나는 As와 중금속의 거동을 알아보고자 하였다. 흥진태백 광산 배수는 페리하이드라이트 침전에 적합한 지구화학적 데이터를 보여주었으며, 정화처리 시설에 존재하는 침전물 코어의 상부는 페리하이드라이트, 하부는 침철석으로 구성되어 상부에서 하부로 갈수록 시간에 따른 광물의 전이가 나타났음을 시사했다. As와 중금속 농도의 경우 광산 배수에서 상대적으로 높은 농도로 측정된 원소들이 침전물에서도 높은 농도로 존재하는 것으로 보아 침전물의 As와 중금속 농도는 배수 내의 As와 중금속 농도에 크게 영향을 받는 것으로 보였다. 특히, As는 침전물에서 다른 중금속에 비하여 상대적으로 매우 높은 농도로 검출되어, 이 원소가 철 산화물과 더 강하게 흡착 및 공침한다는 것을 보여주었다. 코어 시료 하부로 갈수록 Fe에 대한 As, Cd, Co, Ni, Zn의 농도비

는 대체로 감소하는 경향을 보이는데, 이는 페리하이드라이트-침철석 광물 전이 시 추가적으로 배수 내 이들의 농도를 증가시킬 수 있음을 지시한다. 이에 반해 Cr은 시료 하부로 갈수록 농도비가 증가하였는데, 이는 chromate가 다른 음이온인 arsenate 등과 비교하였을 때 상대적으로 약하게 결합하면서 침철석과 페리하이드라이트의 영전하점 차이로 인해 침철석 표면이 더 (+) 전하를 띄어, chromate가 페리하이드라이트보다 침철석에 강하게 흡착했기 때문으로 사료된다. 따라서 광물 상전이가 Cr을 고정시키는 역할을 수행하였음을 지시한다. 상관관계 분석에서는 As와 중금속 중 As가 Fe과 가장 높은 양의 상관관계를 보여, 철 광물 침전 시 As가 광산 배수에서 비교적 쉽게 제거될 수 있음을 나타냈다. 결과적으로, 본 연구를 통해 자연에서 일어나는 페리하이드라이트에서 침철석으로의 상전이는 몇 가지 금속들의 거동에 영향을 미치는 것으로 드러났다.

사 사

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A2C1002254). 또한 좋은 의견으로 논문의 질적 향상에 도움을 주신 두 분의 심사위원께 감사를 드립니다.

References

- Antelo, J., Arce, F. and Fiol, S. (2015) Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions. *Chem. Geol.*, v.410, p.53-62. doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.06.011
- Aredes, S., Klein, B. and Pawlik, M. (2013) The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *J. Clean. Prod.*, v.60, p.71-76. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.10.035
- Boland, D.D., Collins, R.N., Miller, C.J., Glover, C.J. and Waite, T.D. (2014) Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v.48, p.5477-5485. doi: 10.1021/es4043275
- Burleson, D.J. and Penn, R.L. (2006) Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir*, v.22, p.402-409. doi: 10.1021/la051883g
- Cismasu, A.C., Michel, F.M., Tcaciuc, A.P., Tyliczszak, T. and Brown, J.G.E. (2011) Composition and structural aspects of

- naturally occurring ferrihydrite. *Compt. Rendus Geosci.*, v.343, p.210-218. doi: 10.1016/j.crte.2010.11.001
- Cornell, R.M., Giovanoli, R. and Schindler, P.W. (1987) Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media. *Clays Clay Min.*, v.35, p.21-28. doi: 10.1346/CCMN.1987.0350103
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Cudennec, Y. and Lecerf, A. (2006) The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *J. Solid State Chem.*, v.179, p.716-722. doi: 10.1016/j.jssc.2005.11.030
- Das, S., Hendry, M.J. and Essilfie-Dughan, J. (2013) Adsorption of selenate onto ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite under neutral pH conditions. *Appl. Geochem.*, v.28, p.185-193. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.10.026
- Elzinga, E.E., Tang, Y., McDonald, J., DeSisto, S. and Reeder, R.J. (2009) Macroscopic and spectroscopic characterization of selenite, selenate, and chromate adsorption at the solid-water interface of γ - Al_2O_3 . *J. Colloid Interf. Sci.*, v.340, p.153-159. doi: 10.1016/j.jcis.2009.08.033
- Fuller, C.C., Davis, J.A. and Waychunas, G.A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.57, p.2271-2282. doi: 10.1016/0016-7037(93)90568-H
- Goldberg, S. and Johnston, C.T. (2001) Mechanism of arsenic adsorption on amorphous oxides: evaluated using macroscopic measurements vibrational spectroscopy and surface complexation modeling. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.234, p.204-216. doi: 10.1006/jcis.2000.7295
- Hansel, C.M., Benner, S.G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R.K. and Fendorf, S. (2003) Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.67, p.2977-2992. doi: 10.1016/S0016-7037(03)00276-X
- Hiemstra, T. and Van Riemsdijk, W.H. (2009) A surface structural model for ferrihydrite: I. Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.73, p.4423-4436. doi: 10.1016/j.gca.2009.04.032
- Jia, Y.F., Xu, L., Wang, X. and Demopoulos, G.P. (2007) Infrared spectroscopic and X-ray diffraction characterization of the nature of adsorbed arsenate on ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.71, p.1643-1654. doi: 10.1016/j.gca.2006.12.021
- Jiang, W., Lv, J., Luo, L., Yang, K., Lin, Y., Hu, F., Zhang, J. and Zhang, S. (2013) Arsenate and cadmium co-adsorption and coprecipitation on goethite. *J. Hazard. Mater.*, v.262, p.55-63. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.08.030
- Johnston, C.P. and Chrysoschoou, M. (2016) Mechanisms of chromate, selenate, and sulfate adsorption on Al-substituted ferrihydrite: implications for ferrihydrite surface structure and reactivity. *Environ. Sci. Technol.*, v.50, p.3589-3596. doi: 10.1021/acs.est.5b05529
- Kim, H.J. and Kim, Y. (2021) Schwertmannite transformation to goethite and the related mobility of trace metals in acid mine drainage. *Chemosphere*, v.269, 128720. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128720
- Kumpulainen, S., Carlson, L. and Raisanen, M.L. (2007) Seasonal variations of ochreous precipitates in mine effluents in Finland. *Appl. Geochem.*, v.22, p.760-777. doi: 10.1016/j.apgeochem.2006.12.016
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B. and Bollinger, J.-C. (2002) Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *J. Colloid Interf. Sci.*, v.255, p.52-58. doi: 10.1006/jcis.2002.8646
- Liu, H., Li, P., Zhu, M., Wei, Y. and Sun, Y. (2007) Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *J. Solid State Chem.*, v.180, p.2121-2128. doi: 10.1016/j.jssc.2007.03.022
- Liu, J., Zhu, R., Xu, T., Xu, Y., Ge, F., Xi, Y., Zhu, J. and He, H. (2016) Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite. *Chemosphere*, v.144, p.1148-1155. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.083
- Li, Z.Z., Zhang, T. and Li, K. (2011) One-step synthesis of mesoporous two-line ferrihydrite for effective elimination of arsenic contaminants from natural water. *Dalton Trans.*, v.40, p.2062-2066. doi: 10.1039/C0DT01138J
- Mallet, M., Barthelemy, K., Ruby, C., Renard, A. and Naille, S. (2013) Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, v.407, p.95-101. doi: 10.1016/j.jcis.2013.06.049
- Mamindy-Pajany, Y., Hurel, C., Marmier, N. and Romeo, M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chim.*, v.12, p.876-881. doi: 10.1016/j.crci.2008.10.012
- Mamun, A.A., Morita, M., Matsuoka, M. and Tokoro, C. (2017) Sorption mechanisms of chromate with coprecipitated ferrihydrite in aqueous solution. *J. Hazard Mater.*, v.334, p.142-149. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.058
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L. and Parise, J.B. (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, v.316, p.1726-1729. doi: 10.1126/science.1142525
- Missana, T., Garcia-Gutierrez, M. and Maffiotte, C. (2003) Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, v.260, p.291-301. doi: 10.1016/S0021-9797(02)00246-1
- Navrotsky, A., Mazeina, L. and Majzlan, J. (2008) Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*, v.319, p.1635-1638. doi: 10.1126/science.1148614
- Pedersen, H.D., Postma, D. and Jakobsen, R. (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.70, p.4116-4129. doi: 10.1016/j.gca.2006.06.1370
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, v.32, p.344-349. doi: 10.1021/es970421p
- Schwertmann, U., Bigham, J.M. and Murad, E. (1995) The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment. *European J. Miner.*, v.7, p.547-552. doi: 10.1127/ejm/7/3/0547
- Schwertmann, U. and Fischer, W.R. (1973) Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, v.10, p.237-247. doi: 10.1016/0016-

- 7061(73)90066-9
- Schwertmann, U. and Murad, E. (1983) Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.*, v.31, p.277-284. doi: 10.1346/CCMN.1983.0310405
- Schwertmann, U., Stanjek, H. and Becher, H.H. (2004) Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. *Clay Miner.*, v.39, p.433-438. doi: 10.1180/0009855043940145
- Tang, Y., Wang, J. and Gao, N. (2010) Characteristics and model studies for fluoride and arsenic adsorption on goethite. *J. Environ. Sci.*, v.22, p.1689-1694. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60307-7
- Tokoro, C., Kadokura, M. and Kato, T. (2020) Mechanism of arsenate coprecipitation at the solid/liquid interface of ferrihydrite: a perspective review. *Adv. Powder Technol.*, v.31, p.859-866. doi: 10.1016/j.apt.2019.12.004
- Vu, H.P. and Moreau, J.W. (2015) Thiocyanate adsorption on ferrihydrite and its fate during ferrihydrite transformation to hematite and goethite. *Chemosphere*, v.119, p.987-993. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.019
- Wang, X., Liu, F., Tan, W., Li, W., Feng, X. and Sparks, D.L. (2013) Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite: comparison with well-crystalline Fe (Hydr)oxides. *Soil Sci.*, v.178, p.1-11. doi: 10.1097/SS.0b013e31828683f8
- Zhang, W., Singh, P., Paling, E. and Delides, S. (2004) Arsenic removal from contaminated water by natural iron ores. *Miner. Eng.*, v.17, p.517-524. doi: 10.1016/j.mineng.2003.11.020
- Zhang, Z., Bi, X., Li, X., Zhao, Q. and Chen, H. (2018) Schwertmannite: occurrence, properties, synthesis and application in environmental remediation. *RSC Advances*, v.8, p.33583-33599. doi: 10.1039/C8RA06025H
- Zhao, Z., Jia, Y., Xu, L. and Zhao, S. (2011) Adsorption and heterogeneous oxidation of As(III) on ferrihydrite. *Water Research*, v.45, p.6496-6504. doi: 10.1016/j.watres.2011.09.051