creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

산화환경에서 비가시성 gold의 거동과 회수에 대한 연구

Behavior and recovery of invisible gold in oxidative environment

2016 년 2 월 25 일

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

조 강 희

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

산화환경에서 비가시성 gold의 거동과 회수에 대한 연구

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함.

2015 년 10 월

조선대학교 대학원

에너지자원공학과

조 강 희

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

조강희의 박사학위 논문을 인준함.

위원장	조선대학교	교 수	한 오 형	(인)
위 원	조선대학교	교 수	정 경 훈	(인)
위 원	한국농어촌공사	기술사	서 정 진	(인)
위 원	한국기초 과학지원연구원	책 임 기 술 원	정 연 중	(인)
위 원	조선대학교	교 수	박 천 영	(인)

2015 년 12 월

조선대학교 대학원

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

목 차

Abstract

제 1 부 금 광산 수계에서 금의 지화학적 거동 및 회수 연구

1. 개 요 ····· 2

가. 서론 ····· 2

나. 연구배경 ····· 4

1) 광산개발에 따른 환경오염 ····· 4

2) 광산배수의 생성과 환경영향 ····· 6

다. 연구지역 및 시료채취 ····· 9

1) 연구지역의 현황 ····· 9

2) 시료채취 ····· 13

라. 연구방법 ····· 17

1) 지구화학적 거동특성 분석방법 ····· 17

2) 금 회수를 위한 분석방법 ····· 20

2. Gold의 지구화학적 거동 특성 ····· 22

가. 본정광산 폐석적치장 토양의 특성 ····· 22

나. 거리에 따른 산성광산배수의 특성 ····· 25

다. 거리에 따른 하상퇴적물의 특성 ····· 35

3. 광산폐기물을 이용한 gold의 회수가능성 ····· 43

4. 고찰 ····· 49

5. 결론 ····· 51

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 부 납-시금법을 이용한 금의 회수 및 손실 특성파악

1. 개요 ····· 53
가. 서론 ····· 53
나. 연구배경 ····· 55
1) 한반도 금·은 광상의 성인적 특성 ····· 55
2) 비가시성 금 ····· 58
3) 저항성(Refractory) 광물의 전처리 기술 ····· 61
가) 열처리법(thermal treatment) ····· 62
나) Microwave treatment ····· 66
다) 미생물 산화(bio-oxidation) ····· 72
다. 실험 및 분석방법 ····· 76
1) 연구지역 현황 ····· 76
2) 연구 방법 ····· 78
가) 광석 및 정광시료 ····· 78
나) 금 회수율 최적인자 파악을 위한 실험방법 ····· 79
다) 금 손실 영향인자 파악을 위한 실험방법 ····· 81
2. 모이산 광산의 부화대 광석광물 ····· 82
가. 광석광물 ····· 82
3. 납-시금법의 금 회수율 최적인자 파악 ····· 90
가. 입도 크기에 따른 금 회수 ····· 90
나. 반복실험의 재현성 ····· 91
다. 소성온도에 따른 금 회수 ····· 92
라. 소금소성에 따른 금 회수 ····· 94
마. 영향인자에 따른 gold particle ····· 95

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

바. 슬래그로 손실된 금 함량 ····· 97
4. 금 손실 영향인자 파악 ····· 101
가. 슬래그의 광물학적 특성 ····· 101
나. 슬래그의 표면 특성 ····· 105
다. 융제혼합물에 따른 금 손실 영향인자 ····· 108
라. 슬래그에 대한 화학분석 ····· 110
5. 고찰 ····· 112
6. 결론 ····· 114
참고문헌
Appendix

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Tables

제 1 부

Table 1-1. Detection limits of elements for atomic absorption spectrophotometry, uv-spectroscopy and ion chromatography. ·18

Table 1-2. Sequential extraction method procedure for Au element in stream sediments. ····· 19

Table 1-3. Lead-fire assay procedure. ····· 21

Table 2-1. Chemical compositions for waste rocks and soils in abandoned Gwang-Yang gold mine area. ····· 23

Table 2-2. Physical and chemical constituent for stream waters in the study area. ····· 25

Table 2-3. Chemical constituent for sediments in the study area. ····· 37

Table 2-4. Chemical speciation of Au in the stream sediment by sequential extraction method. ····· 42

Table 3-1. The EDS analysis component of gold particles from Fig. 3-1. ·43

Table 3-2. The EDS analysis component of gold particles from Fig. 3-2. ·46

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 부

Table 1-1. Mineralogical transformation by roasting. ····· 65

Table 1-2. Qualitative analysis of microwave heating of minerals. ····· 69

Table 1-3. Commonly occurring microorganisms in bio-leaching and bio-oxidation and their properties. ····· 73

Table 1-4. The various experiment condition of lead-fire assay in this study. ····· 79

Table 1-5. Lead-fire assay procedure. ····· 80

Table 1-6. The mixtures of fusion flux for the lead-fire assay. ····· 81

Table 4-1 Analytical result of the glassy slag by EDS analysis. ····· 107

Table 4-2 The contents of gold for raw, concentrate and slag by lead-fire assay analysis. ····· 109

Table 4-3. The chemical composition of raws and concentrates and slag from raws and concentrates by AAS analysis. ····· 111

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

List of Figures

제 1 부

Fig. 1-1 Photographs showing yellow boy(a) and white precipitation(b) in a stream receiving acid mine drainage from surface metal and coal mining. ····· 5

Fig. 1-2 Geologic map in this study area. ····· 9

Fig. 1-3 Photograph showing the study area profiles. ····· 11

Fig. 1-4 Photographs showing the waste rocks in study area. ····· 12

Fig. 1-5 Sampling sites of the stream water, stream sediment and soil in the study area. ····· 14

Fig. 1-6 Photographs showing the sampling of surface waters on the study area. ····· 15

Fig. 1-7 Photographs showing the sampling of Fe-hydroxide sediment on the study area. ····· 16

Fig. 1-8. Photographs showing the method of lead-fire assay. ····· 20

Fig. 2-1 X-ray powder diffraction patterns for the mine waste soil. ····· 24

Fig. 2-2 Variations of pH along the distance in stream water of the study area. ····· 26

Fig. 2-3 Variations of ORP(mV) along the distance in stream water of the study area. ····· 26

Fig. 2-4 Variations of Fe concentrations in stream water of the study area. ····· 27

Fig. 2-5 Model for the oxidation of pyrite. ····· 28

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 2-6 Variations of Fe^{2+} concentrations(phenanthroline method) along the distance in stream water of the study area. ····· 29

Fig. 2-7 Variations of Fe^{3+} concentrations along the distance in stream water of the study area. ····· 30

Fig. 2-8 Variations of As concentrations along the distance in stream water of the study area. ····· 32

Fig. 2-9 Variations of SO_4 concentrations along the distance in stream water of the study area. ····· 32

Fig. 2-10 Variations of Au concentrations along the distance in stream water of the study area. ····· 34

Fig. 2-11 X-ray powder diffraction patterns for stream sediments in study area. ····· 36

Fig. 2-12 Variations of As concentrations along the distance in stream sediments of the study area. ····· 39

Fig. 2-13 Variations of Au concentrations along the distance in stream sediments of the study area. ····· 41

Fig. 3-1 SEM image of bead from lead-fire assay. ····· 44

Fig. 3-2 SEM image of gold particles from lead-fire assay. ····· 45

Fig. 3-3 Recovery of gold in the bead from lead-fire assay. ····· 47

Fig. 3-4 Recovery of gold in the slag from lead-fire assay. ····· 48

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 부

Fig. 1-1 Photomicrograph of the native gold grain from the Moisan mine. 58

Fig. 1-2 Photomicrograph(a) and SEM image(b) of the visible gold grain from the Moisan mine. ····· 59

Fig. 1-3 Hydro & pyro metallurgical process. ····· 61

Fig. 1-4 Curves of elimination during roasting. ····· 65

Fig. 1-5 The structure of water molecules and direction of dipoles influenced by external electric field. ····· 66

Fig. 1-6 Molecular oscillations of polarizable substances under the influence of an alternating electric field. ····· 67

Fig. 1-7 The principle of microwave heating. ····· 67

Fig. 1-8 Quality comparison of temperature gradient within samples heated by (a) conventional heating and (b) microwave dielectric heating. 68

Fig. 1-9 Plot showing extent of circular heated particle(deep red) within circular transparent matrix. ····· 69

Fig. 1-10 Comparative cost estimate for major gold ore pre-treatment technologies for a plant throughput of 200t/day of concentrate. 71

Fig. 1-11 Bio-leaching mechanism. ····· 75

Fig 1-12 Regional geologic map of Hae-nam area. ····· 77

Fig. 1-13 Photographs of ore mineral sampling in the study area. ····· 78

Fig. 2-1. Photomicrograph of ore mineral from the raw sample. ····· 82

Fig. 2-2. Photomicrograph of ore mineral from the raw sample. ····· 83

Fig. 2-3. The XRD patterns for raw and concentrate. ····· 84

Fig 2-4 Reflected-light micrographs of the pyrites(a) in the quartz matrix

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

and pyrites(b) between the crack on the quartz matrix. ····· 86

Fig 2-5 Reflected-light micrographs of the pyrite grain(a) and the enragement(b) of circle part from (a). ····· 87

Fig 2-6 SEM images of Ag-bearing minerals(①) from Fig 2-5. ····· 88

Fig 2-7 SEM images of Se-bearing minerals(②) from Fig 2-5. ····· 88

Fig 2-8 SEM images of Te-bearing minerals(③) from Fig 2-5. ····· 89

Fig. 3-1 Gold content vs particle size on the lead-fire assay with the raw concentrate. ····· 90

Fig. 3-2 Reproducibility of the lead-fire assay results for a gold concentrate. ····· 91

Fig. 3-3 Gold content vs roasting temperature for roasting concentrate. 93

Fig. 3-4 Gold content vs salt addition for salt-roasting concentrate. ····· 94

Fig. 3-5 SEM image of gold from lead-fire assay. ····· 95

Fig. 3-6 SEM image of gold surface from Fig. 3-5 gold particles, respectively. ····· 96

Fig. 3-7 Gold content vs particle size in the glass slag. ····· 97

Fig. 3-8 Gold content vs roasting temperature in the glass slag. ····· 98

Fig. 3-9 Gold content vs salt addition in the glass slag. ····· 98

Fig. 3-10 XRD patterns of raw concentrate(a) and slags. ····· 100

Fig. 4-1 The XRD patterns of glassy slag from the lead-fire assay with raw. ····· 102

Fig. 4-2 The XRD patterns of glassy slag from the lead-fire assay with concentrate. ····· 104

Fig. 4-3 SEM image of glassy slag surface. ····· 106

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Abstract

Behavior and recovery of invisible gold in oxidative environment

Cho, Kang Hee
Advisor : Prof. Park, Cheon-Young
Dept. of Energy & Resource Engineering
Graduate School, Chosun University

Part 1 A study on geochemical behavior and recovery of gold in streams from gold mines

Acid mine drainage(AMD) occurs from mine tailings around abandoned gold-mines, which generate Fe-hydroxides containing heavy metals as well as gold. This acid mine drainage and Fe-hydroxides create serious contamination in mine areas and drainage systems. Accordingly, this study is to identify the gold distribution and gold forms in acid mine drainage and the Fe-hydroxides present in the drainage system and, specifically, to confirm the possibility of gold recovery from the stream sediment by lead-fire assay. Acid mine drainage samples and stream sediment samples were collected along the acidic drainage system. The content of cations and anions from the acid mine drainage were analysed with AAS and IC. The content of ferrous and ferric ions in the acid mine drainage were determined by the phenanthroline method. The saturation index was obtained from the physical and chemical factors in the acid mine drainage. To identify the mineralogical and chemical characteristics of stream sediment, aqua regia digestion, the sequential extraction method, AAS, XRD and IC were applied.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

The pH range was from 3.00 to 3.19 and the ORP range was from 396 to 450 mV and the content of Fe^{2+} ions decreased with the distance downstream of the mine site, Fe^{3+} ions increased with the distance downstream in the acid mine drainage. The dissolved Au content in acid mine drainage ranged from 0.66 mg/L to 0.97 mg/L by AAS analysis. The Au content decreased or was not detected from the upstream to downstream area in the drainage system, which could be influenced by factors such as pH, ORP, precipitation and adsorption. In XRD analysis, quartz and goethite were identified in the stream sediment, and these peaks of intensity and crystalline shape were developed and enhanced in accordance with the upstream and downstream due to oxidation and hydrolysis. The Au in the stream sediment was presented in the form of various complex types, and Au species in associated complexes may be precipitated with an oxidation-reduction reaction. The precipitated Au complex species interact with the Fe-hydroxide with a difference in chemical bonds. It is suggest that the Au species should be dominated by $AuCl_4^-$ species complexes due to the strong acid environment. The Au content of stream sediment ranged from 13.76 g/t to 22.85 g/t by AAS analysis, and this gold content decreased with the distance downstream. It is suggested that the Au could be precipitated by the Fe-hydroxide from acidic mine drainage as a complex form, and the negatively charged Au could interact with the positively charged goethite containing Fe-hydroxide due to the interaction of static electricity. In order to confirm the bonding conditions of Au in the stream sediment, the sequential extraction method used a five-step experiment. The results of the sequential extraction experiment showed that the Au appeared dominantly bonded to iron-manganese hydroxide, organic matter-sulfur and residue bonding. The gold content in stream sediment ranged from 0.05 g/t to 0.47 g/t, and the average Au content obtained was 0.174 g/t by lead-fire assay. It is confirmed that more gold recovery can be obtained from mine waste, if mineralogical and geological characteristics are considered for abandoned gold mine waste in future applications of the recoverable techniques.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Part 2 Characteristics of the recovery and loss of gold in lead-fire assays

The lead-fire assay has been applied from long in the past to the present day due to advantages in separation and preconcentration for gold ore and concentrate samples. However a large amount of gold content is lost in the glassy slag during the lead-fire assay for the reasons that sample particle size, flux mixture ratio, and fusion temperature were not at optimum conditions. Accordingly, to determine the factors for maximum gold recovery and to identify the reasons for gold loss in the glass slag, the lead-fire assay has been applied in gold ore mineral samples and concentrate samples, respectively. Roasted samples and salt-roasted samples were prepared according to particle size, roasting temperature and salt-addition, then these samples were analysed using reflected-polarized microscopy, SEM/EDS, XRD, aqua regia digestion and lead-fire assay.

The gold mineral samples from gold-bearing quartz vein in the Golden-sun mine(Moisan, -82 and -110 level) consist of pyrite, galena, chalcopyrite and quartz, which contain invisible gold. The gold mineral sample(-110 level) for grade averages 184.97 g/t. The results of the concentrate sample in the lead-fire assay showed that the best gold recovery parameters were when the particle size was at -325 mesh(220.25 g/t), roasting temperature was at 750℃(215.20 g/t) and salt addition was 20%(224.65 g/t). The reasons for the maximum gold recovery were due to the particle size decrease allowing increased surface area, the gold-bearing pyrite was effectively roasted at 750℃, and the gold-bearing sulfide mineral simultaneously occurred with the reactions of oxidation, sulfurization, chlorinization and evaporation with the addition of salt. The minimum gold loss parameters through the slag were when the particle size was at 200×325 mesh(3.93 g/t), the roasting temperature was at 750℃(6.69 g/t) and salt addition was 20%(3.55 g/t). The decrease in the gold loss content is confirmed with the increase of gold recovery in the slag. In XRD analysis, galena and lead were identified in the slag. The gold loss reason is probably the presence of galena and lead in

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

the slag. The reason for the presence of galena in the slag is that galena may be formed in the fusion process as the sulfur source from the gold-bearing sulfide mineral and the Pb source from the litharge as a collector for gold. According to theory in the lead-fire assay method, the addition of litharge(oxide lead, PbO) should collect all of the gold particles and the collecting the gold the lead must to sink down to the lead button during the fusion process, and thus the galena and lead must not be present in the slag. It is confirmed that the gold loss is much greater in the slag sample when there is the presence of galena and lead than in the slag sample with an amorphous phase by XRD analysis. When the raw ore sample(-82 level) and concentrate sample(from -82 level) were applied in the lead-fire assay, the rate of gold loss in the slag was 19.86% in the raw ore sample and 12.56% in the concentrate sample, respectively. The gold loss was much greater in the raw ore sample than the concentrate sample. This was probably due to the composition of the raw ore sample formed of gangue mineral such as silicates and then the silicate mineral was not effectively decomposed in the fusion process. In the case of excess borax addition, it is suggested that the gold loss would be decreased in the concentrate sample because borax effectively decomposes pyrite. Accordingly, it is expected that a more economic effect can be accomplished in gold mines, if this technique is applied in the field as an optimization of the lead-fire assay in future gold analysis-recovery processes.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 1 부

금 광산 수계에서 금의 지화학적 거동 및 회수 연구

A study on geochemical behavior and recovery of gold in streams from gold mines

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. 개 요

가. 서론

국내 금(gold, Au)광산은 일제 강점기까지 활발히 운영되었으나 20세기 중반에 대부분 영세성, 기술력 부족, 환경규제 강화 및 전문 인력부족 등과 같은 원인으로 인해 대부분의 광산이 휴·폐광되었으며, 현재까지 가행중인 금광산은 전남 해남에 위치한 순신광산(현 골든썬(주))이 대표적이다. 또한, IT산업의 급속한 발전으로 전자기기의 교체주기가 단축됨에 따라 제품의 수명이 감소하는 사회적 현상 등으로 인해 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 자원소비가 급증하고 있다. 이러한 원인으로 인해 국내 후방연계산업은 해외자원 의존도가 점점 높아지고, 특히 자원빈국인 우리나라는 광물의 자급도가 점차 낮아져 국내 산업은 원자재 가격의 변동에 매우 취약한 상태이다. 유가금속인 금은 국제유가, 국제정세 및 환율 등에 따라 가격변동 폭이 커서 금을 원자재로 사용하는 국내 첨단산업의 경우 금값 상승으로 인해 큰 피해를 보고 있는 실정이다.

광업은 산업의 근간이 되는 국가기간산업으로서의 중요성을 갖고 있다. 하지만 광산개발에는 산림훼손, 산성광산배수 유출, 광물찌꺼기 유실 및 지반침하 등의 광해(mine damage)를 발생시켜 국민보건의 위해, 자연경관 훼손, 환경오염 및 안전사고의 원인이 되고 있다. 광산폐기물은 광산개발 과정에서 필연적으로 발생되는 부산물로서 채광작업을 위한 갱도 굴착, 갱도보수, 갱내·외 주요시설물의 설치 및 선광 등의 과정에서 발생된다. 광산폐기물 발생량은 광물의 종류와 개발방식에 따라 차이가 있으며, 동일 광종의 경우에도 광산마다 광물의 부존상태, 품위, 채광법, 선광법, 지질조건, 지형 등에 따라 발생량은 다르게 나타난다. 일반적으로 금 광산의 경우, 다른 금속광종에 비해 목적광물 함유량이 상대적으로 미량이기 때문에 선광과정에서 폐석발생량이 다른 금속광종보다 상대적으로 많다. 금속광산 개발로 인해 발생된 광산폐기물(폐석, 광미 등)의 대부분은 황철석(pyrite, FeS_2), 황동석(chalcopyrite, $CuFeS_2$) 등과 같은 황화광물이 포함되어 있으

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

며, 이중 선별되지 않은 미량의 금도 함유되어 있다(Bowell and Bruce, 1995). 하지만 대다수의 광산폐기물은 자연환경에 노출되어 산화작용에 의해 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)를 발생시키는 주오염원이며, 광산폐기물과 산성광산배수는 지구화학적 작용을 통해 서로 역학관계를 유지하고 있어 주변 환경오염 방지를 위해 적절한 관리가 필요하다.

이처럼 폐광된 광산을 배경으로 지구화학적 관점에서 중금속의 거동, 흡착 및 회수 등과 같은 연구주제로 폐광된 광산주변 환경의 광물학적 특성(Park et al., 1989), 산성광산배수와 황갈색 철수산화물의 지화학적 특성(Park et al., 2009), 비소거동에 대한 광물학적 연구(Lee et al., 2009), 비소오염 토양의 지화학적 특성(Kong et al., 2011) 등과 같은 연구들은 폐광산 주변지역의 토양, 폐석 및 수계를 대상으로 중금속의 지구화학적 분산과 오염영향에 관한 주제로 다양한 연구가 수행되었다. 하지만 금 광산을 대상으로 광산폐기물의 금 존재형태, 거동 및 회수 등에 관한 연구는 관심부족으로 인해 미흡한 실정이다.

본 장에서는 전라남도 광양시에 소재하는 폐광된 금 광산을 연구대상지로 선정하여 광산주변 광산폐기물의 특성, 자연계에서 산화작용으로 생성된 산성광산배수와 하상퇴적물의 거리에 따른 분포특성 및 존재형태 등을 규명하고, 납-시금법을 이용하여 하상퇴적물에 존재하는 유가금속에 대한 회수가능성을 제시하고자 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 연구배경

1) 광산개발에 따른 환경오염

광업활동은 필연적으로 자연파괴를 가져오게 된다. 산업발전에 의한 경제·문화적 생활수준이 향상되면서 인간은 자연에 대한 관심과 환경보전에 대한 중요성을 인식하게 되었으며, 이에 따라 광산개발에 의한 환경파괴에 제동을 걸기 시작하였다. 과거 광산개발은 경제적 관점에서만 접근하였던 것이 현재는 환경과 사회적 요인의 영향을 고려하여 광산의 개발 여부를 결정하고 있다. 광산개발 과정에서 발생하는 각종 환경피해를 광해라 하며 광해는 지반침하, 수질오염, 토양오염, 산림훼손, 광물찌꺼기 유실 등의 다양한 형태로 나타난다.

광해에 의한 환경오염은 오염성, 지속성, 확산성, 축적성 등의 특징을 보이고, 대형 안전사고, 집단민원, 인명 및 재산피해의 발단이 되므로 광해의 방지와 복구가 필연적인 해결과제이다. 우리나라는 이러한 피해를 예방하고 복구하기 위해 광산피해의 방지 및 복구에 관한 법률(제정 2005년 5월 31일, 법률 제 7551호)을 제정하여 산업통상자원부 산하기관인 한국광해관리공단에서 광해관련 사업을 위탁하여 수행토록 하고 있다.

여러 유형의 광해 중 광산배수에 의한 환경피해는 일반적인 수질오염과는 다른 형태로 나타난다. 일반적인 수질오염이란 인위적으로 유입되는 오염물질에 의해 생활, 농업, 공업, 수산업 등의 용수목적에 맞게 사용할 수 없는 상태를 말하며, 유입되는 오염물질의 종류에 따라 폐수의 성상이 달라진다. 축산폐수나 가정하수는 유기물이나 영양염류의 함량이 높으나 산업폐수와 공장폐수는 제조하는 물질에 따라 유독성분 부터 유기물까지 오염물질이 다양하다. 반면에 산성광산배수의 경우 황화광물을 포함하는 금속성분의 산화로 pH가 낮거나 중성이며, 철, 알루미늄, 독성 중금속 등의 성분이 포함되어 있다. 광산배수는 광종에 따라 석탄광산, 금속광산, 비금속광산 배수로 분류할 수 있고 각 산성광산배수마다 각각의 수질특성을 갖는다. 또한 배출 형태에 따라 갱내수, 노천광산 채굴적 배수, 폐석 및 광물찌꺼기 침출수, 선광장 폐수 등으로 분류된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

광산주변 수계에 광산배수가 미치는 환경영향은 수계에 대한 수질악화 및 생물상에 대한 서식처 파괴 등이며, 지표수 및 지하수를 포함한 물에 미치는 영향은 중금속 오염, 철 또는 알루미늄 수산화물의 침전과 이로 인한 시각적 혐오감, 산도의 증가, 탁도 발생, 설비 또는 콘크리트 구조물의 부식 촉진 등을 들 수 있다. 황화광물의 산화과정에서 형성된 광산배수가 광산주변 수계로 배수되면서 생성되는 고상물질이 하천의 바닥에서 노란색, 적갈색 등으로 관찰되는 적화현상(yellow boy)과 하얀색으로 관찰되는 백화현상(white precipitation)이 배출지점을 중심으로 생성된다(Fig. 1-1).

Fig. 1-1 Photographs showing yellow boy(a) and white precipitation(b) in a stream receiving acid mine drainage from surface metal and coal mining(a; metal mine drainage in Ul-jin, Korea, b; coal mine drainage in Hwa-sun, Korea).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 광산배수의 생성과 환경영향

광산배수는 산성광산배수, 중성광산배수(neutral mine drainage, NMD), 염수(saline drainage, SD)로 크게 구분된다. 각각은 황철석, 황동석, 섬아연석, 황비철석(arsenopyrite, FeAsS), 백철석(marcasite, FeS_2) 등과 같은 황화광물의 물리·화학적 및 생물학적 용해와 산화과정으로 발생한다. 황화광물은 노천 또는 지하 채굴적에 의해 지표면에 노출된다. 또한 채광과정에서 발생하는 폐석, 선광 및 제련과정에서 발생하는 광물찌꺼기 등이 적치되는 과정에서 노출되기도 한다.

산성광산배수의 형성과정은 황철석이 황산염과 철수산화물로 바뀌는 화학·생물학적 과정을 통해 발생한다(Usher et al., 2004). 산성광산배수는 특히 황철석, 자류철석 등의 황화광물이 물과 산소에 노출되었을 때 발생되며, *Acidithiobacillus ferrooxidans*와 같은 철산화박테리아에 의해 촉진되어 증가하게 된다. 박테리아의 활성도, pH, 황화광물의 비표면적 및 결정구조, 황화광물의 종류, 온도, 산소농도 등과 같은 요소가 산성광산배수 발생여부를 결정한다(Brown et al., 2002). 산성광산배수는 낮은 pH와 높은 중금속 및 황산염 농도의 형태로 나타나며, 광산 활동과 관련하여 넓은 범위의 다양한 환경문제를 야기한다. 광산배수의 형성과정을 나타내는 황철석 산화의 반응기작은 여러 가지가 있으며, 중성의 pH에서 황철석의 Fe^{2+} 용해는 다음의 반응에 따른다(Blowes et al., 2003).

$$FeS_2(s) + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1\text{-}1)$$

다음 단계는 낮은 pH (< 4)에서 발생한다.

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (1\text{-}2)$$

pH 2.0 ~ 4.0에서 대부분 활성도가 높은 철산화박테리아는 Fe^{2+}의 산화속도를 무기적 산화속도보다 약 106배 증가시킨다(Blowes et al., 2003).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fe^{3+}는 pH가 3.5 이상 상승하면 철수산화물로 침전 및 수소이온을 방출하면서 pH가 감소한다.

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (1\text{-}3)$$

pH가 감소할수록 Fe의 순환이 조절되는데, Fe^{3+}가 용액에서 잔존하면서 다른 Fe^{3+}나 황철석이 소모될 때까지 황철석에 의한 환원으로 Fe^{2+}와 산도(acidity)를 추가로 발생시키기 때문이다.

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (1\text{-}4)$$

황철석의 산화는 산소보다 Fe^{3+}에 의해 속도가 가속화되기 때문에 Fe^{2+}에서 Fe^{3+}로의 산화는 산의 발생속도를 결정하는 단계로 표현되기도 한다.

$$FeS_2(s) + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \quad (1\text{-}5)$$

낮은 pH에서 Fe^{2+}가 산소에 의해 화학적으로 산화되는 속도는 느리기 때문에 황화광물을 용해하기에는 한계가 있다. 이때 철을 산화하는 박테리아가 Fe^{2+}의 산화를 촉진하는데 있어 결정적인 역할을 한다. 생리학적인 실험을 통해 산성광산배수에서 미생물이 황철석, 방연석, 황동석, 섬아연석, 황비철석, 백철석 등 황화광물의 용해에 영향을 미치는 것으로 밝혀진 바 있다(Boon and Heijnen, 1993; Edward et al., 2000). 또한 철을 산화하는 미생물은 호산성으로서 철이 산화되는 동시에 수소이온을 생성함으로써 pH를 낮추어 성장에 적합한 환경을 조성하며, 이것이 산성광산배수가 강산성을 띄는 원인이 된다.

다량의 철, 황산염 등이 함유된 산성광산배수에서는 특정 조건하에서 jarosite($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), goethite(α-FeOOH), ferrihydrite ($Fe_5OH_8 \cdot 4H_2O$), schwertmannite($Fe_8O_8(OH)_{8-2\chi}(SO_4)_\chi \cdot nH_2O$; $1 \leqq \chi \leqq 1.75$)와 같은 철수산화광물이 형성된다(Schwertmann et al., 1995; Bigham et al., 1996). Jarosite

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

는 높은 황산염농도와 pH 3이하에서 주로 형성되는 반면, ferrihydrite와 goethite는 중성의 pH환경에서 형성된다.

또한, schwertmannite는 pH 3 ~ 4에서 가장 일반적인 형태로 침전되면서 As, Pb, Hg, Cr 등의 미량원소를 흡착하여 공침(co-precipitation)하는 작용을 한다(Bigham and Nordstrom, 2000). 이러한 철수산화물은 산성광산배수 주변수계에 yellow boy형태로 나타나며 수계 바닥에 다량의 침전물이 발생한다. 가장 대표적인 환경영향으로는 황화현상과 백화현상이다. 황화현상은 산성광산배수가 흐르는 물에서 가장 쉽게 관찰되는 환경영향으로 철수산화물의 침전에 의해 형성된다. 백화현상은 산성광산배수에 의해 주변 원광으로부터 용해된 알루미늄이 수산화물로 침전되어 형성된다. 황화현상과 백화현상은 산성광산배수가 흐르는 하천의 pH조건에 따라 동시 또는 순차적으로 발생된다. 이러한 침전물은 시각적인 혐오감뿐만 아니라 경우에 따라 탁도를 높일 수 있으며, 침전물 자체로서 저서생태계를 파괴할 수 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 연구지역 및 시료채취

1) 연구지역의 현황

전라남도 광양시 광양읍 사곡리에 위치한 본정광산은 금과 은을 주로 채광하였던 광산이었다. 이 지역에 분포하는 본정, 사곡, 억만 및 중흥광산은 1950년대 초반부터 개발을 시작하여 광산개발을 활발히 진행하였으나, 경제성과 광석의 품위저하로 인하여 광산개발이 중단되었다(Park et al., 2009). 광산일대의 지질(Fig. 1-2)은 선캠브리아기의 지리산 편마암 복합체가 기저를 이루며, 경상누층군의 퇴적암류와 화산암류가 부정합으로 덮고 있으며 이들 모두를 불국사 화강암류에 해당되는 섬록암이 관입하고 있다(Lee et al., 1993).

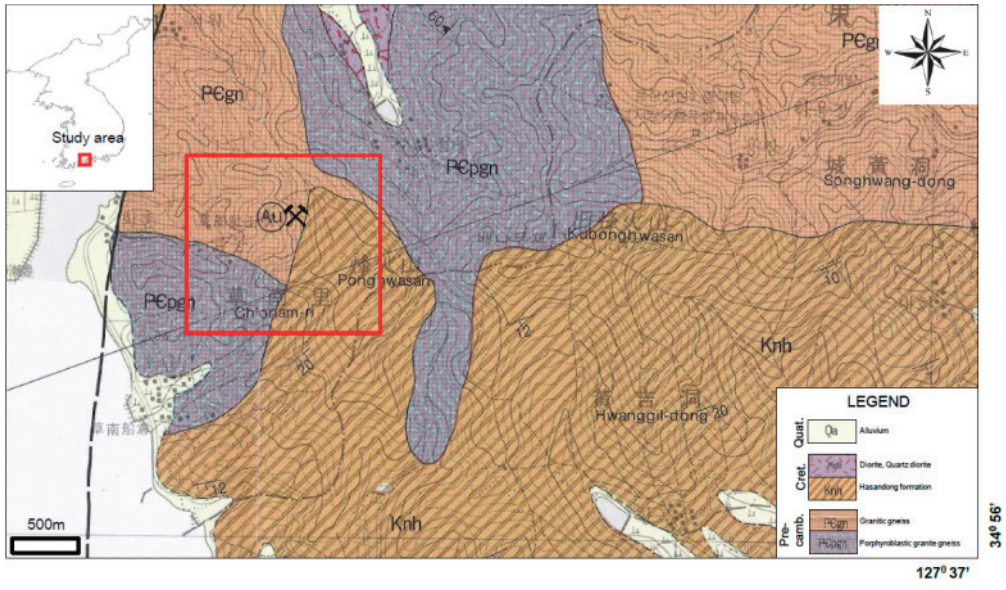


Fig. 1-2 Geologic map in this study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

심성암체인 섬록암은 암주상태로 지리산 편마암체를 관입하고 있으며 섬록암과 편마암이 접촉하는 경계지역에 폐광된 과거 본정광산, 옥동광산, 사곡광산 및 억만광산 등이 분포하고 있다. 이들 광상은 섬록암 중에 발달된 열극을 충진한 함금석영맥으로서 황철석, 황비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 휘수연석, 사면동석, 자류철석, pyrargyrite, 헤사이트, 코벨라이트, 백철석, 에렉트럼 및 침철석 등이 산출된다(Park et al., 1989).

지리산 편마암체를 관입한 암주상의 섬록암체는 풍화되어 저지대의 농경지로 되어 있고, 비교적 지대가 높은 지역에 형성된 과거 폐광산 갱도와 폐석적치장으로부터 형성된 산성광산배수가 저지대의 농경지로 흘러들고 있다(Fig. 1-3). 농경지로 흘러든 산성광산배수는 사곡저수지로 유입되어 농업용수로 이용되고 있는 실정이다. 과거에 개설된 갱도 입구주변에는 폐석적치장이 형성되어 있고, 폐석적치장에는 함석영-황철석 덩어리의 폐석들이 방치되어 있다. 함석영-황철석 덩어리의 폐석들은 선택적으로 황철석이 풍화되어 약한 충격에도 쉽게 부서지고 황갈색으로 변색되어 있다. 함석영-황철석 덩어리의 폐석들이 방치되어 있는 토양 사면은 분말화된 황철석 입자들이 분산되어 황갈색으로 변색되어 있다(Fig. 1-4).

Collection @ chosun

Fig. 1-3 Photograph showing the study area profiles.

Collection @ chosun
조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 1-4 Photographs showing the waste rocks in study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 시료채취

금 광산 주변수계에서 금의 지화학적 거동 및 회수특성을 파악하기 위해 광산주변의 토양, 산성광산배수 및 하상퇴적물을 채취하였다. 토양시료(S01, 1개)는 환경부 토양오염정밀조사지침을 준용하여 수계 상류에 위치한 폐석적치장에서 채취하였으며, 산성광산배수의 영향을 받은 하천수와 산성광산배수로부터 형성된 하상퇴적물은 하류(K01～K04, 4개)에서 상류(K05～K19, 15개)로 올라가면서 총 19개 시료를 채취하였다(Fig. 1-5). 시료채취는 일정한 간격으로 진행되었으나, 시료 K04와 K05사이는 복개구간이 존재하여 상류와 하류구간으로 구분하였다.

채취한 하천수는 현장에서 물리적 특성 중 pH와 ORP(mV)를 측정하였으며, 양・음이온 분석용 시료는 0.45㎛ 멤브레인 필터를 이용하여 부유물을 제거하였다. 채취용기(polyethylene)는 여과수를 채우기 전 3회 이상 씻은 다음 양・음이온 분석용으로 각각 분리하여 용기에 담았다(Fig. 1-6). 양이온시료는 시료용기 벽면에 양이온이 흡착되는 것을 방지하기 위해 질산을 첨가하여 pH 2이하로 유지하였으며, 음이온 시료는 시료의 교란이 일어나지 않도록 가능한 공기와 접촉하는 시간을 짧게 하여 채취하였다. 시료채수 이후 분석까지 모든 운반과 저장은 아이스박스와 냉장고를 이용하여 4℃ 이하로 유지하였다. 하상퇴적물은 하천수를 채취한 동일지점에서 채취하였다. 하상퇴적물의 경우 실내에서 10일 동안 자연건조 시킨 후, -200 mesh이하로 체분석을 실시하였다(Fig. 1-7).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

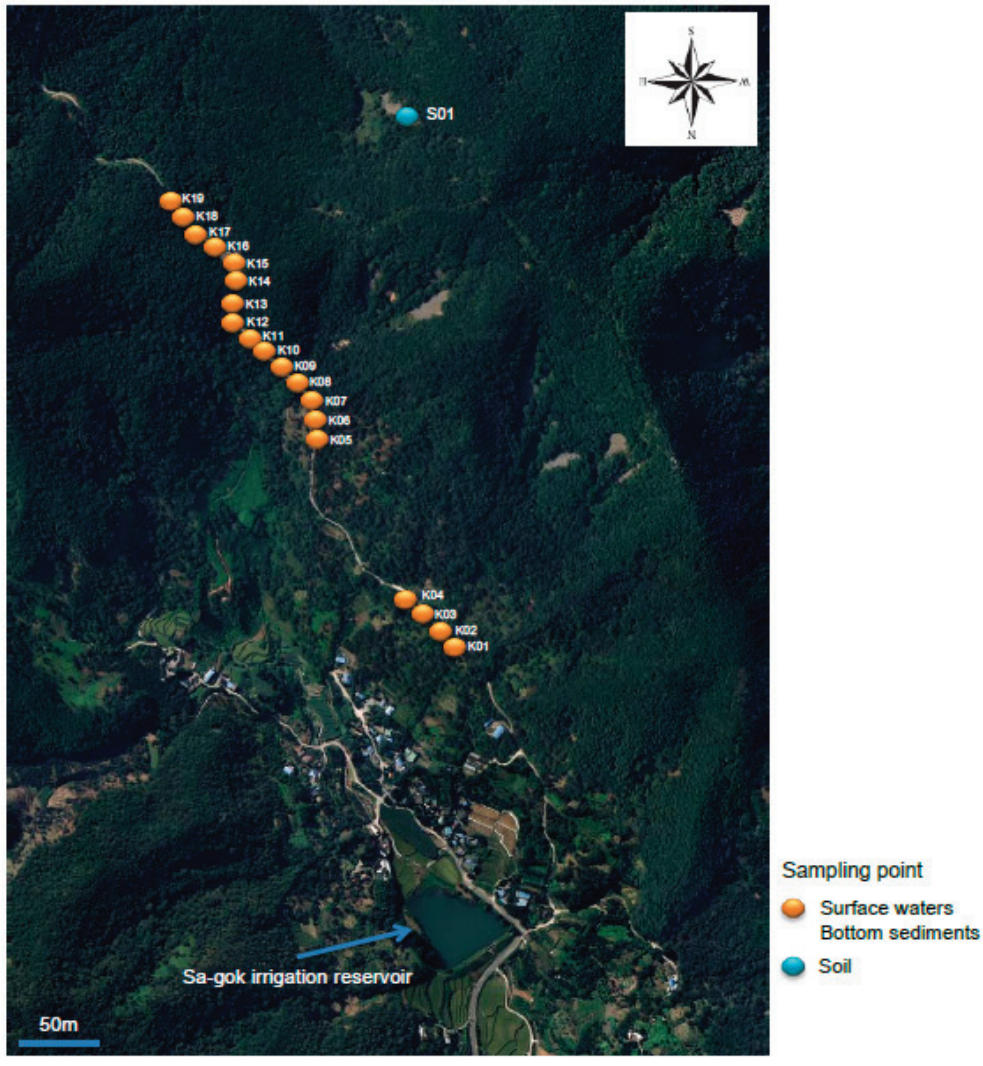


Fig. 1-5 Sampling sites of the stream water, stream sediment and soil in the study area(K01 ~ K19; acid mine drainage and stream sediment, S01; soil).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 1-6 Photographs showing the sampling of surface waters on the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Fig. 1-7 Photographs showing the sampling of Fe-hydroxide sediment on the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. 연구방법

1) 지구화학적 거동특성 분석방법

연구지역에서 채취된 하천수와 하상퇴적물을 이용한 왕수분해, 연속추출을 실시한 후 각 시료에 대한 화학분석은 조선대학교 에너지자원공학과에서 보유한 기기를 이용하여 수행하였다. 양이온(Au, As, Fe)분석은 원자흡광분광기(atomic absorption spectrophotometry, Shimadzu)를 이용하였으며, 음이온(SO_4^{2-})은 이온크로마토그래피(ion chromatography, Metrohm)를 이용하여 분석을 실시하였다. 또한, 하천수의 용존 Fe^{2+}는 자외선흡광분광기(uv-spectrometer, Thermo)를 이용하여 흡광도 510 nm 파장에서 phenanthroline method로 분석을 수행하였다. 용존 Fe^{3+}는 총 용존 Fe함량에서 Fe^{2+}함량의 차이로 계산(Lee et al., 2011; Kim et al., 2011)하였다. 정도관리를 위해 모든 시료를 반복하여 수행하였으며, 모든 원소의 분석결과가 5%미만의 상대표준편차 값으로 나타났으며, 본 연구에서 이용된 분석기기의 검출한계는 Table 1-1에 정리하였다.

침전 가능한 이차광물의 포화지수를 계산하기 위하여 미국 지질조사소인 USGS에서 제공하는 PhreeQC프로그램을 이용하였다. 하상퇴적물과 토양시료에 대한 광물학적 조성을 파악하기 위하여 XRD(X ‘Pert Pro MRD (MRD), PANalytical)분석을 실시하였다. 하상퇴적물의 화학적 조성 및 존재형태를 규명하기 위하여 왕수분해와 연속추출시험(Table 1-2)을 실시하였으며, 각각 토양오염공정시험기준과 Tessier et al.(1979)가 제시한 방법에 따라 수행하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-1. Detection limits of elements for atomic absorption spectrophotometry, uv-spectroscopy and ion chromatography.

Analysis instrument	Element	Detection limit(ppm)
atomic absorption spectroscopy	Au	0.1
	As	0.1
	Fe	1
uv spectroscopy	Fe^{2+}	5
ion chromatography	SO_4^{2-}	100

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-2. Sequential extraction method procedure for Au element in stream sediments(Tessier et al., 1979).

Step	Extraction condition
Ⅰ Exchangeable fraction	1 g of sample, 10 mL of 0.5 M $MgCl_2$ pH 7, 1 h, 25℃, continuous agitation(2 h)
Ⅱ Carbonate and specifically adsorbed fraction	10 mL of 1 M NaOAc pH 5(adjusted with HOAc) 5 h, 25℃(6 h)
Ⅲ Fe-Mn(hydro)oxides	(1) 20 mL of 0.04 M hydroxyl-ammonium hydrochlorite (NH_2OH HCl) in 25% HOAc, 95℃, 6 hr, occasional agitation (2) After extraction, extractant solutions were diluted to 20 mL with D.W and continuous agitation for 10 min (7 h)
Ⅳ Organic matter and sulfide	(1) 3 mL of 0.02M HNO_3 and 5 mL of 30% H_2O_2 (adjusted to pH 2 with HNO_3), 85℃, 2 hr, occasional agitation (2) 3 mL of 30% H_2O_2 (adjusted to pH 2 with HNO_3) added, 85℃, 3 hr, occasional agitation (3) After cooling, 5 mL of 3.2 M ammonium acetate (NH_4OAc) in 20%(v/v) HNO_3 added (4) Dilution to a final volume of 20 mL with DW and agitation for 30 min (8 h)
Ⅴ Residual fraction	7.5 mL of HCl + 2.5 mL of HNO_3, 70℃, 1 hr, continuous agitation (1 h)

D.W : distilled water

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 금 회수를 위한 분석방법

하상퇴적물은 105℃ dry oven에서 48시간 건조시킨 후, 납-시금법(lead fire assay)을 이용하여 금을 회수하였다(Fig. 1-8). 납-시금법은 전남 해남군에 위치하고 있는 골든썬(주)에서 수행하였으며, 하상퇴적물, 산화납(litharge), 소다회(soda ash), 붕사(borax), 규사(silica), 밀가루(flour) 등을 도가니(fire assay crucible)에 혼입한 후, Table 1-3과 같은 단계를 걸쳐 순수한 금을 회수하였다.

하상퇴적물과 fire assay과정에서 생성된 유리질 슬래그를 -200 mesh이하로 미분쇄하여 각각 XRD와 화학분석을 수행하였다. 화학분석은 하상퇴적물과 유리질 슬래그 0.75g을 각각 heating block에서 왕수로 70℃, 1시간 동안 분해하였다. 납-시금 과정에서 얻은 silver bead 표면과 순수한 금 표면을 EDS(energy dispersive analyzer, Hitachi)로 분석하였다.

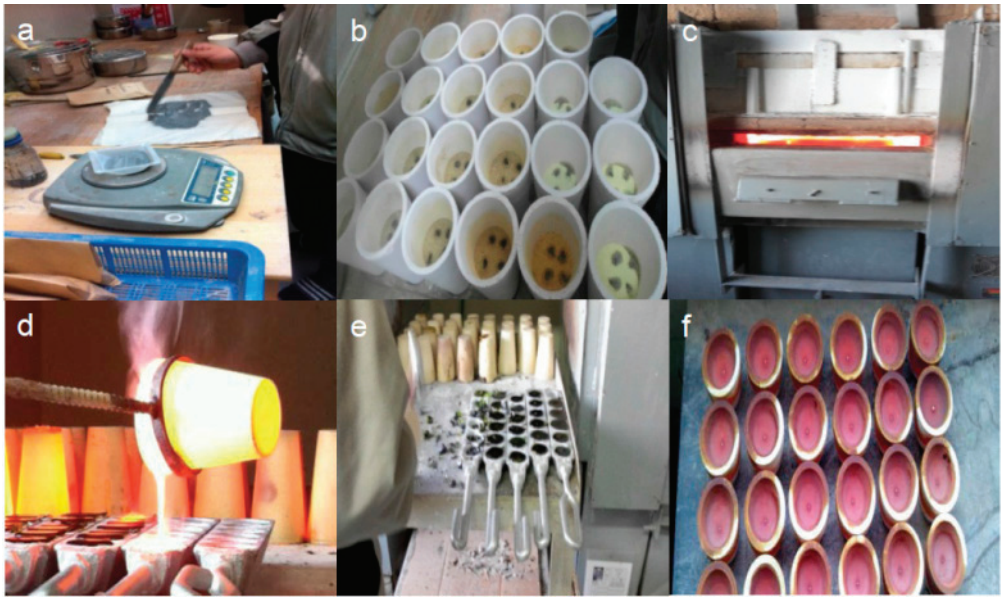


Fig. 1-8. Photographs showing the method of lead-fire assay(a; weighting of fusion flux, b; fluxing, c; firing, d; the melting content is poured into a mould, e; separation of glassy slag, f; cupellation).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-3. Lead-fire assay procedure.

Step	Condition
I (Fluxing)	Sample (30g) + litharge (30g) + soda ash (65g) + borax (10g) + silica (10g) + flour (5g) + siver nitrate (20mg)
II (Firing)	(1) The flux/charge mixture is loaded into a fire assay crucible, 940℃, 40min (2) The pots are loaded into a reducing furnace and are subjected to a temperature of 1150℃ for approximately 1hr → This allows the flux and mineral sample to fuse and form a "melt"
III (Cooling)	(1) The melt is poured out of the pot into a mould (2) The lead/gold alloy settles to the bottom of the mould and solidifies as a metal "button" as the mass cools (3) The solidified mass is removed from the mould, exposing the button (4) The button is recovered and the glassy slag is sent to waste
IV (Cupellation)	(1) The lead/gold alloy button is placed on a small cup-shaped receptacle called a "Cupel" (2) The cupel is loaded into a small oxidising furnace and subjected to 940℃ for approximately 40 minutes (3) During this time the lead is absorbed into the cupel, leaving behind a small ball-shaped particle called a "Dore Bead" (4) This bead is made up of silver and precious metals including gold
V (Parting & Dissolution)	The dore bead is put into a test tube and the silver is "parted" from the bead using nitric acid. → The silver is then held in solution.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. Gold의 지구화학적 거동 특성

가. 본정광산 폐석적치장 토양의 특성

본정광산 폐석적치장 주변토양은 과거 채광활동으로 생성된 폐석 및 광미에 의하여 중금속의 함량은 점진적으로 증가되고 있다(Park et al., 2009; Kong et al., 2011). Park et al.(2009)에 의한 연구에서는 폐석에 함유된 중금속원소가 풍화되어 주변 토양으로 이동한 것으로 판단하였다. 이 연구에서 폐석이 방치된 토양의 주성분원소 함량과 중금속원소 함량에 대해 분석한 결과(Appendix 1), Fe_2O_3은 폐석에서 보다 토양에서 3.5배, S는 1.9배 부화되어 나타났다(Table 2-1). 이는 과거 광산에서 산출되었던 황철석, 황비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석 휘수연석, 사면동석, 자류철석 등과 같은 광석광물(Park et al., 1989) 즉, 황화광물이 폐석에 포함되어 산화작용에 의해 중금속을 용출시켜 이 지역 산성광산배수의 기원으로 작용한 것으로 사료된다.

특히, 조사지역 내 폐석 주변 토양의 Au와 Ag함량은 각각 23 ~ 10,800 μg/kg(평균: 2,769.9 μg/kg), 0.6 ~ 20.9 mg/kg(평균: 8.3 mg/kg)으로 비교적 높게 나타난다. 이처럼, 연구지역의 토양에서 Au함량이 높은 이유는 폐석적치장에 함유된 황화광물의 중금속원소와 Au가 산화작용에 의해서 용출된 후, 고령석과 같은 점토광물 등에 의해서 흡착된 것으로 판단되며, 폐석적치장에서 채취된 토양에 대하여 XRD분석을 실시한 결과 석영과 고령석이 관찰되었다(Fig. 2-1).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 2-1. Chemical compositions for waste rocks and soils in abandoned Gwang-Yang gold mine area(waste rocks; R1~R4, soils; S1~S7; data from Park et al., 2009).

Sample	Fe_2O_3 (wt.%)	S (wt.%)	Au (μg/kg)	Ag (mg/kg)
R1	3.2	1.25	24	<0.5
R2	3.43	0.07	10	<0.5
R3	4.52	0.65	13	<0.5
R4	4.21	0.14	<5	<0.5
mean	3.84	0.53	13	0.5
S1	12.35	0.87	69	1.4
S2	20.28	2.52	507	5.5
S3	22.31	1.95	1780	9.3
S4	9.94	0.53	3580	15.8
S5	7.63	0.6	10800	20.9
S6	14.22	0.29	53	0.6
S7	7.92	0.17	2600	4.8
mean	13.52	0.99	2769.9	8.3

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

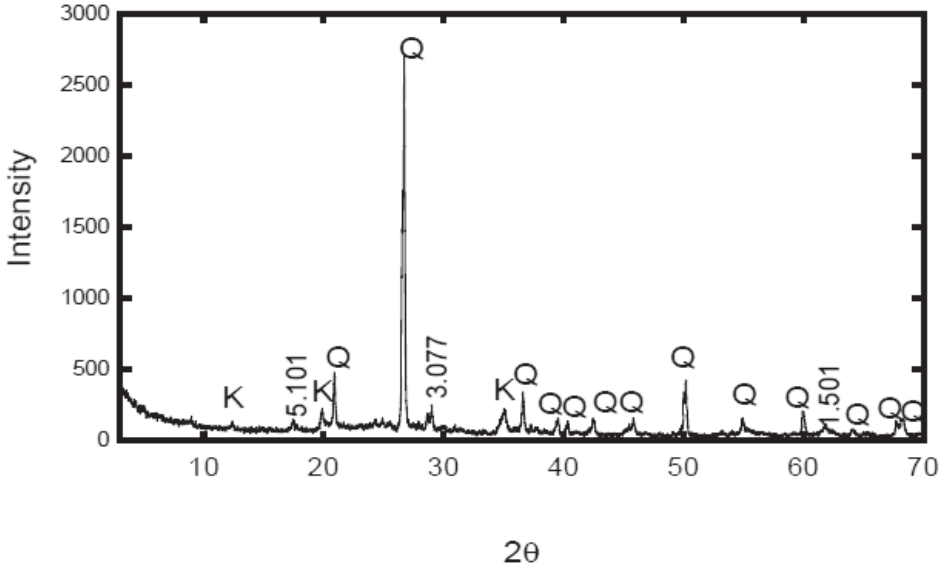


Fig. 2-1 X-ray powder diffraction patterns for the mine waste soil(K; kaolinite, Q; quartz).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 거리에 따른 산성광산배수의 특성

현장에서 측정된 하천수 시료에 대한 pH의 범위는 3.00에서 3.19로 상류에서 하류로 갈수록 pH값이 증가하며, ORP의 범위는 산성광산배수에 영향을 받아 산화환경의 396에서 450 mV범위로 상류에서 하류로 갈수록 감소하였다(Fig. 2-2, 2-3). Fig. 2-4는 거리에 따른 하천수의 Fe변화를 나타내었다. Fe함량은 10.99에서 18.60 mg/L범위(Table 2-2)를 보이며, 상류에서 하류로 갈수록 증가되는데 이는 하류에서 용존산소와 ORP의 감소경향을 토대로 미생물 등의 유기물에 의한 산소소비에 따른 Fe의 재용출에 기인한 것으로 사료된다.

Table 2-2. Physical and chemical constituent for stream waters in the study area.

Sample		pH	ORP (mV)	As (μg/L)	Au (mg/L)	Fe (mg/L)	SO_4 (mg/L)
Down stream	K1	3.19	396	N.D	N.D	18.60	330.86
	K2	3.15	397	N.D	N.D	17.32	343.17
	K3	3.17	399	N.D	N.D	16.76	342.83
	K4	3.15	399	N.D	N.D	15.04	324.29
Up stream	K5	3.14	400	N.D	N.D	15.21	344.76
	K6	3.15	401	N.D	N.D	14.63	344.28
	K7	3.14	400	N.D	N.D	15.21	341.88
	K8	3.12	398	N.D	0.66	15.02	338.09
	K9	3.12	400	N.D	0.67	15.38	362.28
	K10	3.15	401	N.D	0.68	15.79	343.03
	K11	3.09	411	N.D	0.68	15.93	347.28
	K12	3.13	402	N.D	0.68	14.54	349.33
	K13	3.11	403	N.D	0.71	15.21	346.78
	K14	3.08	406	N.D	0.74	15.27	339.48
	K15	3.09	407	N.D	0.82	15.05	344.24
	K16	3.04	431	1.34	0.84	13.70	343.94
	K17	3.00	443	1.45	0.84	13.87	343.52
	K18	3.01	450	2.21	0.97	14.50	343.00
	K19	3.02	441	2.42	0.97	10.99	342.93

N.D : not detect.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

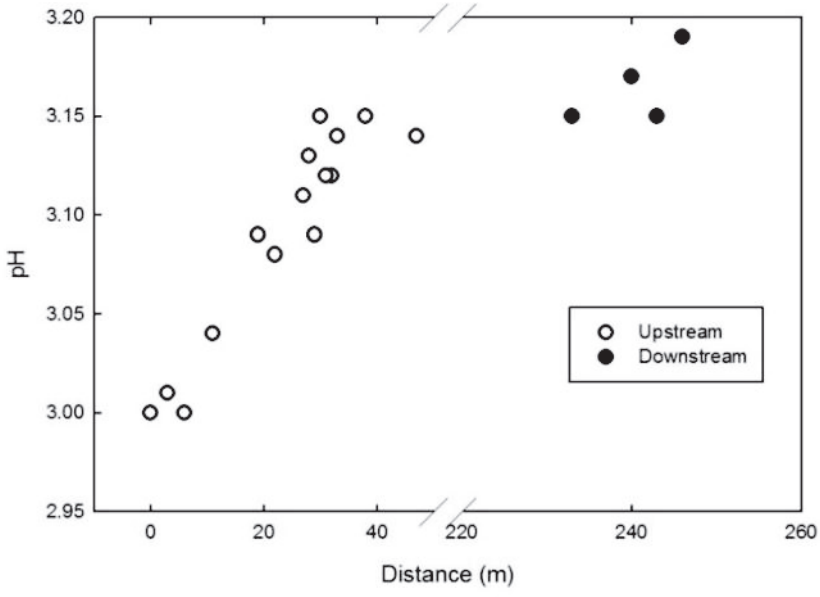


Fig. 2-2 Variations of pH along the distance in stream water of the study area.

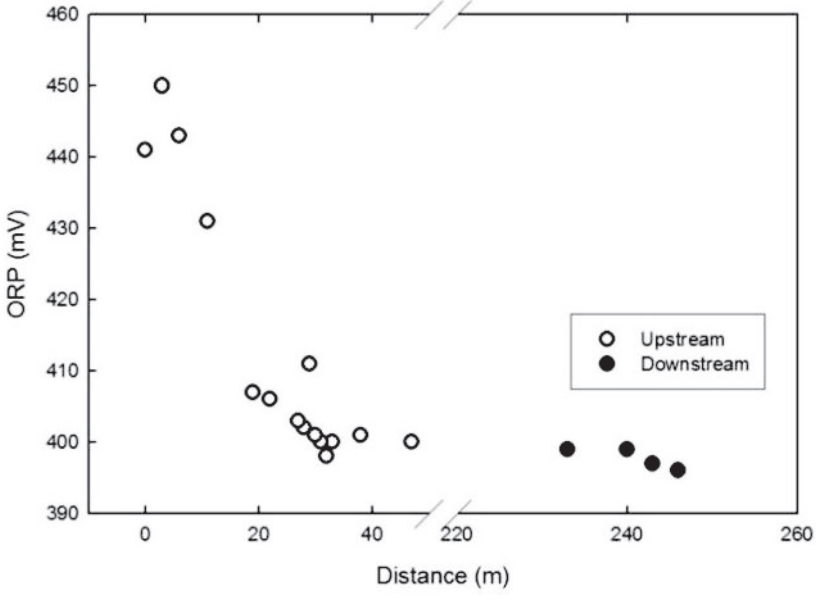


Fig. 2-3 Variations of ORP(mV) along the distance in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

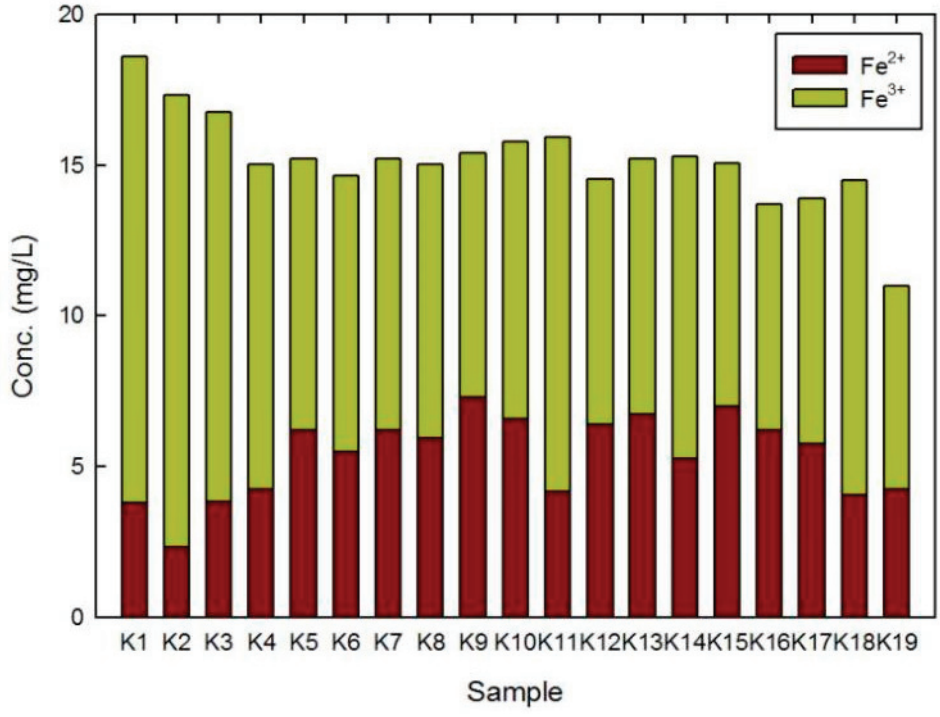


Fig. 2-4 Variations of Fe concentrations in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Stumm and Morgan.(1981)에 의한 황철석의 산화작용에 대한 모델 모식도(Fig. 2-5)는 아래와 같으며, 이때 Fe 산화속도는 pH환경에 따라 다르게 나타난다. 식(2-1)과 같이 황철석이 산화작용에 의해 Fe^{2+}, H^{+}가 방출된다. 환원상태의 용존 Fe^{2+}는 식(2-2)와 같이 Fe^{3+}로 산화되면서 H^{+}를 소모하며, 용존 Fe^{3+}는 식(2-3)과 같은 수화반응(hydration)을 통해 철수산화물로 침전되며, jarosite, schwetmannite, 침철석(α-FeOOH), akaganeite(β-FeOOH) 등과 같은 다양한 철수산화물로 침전된다(Hallberg and Ferris, 2004). 이는 수계 거리에 따라 하천수 시료내 존재하는 Fe^{2+}함량이 2.33에서 7.29 mg/L의 범위로 상류에서 하류로 갈수록 감소하고, 이와 반대로 Fe^{3+}함량은 6.74에서 14.99 mg/L의 범위로 증가하는 분석 결과와 일치한다(Fig. 2-6, Fig. 2-7). 또한, Park et al.(2009)은 본 연구지역 수계에 존재하는 미생물을 조사한 결과, 철산화미생물의 일종인 *Acidthiobacillus* 종(species)으로 판단되는 미생물체를 보고하였으며, 상기 황철석의 산화작용을 철산화미생물이 촉진시켰을 것이라 판단된다.

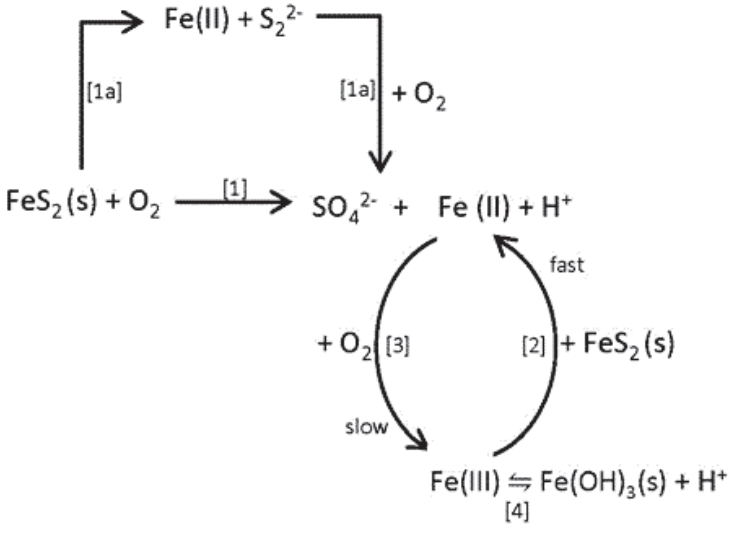


Fig. 2-5 Model for the oxidation of pyrite(Stumm and Morgan, 1981).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (2\text{-}1)$$

$$Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O \quad (2\text{-}2)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (2\text{-}3)$$

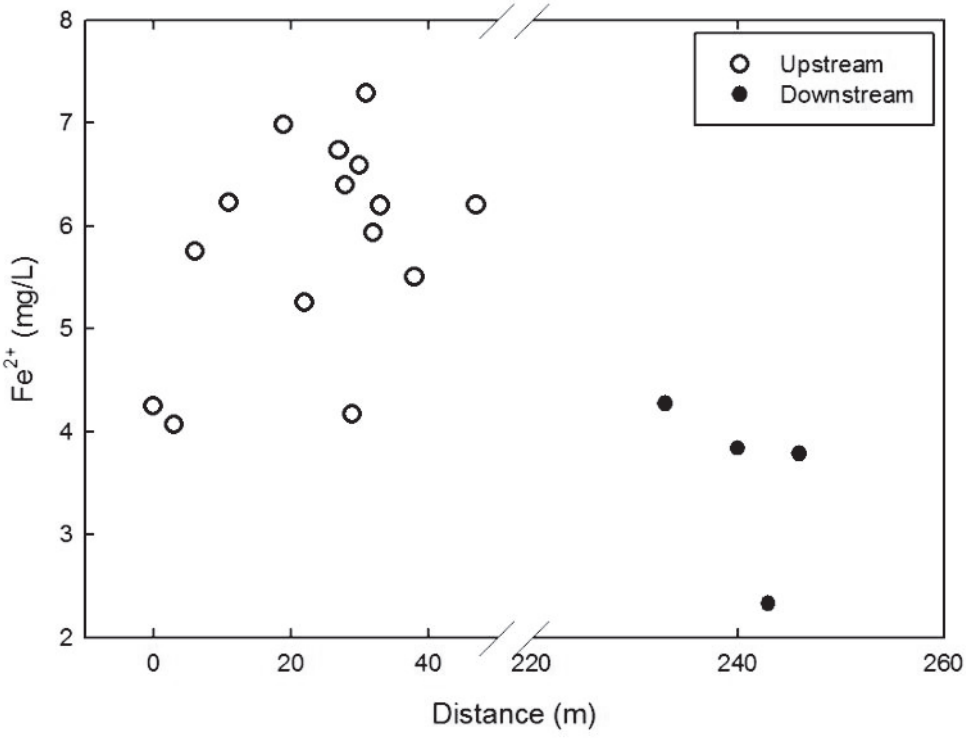


Fig. 2-6 Variations of Fe^{2+} concentrations(phenanthroline method) along the distance in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

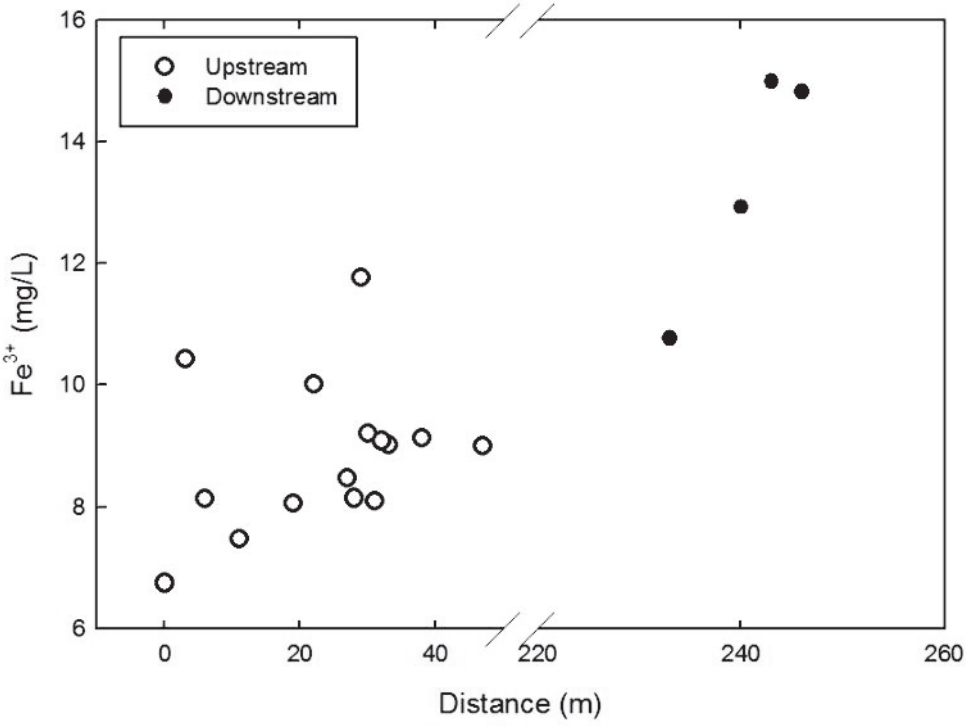


Fig. 2-7 Variations of Fe^{3+} concentrations along the distance in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

광산지역 수계에서 발생되는 As는 필연적으로 기후, 지질학적, 수리학적 환경, 광석광물 및 맥석광물 등에 기인되어 다양한 특징으로 나타난다. 특히, 광산지역의 수계에서 나타나는 As의 기원은 황비철석의 용해에 의한 것으로 알려져 있다(Williams, 2001). 이러한 특성으로 인해, 수계에서 비소는 황비철석의 표면으로부터 수용액으로 비산이온(+5, arsenate) 또는 아비산이온(+3, arsenite)형태로 용출된다. 또한, 비소는 산화환경에서 비산이온($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$)으로 안정화되며, 환원환경과 산성 및 중성 환경에서는 아비산이온($H_3AsO_3^0$, H_2AsO_3)이 우세하게 존재한다(Fergusson, 1990). 산성광산배수에 용해된 비소의 함량은 pH와 ORP범위에 대한 규칙성으로 존재하지 않으며, 이들은 각기 지역 내에서 비소의 이동성과 희석을 조절하는 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다. 연구지역의 As함량은 1.34 ~ 2.42 μg/L의 범위로 상류지역에서 검출된 후, 하류지역에서는 불검출 되었다(Fig. 2-8). 본 연구지역 수계 상류지역에서 As가 검출된 원인은 폐석적치장 내 함금석영맥에 맥석광물로 존재하는 황비철석 등과 같은 As로 이루어진 황화광물의 용해에 의한 결과로 사료되며, 하류지역의 As는 불검출로 나타나는데, 이는 본 연구지역의 폐석적치장에서 용출된 비소가 산화환경에서 철비산염과 같은 금속 비산염 형태로 침전, 유기물질과 착화합물 형성 혹은 고령토로 구성된 폐석적치장 주변 토양에 흡착된 것으로 판단된다.

일반적으로 황화광물에 포함된 S는 산화작용에 의해 thiosulfate($S_2O_3^{2-}$), trithionate($S_3O_6^{2-}$), tetrathionate($S_4O_6^{2-}$)와 같은 중간 생성물을 형성하고, 이들이 다시 산화되어 최종적으로 황산염이 된다(Baker and Bafield, 2003). 측정된 SO_4함량은 324.29 ~ 349.33 mg/L의 범위로 다른 원소들에 비하여 상대적으로 높게 나타난다(Fig. 2-9). 이는 연구지역 상류에 위치한 폐석적치장에 방치되어 있는 황화광물의 영향으로 보이며, 상기 식 (2-1)에서 기술했던 황화광물의 산화작용과 더불어 원소 황(S^0)을 에너지원으로 이용하는 *Acidithiobacillus* 종 및 *Leptospirillum* 종과 같은 호산성 황산화미생물의 대사작용에 의해 SO_4가 형성된 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

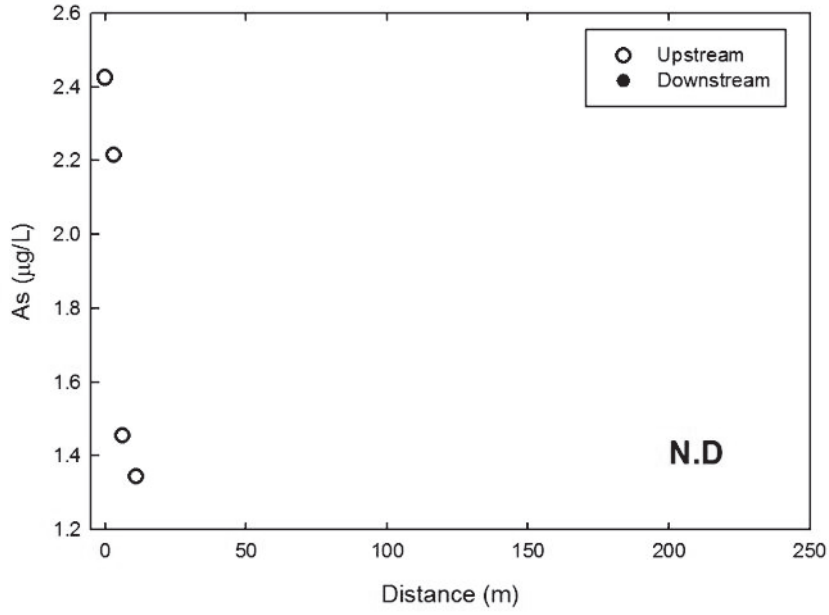


Fig. 2-8 Variations of As concentrations along the distance in stream water of the study area.

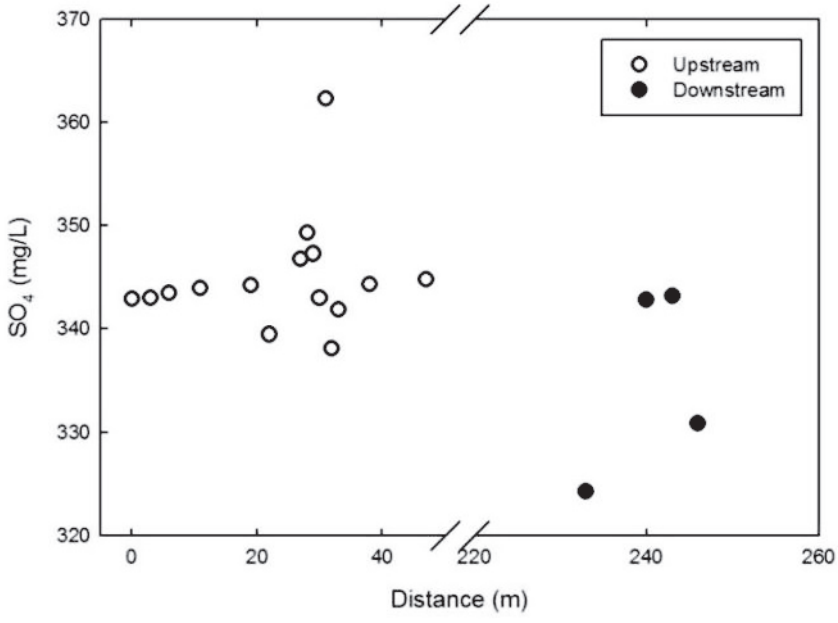


Fig. 2-9 Variations of SO_4 concentrations along the distance in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Au는 산화환경의 수용액에서 Au^0, Au^{1+}, Au^{3+}형태로 존재하며 thiosulfate ($(S_2O_3)_2^{3-}$), Cl^-, OH^- 등과 같은 착화제와 결합하여 $Au(S_2O_3)_2^{3-}$, $AuCl_2^-$, $AuCl_4^-$, $AuOH(H_2O)^0$와 같은 착화합물(complex)을 형성한다(Berrodier et al., 2004; Benedetti and Boulegue, 1991). 이들 착화합물은 pH환경에 따라 용해도 및 이동도에 영향을 받으며, 각 환경에 따라 산성 환경에서는 $AuCl_2^-$ 형태, 중성 환경에서는 $Au(S_2O_3)_2^-$형태로 각각 우세하게 존재하게 된다 (Shaw, 1999; Berrodier et al., 2004).

Benedetti and Boulegue(1991)는 지표환경에서 금을 함유하는 황화광물이 산화되면 금(Au^0)이 물속으로 방출되고 식 2-4와 같이 thiosulfate와 복합물 혹은 리간드를 형성하며, 이와 동시에 수계에 존재하는 미생물은 thiosulfate를 산화시켜 황산염(sulfate) 생성 및 Fe^{2+}이온을 Fe^{3+}로 산화시키며, thiosulfate와 복합물을 형성하고 있던 Au^{1+}이온은 Au^0으로 환원된다. 이와 같이 폐석에 존재하고 있던 Au는 오랜 시간동안 무기·생물학적 산화작용을 통해 토양 및 수계로 용출된 것으로 판단된다. 수계로 용출된 Au이온은 용해도가 적고 이동도가 낮기 때문에 비교적 근원지 가까이에 농집되는 특성을 가지며, 수계의 pH 증가는 금의 안정도를 감소시키다 (Boyle, 1979).

$$1/4O_2 + H_3O^+ + Au^0 + 2(S_2O_3)^{2-} \leftrightarrow Au(S_2O_3)_2^{3-} + 3/2H_2O \qquad (2\text{-}4)$$

$$3Au(H_2O)_2^+ \leftrightarrow 2Au^0 + Au(H_2O)_4^{3+} + 2H_2O \qquad (2\text{-}5)$$

연구지역 하천수의 Au함량은 0.68 ~ 0.97 mg/L범위로 다른 중금속 원소와 유사하게 상류에서 하류로 진행될수록 감소하는 경향을 보이며, 하류에서는 불검출 되었다(Fig. 2-10). 연구지역의 수계에서 Au이온은 식 (2-4), (2-5)와 같은 sulfur의 중간산물과 반응하게 되며, Au^{1+}는 산화-환원반응에 의해 Au^0, Au^{3+}이온형태로 나타난다. 또한, Au^0는 식 (2-5)와 같이 중간산물인 $(S_2O_3)_2^{2-}$와 반응하여 Au^{1+}로 존재하게 된다. 이와 같은 반응으로 인해 연구지역 Au의 함량은 수계의 하상퇴적물과 흡착반응을 통해 거리에 따라 함량 감소 및 불검출된 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

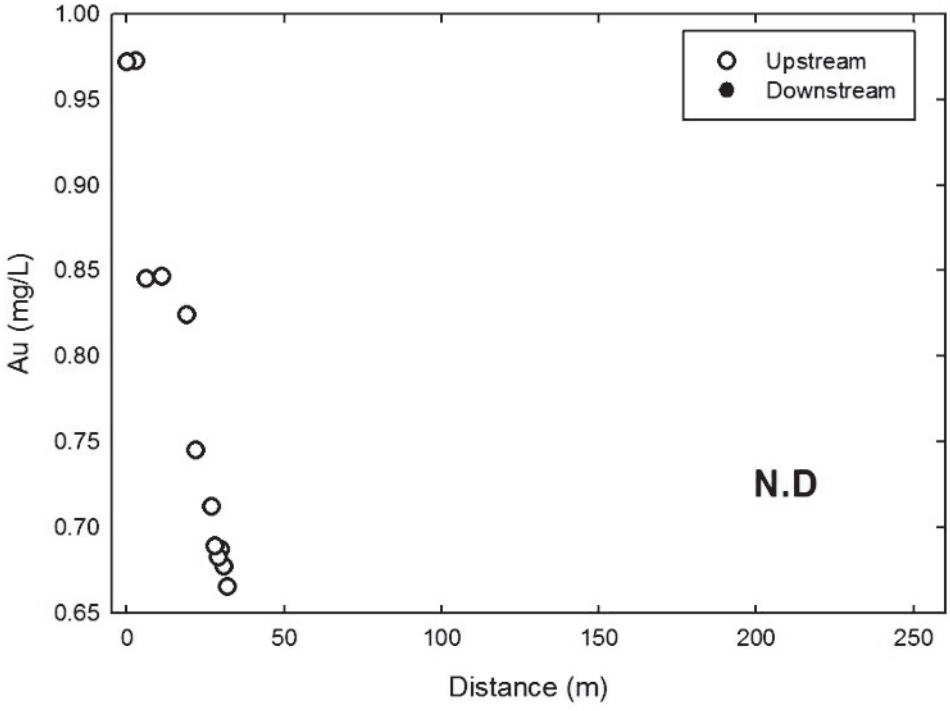


Fig. 2-10 Variations of Au concentrations along the distance in stream water of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 거리에 따른 하상퇴적물의 특성

산성광산배수 영향을 받아 수계에 형성된 하상퇴적물의 XRD 분석결과 모든 하상퇴적물에서 석영과 침철석(goethite)의 회절선이 관찰되었다(Fig. 2-11). 이들은 상류보다 하류의 하상퇴적물에서 침철석의 X-선 회절값이 발달되어 나타났다. 하천수에서 산화작용에 의하여 생성된 Fe^{3+}이온은 가수 분해되어 비정질의 철수산화물로 침전되었으며, Park et al.(2001)의 연구에 의하면, 비정질의 철수산화물($Fe(OH)_3$)은 ferrihydrite, lepidocrocite로 상변화 되며 다시 침철석과 적철석(hematite)으로 전이된다고 하였다.

연구지역의 산성광산배수의 화학분석 결과(table 2-2)를 기반으로 연구지역 수계에 침전 가능한 이차광물을 예측하기 위하여 지화학 해석모델인 PhreeQC를 이용하였으며 이를 통해 포화지수(saturation index, SI)를 산출하였다. 과포화 되어 침전될 가능성이 높은 이차광물은 $Fe(OH)_{2.7}Cl_{0.3}$(SI: 4.66 ~ 5.36), 침철석(SI: 3.92 ~ 4.93), 적철석(SI: 9.75 ~ 11.80), maghemite(SI: 1.04 ~ 2.60) 및 자철석(SI: 2.63 ~ 5.27)로 나타났다. 하상퇴적물의 하류시료에서 포화지수가 과포화로 도출된 침철석은 XRD분석으로 확인되었지만, 포화지수가 과포화로 나타나는 적철석은 XRD에서 관찰되지 못하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

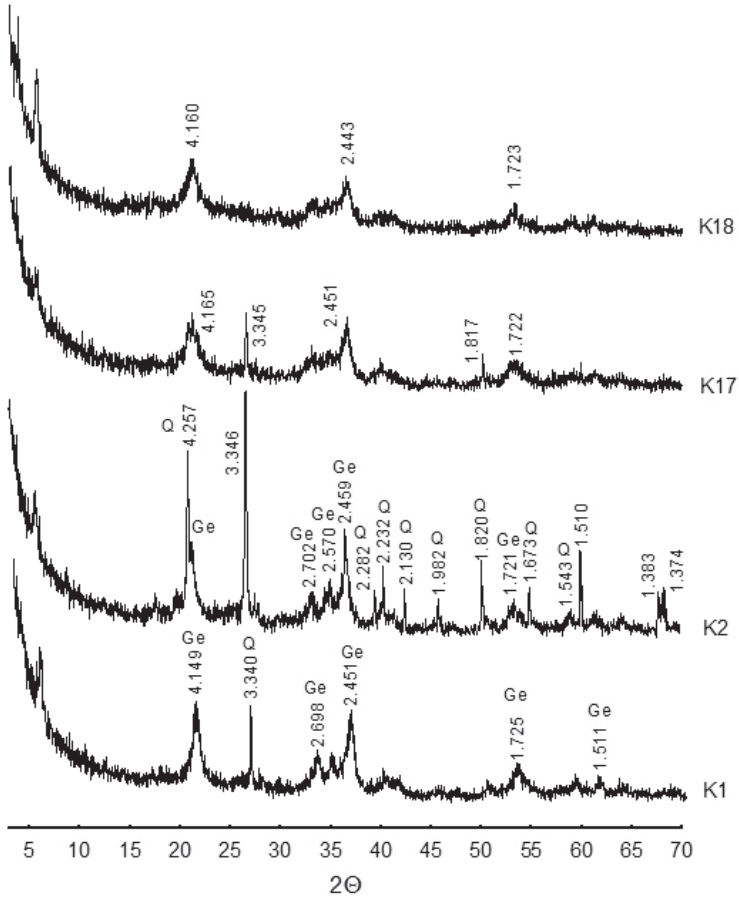


Fig. 2-11 X-ray powder diffraction patterns for stream sediments in study area(Q; quartz, Ge; goethite).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하상퇴적물의 화학적 조성을 파악하기 위하여 화학분석을 실시한 결과 Fe, SO_4, As, Au는 각각 478.74 ~ 542.98 mg/kg, 10,189.16 ~ 14,796.16 mg/kg, 0.245 ~ 0.612 mg/kg, 13.76 ~ 22.85 mg/kg의 함량범위를 보였다 (Table 2-3). 이와 같이 하상퇴적물에서 중금속원소 함량이 높게 나타나는 이유는 각원소의 이온특성, 용해도 및 부유성 퇴적물의 비표면적에 의한 영향으로 판단된다. 특히 산성광산배수에 의하여 형성된 비정질의 철수산화물은 비표면적이 크기 때문에 이들 중금속들을 흡착한 것으로 판단된다 (Brady et al., 1986).

Table 2-3. Chemical constituent for sediments in the study area.

Sample		Fe (mg/kg)	Au (mg/kg)	As (mg/kg)	SO_4 (mg/kg)
Down stream	K1	478.74	15.88	N.D	13394.39
	K2	506.98	15.88	N.D	11771.66
	K3	515.28	14.52	N.D	14550.31
	K4	524.59	14.52	N.D	14796.16
Up stream	K5	519.55	15.28	N.D	14229.15
	K6	524.36	14.37	N.D	13603.14
	K7	523.66	14.06	N.D	14032.34
	K8	520.64	15.12	0.24	13604.48
	K9	525.76	14.06	0.26	13149.67
	K10	519.86	13.76	0.31	13012.29
	K11	523.28	14.06	0.35	13030.49
	K12	519.40	15.88	0.39	12485.19
	K13	518.23	16.18	0.45	14256.98
	K14	520.95	16.18	0.49	13194.60
	K15	542.98	17.39	0.51	12167.22
	K16	514.12	18.76	0.54	13836.16
	K17	524.98	18.30	0.61	10189.16
	K18	521.10	20.57	0.52	12586.45
	K19	541.12	22.85	0.58	12547.69

N.D : not detect.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

하상퇴적물에 함유되어 있는 As함량을 거리별로 나타낸 결과(Fig. 2-12), 상류에서 하류로 갈수록 As함량은 감소되어 나타났다. 이와 같이 철수산화물에 함유된 As함량이 감소한 원인은 비정질의 철수산화물에 흡착되기 때문이다(Pierce and Moore, 1982). Wakao et al.(1982)에 의하면 상류의 산성광산배수에는 주로 As^{3+}인 아비산이온(arsenite)이 주로 용해되어 있고, 반면 하류의 산성광산배수로 갈수록 비소는 As^{5+}인 비산이온(arsenate)으로 용해되어 있는 것으로 설명하였다. 비정질의 철수산화물의 등전위점(point of zero charge)은 pH 8.5에서 8.6이다(Stumm and Morgan, 2012). 따라서 비정질의 철수산화물은 pH 8.5보다 낮은 수용액에서는 양전하를 띠게 되고, 반대로 pH 8.5보다 높은 수용액에서는 음전하를 띠게 된다. 그러므로 pH 범위가 3.00에서 3.19로 나타나고 있는 연구지역의 하천수에서 As이온종은 음이온 형태인 $HAsO_4^{2-}$으로 존재하게 되고, 비정질의 철수산화물은 양전하를 띠게 되어 As이온은 정전기적인 인력에 의해 철수산화물의 표면에 흡착되었을 것이다. 이러한 특성 때문에 철수산화물이 As의 거동을 효과적으로 제어하는 것으로 판단된다. 특히, Kim et al.(2009)의 평형흡착 실험결과, As는 pH 4 이하 환경일수록 침철석에서 높은 흡착량을 보이나, pH가 증가될수록 흡착량이 감소하여 나타난다고 하였다. 지질매체에서 대부분의 As는 철수산화물에 흡착 또는 공침전되어 존재함을 감안할 때 이는 철수산화물의 용해와 밀접한 연관이 있는 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

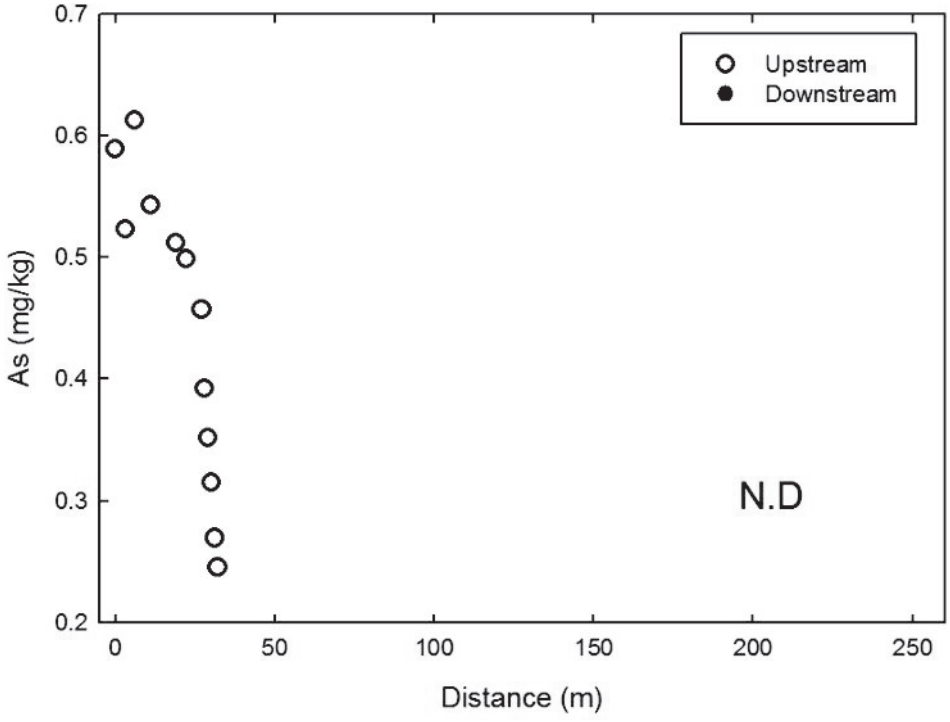


Fig. 2-12 Variations of As concentrations along the distance in stream sediments of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

거리에 따른 하상퇴적물의 Au함량은 평균 16.19 mg/kg으로 나타나고 상류에서 높은 함량을 보이다가 하류지역으로 갈수록 Au함량이 감소되며, 수계에서와는 다르게 하류에서 검출되어 나타난다(Fig. 2-13). Au이온은 연구지역 수계에서 다양한 중금속 이온들과 $Au(S_2O_3)^-$, $AuCl_2^-$, $AuCl_4^-$ 등과 같은 음이온 착물(complex)형태로 존재하게 된다. 또한, Au이온은 수계에서 Au^{3+}는 Au^0로 환원되며 동시에 Fe^{2+}는 Fe^{3+}로 산화가 이루어져 연구지역 수계에 존재하는 침철석에 흡착된 것으로 판단된다. 연구지역의 산성광산배수는 하류로 가면서 지류와 혼합되어 pH가 증가하기 때문에 금의 안정도가 감소하며, 복합물로부터 환원된 Au^0는 1 μm 이하의 콜로이드 입자를 형성한다. 이때 금 입자의 표면전하는 음전하를 띠게 되고 양전하의 철산화물과 정전기적으로 강하게 결합한다(McHugh, 1988). 침철석의 등전위(Juang and Wu, 2002)는 약 7.5이기 때문에 연구지역의 수계 pH가 약 3.0인 산성광산배수에서 침철석의 표면전하는 양전하를 띠게 된다.

Vlassopoulos and Wood(1999)는 자유에너지 선형관계(linear free energy relationship)를 이용한 Au의 착화합물의 안정도 상수(stability constant) 크기를 파악한 결과 $CN^- > S_2O_3^{2-}$, $NH_3 > OH^- > I^- > SCN^- > OH(H_2O) > Br^- > Cl^- > H_2O$로 나타난다고 하였다. 안정도 상수가 큰 $Au(S_2O_3)^-$가 $AuCl_4^-$보다 반응은 먼저 일어나지만, 침철석에서의 흡착률은 $AuCl_4^-$(2.33 ~ 6.02%)가 $Au(S_2O_3)^-$(0.6 ~ 1.05%) 보다 크다(Ran et al., 2002). 이는 pH의 영향을 크게 받으며, 입체장해(steric hindrance)에 따른 흡착밀도에 의해 $AuCl_4^-$ 경우 침철석과 내권(inner-sphere)에 결합되지만, $Au(S_2O_3)^{3-}$의 경우 침철석과 외권(outer-sphere) 결합에 의해서 $Au(S_2O_3)^{3-}$보다 $AuCl_4^-$착화합물에 쉽게 결합하게 된다(Machesky et al., 1991).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

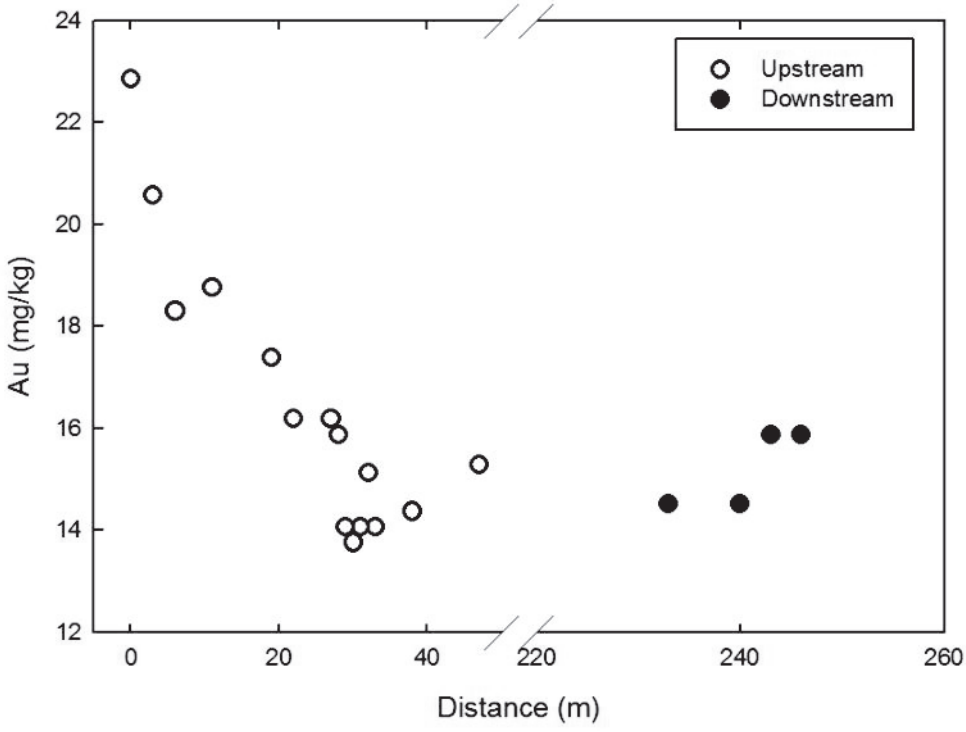


Fig. 2-13 Variations of Au concentrations along the distance in stream sediments of the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

연구지역 하상퇴적물에 존재하는 Au의 존재형태를 파악하기 위해 연속추출법을 적용하였다. 분석시료의 선택은 이동도가 낮은 특성을 고려하여, 상류지역의 하상퇴적물 중 K17, K16 두 지점시료를 선택하여 연속추출법을 적용하였다. 전함량 추출농도에 대한 연속추출 결과 각 단계별농도 합은 95.58, 101.86%로 나타났다. 연구지역의 Au는 다양한 화학적 형태로 분포하고 있으며, 이온교환성 형태(K16: 11.35%, K17: 10.33%), 탄산염 결합형태(K16: 10.55%, K17: 11.64%), 철-망간 수산화물 형태(K16: 24.68%, K17: 26.39%), 유기물-황 결합형태(K16: 25.21%, K17: 28.03%), 잔류성 형태(K16: 23.77%, K17: 25.46%)로 구분된다(Table 2-4). 따라서 하상퇴적물에 존재하는 Au는 철-망간수산화물과 유기물-황 및 잔류성 형태에 우세하게 존재하는 경향을 보인다.

Table 2-4. Chemical speciation of Au in the stream sediment by sequential extraction method.

Sample	K16 (mg/kg)	K17 (mg/kg)
STEP 1	2.13 (11.35%)	1.89 (10.33%)
STEP 2	1.98 (10.55%)	2.13 (11.64%)
STEP 3	4.63 (24.68%)	4.83 (26.39%)
STEP 4	4.73 (25.21%)	5.13 (28.03%)
STEP 5	4.46 (23.77%)	4.66 (25.46%)
Sum	17.93	18.64
Total digestion	18.76	18.30
Recovery (%)	95.58	101.86

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 광산폐기물을 이용한 금의 회수가능성

하상퇴적물에 흡착된 금을 납-시금법을 이용하여 금 회수 가능성을 확인하고자 거리에 따라 시료를 선택한 후, 납-시금법을 수행하였다. 납-시금법은 1,200℃의 용융과정에서 목적금속은 융제와 반응한 후, 비중차에 의해서 불순물을 분리시킨다. 비중이 높은 목적금속인 금(비중 19.3)과 은(비중 10.5) 등은 합금(alloy)을 형성하여 bead형태로 침전되며, 불순물인 규산염광물(비중 2.7 ~ 3.5)은 부상(float)되어 슬래그 형태로 분리된다. Fig. 3-1은 납-시금법의 4단계로부터 얻은 bead이며, 이를 SEM & EDS로 표면을 관찰한 결과 Fig. 3-1e를 제외한 나머지 모두 100wt.% Ag(Table 3-1)로 나타나며, 수계의 거리에 따른 bead의 상대적 크기는 크게 나타나지 않았다.

Table 3-1. The EDS analysis component of bead from Fig. 3-1(normalized, in wt%).

Sample	Ag	Mg	Total
K02	100.00	-	100.00
K03	100.00	-	100.00
K10	100.00	-	100.00
K11	100.00	-	100.00
K18	98.67	1.33	100.00
K19	100.00	-	100.00

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

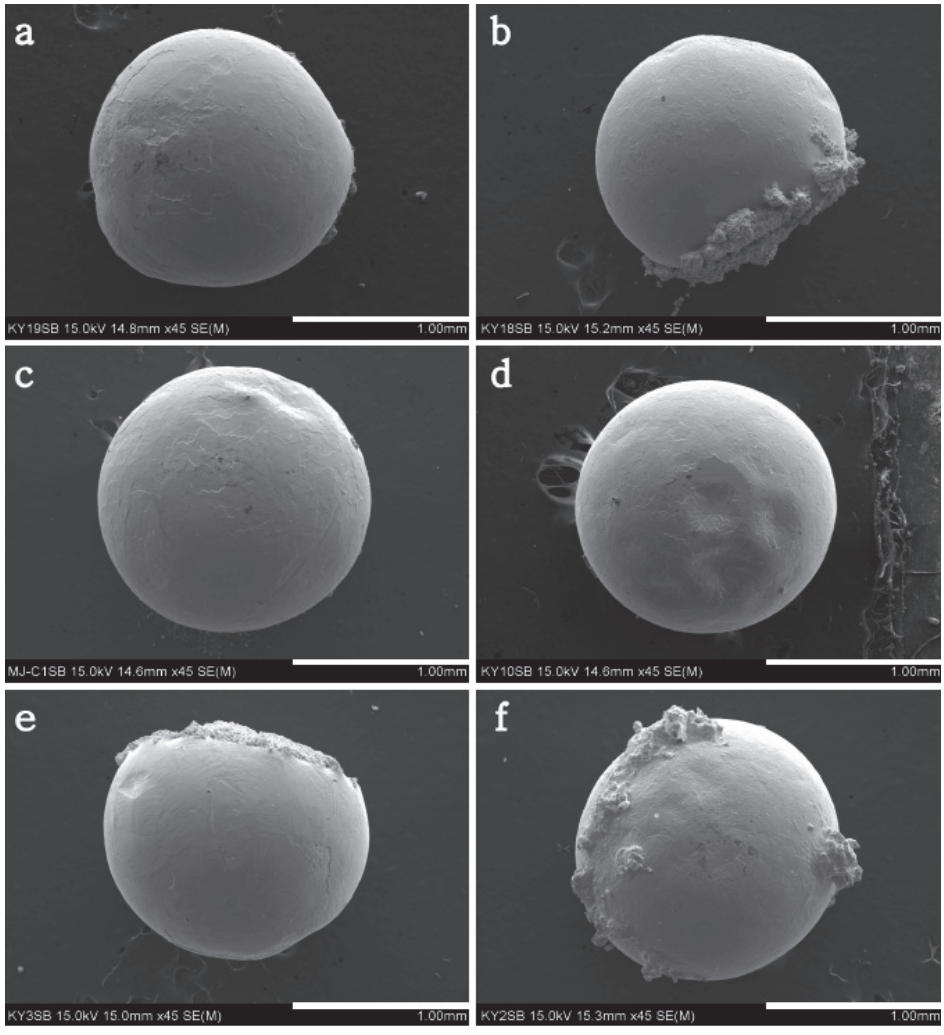


Fig. 3-1 SEM image of bead from lead-fire assay(a; K02, b; K03, c; K10, d; K11, e; K18, f; K19). The scale bar is 1 mm in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

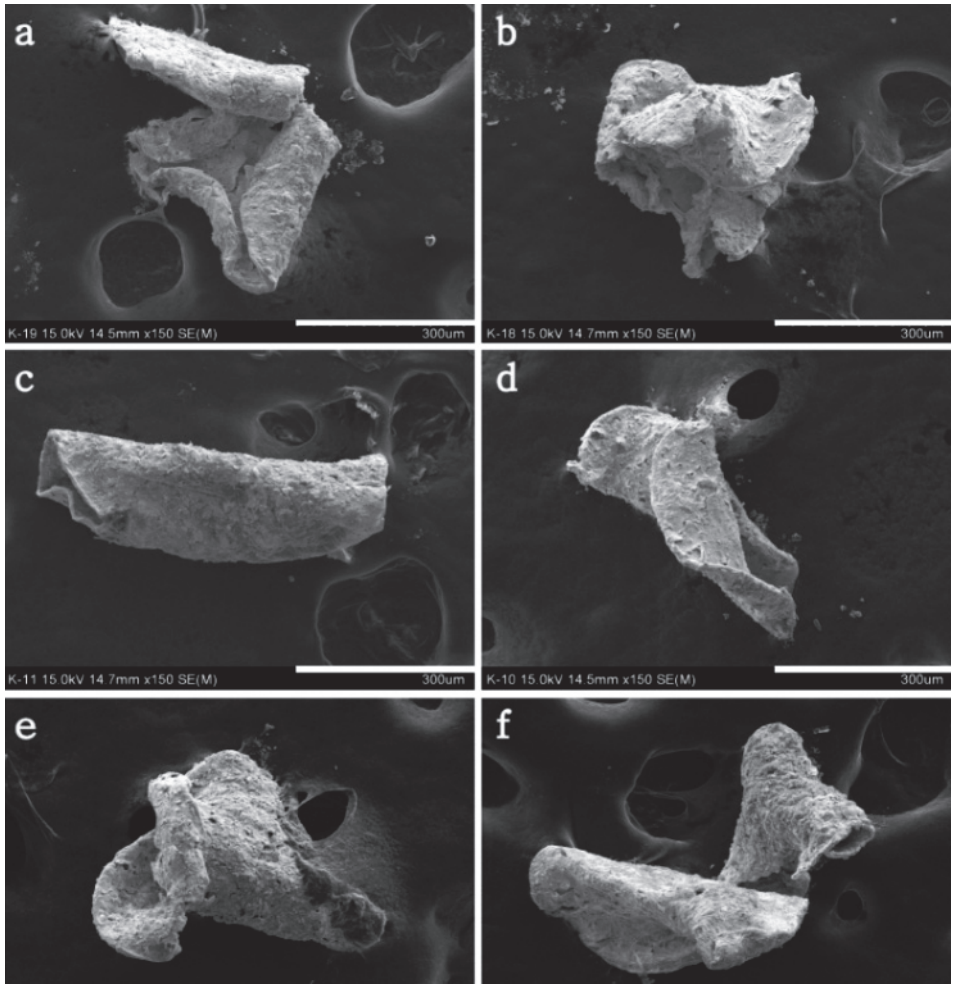


Fig. 3-2 SEM image of gold particles from lead-fire assay(a; K02, b; K03, c; K10, d; K11, e; K18, f; K19). The scale bar is 300 ㎛ in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 3-2. The EDS analysis component of gold particles from Fig. 3-2(normalized, in wt%).

Sample	Au	Si	O	Fe	K	Total
K02	51.57	10.78	37.65	-	-	100.00
K03	69.12	4.85	26.02	-	-	100.00
K10	69.56	13.18	17.26	-	-	100.00
K11	53.63	8.80	35.44	1.18	0.95	100.00
K18	79.42	2.38	18.19	-	-	100.00
K19	78.92	3.50	17.57	-	-	100.00

Fig. 3-2는 Cupellation을 통해 얻어진 bead를 최종단계인 Parting & Dissolution(5단계)을 수행하여 얻어진 금 입자들이다. 금 입자 표면에 대하여 EDS 분석을 실시한 결과 51.57 ~ 79.42 wt.% Au가 측정되었다(Table 3-2). 또한, 금 입자표면의 EDS분석에서 Si, Fe, K등의 원소들이 검출되었는데 이들은 용융온도, 용융시간, 융제혼합비 등 납-시금법에 따른 시료의 재결정과 연구지역의 지질학적 특성 등으로 인해 발생된 규산염광물 등의 불순물로 판단된다.

연구지역의 하상퇴적물에서 회수된 금의 품위는 86% 이상으로 나타나고 있어, 이는 치과 의료용 수준으로 사용가능한 것으로 조사되었다. 납-시금법을 통해 회수된 금 함량은 최소 0.05 g/t에서 최대 0.47 g/t 으로 나타나며, 평균 금 함량은 0.174 g/t이다(Fig. 3-3). 하상퇴적물을 이용하여 납-시금법을 수행한 결과 화학분석을 통해 확인된 금 함량 기준대비 금 회수율은 3% 미만으로 나타난다. 이러한 원인은 결정형태의 시료가 아닌 비정질 형태로 이루어진 하상퇴적물의 특성과 납-시금법에서 사용된 융제와 용융반응이 정광기준에 맞추어 납-시금법이 수행되었기 때문에 회수율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

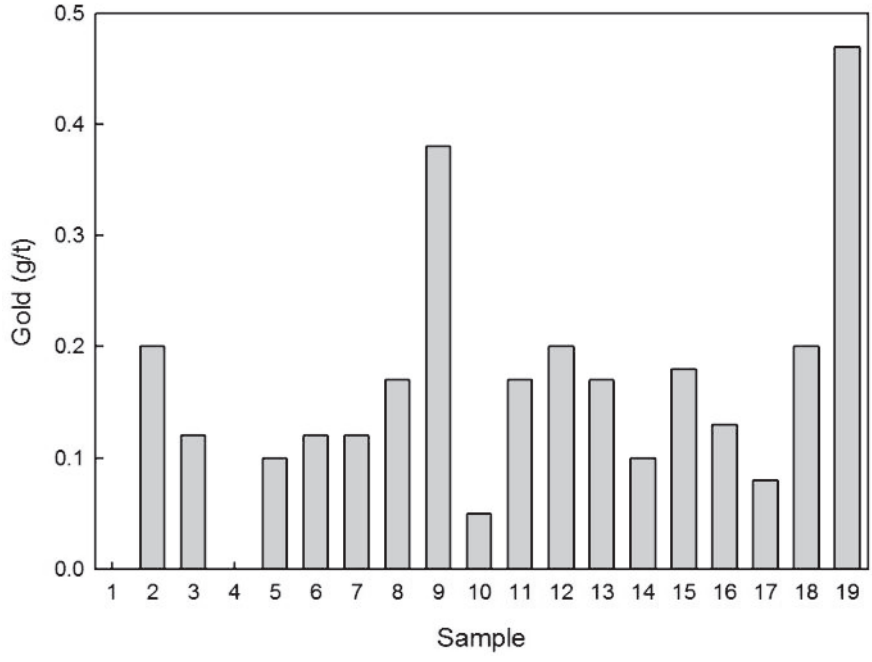


Fig. 3-3 Recovery of gold in the bead from lead-fire assay.

납-시금법을 통해 발생된 시료의 슬래그에 대해 다시 납-시금법을 수행한 결과(Fig. 3-4) 1.01 ~ 1.95 g/t의 범위(평균 1.37 g/t)로 손실되었다. 납-시금법의 특성상 비중차를 이용하여 목적금속인 금을 bead형태로 회수하지만 하상퇴적물의 경우, bead보다 슬래그에서 금 함량이 높게 나타났다. 이는 납-시금법의 융제 중 하나인 산화납이 목적금속인 금을 bead로 포집하지 못하고 목적금속이 슬래그로 분리된 것이다. 이를 통해서, 하상퇴적물과 같은 결정형태가 아닌 비정질 형태의 시료를 대상으로 납-시금법을 수행할 경우 목적금속을 포집하는 역할을 하는 산화납은 부적절한 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

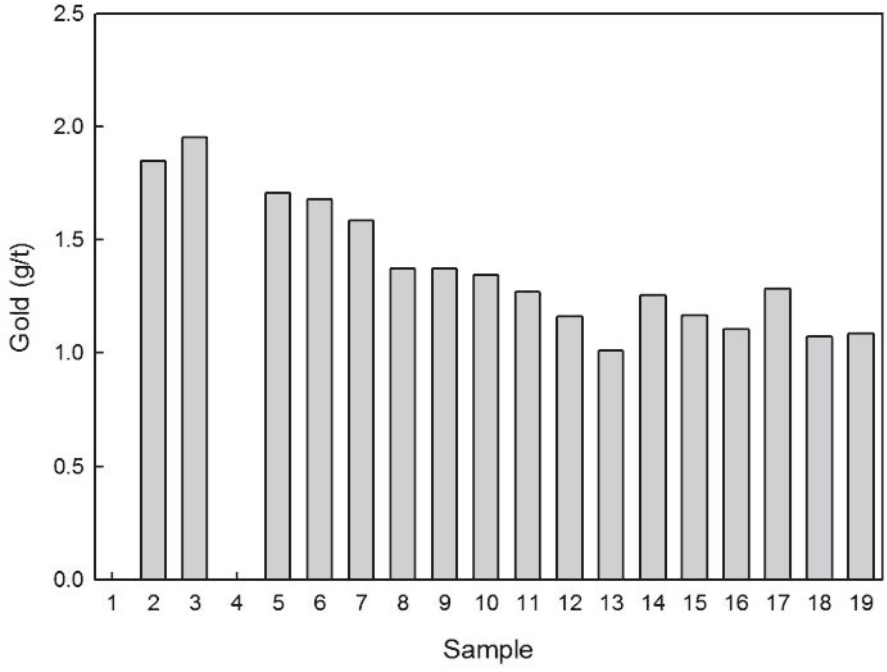


Fig. 3-4 Recovery of gold in the slag from lead-fire assay.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 고찰

국내에서는 기존 광산폐기물에 대한 연구의 접근이 주로 오염의 확산방지와 무해화에 치중하는 경우가 많았으나, 최근 연구동향을 조사한 결과 광산폐기물을 폐기물이 아닌 유용한 자원을 회수할 수 있는 대상으로 인식하여 유가자원을 회수하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한, 금과 관련된 연구주제는 최근 광업이 아닌 도시광산(urban mining)을 대상으로 금 침출 및 회수에 관한 연구가 적극적으로 진행되고 있다. 이러한 원인은 금은 우수한 물리화학적 특성을 갖고 있어 전기·전자의 소재로써의 가치가 높으며, 부가가치가 매우 높은 금속이기 때문이다. 이러한 산업 및 사회적 배경으로 연구의 키워드를 금(gold)으로 선정하였으며, 산화화경에서 비가시성 금의 거동과 회수에 관한 연구를 주제로 본 연구를 계획하였다.

폐광된 금 광산을 연구배경으로 폐광산 주변 광산폐기물의 특성, 산화작용으로 생성된 산성광산배수와 하상퇴적물의 거리에 따른 분포특성 및 존재형태 등을 규명하고자 하였다. 하지만, 본 연구에서는 산성광산배수, 하상퇴적물의 현상위주로 기술하였다. Au를 비롯한 중금속의 화학적 speciation은 그들의 거동측면에서 매우 중요한 문제이며 가장 기본적인 문제해결의 출발점이다. 하지만, 연구에서 서술된 내용과 방식은 매체들의 상관성을 해석함에 있어서 Au, As 원소의 종 분포에 대한 독자적 계산 없이 기존의 논문과 자료에 의거하여 추정된 화합물을 제시하였다. 이로 인해 연구주제의 핵심적 요소가 빠진 상태에서 기술되어 논문의 해석과 전개의 신뢰도가 부족한 상황이다. 또한, 본 연구는 Au, As, Fe 및 SO_4와 같은 4가지 원소를 통해 자연계 환경 조건에서 산화작용에 의한 거동특성의 결론을 도출하는데 있어 한계가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 연구지역의 광석광물에 대한 심층적 조사 그리고 이를 통해 연계성이 높은 중금속원소들을 선택하여 조사 및 분석하여 금속이온에 대한 열역학 프로그램을 이용한 Speciation 계산을 수행하고 이를 바탕으로 중금속들의 거동 특성에 대한 조사가 필요하다. 또한, 자연계는 무기적 산화작용뿐만 아니라 생물학적 산화작용이 발생됨에 따라 다양성과 연계성이 필요할 것

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

으로 판단된다.

하상퇴적물을 대상으로 흡착된 금의 존재형태와 회수 가능성을 파악하기 위해 연속추출법과 납-시금법을 선택하였다. 연속추출법과 납-시금법의 시료의 대상은 비정질형태가 아닌 결정구조형태의 시료를 대상으로 하는 기법으로 하상퇴적물의 존재형태와 회수에 대한 접근성에 있어 일정부분의 오류가 있다. 이러한 시료의 오류로 인해 연속추출의 경우, pH환경이 낮아지는 3 ~ 4단계에서 격렬한 반응으로 인해 시료회수와 획득된 데이터의 신뢰도를 위한 QA/QC 확보에 어려움이 있었다. 납-시금법의 경우 시료와 융제의 혼합을 통해 용융과정에서 비중차를 이용하여 목적금속과 불순물을 분리 및 농축하는 기법이다. 연구지역 뿐만 아니라 하상퇴적물은 결정형태를 이루지 못하고 비정질 형태로 존재하게 된다. 이러한 시료의 특성을 고려하지 않고 정광시료를 기준의 조성된 융제혼합물을 이용한 결과, 하상퇴적물에 존재하는 Au는 전함량 분석 기준대비 납-시금법을 통해 분석된 Au의 회수율이 3%미만의 나타난 것으로 판단된다. 이러한 실험적 오차를 줄이기 위해 노력하였으나, 자연계에 존재하는 하상퇴적물에 대한 시료확보의 어려움으로 인해 다양한 종류의 융제와 융제혼합비 등과 같은 여러 조건의 실험이 진행되지 못하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

5. 결론

연구지역인 전남 광양 본정광산 주변의 토양, 산성광산배수 및 수계에 형성된 하상퇴적물을 통해 지화학적특성을 파악한 결과 폐석적치장의 주변토양은 고령석과 같은 점토광물로 구성되어 있어 중금속 및 유가금속의 함량이 높게 나타난다.

수계의 pH범위는 3.00 ~ 3.19, ORP 범위는 396 ~ 450 mV 범위로 산성광산배수의 특징을 보이며, 산화환경을 나타내고 있다. Fe이온은 산화작용에 의해서 Fe^{2+}의 함량은 하류로 갈수록 감소하고, Fe^{3+}의 함량은 하류로 갈수록 증가된다. 이는 산성광산배수에서 무기·생물학적 산화작용을 통해 하상퇴적물을 형성하였으며, 동시에 As, Au 등의 이온거동에 영향을 미쳤을 것으로 판단된다. Au는 수계의 환경영향 즉, pH, ORP, 침전 및 흡착 등과 같은 요인에 의해 상류에서 하류로 갈수록 함량이 감소 또는 불검출된다.

하상퇴적물에 대한 XRD분석을 실시한 결과 석영 및 침철석으로 나타나며, 침철석은 상류에서 하류로 갈수록 산화작용 및 가수분해작용을 받게 되어 광물의 결정도가 향상되어 X-선 회절값의 intensity와 shape이 발달되어 나타난다. 수계에서 다양한 착화합물형태로 존재하는 Au는 불균등화반응, 산화-환원반응에 의해 침전되며, 이때 침전된 Au 착화합물은 화학적 결합력 차이에 의해 $AuCl_4^-$형태의 착화합물이 우세할 것으로 추측된다. 또한, 침전된 Au는 음전하를 띠게 되어, 양전하를 띠고 있는 침철석과 정전기적 인력에 의해 흡착된 것으로 판단된다.

하상퇴적물을 대상으로 납-시금법을 수행한 결과 평균 0.174 g/ton의 금이 회수되었다. 비록 많은 양의 금이 함유되어 있지 않지만, 고품위로 조사되었다. 광산폐기물에 대한 광물의 지질학적 특성과 주변 영향인자를 고려한 기술개발이 진행된다면, 광산폐기물에서 유가금속의 개발가능성이 높을 것으로 판단되어진다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

제 2 부

납-시금법을 이용한 금의 회수 및 손실 특성파악

Characteristics of the recovery and loss of gold in lead-fire

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

1. 개요

가. 서론

자원개발은 지속가능한 광업의 발전을 위하여 경제・환경・사회적 발전에 부응하는 자원개발기술이 요구되고 있으며, 국가의 경쟁력을 제고시키는 중요한 기술 분야이다. 하지만, 국내 부존자원의 종류는 다양하나 광채규모가 작고 품위가 낮기 때문에 수요처가 한정되고, 고품위 원료광물 및 1차 가공소재광물의 수입이 지속적으로 증가하고 있다. 우리나라는 연간 7.5조원의 광물자원과 2조원의 에너지자원을 소비하는 광물자원 다소비 국가로서 천연자원의 해외의존율은 약 85% 수준이며, 금속광물은 거의 100% 수입에 의존(KOTIS, 2015)하고 있기 때문에 범국가적 차원으로 대책 마련이 필요한 실정이다. 금속은 첨단산업의 소재를 제공하는 핵심원료로서 첨단 산업이 발달함에 따라 그 용도가 다양해지고 있으며, 사용량도 증가하는 실정이다. 특히 코발트, 니켈 등 전략금속과 금, 은 및 백금 등 귀금속의 자원 매장량이 적으며, 일부 국가에 편재되어 있어 안정적 공급량 확보에 어려움을 겪고 있다.

전략금속은 초합금(superalloy), 자성재료, 스텐레스강, 특수강 등의 원료로 사용되고 있으며, 제련공정, 중간제품과 소재로의 가공공정에서 폐자원이 발생되나 대부분 폐기되고 있다. 귀금속 중에서 금(gold)의 경우 전기통신기기, 기기부품용, 장식, 미술공예용 및 치과 의료용 등으로 사용되고 있다. 기술발전에 따라 금속가격은 지속적으로 상승하고 있으며 이와 함께 금 가격 역시 상승하고 있어 금 광산개발이 아닌 금광 자체의 처리 및 활용에 대한 연구는 일부 이루어지고 있다. 대부분 과거 휴・폐광된 금・은광을 대상으로 잔여 원광과 광미의 재활용을 위한 기술 개발연구가 이루어지고 있으며, 일부 휴・폐광을 대상으로 광미 재활용 사업을 진행하고 있다. 하지만 경제・기술적 한계로 인해 지속적으로 개발 및 처리사업을 유지하기 어렵고 특히, 광물의 처리공정은 처리 장비 및 시스템에 의존하

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

는 경향이 높아 국내의 경우, 규모의 한계로 인해 대규모 처리시스템과 장비개발에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 또한, 일부 활용연구가 진행되더라도 국외기술과 시스템을 그대로 도입하여 적용성 평가 및 수정・보완을 하는 수준으로 이루어지고 있는 실정이다. 함금광물을 농축하고 회수하는 방법으로는 비중선별법, 부유선별법, 청화법, 혼홍법 및 화학침출법 등 다양한 선별방법이 적용되고 있다. 비중선별법은 공정이 간단하여 처리비용은 저렴한 반면 실수율이 낮은 관계로 단체분리가 용이한 특별한 경우를 제외하고 전처리 단계로 선택되고 있다. 비중선별과 부유선별법을 병행하여 함금광물을 농축하는 방법은 금의 높은 비중과 광물표면의 특성차이를 이용하는 선광방법으로 실수율이 높아 비교적 폭넓게 적용되고 있다.

광물에 함유된 플래티늄 그룹원소(platinum-group element)와 금과 같은 귀금속류(precious metals)는 미량으로 존재하며 이들을 회수하기 위해 분리-농축과정인 납-시금법(lead-fire assay, Pb-FA)과 니켈-시금법(nickel sulfide fire assay, NiS-FA)을 이용한다. 현재 국내 금 광산에서는 납-시금법을 이용하여 정광(concentrate)에 함유된 금의 품위확인을 위해 이용되고 있다. 하지만, 금을 함유하고 있는 저항성(refractory) 황화광물은 효과적으로 파괴 및 완전분해가 이루어지지 않아, 분리-농축과정에서 금 회수율 감소 및 금 함량의 오차 발생 등으로 인해 경제적 손실이 야기되고 있다. 본 장에서는 납-시금법을 이용한 금의 회수율 최적인자 파악 및 슬래그로 손실되는 금의 영향인자들을 규명하고자 한다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 연구배경

1) 한반도 금·은 광상의 성인적 특성

금과 은의 광화작용은 일반적으로 지각 내에서 야기되는 모든 지질작용 중에서 매우 다양하고 복잡하게 진행되는 것으로 알려져 있다. 특히, 금과 은의 광화작용은 특정 원소를 함유하는 광석광물들은 농집·침전되는 과정이 복잡하고 광상유형에 따라 다양한 변화요인이 작용함으로서, 각 광상유형별로 다양한 형태의 부광대 분포특성을 보여준다. 국내에 부존하는 금·은광산은 한반도 전역에 걸쳐 천여개의 광산이 광범위하게 분포하고 있다. 이들 금·은 광산들은 성인적으로 스카른형 광상, 알라스카이트형(alaskite) 광상, 열수교대형 광상, 열극충진형 맥상광상 및 충적형 사금광상 등의 유형으로 분류되지만, 대부분 열극충진형 열수 맥상광상에 속한다. 이러한 국내 열수맥상형 금·은 광상들은 물리·화학적 생성환경의 차이에 따라 중열수 광상, 한국형 광상 및 천열수 광상으로 분류되었다(Shelton et al., 1988). 한국 금·은광상의 유형은 금속비의 특성에 따라 금-단일형 광상(gold-dominant deposit), 금-은 혼합형 광상(gold-silver deposit), 은-단일형 광상(silver-dominant deposit)으로 분류되며, 금-은광화작용 당시 금속비의 특성은 광물침전환경의 차이를 반영한 것으로 연구되었다(Choi and Wee, 1992). 한반도 전역에 걸쳐 분포하는 금-은 광상에서 석영맥이 배태되는 모암의 유형별 산출비는 화강암(38.4%), 선캠브리아이언 변성암(38.4%) 및 기타 암석(23.2%)으로 보고되었으며, 이러한 함금은-석영맥 산출양상은 대다수 금·은광상이 비교적 심부조건의 지질환경에서 형성되었음을 나타내고 있다(Kim, 1986).

금 단일형 광상은 광석중 Ag/Au비가 대부분 0.1에서 10.0까지의 좁은 변화범위를 보이며, 각 광산의 연도별 금·은 생산량비도 규칙적으로 일정하다. 광석의 금·은 품위는 대부분 광산에서 현저하게 변화하여 부광대와 빈광대가 매우 불규칙적으로 분포하며, 간혹 특정부분에 수백 ~ 수천 g/t의 고품위대를 형성하고 있다. 이러한 광상에서는 광화작용 당시 광화유체의 온도-압력-조성조건이 비교적 일정하게 유도되는 심부환경을 반영하여

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

단순한 광물조합과 함께 유사한 광물군의 침전을 유도한 것으로 연구되었다(Choi and Wee, 1992). 금 단일형 광상은 매우 단순한 광물조합으로 비철금속의 황화광물이 주로 수반되고 황화광물의 양은 보통 1 ~ 3 vol.%정도이다. 에렉트럼은 석영의 균열부 또는 정동석영 사이의 공간을 단독으로 충진하며 주로 자류철석, 황철석, 섬아연석, 방연석, 황동석, 황비철석과 밀접하게 공생한다. 광산에 따라 차이는 있지만, 함Te계 광물인 페자이트(petzite), 조사이트(joseite), 헤사이트(hessite), 알타이트(altite), Cu-Ag-Sb-S계 광물인 사면동석, Ag-Sn-S계 광물인 캔필다이트(canfieldite), 휘은석, 자연창연이 소량 산출된다. 이러한 금 단일형 광상은 에렉트럼과 밀접하게 공생하는 Fe-S계 광물에 따라 자류철석형 금광상과 황철석형 금광상으로 구분된다.

금-은 혼합형 광상은 광석의 Ag/Au비가 1.0 ~ 500.0의 현저한 변화양상을 보이며, 금·은비 변화는 전반적으로 광맥간의 금속비 차이뿐만 아니라, 광화초기에서 말기까지 정출시기의 차이를 반영한다. 따라서 광맥 간의 수평적인 변화와 함께 동일 맥의 수직적 대상분포(metal zoning)의 특징도 나타난다. 이러한 유형의 광상은 수차례 반복 상승한 광화유체로부터 형성되며, 전반적으로 비철금속의 황화광물 이외에도 함은황염광물이 다량 수반되어 광화시기에 따라 상이한 광물군의 특징을 보인다(Choi and Wee, 1992). 금-은 혼합형 광상에서는 비철금속의 황화광물과 함께 함은광물의 종류에 따라 휘은석형 금·은광상과 안티몬형 금·은광상으로 구분된다. 휘은석형 금·은광상에서는 자연은, 휘은석이 함은광물의 주종이며, Cu-Ag-Sb-S계 광물 또는 Ag-Sb-S계 광물의 산출빈도는 극히 미약하고 비교적 단순한 광물공생관계를 보인다. 안티몬형 금·은광상은 일반적으로 자연은, 휘은석과 함께 다량의 함은황염광물이 산출되며, 이들 함은광물의 정출시기는 전반적으로 에렉트럼에 비하여 후기 광화기에 산출되는 경향성을 보이고 있다. 함은황염광물은 Cu-Ag-Sb-As-S계 광물인 함은사면동석, 폴리바사이트(polybasite), Ag-Sb-S계 광물인 농흥은석(pyrargyrite), 미라쥐라이트(miargyrite), Pb-Ag-Sb-S계 광물인 다이아포라이트(diaphorite), 함 Te계 광물인 헤사이트, Ag-Fe-S계 광물인 스텐버자이트(sternbergite)로

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

서 광상에 따라 다양한 공생관계를 갖는다.

은-단일형 광상에서는 금이 단지 부산물로 산출되어 Ag/Au비가 10.0 ~ 1000.0 범위로 매우 높지만 연도별 금·은 생산량비는 비교적 규칙적이다. 은단일형 광상에서는 안티몬형 금·은광상과 전반적으로 유사한 광물공생관계를 보이며, 금은혼합형 광상에 비하여 에렉트럼의 산출빈도가 매우 미약하다. 본 유형의 광상에서는 비철금속의 황화광물과 함께 휘은석, 자연은이 함은광물의 주종을 이루고 있지만, 농홍은석, 폴리바사이트, 함은사면동석, 스텐버자이트, 아지로다이트(argyrodite) 등 함은황염광물도 다양하게 산출된다. 금은혼합형 광상과 은단일형 광상에서는 공통적으로 수차에 걸쳐 반복 상승한 광화유체로부터 형성되며 광화기에 따라 온도-압력-유체조성 등 급격한 환경변화의 요인에 따라 상이한 광물군의 침전을 유도한 것으로 천부의 환경조건을 나타내고 있다(Choi and Wee, 1992).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 비가시성 금

금은 산출상태에 따라 산금(vein gold)과 사금(placer gold)의 종류로 구분된다. 산금은 일반적으로 자연금의 형태로 석영 및 기타 암석의 간극이나 내부에서 분산되어 산출된다(Fig. 1-1). 사금은 광석이 풍화되어 비중차로 생성된 것으로 산금에 비해 비교적 순수하다. 대다수 금은 황철석, 황비철석과 같은 황화광물과 함께 산출된다.

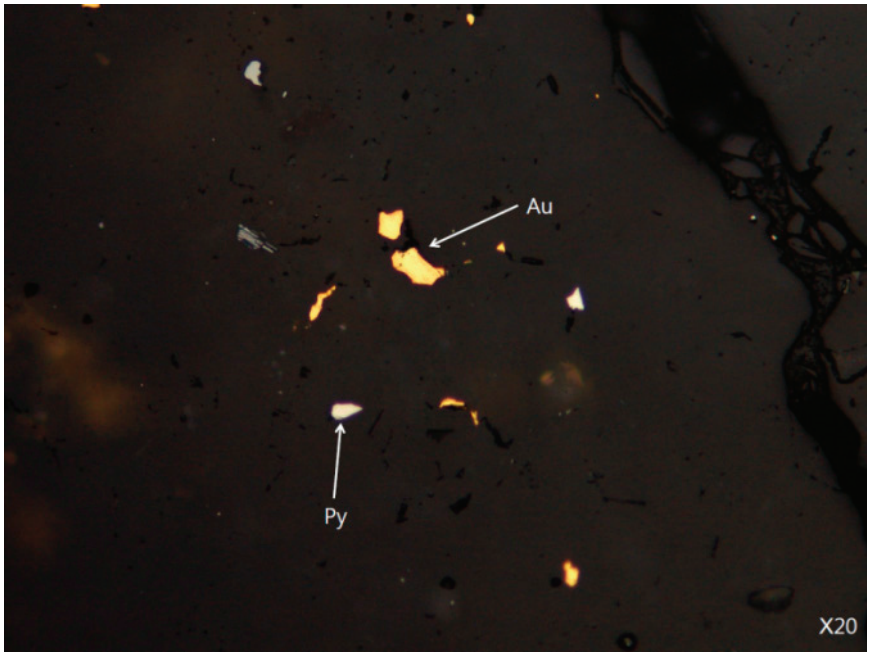


Fig. 1-1 Photomicrograph of the native gold grain from the Moisan mine(data from Kim, C. S.).

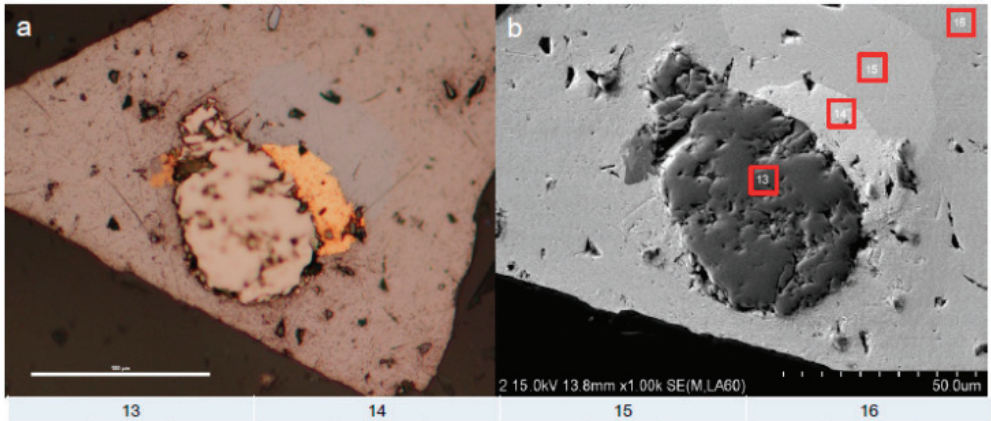
황화광물에서 금속 형태로 존재하는 금을 활용하기 위해서는 수용액 상태의 금으로 변환시켜야 한다. 금속형태의 금을 수용액 상태로 변환시키기 위해서는 일반적으로 왕수와 같은 용매로 황화광물을 용해시킨다. 그러나 황화광물에 존재하는 금은 광물학적 특성으로 인해 쉽게 용해되지 않는다. 이는 금 입자가 미립 혹은 황화광물내부에 포획되어 있어 용매와 접촉되

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

지 않기 때문이다.

일반적으로 황화광물에서 산출되는 금은 가시성(visible)과 비가시성(invisible)으로 구분(Fig. 1-2)되며, 금의 산출상태를 나타내는 하나의 용어로 사용되기 시작하였다. 금 입자 크기가 비교적 커서 육안이나 광학현미경으로 식별이 가능하면 가시성으로, 금 입자가 작아 광학현미경으로 식별할 수 없는 경우는 비가시성 금으로 불린다. 가시성 금은 입자 크기가 상대적으로 크기 때문에 왕수와 같은 용매에 의해 쉽게 용해된다. 그러나 비가시성 금은 0.1 μm 이하의 극미립자 크기(submicroscopic size), 나노입자 크기로 모광물인 황화광물 속에 포획되어 모광물과 고용체를 형성하고 있기 때문에 쉽게 용해되지 않는다. 비가시성 금은 광물학적으로 금 입자가 황화광물 및 규산염광물과 같은 모광물에 물리적으로 포획 혹은 화학적으로 결합되어 합금을 형성하는 경우를 말한다.



13			14			15			16		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
S	54.32	67.44	O	2.03	18.71	O	3.23	21.47	O	4.2	23.88
Fe	45.68	32.56	Ag	12.72	17.4	Ag	38.15	37.6	Ag	59.71	50.38
Totals	100		Au	85.26	63.89	Te	31.6	26.33	Te	36.09	25.74
			Totals	100		Au	27.02	14.59	Totals	100	
						Totals	100				

Fig. 1-2 Photomicrograph(a) and SEM image(b) of the visible gold grain from the Moisan mine. Number is point of EDS analysis. the scale bar is 100㎛(a) and 50㎛(b) in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

이처럼, 금 입자가 모광물과 물리적으로 포획되어 있는 경우, 모광물을 미분쇄한 후 단체분리(liberation)가 된다. 하지만, 금이 모광물과 화학적으로 결합되어 합금을 형성하는 경우는 극미립자로 미분쇄하여도 단체분리가 어렵다(Coetzee et al., 2011). 이는 금이 황철석 및 황비철석과 고용체를 형성하거나, Te, Bi, Sb와 같은 원소와 합금을 형성하기 때문이다(Vaughan, 2004; Goodall et al., 2005). 이처럼, 금 입자가 고용체를 형성하는 원인은 모광물의 격자구조에 유입되어 As가 황철석에 치환되는 과정을 거쳐 격자구조가 부화되기 때문이다(Genkin et al., 1998). 또한, 금의 함량은 황철석보다 황비철석에서 더 높게(Maddox et al., 1998) 나타나며, 황철석 혹은 황비철석에서 Au와 As의 함량은 서로 비례관계로 나타난다(Sung et al., 2009).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3) 저항성(Refractory) 광물의 전처리 기술

광물처리는 광석을 선별, 분리하는 일련의 공정(광석 채광 → 파·분쇄 → 분립 → 선별 → 농축, 여과, 건조)으로서 채굴된 조광을 기계·물리적 및 화학적 처리를 통해 이용 가능한 자원으로 만들거나, 이후 제련을 위한 정광을 만드는 과정을 말한다. 이와 같이 광물처리를 통해 정광을 생산한 광산업체는 제련소와 거래를 하게 되며, 제련소에서는 정제(refining), 제련(smelting)을 통한 금속을 제조하게 된다(Fig. 1-3).

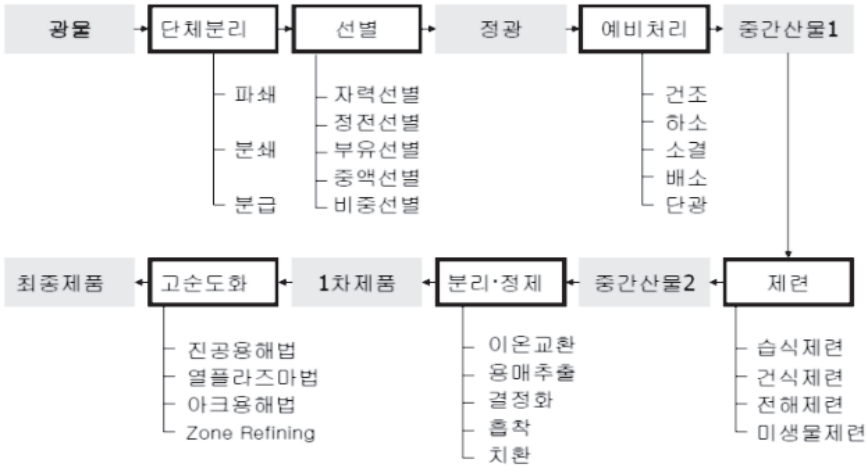


Fig. 1-3 Hydro & pyro metallurgical process.

일반적으로 광물은 광상형태에 따라 목적원소 주변에는 다양한 광물(맥석, gangue)들이 존재하게 되며, 선광을 통해 광미를 제거하고 남은 정광에는 미량의 유해한 물질이 남아 있고, 이들 대부분은 페널티 원소(penalty elements)에 포함되어 정제 및 제련의 비용을 증가시키는 원인이 된다. 다양한 선별을 통해 불필요한 원소 즉, 페널티 원소를 제거하지만, complex sulfide, refractory 등과 같은 광물의 특성, 첨단기술발전에 따른 광물자원의 소비증가, 한정된 자원의 특성상 고품위 광물의 감소에 따른 저품위 광물 증가추세 등과 같은 여러 요인으로 인해 목적원소를 선별하는데 어려움을 겪고 있다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

가) 열처리법(thermal treatment)

일반적으로 광물의 품위향상을 위한 공정은 물리적으로 불순물 분리를 위해 파·분쇄를 실시하며, 선광(mineral dressing)을 통한 광석의 품위를 향상시킨다. 열처리 기술은 시료에 대한 표면 흡착 성분 분리를 위한 건조(drying), 하소(calcination), 소성(roasting)을 실시한다. 이는 조업의 편이성, 에너지절감, 원료에 대한 품위향상 및 휘발성분 분리를 통한 원료의 균질성 확보를 위함이다. 이중, 건조(식 1-1)는 물리적 흡착수 제거, 하소(식 1-2)는 결정내의 화학결합 성분의 열적분리, 소성(식 1-3)은 화학반응에 의해 결정내의 성분을 분리·제거하는 것을 말한다. 이들의 각각 온도, 압력, 흡열/발열반응에 대한 차이를 보이며, 건조는 비교적 저온, 하소는 고온(800 ~ 900℃)으로 흡열반응인데 반하여, 소성은 비교적 고온반응이며, 화학반응이 산화반응인 경우 발열반응이 일어난다. 이와 같은 열처리 기술은 광석광물을 기준으로 온도범위가 정해진다. 예를 들어, 황철석(pyrite)의 경우, 425 ~ 500℃ 범위에서 처리를 하지만, 목적광물의 온도보다 높게 가열하는 경우(>750℃), 광물이 재결정(re-crystallized)되어, 목적광물의 추출을 어렵게 만든다.

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g) \qquad (1\text{-}1)$$

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (1\text{-}2)$$

$$Cu_2S + 0.5O_2 \rightarrow Cu_2O + SO_2(g) \qquad (1\text{-}3)$$

이중, 소성의 종류는 산화배소(O_2: Cu, Pb), 소다배소(Na_2CO_3: Ni), 불화배소(HF: Ti), 염화배소(Cl: Ti, Si, Mg) 등으로 구분된다. 소성에 의한 황화물의 열역학적 반응은 황화물 분해(식 1-4), 황화물 산화작용(식 1-5), 황산염 반응(식 1-6)과 황산염 분해(식 1-7) 및 금속생성반응(식 1-8)인 부속적 반응 등이 함께 일어난다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

(1) Dissociation of sulfide

$$MS_2 = MS + 0.5S_2(g),\ 0.5S_2 + O_2 = SO_2$$
$$\rightarrow\ MS_2 + O_2 = MS + SO_2(g) \quad (1\text{-}4)$$

(2) Oxidation of sulfide

$$MS + 1.5O_2 = MO + SO_2(g) \quad (1\text{-}5)$$

(3) Sulfate reaction

$$MS + 1.5O_2 = MO + SO_2(g)$$
$$SO_2 + 0.5O_2 = SO_3(g)$$
$$MO + SO_3 = MSO_4(s) \quad (1\text{-}6)$$

(4) Side reaction between products of reaction

$$MSO_4 = MOySO_3 + (1-y)SO_3(g) \quad (1\text{-}7)$$

$$MSO_4 + MS = 2M + 2SO_2(g)$$
$$MS + 2MO = 3M + SO_2(g) \quad (1\text{-}8)$$

소성을 통한 비소광물의 분해반응은 다음과 같다. Enargite(Cu_3AsS_4)의 열분해는 525℃에서 분해되기 시작하지만, 700 ~ 750℃ 범위에서 비소가 제거(Padilla et al., 2012)되며, 흡열반응(525℃, H; +327.4 kJ/mol)에 의해 열분해 된다(식 1-9).

$$2Cu_3AsS_4(s) \rightarrow 3Cu_2S(s) + As_2S_3(g) + S_2(g) \quad (1\text{-}9)$$

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

질소분위기(nitrogen atmosphere)상태의 분해반응은 550℃에서 시작되어, 575 ~ 900℃ 범위에서 enargite는 tennantite($Cu_{12}As_4S_{13}$)와 chalcocite(Cu_2S)으로 상변화되어 분해되는 것으로 조사되었다(식 1-10, 1-11).

$$(Cu_3AsS_4)_4(s) \rightarrow Cu_{12}As4S_{13}(s) + 1.5S_2(g) \quad (1\text{-}10)$$

$$Cu_{12}As_4S_{13}(s) \rightarrow 6Cu_2S_{1+x}(s) + As_4S_4(g) + (1.5-3x)S_2(g) \quad (1\text{-}11)$$

산화배소(oxidative roasting)에 의한 비소제거 온도범위는 600 ~ 900℃로 나타났으며, enargite는 Cu_2O와 CuO로 변형되어 분해되는 것으로 조사되었다(식 1-12, 1-13).

$$4Cu_3AsS_4(s) + 22O_2(g) \rightarrow 6Cu_2O(s) + 16SO_2(g) + As_4O_6(g) \quad (1\text{-}12)$$

$$4Cu_3AsS_4(s) + 25O_2(g) \rightarrow 12CuO(s) + 16SO_2(g) + As_4O_6(g) \quad (1\text{-}13)$$

석회소성(lime roasting)의 경우, 일반적으로 소성을 실시할 경우, 발생되는 비소(As_2O_3)와 황(SO_2)의 가스를 CaO와 반응을 통해 포획된다(Ulloa et al., 1995, 식 1-14, 1-15).

$$As_2S_3(g) + 3CaO(s) \rightarrow 0.5As_4O_6(g) + 3CaS(s) \quad (1\text{-}14)$$

$$3CaO(s) + 0.5As_4O_6(g) \rightarrow Ca_3(AsO_3)_2(s) \quad (1\text{-}15)$$

복합 황화광물(complex sulfide minerals)에 포함된 비소를 제거하기 위해서는 선택적 소성(selective roasting)이 필요로 하다. 선택적 소성의 경우, 황화광물의 휘발온도가 다르기 때문에 최적온도(ultimate temperature), 가열속도(heating rate), 가스 분위기(gaseous atmosphere), presence of sulfur and optimized CO/CO_2 등과 같은 다양한 변수를 적용시켜야 하며, 일반적으로 환원성 분위기(reducing atmosphere) 하의 열분해를 실시한다. 이처럼, 선택적 소성은 복합 황화광물의 다양한 휘발온도(Flg. 1-4)와 식 1-1 ~

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

식 1-15에 의한 기작 등에 의해 Table 1-1과 같이 새로운 광물이 형성된다. 이와 같은 소성을 이용한 불순물 제거기술은 흡열/발열반응을 기작으로 높은 온도가 발생되며, 단순한 고온의 온도가 아닌 대상 시료에 적합한 온도조절, 불순물 제거 및 시료의 재결정 방지를 위한 선택적 소성 등과 같은 여러 조건을 충족시켜야 하며 전기, 냉각수, 가스흡착시설 등과 같은 부대시설의 필요로 인해 상당한 운영비가 필요로 하는 공정이다.

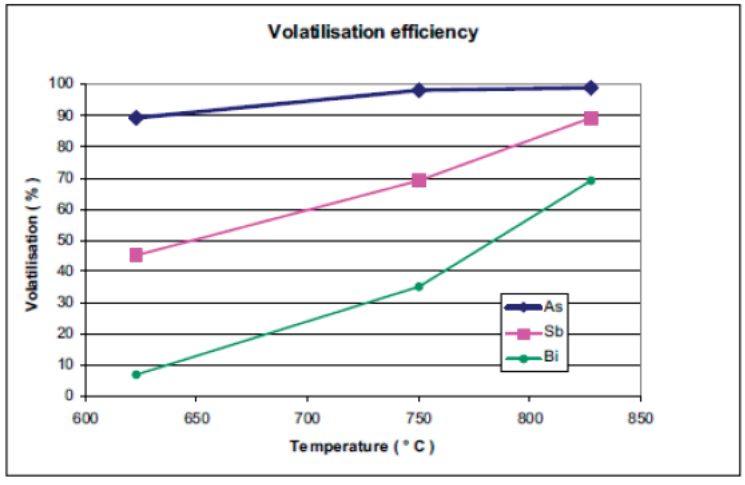


Fig. 1-4 Curves of elimination during roasting(Taylor, 2012).

Table 1-1. Mineralogical transformation by roasting(Taylor, 2012).

Original minerals	New phase formed during selective roasting
Fe_2S(pyrite)	$Fe_{1-x}S$(pyrrhotite)
$Cu_3As_5S_4$(enargite)	Cu_2S and CuS
FeAsS(arsenopyrite)	FeS and FeAs
$PbSO_4$(anglesite)	PbS
$ZnFeO_4$(franklinite)	ZnO and Fe_3O_4
lead jarosite	PbS and Fe_3O_4(magnetite)

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나) Microwave treatment

열의 전달방법은 전도(conduction), 대류(convection), 복사(radiation)로 구분되며, 전처리를 위한 재래식 가열은 heat conduction, heat convection을 이용하여 보편적으로 이용하고 있다. 건조, 하소, 소성 등과 같은 재래식 가열은 공정의 단순성으로 인해 산업계에서 널리 활용하고 있으나, 대상광물에 따라 선택적 소성과 불순물 제거에 있어 소성시간에 비해 균일성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 재래식 가열방식 외에 열의 복사(thermal radiation)원리를 이용한 마이크로파(microwave) 즉, 고주파(high frequency)를 이용한 가열방식이 광물의 불순물을 제거하기 위해 이용되고 있다. 마이크로파를 이용한 기술은 다양한 산업분야에서 활용되고 있으며, 선택적 및 균일한 가열, 빠른 가동과 정지, 모듈변화의 편리성 등과 같은 장점을 가지고 있다.

물 분자는 수소와 산소 원자로 이루어져 있는데, 수소 원자 쪽이 양전하를 띠고 있고 산소 원자 쪽이 음전하를 띠고 있는 극성 분자(polar molecule)이다. 이와 같은 극성 분자는 전자기파의 전기장이 양과 음으로 진동할 때 분자가 양과 음의 방향을 바꾸며 매우 빠르게 회전하여 전자기장을 따라 정렬한다. 분자의 회전에 의해 분자들이 서로 충돌하는데 이러한 운동에너지가 마찰저항으로 나타나 시료의 온도를 높이게 된다(Fig. 1-5, 1-6).

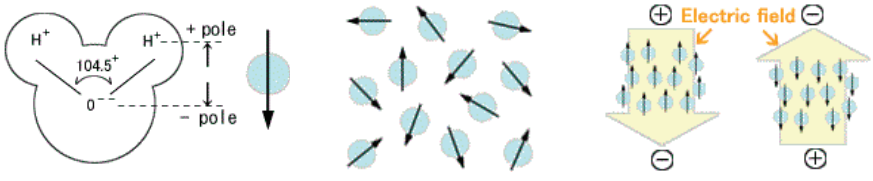


Fig. 1-5 The structure of water molecules and direction of dipoles influenced by external electric field(www.microdenshi.co.jp).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

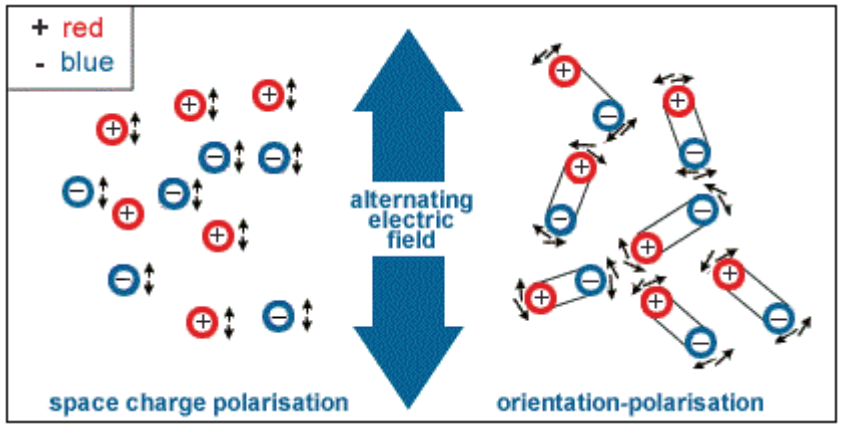


Fig. 1-6 Molecular oscillations of polarizable substances under the influence of an alternating electric field(www.pueschner.com).

이와 같이 마이크로파는 유전가열(dielectric heating) 방식을 이용하게 된다. 주파수는 파장과 진폭으로 나타나며 고주파의 경우 파장과 진폭이 짧아 파장이 내부에 침투하여 유전체(dielectric substance)를 포함하는 물질이 전기장 내에서 분자 상호작용을 통해 마이크로파 에너지를 열에너지로 변환시켜 가열된다(Fig. 1-7).

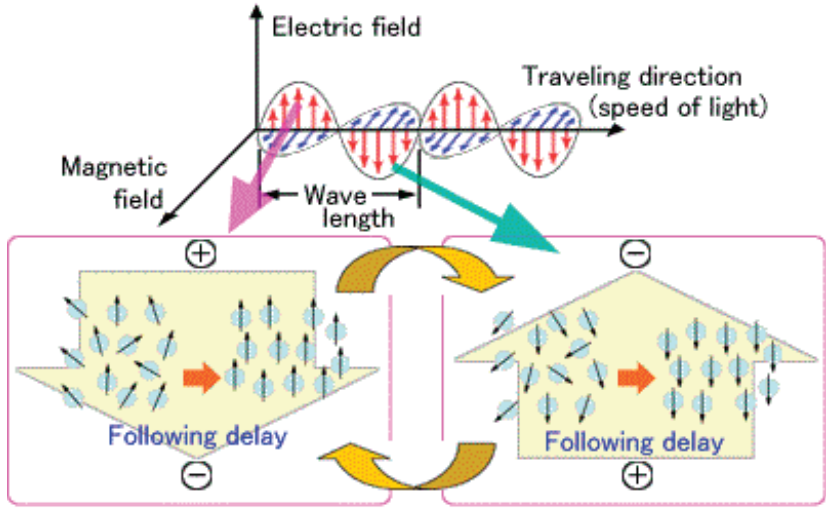


Fig. 1-7 The principle of microwave heating(www.microdenshi.co.jp).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

유전체 가열을 통해 전자기 에너지가 열에너지로 변환되는 마이크로파 가열은 내부 발열을 일으키기 때문에 외부 가열방식인 재래식 가열방식에 비해 균일하고 신속하게 가열되면서도 에너지 손실이 낮고 가열 효율이 높다는 장점이 있어 식품산업과 유기화학 분야 등에서 폭넓게 이용되고 있다(Fig. 1-8). 특히 마이크로파는 보다 더 극성인 부분을 선택적으로 가열하기 때문에 불균일한 물질에서 온도가 높게 발생하는 hot spot현상이 발생되며(Fig. 1-8b), 이로 인한 폭발효과는 분해를 촉진한다.

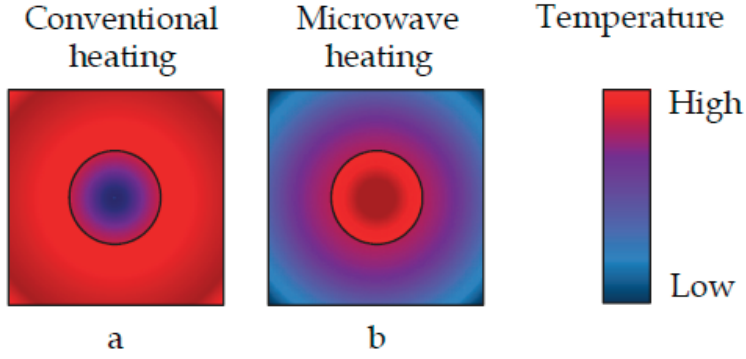


Fig. 1-8 Quality comparison of temperature gradient within samples heated by (a) conventional heating and (b) microwave dielectric heating (Fernandez et al., 2011).

황화광물을 대상으로 마이크로파를 조사한 결과 Table 1-2와 같이 광물들은 쉽게 가열되었으며, 일부 광물은 sulphur가 발생된다. Lovás et al.(2010)은 광물을 대상으로 마이크로파(sample: 20g, 900W, frequency 2.45 GHz)에 조사(irradiation)한 후, 시간(1, 5min)에 따라 온도를 측정한 결과 가열온도를 기반으로 쉽게 가열되는 광물(황동석; 780℃, 황철석; 670℃, 방연석; 741℃, 자철석; 547℃ and 능철석; 152℃)과 그렇지 못한 광물(석영; 140℃, 중정석; 69℃)로 구분되었다. 이는 마이크로파에 의한 열응력(thermal stress)전달은 광석광물로 빠르게 열이 전달되며, 이로 인하여 광물경계를 따라 미소파쇄(micro-fracturing)가 발생된다(Fig. 1-9).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-2. Qualitative analysis of microwave heating of minerals(after Chen et al., 1984).

Mineral	Heating response	Mineral	Heating response
arsenopyrite	heats some sparking	pyrrohite	heats readily
bornite	heats readily	cassiterite	heats readily
chalcopyrite	heats readily sulphur fumes	hematite	heats readily
covellite	difficult to heat	magnetite	heats readily
galena	heats readily with arcing	monazite	does not heat
pyrite	heats readily emission of sulphur fumes		

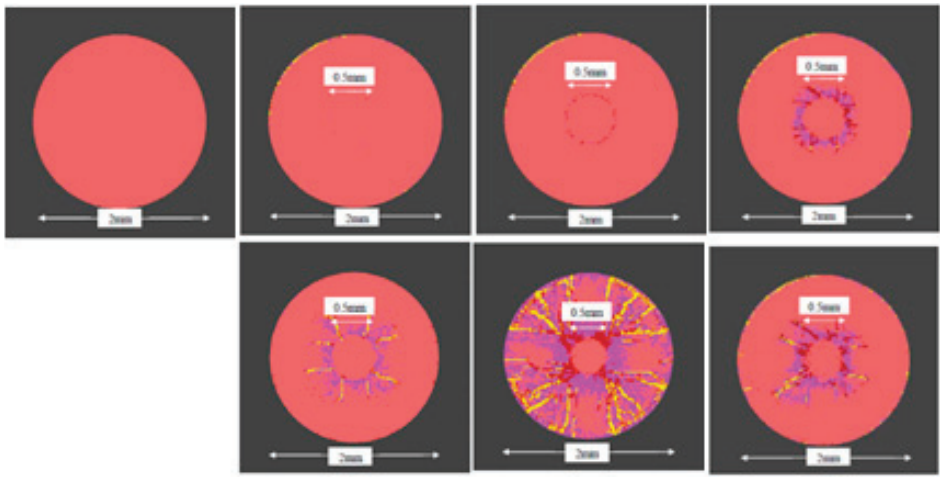


Fig. 1-9 Plot showing extent of circular heated particle(deep red) within circular transparent matrix(reddish-pink)(Jones, 2004).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

금 회수는 sodium cyanide를 이용한 습식제련 추출을 이용하여 아래 식 1-16과 같은 반응기작을 통해서 용출하였다.

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH \quad (1\text{-}16)$$

하지만, 저항성 금광석(refactory gold ore)을 대상으로 재래식 cyanide용출을 적용하면, 금 회수 효율이 감소된다. 그래서 고온산화, 고압산화 및 미생물산화작용 등과 같은 전처리기술을 활용하여 금회수율을 증가시키는 연구들이 진행되어 왔다. 그러나 이러한 방법들은 비용, 시간 등 단점들이 많이 발생된다(Huang and Rowson, 2002). 이와 같이 전처리에 대한 다양한 기술 중, 마이크로파를 이용한 전처리는 기존의 전처리 기술에 비해 금 회수율이 상대적으로 높게 나타났다. 이는 금을 포함한 황철석, 황동석과 같은 황화광물은 마이크로파 에너지를 흡수하여, 미소파쇄가 발생되기 때문에 기존의 용출과 비교하여 용출효율이 높은 것으로 조사되었다(Haque, 1999; Huang, 2000). Tranquilla.(1997)는 금 정광(200 t/day)을 기준으로 autoclave, roaster, bio-oxidation 및 microwave(low oxygen condition, low energy; 50 kJ/kg)와 같은 전처리기술들에 대한 운영비를 비교한 결과 Fig. 1-10과 같이 마이크로파기술이 다른 전처리 기술에 비해 우수한 것으로 보고하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

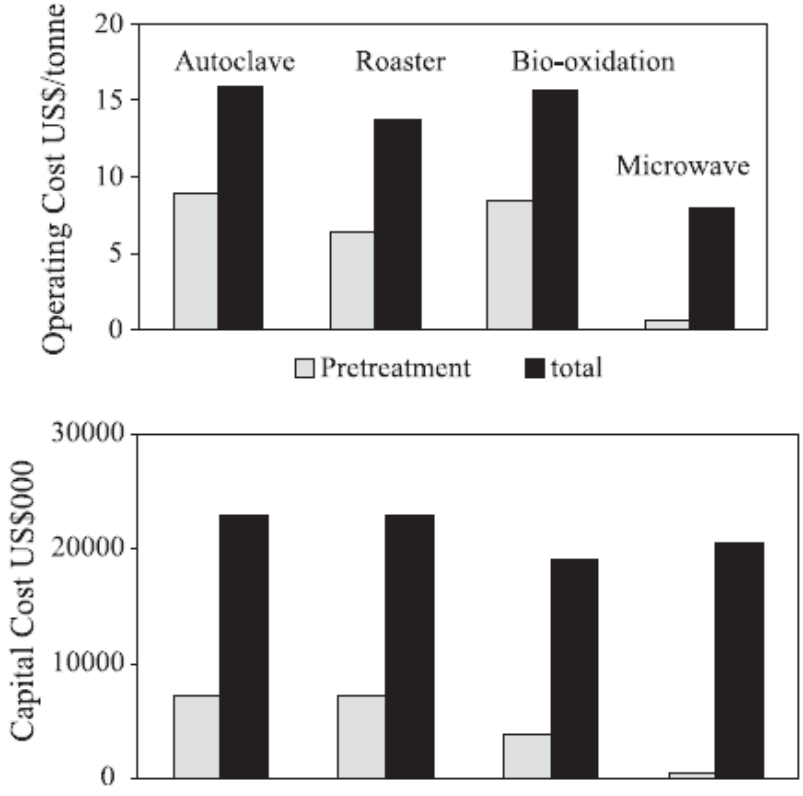


Fig. 1-10 Comparative cost estimate for major gold ore pre-treatment technologies for a plant throughput of 200t/day of concentrate(Tranquilla, 1997).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다) 미생물 산화(bio-oxidation)

호산성박테리아(acidophilic bacteria)는 adenosine triphosphate(ATP)과 같은 화학에너지, sulfides, elemental sulfur, ferrous iron 및 arsenic과 같은 무기기질(inorganic substrates) 산화에너지원 그리고 대기 중의 CO_2로부터 탄소를 활용하여 생존하는 미생물이다. 황철석, 황비철석, 자류철석, 황동석, 휘동석 및 방연석과 같은 황화광물은 호산성박테리아의 산화에너지원 기질역할을 수행한다(Olson et al., 2003).

호산성박테리아는 ferrous iron(Fe^{2+})를 ferric iron(Fe^{3+})로 산화시키며, 이 반응에서 O_2는 전자수용체(electron acceptor)역할을 한다. 이때 반응의 Fe^{2+}/Fe^{3+} redox couple은 표준환원전위가 +770 mV(pH 2)이다. 또한, 호산성박테리아는 황을 산화시켜 에너지로 이용하며, sulfur는 sulfate(SO_4^{2-}), H_2SO_4와 같은 최종물질로 도달된다(Corkhill and Vaughan, 2009).

황화광물에 대해 bio-leaching과 bio-oxidation이 가능한 미생물종은 중온성미생물(mesophilic microorganism)인 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (iron/sulfur-oxidizer), *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* (sulfur-oxidizers), *Leptospirillum ferrooxidans*(iron-oxidizer), *Pseudomonas arsenitoxidans* 및 고온성미생물(thermophilic archaea) *Sulfolobus* 등이다 (Table 1-3). 이때, 황비철석의 산화작용은 비가역(irreversible)반응인 반면에 황철석, 자류철석, 방연석 및 황동석의 산화작용은 가역(reversible)반응이다(Lázaro et al., 1997). 이와 같은 미생물의 산화반응은 식 1-17 ~ 1-19와 같다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-3. Commonly occurring microorganisms in bio-leaching and bio-oxidation and their properties(Groza et al., 2008).

Microorganism	Oxidizes		Optimal range	
	Fe^{2+}	S^0	T(℃)	pH
Acidianus brierleyi(Archaea)	+	+	45-75	1.0-6.0
Acidithiobacillus albertensis	-	+	25-30	2.0-4.5
Acidithiobacillus caldus	-	+	32-52	1.0-3.5
Acidithiobacillus ferrivorans	+	+	4-37	1.9-3.4
Acidithiobacillus ferrooxidans	+	+	2-37	1.3-4.5
Acidithiobacillus thiooxidans	-	+	2-37	0.5-5.5
Alicyclobacillus disulfidooxidans	+	+	4-40	0.5-6.0
Alicyclobacillus tolerans	+	+	<20-55	1.5-5.0
Ferroplasma acidiphilum(Archaea)	+	-	15-47	1.3-2.2
Leptospirillum ferriphilum	+	-	30-37	1.3-1.8
Leptospirillum ferrooxidans	+	-	2-37	1.1-4.0
Sulfobacillus acidophilus	+	+	<30-55	~2
Sulfobacillus sibiricus	+	+	17-60	1.1-3.5
Sulfobacillus thermosulfidooxidans	+	+	20-60	1.5-5.5
Sulfobacillus thermotolerans	+	+	20-60	1.2-5.0
Sulfolobus metallicus(Archaea)	+	+	50-75	1.0-4.5
Thiomonas cuprina	-	+	20-45	1.5-7.2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

$$2FeAsS+7O_2+2H_2O\Leftrightarrow 2H_3AsO_4+Fe_2(SO_4)_3 \quad (1\text{-}17)$$

$$2FeAsS+5.5O_2+3H_2O\Leftrightarrow 2H_3AsO_3+2FeSO_4 \quad (1\text{-}18)$$

$$4FeS_2+15O_2+2H_2O\Leftrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2SO_4 \quad (1\text{-}19)$$

Bio-leaching은 두 가지 mechanism으로 구분되어지고 있다(Fig 1-11). 간접mechanism의 미생물은 무기물 반응을 이용한 광물표면의 화학적 침출 및 산화작용을 돕는 역할이다. Fe^{3+}(leaching agent)는 광물표면으로부터 Fe^{2+}를 산화작용으로 생성 및 수용액의 산화환원전위 값을 높이며 광물을 침출시킨다(Breed et al., 2000; Corkhill and Vaughan, 2009; Olson et al., 2003). 직접mechanism의 미생물은 광물부착에 의한 산화기작이다. 직접기작은 세포외중합체물질(extra-cellular polymeric substance, EPS)을 이용하여 광물의 표면에 부착되는데, 미생물은 반응 즉시 부착되는 것이 아니라, 선택적 부착이 이루어진다. 즉, 광물이 산화되면서 발생하는 에너지를 쉽게 얻을 수 있는 표면(기계적 혹은 화학적으로 약하게 결정화가 이루어진 부식장소 및 표면단층 등)에 부착한다(Corkhill and Vaughan 2009; Olson et al., 2003). EPS는 neutral sugars, glucuronic acid, 포화된 fatty acids 등으로 구성되어 있으며, *Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thioxidans, Leptospirillum ferrooxidans* 등과 같은 미생물들은 EPS를 생성시킨다. 일반적으로 pyrite보다는 arsenopyrite의 bio-oxidation(As>S>Fe)이 빠르게 발생되며(Ciftci and Akcil, 2010; Climo et al., 2000; Henao and Godoy, 2010; Sedelnikova et al., 1999), 미생물의 대사 작용으로 Fe, As, S로 이루어진 ferric arsenate, elemental sulfur, amorphous ferric arsenate, jarosite, scorodite, schwertmannite, ferrihydrite 및 calcium arsenate 같은 침전물들이 형성된다. 이러한 생물학적 용출은 유가금속을 회수하는데 이용될 뿐만 아니라, sewage, sludge, slag, galvanic sludge, filter dust, fly ash와 같은 중금속함량이 높은 산업폐기물을 대상으로 오염원을 제거하는데 활용될 수 있는 친환경 기술이다. 또한, 생물학적 용출 공정은 기존의

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

기술에 비해 조업비가 저렴하고, 에너지가 적게 소요되는 청정기술(clean technology)이다.

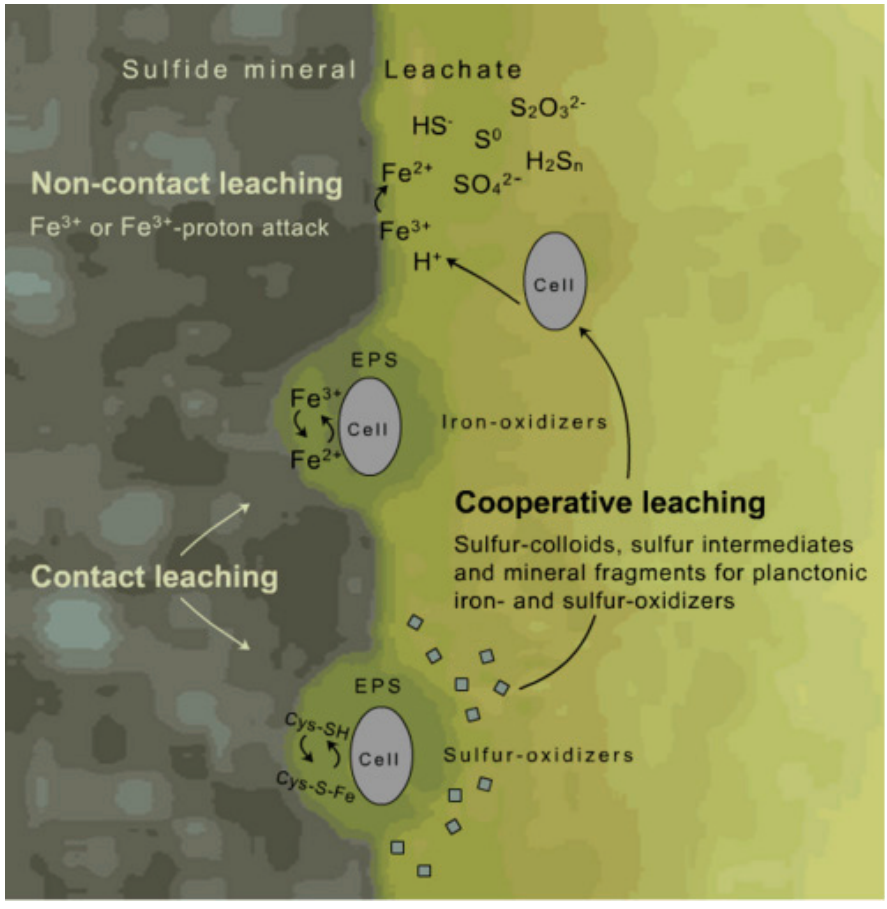


Fig. 1-11 Bio-leaching mechanism(www.wiki.biomine.skelleftea.se).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 실험 및 분석방법

1) 연구지역 현황

연구지역은 전남 해남군 황산면 부곡리 일대 금광상이 분포하는 지역이다. 1995년 캐나다 Ivanhoe Co. Ltd. 자회사인 Korea Exploration Co. Ltd.에 의해 탐사되어 1995년부터 은산광체를 대상으로 개발하기 시작하였다. 2002년 순신개발(주)에서 인수하여 은산광체 개발을 착수하였으며, 2006년부터 모이산 광체를 개발하기 시작하였고, 현재는 골든썬(주)이 조업 중에 있다. 해남 지역은 중생대 백악기말의 극성 화산활동으로 인해 형성된 화산지대로서 영동-광주 함몰대의 남서단에 위치한다. 이 지역은 기반암인 선캄브리아기 편암 및 편마암과 이를 관입하는 쥬라기 화강암과 기반암을 피복하는 백악기말 화산암 및 쇄성성 관계퇴적암으로 구성된다(Fig. 1-12). 백악기 화산암류는 중성화산암으로 주로 구성되는 화원층과 산성화산암으로 주로 구성되는 해남층으로 구분된다. 화원층은 안산암과 안산암질 응회암으로 주로 구성되며 적갈색 실트암이 협재되는데 반해 상위의 해남층은 유문암-유문석영안산암-석영안산암 및 관련 응회암으로 주로 구성되며 하부에 호상퇴적층인 우항리 퇴적층으로 구성된다. 연구지역인 황산면 부곡리 일대는 해남층을 구성하는 응회암류와 응회질 퇴적암류가 열수변질작용을 받은 열수변질대가 발달하며, 이 지역 금 광상은 열수변질대 내 배태된 특성을 나타낸다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

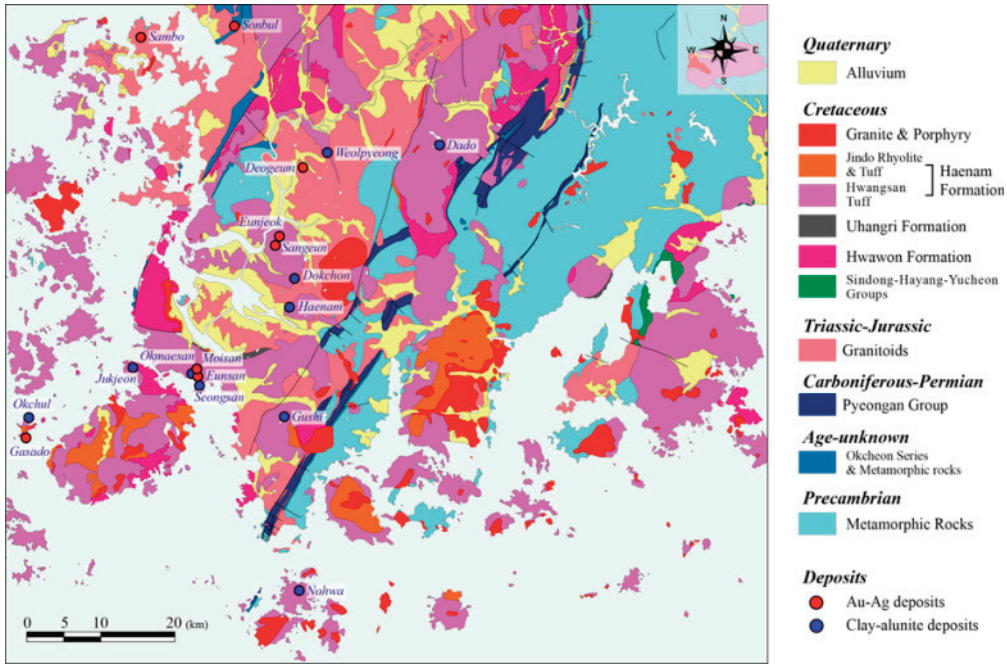


Fig 1-12 Regional geologic map of Hae-nam area(data from Kim, C. S.).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2) 연구 방법

가) 광석 및 정광시료

납-시금법 연구에 사용된 시료는 전남 해남군 골든썬(주)의 모이산의 함금석영맥(-82, -110 level) 지점에서 각각 시료를 채취한 것이며(Fig. 1-13), 정광시료는 이 광맥의 시료를 선광처리를 통해 얻어진 시료이다. 각 심도의 광석시료는 현미경 관찰을 위해 연마편(polished section)을 제작하였다. 금 회수율 최적인자(-110 level 시료)와 금 손실 영향인자(-82 level 시료)를 파악하기 위해 광석과 정광시료를 이용하였다.

금 회수율 최적인자를 조사하기 위해 -110 level의 정광시료를 건식으로 체분석(dry sieve)하여 5가지 입도(100 mesh, 100×140 mesh, 140×200 mesh, 200×325 mesh, -325 mesh)로 분류하였으며, 금 손실 영향인자를 조사하기 위해 -82 level의 광석과 정광시료를 각각 -200 mesh 이하로 미분쇄하였다.

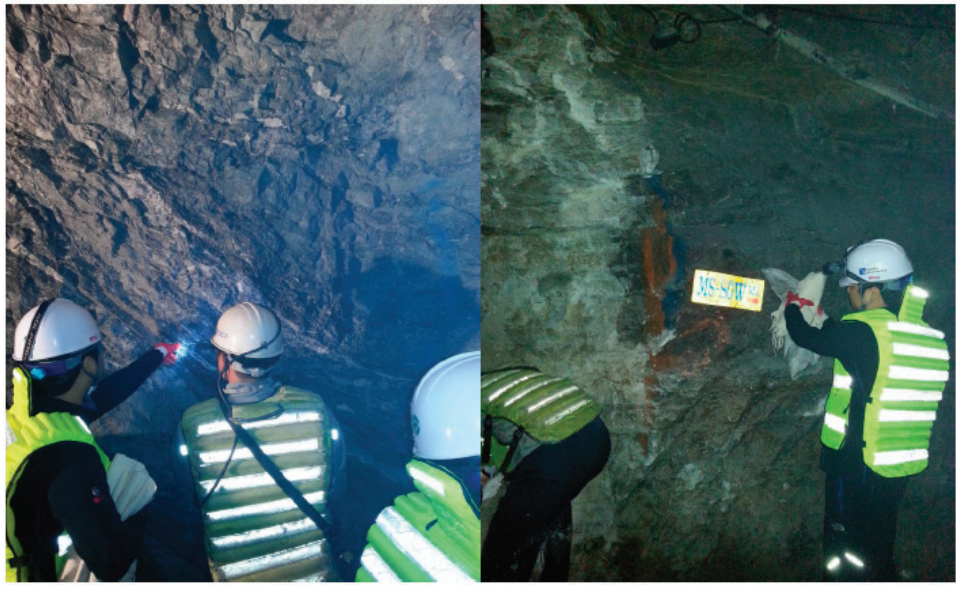


Fig. 1-13 Photographs of ore mineral sampling in the study area.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나) 금 회수율 최적인자 파악을 위한 실험방법

금 회수율 최적인자 파악을 위한 실험은 Table 1-4와 같은 조건으로 시료를 사용하였다. 부선 금 정광 시료를 전기 머플 도가니(electrical muffle furnace)에 넣고 다양한 온도로 소성시켰다. 소성온도는 550℃, 650℃, 750℃, 850℃이며, 소성시간은 2 시간 동안 수행하였다. 소금(NaCl)을 부선 금 정광 시료(w/w)에 대하여 1.0%, 5.0%, 10.0%, 20.0% 및 30.0%로 각각 혼합하였다. 소금이 혼합된 부선 금 정광 시료를 750℃에서 각각 2시간 동안 소성시켰다(이하 소금소성정광; salt-roasting concentrate).

납-시금법은 Table 1-5와 같은 방법으로 진행하였으며, 본 실험은 정도관리를 위해 반복실험을 5회 수행하여 1%미만의 상대표준편차 값으로 나타났다. 회수한 금 입자표면과 함량은 SEM-EDS분석을 실시하였다. 또한, 슬래그로 손실된 금 함량 파악을 위해, 납-시금법을 수행하고 발생된 유리질 슬래그를 각각 XRD 및 화학분석을 실시하였다. 화학분석은 원자흡광분광기를 이용하여 Au를 분석하였다.

Table 1-4. The various experiment condition of lead-fire assay in this study.

Condition	Size(mesh)	Temp.(℃)	NaCl(w/w)	Time(hr)
I (particle size)	100	-	-	-
	100×140	-	-	-
	140×200	-	-	-
	200×325	-	-	-
	-325	-	-	-
II (roasting)	-	550	-	2
	-	650	-	2
	-	750	-	2
	-	850	-	2
III (salt-roasting)	-	-	1	2
	-	-	5	2
	-	-	10	2
	-	-	20	2
	-	-	30	2

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 1-5. Lead-fire assay procedure.

Step	Condition
I (Fluxing)	Sample + litharge + soda ash + borax + silica + flour + siver nitrate
II (Firing)	(1) The flux/charge mixture is loaded into a fire assay crucible, 940℃, 40min (2) The pots are loaded into a reducing furnace and are subjected to a temperature of 1150℃ for approximately 1hr → This allows the flux and mineral sample to fuse and form a "melt"
III (Cooling)	(1) The melt is poured out of the pot into a mould (2) The lead/gold alloy settles to the bottom of the mould and solidifies as a metal "button" as the mass cools (3) The solidified mass is removed from the mould, exposing the button (4) The button is recovered and the glassy slag is sent to waste
IV (Cupellation)	(1) The lead/gold alloy button is placed on a small cup-shaped receptacle called a "Cupel" (2) The cupel is loaded into a small oxidising furnace and subjected to 940℃ for approximately 40 minutes (3) During this time the lead is absorbed into the cupel, leaving behind a small ball-shaped particle called a "Dore Bead" (4) This bead is made up of silver and precious metals including gold
V (Parting & Dissolution)	The dore bead is put into a test tube and the silver is "parted" from the bead using nitric acid. → The silver is then held in solution.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다) 금 손실 영향인자 파악을 위한 실험방법

납-시금법에 사용된 시료는 -82 level의 원광(raw)과 정광(concentrate)이며, Table 1-6과 같은 조건으로 융제혼합물을 조성하여 납-시금법(Table 1-5)을 진행하였다. 본 실험은 정도관리를 위해 반복실험을 7회 수행하였으며, 1%미만의 상대표준편차 값으로 나타났다. 슬래그로의 금 손실 원인을 파악하기 위하여, 슬래그에 대하여 2가지 방법으로 금 함량을 측정하였다. 분리된 슬래그를 왕수 분해하여 원자흡광분석기로 금 함량을 측정하였고, 슬래그를 Table 1-6의 융제와 혼합하여 다시 시금법을 수행하여 금 함량을 결정하였다. 슬래그에 포함되어 있는 광물을 확인하기 위하여 연마편을 제작하여 편광현미경과 SEM 관찰을 수행하였다.

Table 1-6. The mixtures of fusion flux for the lead-fire assay.

Condition		Sample (g)	Litharge (g)	Soda ash (g)	Borax (g)	Flour (g)	$AgNO_3$ (mg)
raw	SMC-01	30	35	55		10	20
	SMC-08	30	40	55		10	20
	SMC-15	30	35	55	10	10	20
	SMC-22	30	40	55	10	10	20
concentrate	SMC-29	10	35	55		10	5
	SMC-36	10	40	55		10	5
	SMC-43	10	35	55	10	10	5
	SMC-50	10	40	55	10	10	5

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

2. 모이산 광산의 부화대 광석광물

가. 광석광물

-82 level 원광시료에 포함된 광석광물의 종류를 확인하기 위하여 연마편을 제작하여 편광현미경으로 관찰한 결과 석영, 황철석, 방연석, 황동석이 관찰되었다(Fig. 2-1). 황철석과 황동석은 독립적으로 석영에 포함되어 있다. 방연석은 황철석에 수반되어 있으며, 자연금(native gold)은 관찰되지 않았다(Fig. 2-2).

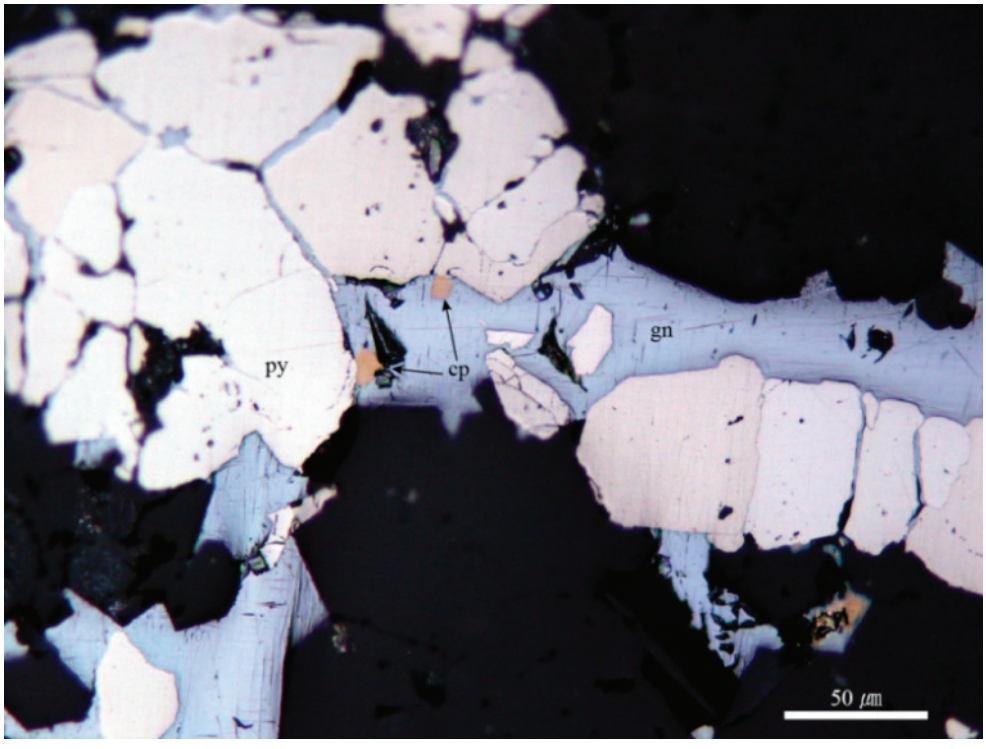


Fig. 2-1. Photomicrograph of ore mineral from the raw sample(py; pyrite cp; chalcopyrite, gn; galena; data from Kim, C. S.).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

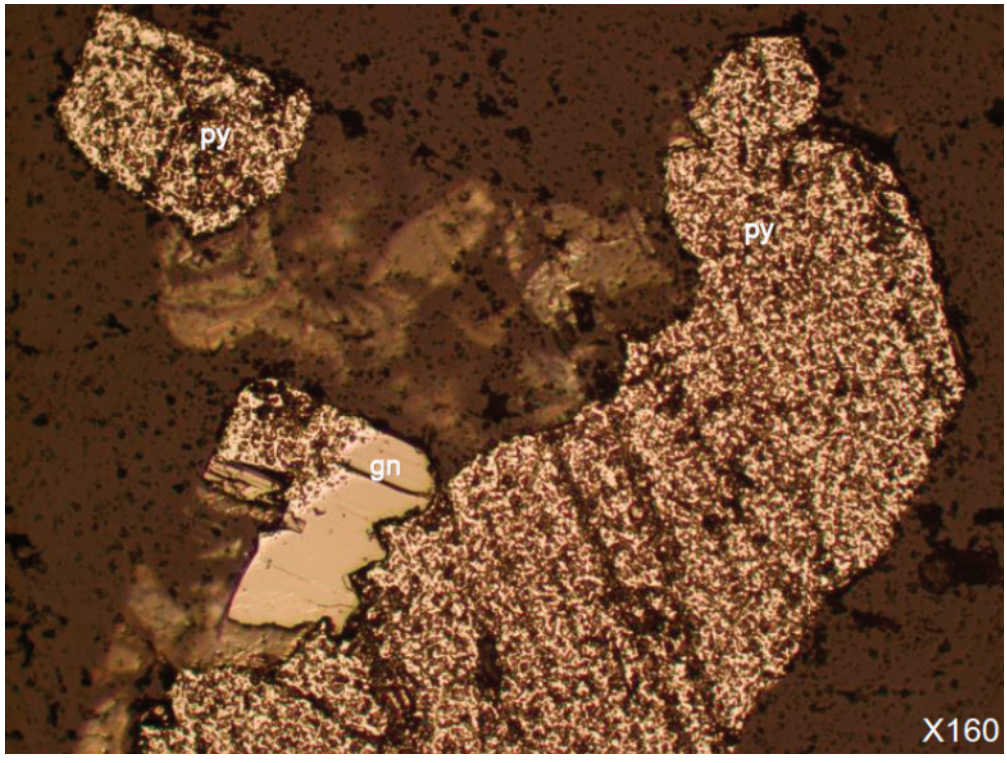


Fig. 2-2. Photomicrograph of ore mineral from the raw sample(gn; galena, py; pyrite).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

-82 level 원광과 정광시료에 대하여 각각 XRD분석을 실시한 결과 원광시료에서는 석영, 황철석이 관찰되었고, 정광시료에서는 석영, 황철석, 방연석이 관찰되었다(Fig. 2-3). 정광의 경우 부유선별(flotation)을 통해 황화광물과 맥석광물을 선별한 것이다. 정광에서 석영이 관찰되는 원인은 부유선별에서 효과적으로 석영을 억제시키지 못한 것으로 판단된다.

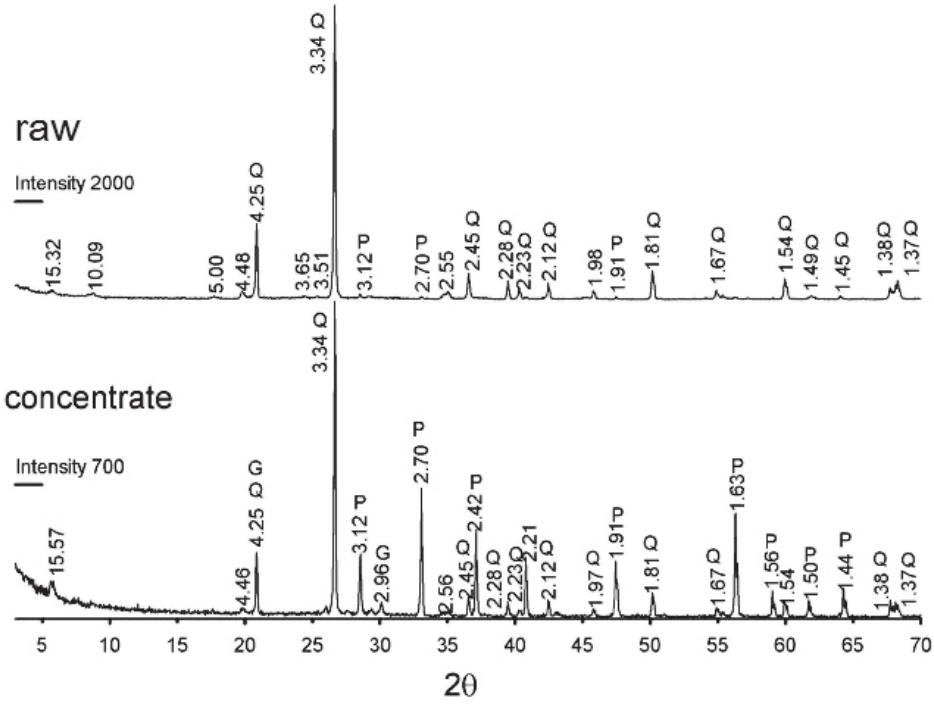


Fig. 2-3. The XRD patterns for raw and concentrate(G; galena, P; pyrite, Q; quartz).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

-110 level 광석광물에 대하여 현미경 관찰을 수행한 결과, 원광은 대부분 황철석으로 구성되어 있었다. 이들 황철석은 주로 반자형(subhedral) 혹은 타형 결정(anhedral crystal)으로 산출되며 석영 크랙(quartz crack)을 따라 연속적으로 혹은 단독으로 형성된다(Fig. 2-4). Fig. 2-5의 중앙하단에 황철석이 관찰된다. 이 황철석 내부에 포함하고 있는 광물에 대하여 금속성분을 확인하기 위해 황철석 왼쪽 하단부분을 SEM/EDS분석을 실시하였다(Fig. 2-6, 2-7, 2-8).

Fig. 2-6의 광물에 대하여 EDS분석한 결과 S(50.76 atomic %), Cu(7.35), Ag(3.31), Pb(38.58) 등이 검출되고 있어 Ag-함유광물로 사료되며, Fig. 2-7의 광물은 S(49.69 atomic %), Se(2.34), Ag(6.58), Pb(41.39) 등이 검출되었으며, 이들은 Se-함유광물로 판단된다. Fig. 2-8의 광물은 Ag(62.07 atomic %)와 Te(37.93)가 검출되고 있어 Te-함유광물인 hessite로 판단된다(Coetzee et al., 2011). -110 m 심도에서 산출되는 광석광물에 대하여 편광현미경과 SEM 관찰을 수행한 결과 자연금(native gold)이나 엘렉트럼(electrum)은 관찰되지 않았다(Pracejus, 2008). 따라서 -110 m 심도에 존재하는 금은 비-가시성 금(invisible gold)인 것으로 사료된다(Aylmore, 2001; Goodall et al., 2005).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

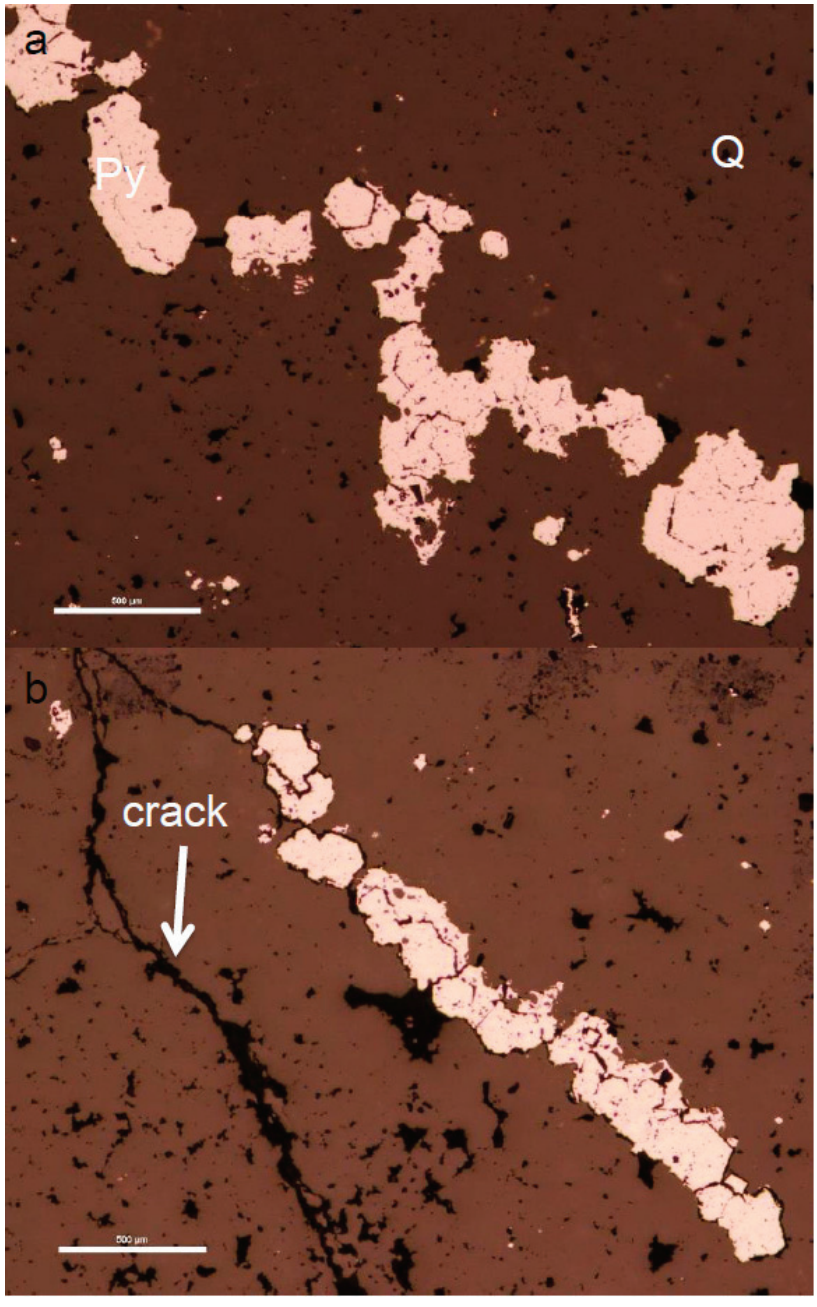


Fig 2-4 Reflected-light micrographs of the pyrites(a) in the quartz matrix and pyrites(b) between the crack on the quartz matrix. scale bar is 500 ㎛ in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

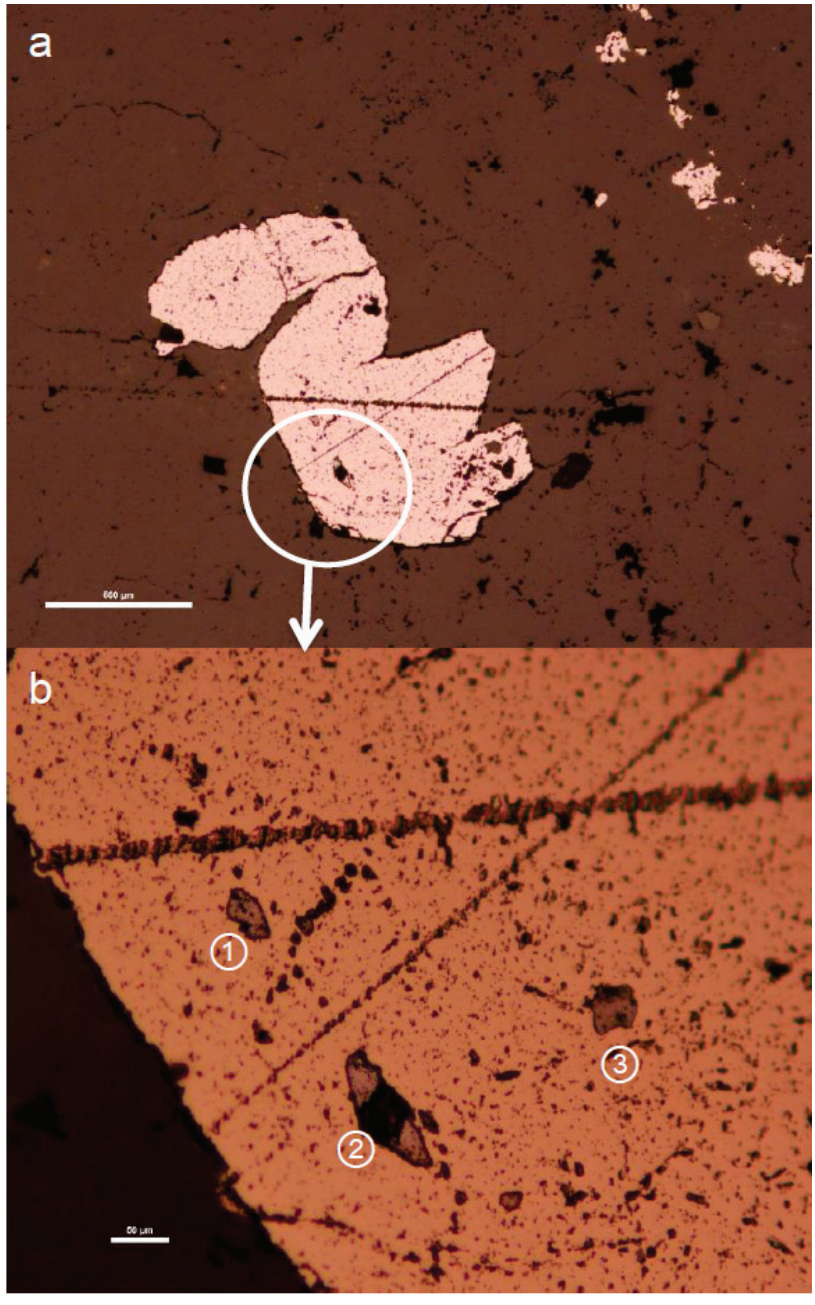


Fig 2-5 Reflected-light micrographs of the pyrite grain(a) and the enragement(b) of circle part from (a). the scale bar is 500㎛(a) and 50㎛ (b) in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

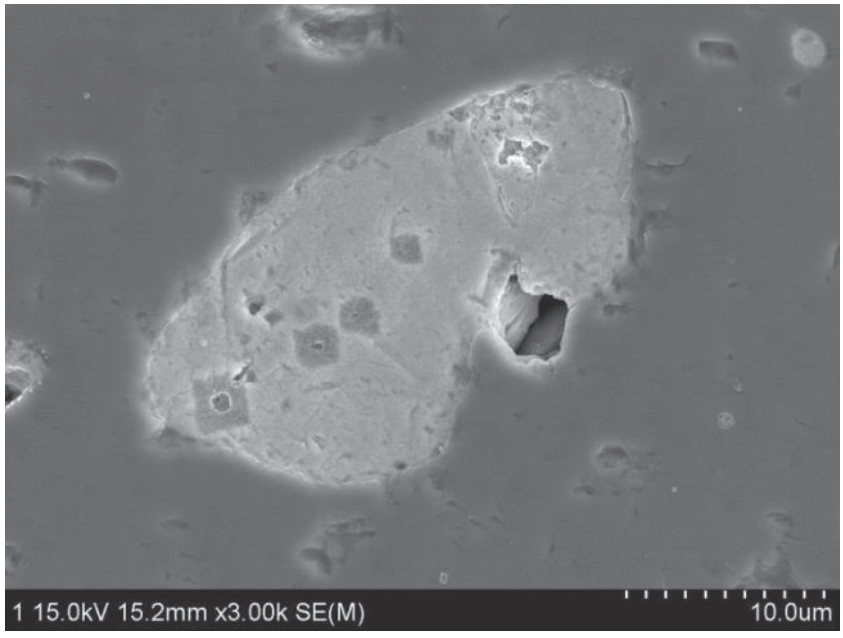


Fig 2-6 SEM images of Ag-bearing minerals(①) from Fig 2-5.

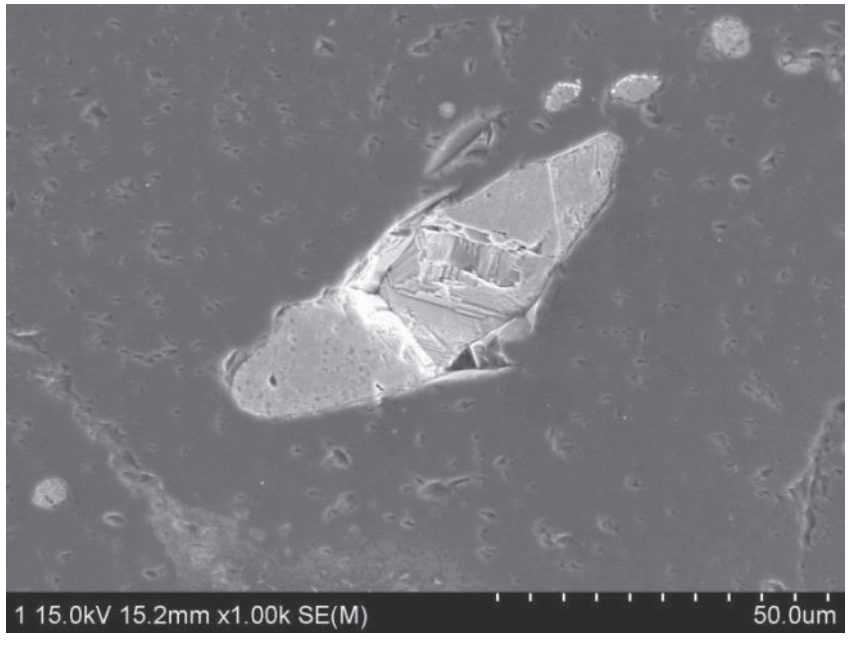


Fig 2-7 SEM images of Se-bearing minerals(②) from Fig 2-5.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

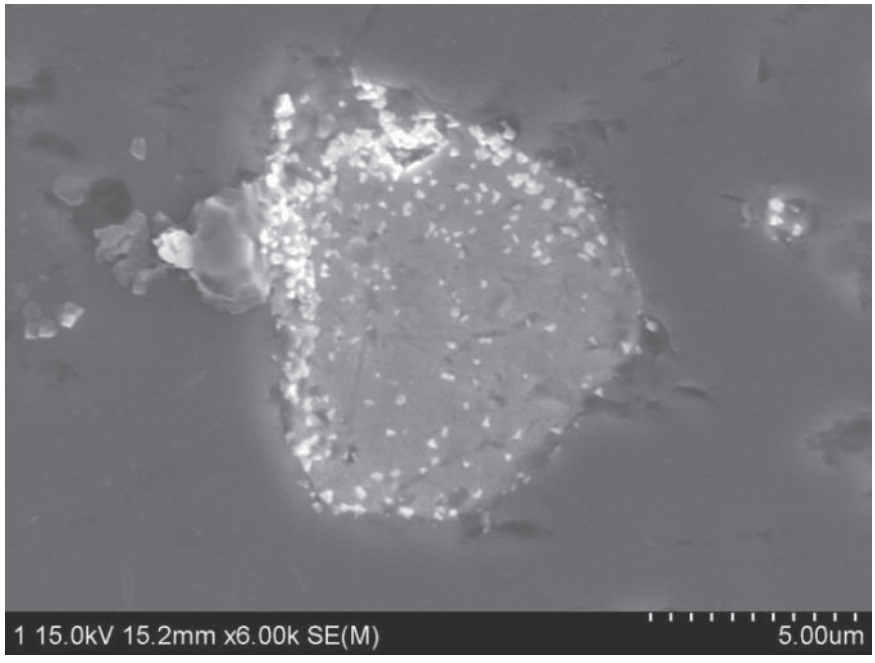


Fig 2-8 SEM images of Te-bearing minerals(③) from Fig 2-5.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

3. 납-시금법의 금 회수율 최적인자 파악

가. 입도 크기에 따른 금 회수

5가지 입도(100, 100×140, 140×200, 200×325, -325 mesh)의 정광에 대하여 납-시금법을 실시하였다. 금 함량과 입도 크기를 비교한 결과(Fig. 3-1), 80.45 g/ton(100 mesh), 110.21 g/ton(100×140 mesh), 130.21 g/ton(140×200 mesh), 184.21 g/ton(200×325 mesh), 220.25 g/ton(-325 mesh)으로 나타났다. 시료의 입도 크기가 감소할수록 금 함량이 증가하였다. 이와 같은 결과는 비가시성 금으로 존재하는 시료의 특성상 입도크기가 감소할수록 시료의 품위가 증가되며, 표면적 증가로 인해 황화용융이 진행되어 시료의 결정 구조가 파괴되어 금의 회수율이 높은 것으로 판단된다.

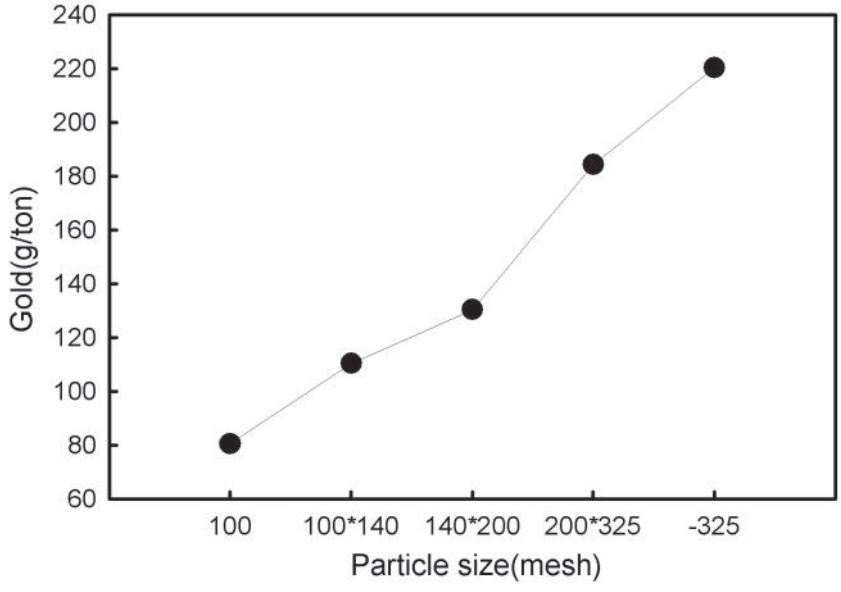


Fig. 3-1 Gold content vs particle size on the lead-fire assay with the raw concentrate.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 반복실험의 재현성

납-시금법의 재현성(reproducibility)을 확인하기 위해 200×325 mesh 정광 시료(10.0 g)를 대상으로 반복실험을 5회 반복하여 실시한 결과, 금 함량은 평균 184.97 g/ton, 표준편차 1.14, 표준오차 0.51, 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)는 0.61%로 나타났다(Fig. 3-2). 납-시금법에 대한 반복실험 결과는 재현성을 충분히 대표하는 것으로 사료된다. Juvonen et al.(2004)은 Au를 납-시금법으로 14회 반복 실험하여 8.6%의 RSD를 얻었다.

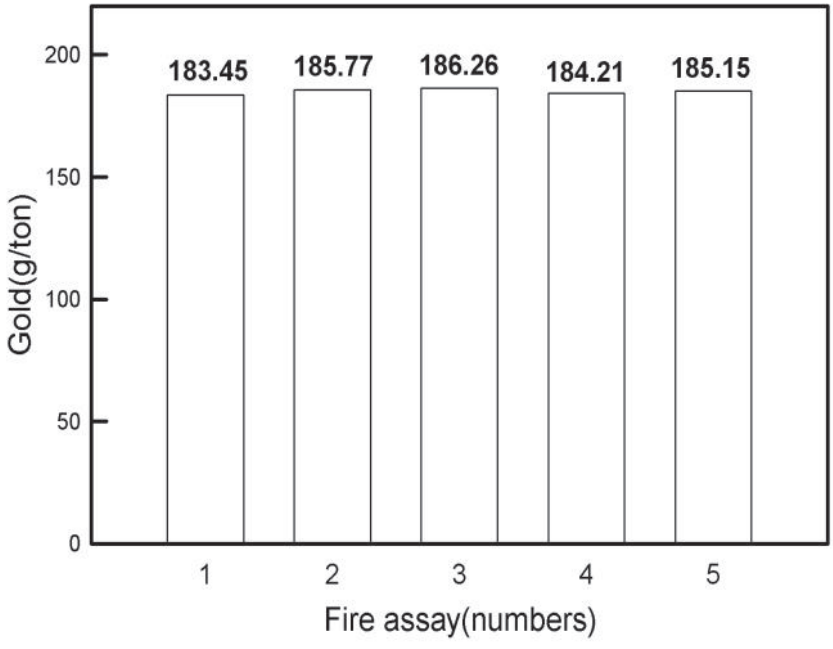


Fig. 3-2 Reproducibility of the lead-fire assay results for a gold concentrate.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 소성온도에 따른 금 회수

200×325 mesh 시료(10 g)에 대하여 다양한 온도범위(450 ~ 850℃)에서 2시간동안 소성을 진행한 후 납-시금법을 수행한 결과 금 함량은 450℃ (181.45 g/ton), 550℃(188.25 g/ton), 650℃(200.45 g/ton), 750℃(215.20 g/ton), 850℃(210.28 g/ton)으로 나타났다(Fig. 3-3). 최적의 금 함량은 소성온도 750℃로 나타났다. 소성온도가 증가하면 금 함량도 함께 증가하지만 850℃에서는 금 함량이 감소하였다. 소성온도 750℃는 최적으로 금을 회수할 수 있는 소성온도이며, 750℃이상의 온도는 금 함량이 감소되는 극한소성온도로 사료된다.

일반적으로 황화광물로부터 유용금속을 효과적으로 회수하기 위하여 소성온도를 변화시켜 실험을 수행한다. 그러나 특정 온도 이상에서 소성시키면 오히려 유용금속 회수율이 감소한다. 이러한 온도를 Yidirim(2002)는 극한소성온도(dead-roasting temperature)라 하였으며, 황동석은 300 ~ 450℃에서 최대의 Cu를 회수할 수 있음을 밝혔다. 소성온도 750℃에서 금 회수함량이 최대로 나타나는 원인은 본 연구의 시료는 광석광물 관찰결과 비-가시성 금으로 구성되어 있으며, 맥석광물이 아닌 황철석에 포획되어 있으며, 740℃는 황철석이 열분해가 진행되는 온도이기 때문이다. 따라서 750℃에서 소성되는 과정에서 황철석에 포획되어 있던 비-가시성 금, 즉 고용체 상태의 금이 서로 합체(coalescence)되거나(Dunn and Chamberlain, 1997) 혹은 소성이 종료되어 황화광물이 냉각되면 미세한 금 입자가 광물경계 사이로 이동되었기 때문이다. 따라서 변화된 금 입자는 납-시금 과정에서 용융되는 납에 의해 포획되어 회수된 것으로 사료된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

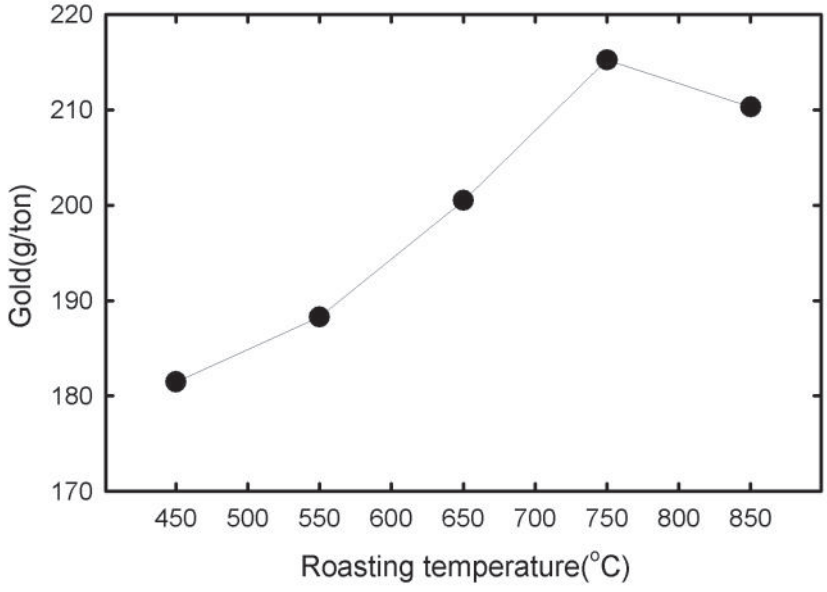


Fig. 3-3 Gold content vs roasting temperature for roasting concentrate.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. 소금소성에 따른 금 회수

200×325 mesh 시료(10 g)에 다양한 혼합 비율(0 ~ 30%)로 소금을 첨가하고 750℃에서 2시간 동안 소성시켜 소금소성정광 시료를 얻었다. 소금소성정광 시료에 대하여 납-시금법을 수행한 결과 금 함량은 소금 첨가량이 1.0%(214.25 g/ton), 5.0%(218.45 g/ton), 10.0%(220.12 g/ton), 20.0%(224.65 g/ton), 30.0%(221.45 g/ton)으로 나타났다(Fig. 3-4).

최적의 금 함량은 소금 첨가량 20.0%에서 나타났다. 소금 첨가량이 증가할수록 금 함량이 증가하였으나 20.0% 이상의 소금 첨가량에서는 금 함량이 감소하였다. 소금소성은 소금에 의해 산화, 황산염화, 염소화, 증발 작용 등이 동시 혹은 순차적으로 발생되기 때문에 일반소성보다 더 효과적으로 황화광물이 분해된다(Chakravortty and Srikanth, 2000). 따라서 시료를 750℃에서 소성시켰을 때는 215.20 g/ton의 금이 회수되었지만, 소금 20%를 혼합한 후, 750℃에서 소성을 수행한 결과 224.65 g/ton의 금이 회수되어 9.45 g/ton의 금 함량이 증가되었다.

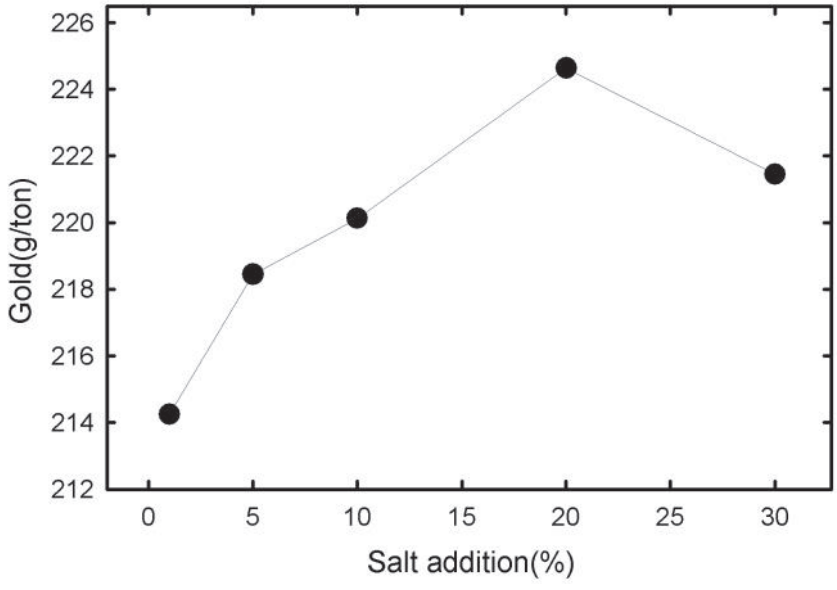


Fig. 3-4 Gold content vs salt addition for salt-roasting concentrate.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마. 영향인자에 따른 gold particle

Fig. 3-5는 Cupellation을 통해 얻어진 bead를 Parting & Dissolution(5단계)을 수행하여 얻어진 금 입자이다. Fig. 3-6은 Fig. 3-5에 제시된 각각의 금 입자 표면을 확대한 것이다. 이들 금 입자 표면은 모두 동일하게 다공성 구조로 나타난다. 이러한 원인은 납-시금법은 시료에 함유된 원소의 비중차를 이용하여 용융과정에서 불순물과 목적금속이 분리된다. 이때, 용융된 bead의 경우 순수한 금형태가 아닌 Au와 Ag가 혼합된 bead로 존재한다. 이들을 대상으로 순수한 금을 회수하기 위해서는 최종단계인 Parting & Dissolution을 통해 Ag를 침출시키며, 이러한 공정으로 인해 순수한 금 입자로 존재하는 bead의 표면은 다공성으로 나타난 것으로 판단된다.

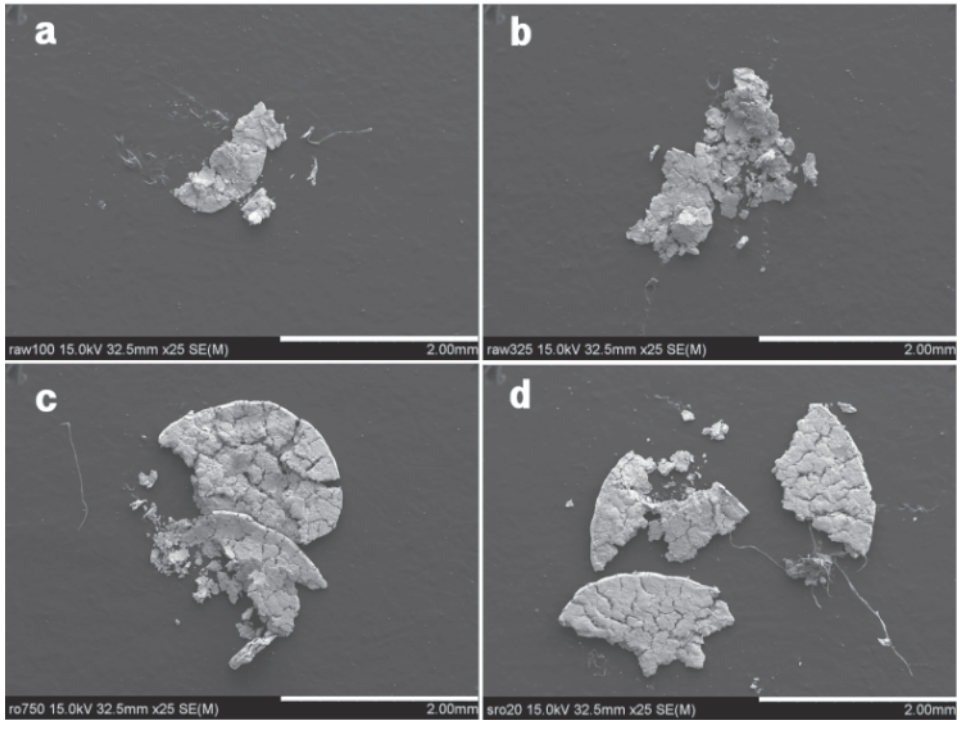


Fig. 3-5 SEM image of gold from lead-fire assay(a; raw concentrate, b; 200×325 mesh of concentrate, c; roasted concentrate at 750℃, d; salt-roasted concentrate at 750℃). The scale bar is 2.0 ㎛ in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

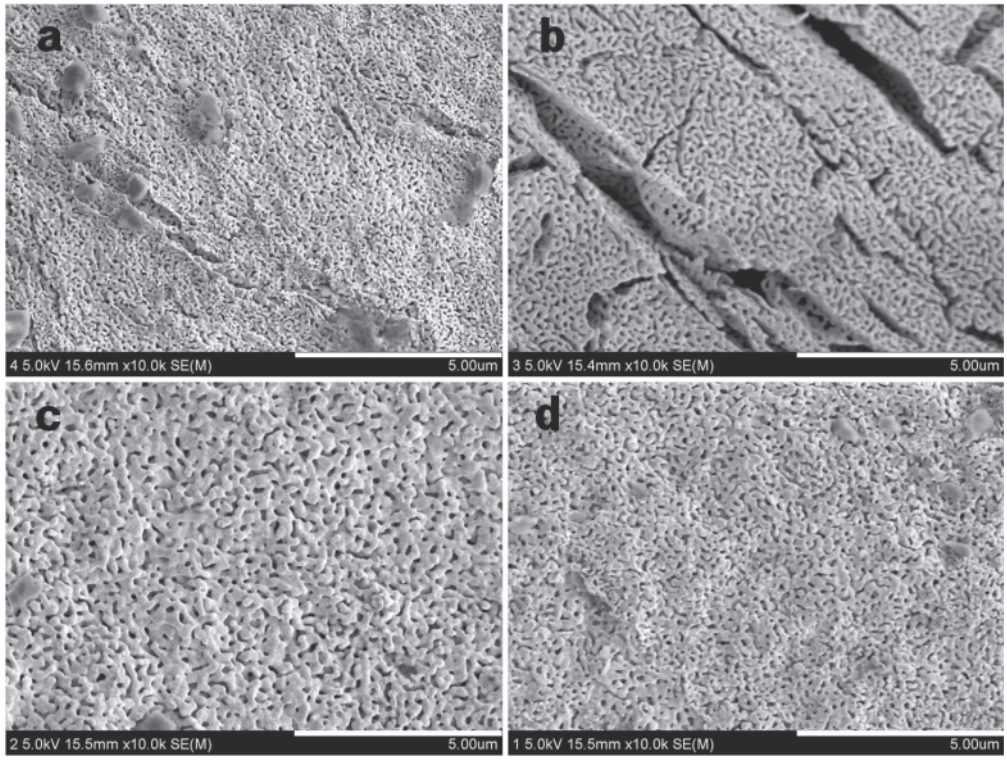


Fig. 3-6 SEM image of gold surface from Fig. 3-5 gold particles, respectively(a; raw concentrate, b; 200×325 mesh of concentrate, c; roasted concentrate at 750℃, d; salt-roasted concentrate at 750℃). The scale bar is 5.0 ㎛ in length.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

바. 슬래그로 손실된 금 함량

납-시금법을 수행하면, 금 입자는 모두 납추로 포집되어 회수된다. 그러나 용융온도, 시간, 융제의 혼합비율 등과 같은 원인에 의하여 금은 납추로 회수되지 못하고 슬래그로 손실된다. 슬래그로 손실된 금 함량을 확인하기 위하여 금 회수율 최적인자 실험을 통해 발생된 각각의 슬래그(입도크기, 소성온도, 소금첨가량)를 대상으로 왕수분해를 실시하였다. 입도크기, 소성온도, 소금첨가량 각각의 인자에서 발생된 슬래그의 금 함량을 도시(Fig. 3-7 ~ Fig. 3-9)한 결과, 입도 크기는 시료의 입도크기가 감소, 소성온도가 증가, 소금첨가량이 증가 할수록 슬래그에 함유된 금 함량은 감소하였다. 즉, 금 회수율의 최적인자일수록 슬래그로 손실되는 금 함량이 감소하였다. 이들은 융제혼합물에 포집 및 완전 분해가 이루어지지 않아 슬래그로 손실된 것으로 판단된다.

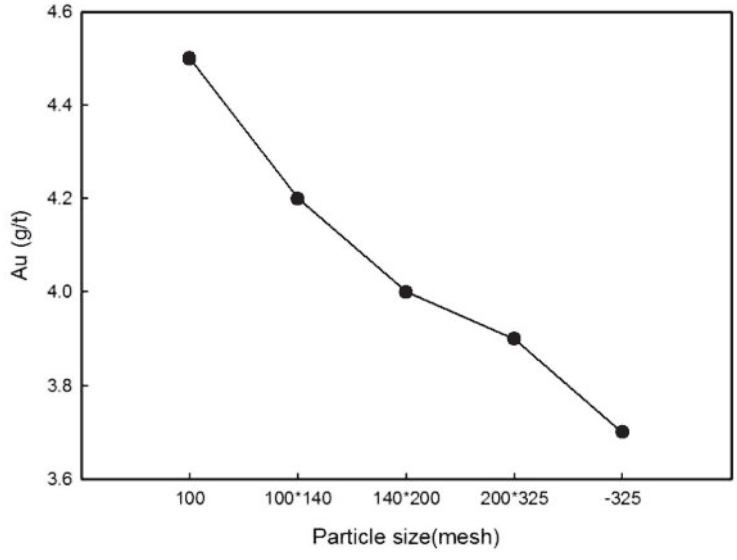


Fig. 3-7 Gold content vs particle size in the glass slag.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

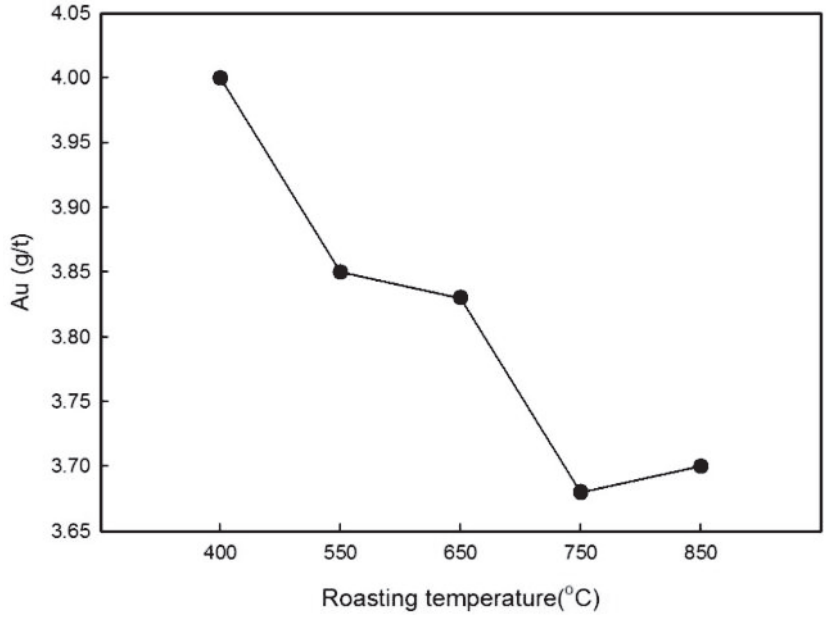


Fig. 3-8 Gold content vs roasting temperature in the glass slag.

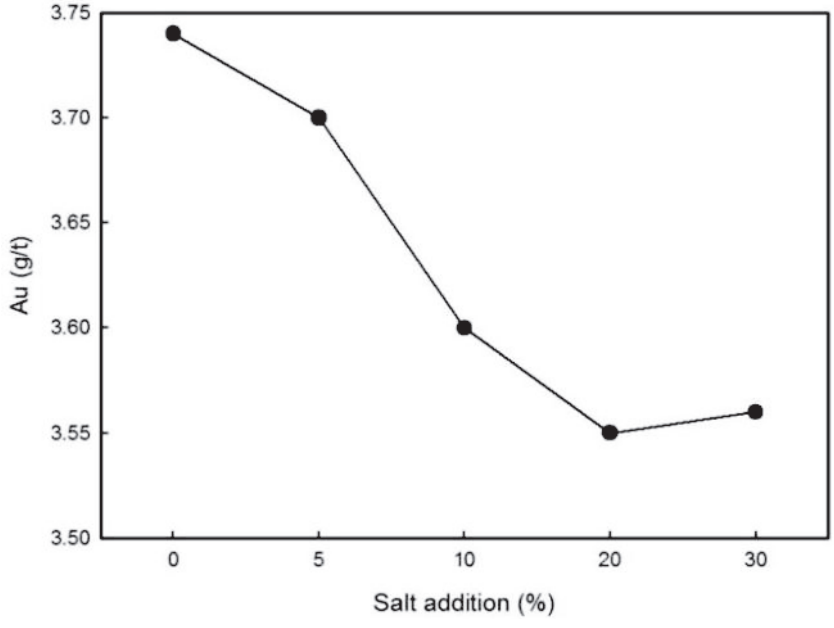


Fig. 3-9 Gold content vs salt addition in the glass slag.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

금 회수율 최적인자 실험에 사용된 정광시료와 납-시금법을 통해 발생된 슬래그에 대하여 XRD분석을 수행한 결과 정광 시료(Fig. 3-10a)의 경우, 석영과 황철석이 나타났으나 편광현미경과 SEM&EDS 분석을 통해 관찰된 황철석에 포함된 방연석과 헤사이트(hessite)는 XRD분석에서 검출되지 않았다. 정광시료의 슬래그(Fig. 3-10b)는 방연석과 금속 납(lead)에 해당되는 회절선이 검출되었으나, 소성 및 소금소성을 통해 전처리를 수행한 시료의 경우 비정질 형태로 나타났다. 정광시료의 슬래그에서 방연석과 금속 납에 해당되는 회절선이 검출된 원인은 납-시금법에서 융제혼합물로 첨가한 산화납과 시료에 함유된 황철석이 1,200℃의 용융과정에서 방연석과 납(lead)을 형성하였기 때문이다. 이들은 용융과정에서, 산화납으로부터 환원된 납(Pb)과 황철석으로부터 분해된 황(S)이 서로 재결합하여 방연석을 형성, 방연석을 형성하고 남은 Pb는 납(lead)으로 재결정이 이루어진 것으로 판단된다.

납-시금법에서 융제 혼합물 중 산화납은 용융과정에서 황화광물로부터 융해-분리된 금을 포집하여 납추(lead button)로 침전시키는 동시에 납추보다 가벼운 용융물질은 슬래그로 상승시키는 역할을 한다. 즉, 납-시금법을 통해 완전분해가 진행되었다면 산화납으로 첨가한 납은 납추로 침전되어 슬래그에서는 비정질 형태로 존재한다. 이처럼, 슬래그를 이용하여 XRD분석을 통해 금 함량이 높은 영향인자의 경우, 슬래그의 결정형태는 비정질 형태로 존재하는 것이 관찰되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

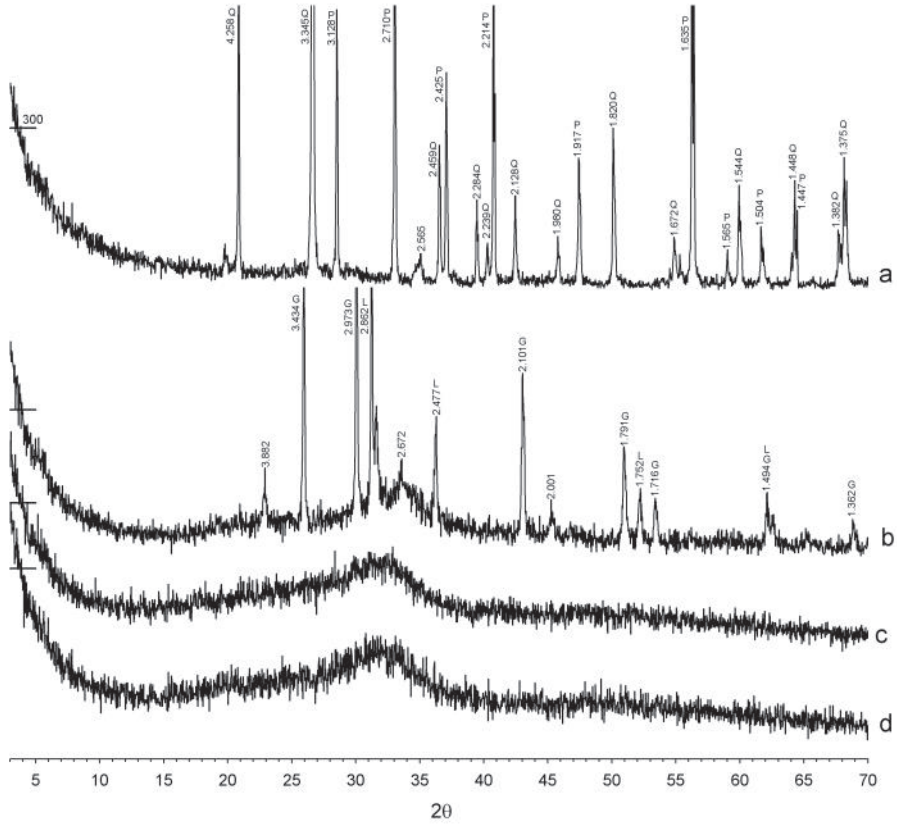


Fig. 3-10 XRD patterns of raw concentrate(a) and slags(b; raw concentrate with 200×325 mesh, c; roasting temperature at 750℃, d; 20% of salt addition). G; galena(JCPDS card No 5-592), L; lead(JCPDS card No 4-686), P; pyrite(JCPDS car No 6-710), Q; quartz(JCPDS card No 33-1161).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

4. 금 손실 영향인자 파악

가. 슬래그의 광물학적 특성

원광과 정광을 선택하여 융제혼합비(Table 1-6)에 따른 납-시금법을 수행하여 발생된 슬래그에 대한 XRD 분석을 실시한 결과를 Fig. 4-1(원광의 슬래그)과 Fig. 4-2(정광의 슬래그)에 정리하였다.

방연석, 소금(halite) 및 석영에 해당되는 회절선이 원광 슬래그에서 관찰되며, 2.95Å은 방연석, 2.82Å과 1.99Å은 소금, 3.34Å은 석영에 해당되는 회절선으로 사료된다. 슬래그에서 방연석에 해당되는 XRD 회절선이 나타나는 원인은 광석광물이 원광시료에 포함 혹은 재결정에 의해 생성된 것으로 판단된다. 전자는 원광시료에 포함된 방연석이 약 1,150℃의 온도에서 용융되지 않았다는 의미가 된다. 그러나 방연석의 용융점이 327℃인 점을 고려하면, 시금과정에서 방연석이 용융되지 않았다는 것은 해석하기 어려우며, 이는 용융점을 낮추는 역할을 하는 소다회가 융제혼합물에 포함되었기 때문이다. 후자의 경우, 시금과정에서 산화납이 밀가루에 의해 납으로 환원되고 황화광물로부터 방출된 S가 재결합하여 방연석이 형성된 것으로 해석되며, 이는 슬래그의 정량분석 결과 높은 함량의 납이 측정되었기 때문이다. 소금에 해당되는 회절선이 슬래그에서 나타는 원인은 시금과정에서 용융체의 비산을 방지하기 위하여 첨가한 소금 때문이다. 융제(flux)로 첨가한 소다회가 시금과정에서 용융되면서 CO_2발생 및 환원제로 첨가한 밀가루가 산화되면서 CO_2를 발생시킨다. 이때 발생된 CO_2가 점성이 높은 용융체를 탈출하면서 용융체가 비산 손실된다(McIntosh et al., 2006). 또한, 슬래그에서 석영의 회절선이 관찰되는 것은 연구지역의 지질학적 특성상 함금석영맥의 석영이 시금과정에서 용융되지 못하였으며, 석영의 용융점(1,350℃)이 납-시금법의 용융온도(1,200℃)보다 높았기 때문으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

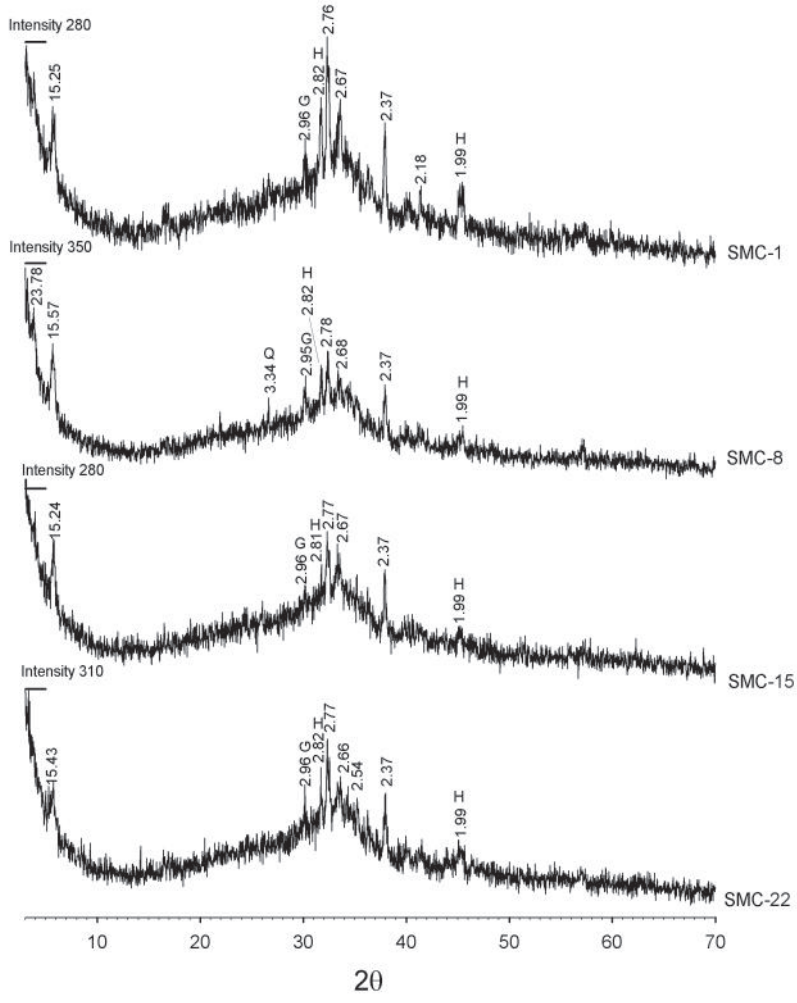


Fig. 4-1 The XRD patterns of glassy slag from the lead-fire assay with raw(G; galena, H; halite, Q; quartz).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

정광 슬래그에 대하여 XRD분석을 실시한 결과 방연석, 소금, 석영, 납에 해당되는 회절선이 관찰되었다(Fig. 4-2). 정광의 슬래그에서 석영의 회절선이 관찰되는 원인은 시금과정에서 석영이 용융되지 못했음을 의미한다. 금은 함금석영맥의 황철석, 황비철석에 수반되기도 하지만 석영 속에 단독으로 수반되기도 한다(Yoo et al., 2010). 이로 인하여 석영에 함유되어 있던 금이 슬래그로 손실되고 있는 것으로 판단된다.

일반적으로 시금법에서 규산염광물을 용융시키기 위하여 소다회나 붕사 이외에 다양한 종류의 융제를 첨가한다(Potts, 1987; Bugbee, 1949). 슬래그에서 납에 해당되는 회절선이 나타난 원인은 산화납이 납으로 환원되면서 납추로 침전되지 못했기 때문이다. 납은 25℃에서 밀도가 10.7 g/cm^{3}이지만 1,200℃ 온도에서는 9.5 g/cm^{3}으로 감소된다(McIntosh et al., 2006). 납이 용융되어 밀도가 감소되면 점성이 강한 용융체로 인하여 납추로 납이 침전하지 못할 수도 있다. 이는 용융된 납이 금을 포집하여 납추로 침전시키지 못했음을 의미하며, 시금법에서 납(비중=11.36)의 역할은 비중이 19.3인 금을 포집하여 납추로 침전시키는 것이다(Potts, 1987).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

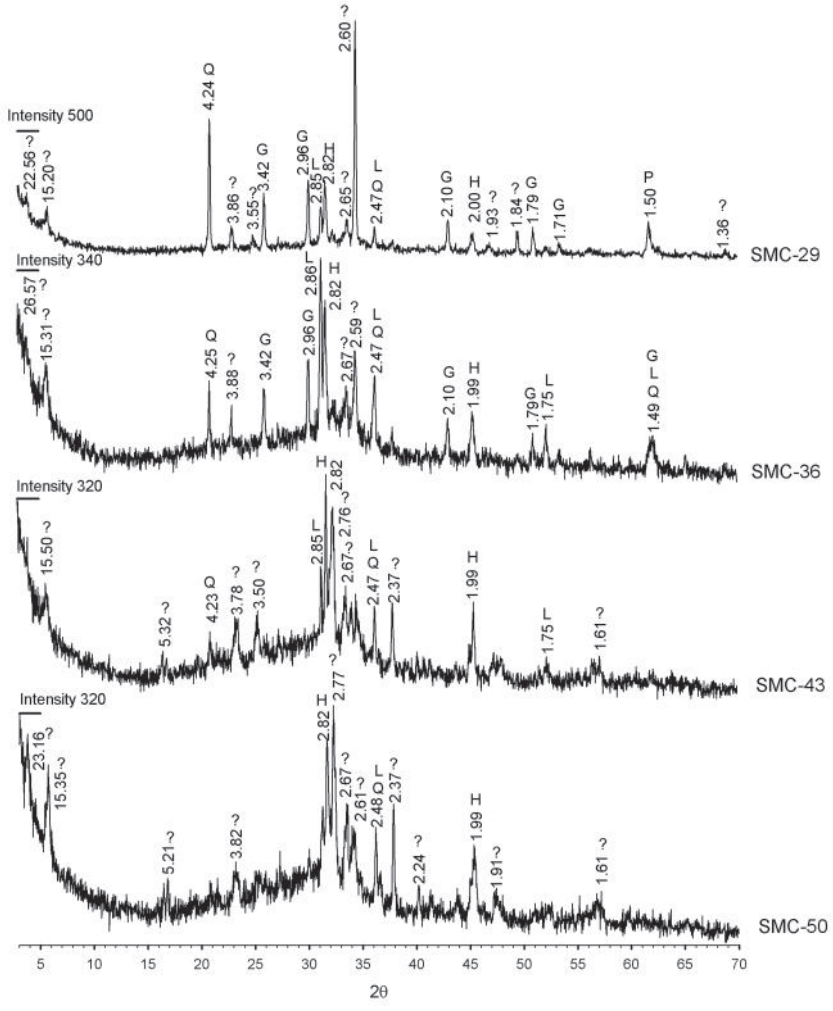


Fig. 4-2 The XRD patterns of glassy slag from the lead-fire assay with concentrate(G; galena, H; halite, L: lead, Q; quartz).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

나. 슬래그의 표면 특성

시금법으로부터 생성된 원광과 정광시료의 슬래그는 방연석, 석영, 소금, 납 등의 XRD 회절선이 관찰되었다. XRD분석의 검출한계는 5wt.% 이상이므로(Guerra and Dreisinger, 1999) 슬래그에 이들 광물이 포함되어 있을 것으로 예상되어 연마편을 제작하여 슬래그의 표면을 편광현미경과 SEM 관찰한 결과 이들 광물에 대한 형태를 관찰할 수 없었다. Fig. 4-3a는 방연석과 소금 등의 회절선이 관찰되었던 원광의 슬래그(Fig. 4-1, SMC-15) 표면으로 EDS를 분석한 결과(Table 4-1) Na, Al, Si, S, Cl, Fe 등이 검출되는 것으로 보아 소금이 포함되어 있음을 지시해준다.

Fig. 4-3b는 석영, 방연석, 소금, 납의 회절선이 관찰된 정광의 슬래그(SMC-29)이다. 원광슬래그와 동일하게 편광현미경과 SEM에서 이들 광물에 대한 형태는 관찰할 수 없었으나, EDS분석(Table 4-1)에서 C, Na, Si, S, Cl, Fe 등이 검출되었다. 이들 원소 중 Na와 Cl 그리고 C가 검출되는 원인은 용융체의 비산을 방지하기 위해 첨가한 소금, 환원제로 첨가한 밀가루에 의한 영향으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

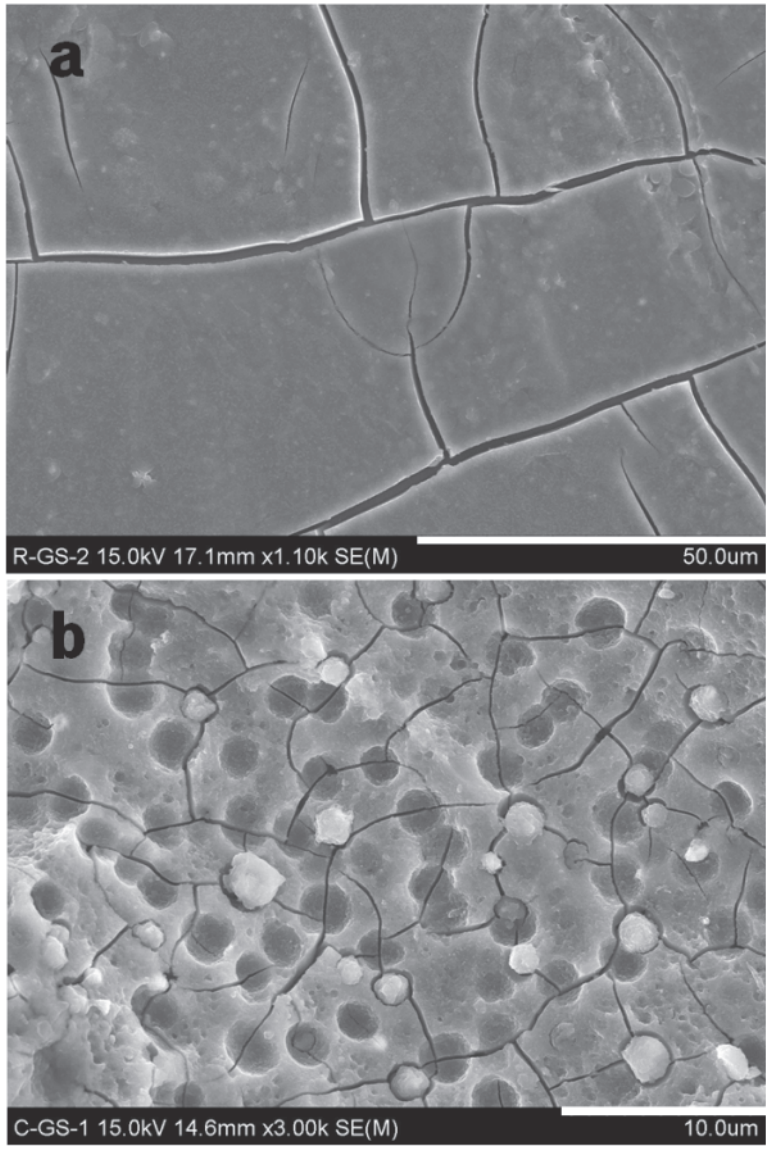


Fig. 4-3 SEM image of glassy slag surface(a; SMC-15, b; SMC-29).

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4-1 Analytical result of the glassy slag by EDS analysis.

Slag name	Elements	Weight %	Atomic%
SMC-15	O	47.48	61.13
	Na	18.27	16.36
	Al	5.32	4.06
	Si	18.52	13.58
	S	2.56	1.64
	Cl	1.55	0.90
	Fe	6.31	2.33
	Total	100.00	
SMC-29	C	5.35	8.47
	O	51.03	60.70
	Na	17.88	14.80
	Al	4.21	2.97
	Si	15.31	10.38
	S	1.47	0.87
	Cl	0.98	0.52
	Fe	3.77	1.29
	Total	100.00	

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

다. 융제혼합물에 따른 금 손실 영향인자

원광과 정광시료를 대상으로 융제혼합물의 구성비(Table 1-6)를 조정하여 납-시금법을 통해 금 함량을 조사하였으며, 시금과정에서 발생된 슬래그를 채취하여 다시 납-시금법을 실시하였다(Table 4-2).

원광에 대하여, 납-시금법을 수행한 결과 금 평균함량은 10.86 g/ton으로 나타났으며, 이들 슬래그를 대상으로 융제혼합비에 따라 납-시금법을 수행한 결과 평균 금 함량은 0.09 g/ton(SMC-01), 0.06 g/ton(SMC-08), 0.05 g/ton(SMC-15), 0.04 g/ton(SMC-22)으로 나타났다. 기본융제혼합을 통해 납-시금법을 수행할 경우, 금 손실이 높게 나타나며 융제혼합물인 산화납과 붕사의 함량비가 증가할수록 금 손실이 감소하였다. 이와 같은 결과 목적금속인 금의 손실을 줄이고, 납에 포집되어 납추로 침전되기 위해서는 더 많은 산화납이 필요하다는 것을 의미한다. 그리고 붕사를 추가하여 시금법을 수행한 결과 규산염광물이 기존의 혼합비에 비해 보다 더 용융되어 금 손실을 줄일 수 있음을 확인하였다.

정광의 경우, 납-시금법을 수행한 결과 금 평균함량은 148.29 g/ton으로 나타났다. 이들 슬래그에 대하여 융제혼합비에 따라 납-시금법을 수행한 결과 0.06 g/ton(SMC-29), 0.05 g/ton(SMC-36), 0.04 g/ton(SMC-43), 0.04 g/ton(SMC-50)으로 나타났다. 원광시료와 동일하게 정광시료에서도 산화납과 붕사에 의해서 금 손실이 감소되는 것이 확인되었으나, 금 회수율에 있어서 큰 영향은 미치지 않는 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4-2 The contents of gold for raw, concentrate and slag by lead-fire assay analysis(7 repeats). (units; g/ton)

Sample	Mixture of fusion flux	Mean	Std. D.	Slag (mean)	Std. D.
raw	mixture 1(SMC-01)	10.86	0.33	0.09	0.06
	mixture 2(SMC-08)	10.86	0.29	0.06	0.02
	mixture 3(SMC-15)	10.72	0.21	0.05	0.01
	mixture 4(SMC-22)	10.86	0.77	0.04	0.02
concentrate	mixture 1(SMC-29)	148.29	2.37	0.06	0.02
	mixture 2(SMC-36)	149.37	1.90	0.05	0.01
	mixture 3(SMC-43)	149.04	0.64	0.04	0.001
	mixture 4(SMC-50)	149.51	0.70	0.04	0.01

Std. D.; standard deviation, a; recuperated on a slag from the raw and the concentrate

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

라. 슬래그에 대한 화학분석

원광과 정광 그리고 이들 시료를 이용하여 융제혼합비에 따른 납-시금법을 통해 발생된 슬래그에 대한 왕수분해를 실시한 후 화학분석을 실시하였다(Table 4-3).

원광시료를 통해 발생된 슬래그의 Au함량은 4.98 g/ton(SMC-1), 5.46 g/ton(SMC-8), 5.21 g/ton(SMC-15), 5.26 g/ton(SMC-22)으로 측정되었다. 원광시료는 선광공정을 거치지 않아 규산염광물로 구성된 맥석광물의 함유량이 높아 Au함량은 26.34 g/t 을 보이며, 정광시료에 비해 슬래그에 함유된 Au함량은 상대적으로 함량이 적으나, 원광시료대비 금 손실률은 약 19%이상으로 조사되었다. 또한, 융제혼합비 조건에 따른 슬래그의 Au함량은 크게 차이가 나타나지 않아, 본 납-시금법에 사용된 융제혼합물은 원광시료에 적절하지 않은 것으로 판단된다.

정광시료의 Au함량은 143.44 g/t 으로 조사되었으며, 정광시료의 슬래그는 25.33 g/ton(SMC-29), 25.96 g/ton(SMC-36), 10.05 g/ton(SMC-43), 10.73 g/ton(SMC-50)으로 나타났다. 융제혼합비에 따른 금 손실률을 파악한 결과 금 손실을 줄이는데 있어 붕사(Au 손실 7.01%)가 다른 융제보다 효과적인 것으로 나타났다. 산화납의 함량 증가의 경우 Au 손실이 18.09%로 손실률이 증가된 반면 붕사와 산화납의 함량증가를 통해 납-시금법을 수행한 결과 Au 손실은 7.48%로 감소되었다. 납-시금법에 사용된 융제혼합물의 경우 용융과정에서 금을 포집하며 불순물인 규산염광물을 분리시키지만 대상 시료(원광과 정광)에 따라 차이가 발생되는 것을 확인하였다. 또한, 정광시료의 경우 산화납보다는 붕사가 보다 금 손실을 줄이는데 효과가 있는 것으로 파악되었다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Table 4-3. The chemical composition of raws and concentrates and slag from raws and concentrates by AAS analysis(7 repeats).

Sample	Au (St. D.)	Mixture of fusion flux(slag)	Au (St. D.)	Au losing(%)
raw	26.34 g/t (1.28)	mixture 1 (SMC-01)	4.98 g/t (0.87)	18.93
		mixture 2 (SMC-08)	5.46 g/t (0.29)	20.74
		mixture 3 (SMC-15)	5.21 g/t (0.63)	19.81
		mixture 4 (SMC-22)	5.26 g/t (0.51)	19.96
concentrate	143.44 g/t (3.18)	mixture 1 (SMC-29)	25.33 g/t (0.70)	17.65
		mixture 2 (SMC-36)	25.96 g/t (0.65)	18.09
		mixture 3 (SMC-43)	10.05 g/t (0.15)	7.01
		mixture 4 (SMC-50)	10.73 g/t (2.35)	7.48

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

마. 고찰

국내 광산개발 업체의 경우 영세성, 환경규제 강화, 전문 인력 부족, 산업 및 사회적 관심부족으로 인해 후방산업인 광업의 기술개발은 과거 기술수준에 머물러 있다. 본 연구의 키워드인 납-시금법의 경우, 국외 광산업체에서 실행하고 있는 납-시금법에 비하여 기술개발 및 기술투자가 진행되지 않아 기술의 수준차이가 현격하게 떨어지고 있는 상황이며, 본 연구를 수행하면서 조사한 결과 경제적 손실이 큰 것으로 나타났다.

납-시금법은 금을 효과적으로 분리-농축할 수 있는 장점 때문에 과거에서부터 현재까지 활용되고 있지만, 국내 금광상의 경우, 대다수가 열극충진형 열수 맥상광상으로 구성되어있으며, 금의 광화작용이 매우 다양하고 복잡하게 진행되어 있기 때문에 국내 금 광산개발에 있어 생산되는 광석광물들은 균일한 품위를 유지하지 못하고 품위의 변동이 크게 나타난다. 이와 같은 광물의 품위저하, 광물의 특성 등으로 인하여 국내 광산업체에서 수행 중인 납-시금법 기술은 경제적 손실이 크게 발생되고 있다. 그리하여, 본 연구에서는 납-시금법의 문제점을 해결하기 위해 금 회수율 최적인자와 금 손실 영향인자를 파악하고자 하였다. 본 연구에서 수행한 금 분석결과 원광과 정광의 금 함량에 있어서 납-시금법을 이용한 분석과 왕수분해를 통한 AAS분석 간의 차이가 나타났다. 원광의 금 함량은 납-시금법보다 AAS분석에서 높게 측정되며, 정광의 금 함량은 AAS보다 납-시금법에서 높게 측정되었다. 이와 같은 편차가 발생하는 원인은 왕수를 이용하여 원광과 정광을 분해했기 때문으로 사료된다. 일반적으로 왕수로 황화광물을 분해하는 경우 완전분해가 이루어지지 않아 잔류물이 생성되는 경향이 높으며 분해되지 않은 잔류물의 경우, 황철석과 석영으로 구성되어 비가시성 형태의 금이 포함되어 있을 것으로 판단되며, 이러한 요인으로 인하여 분석의 오차가 발생된 것으로 판단된다. 왕수가 아닌 가압 산분해법 및 열분해법 등 다양한 분해법을 이용하여 분석오차를 줄이지 못하여 본 연구의 회수 및 손실 영양인자를 도출함에 있어 분석오차가 발생된 것으로 판단된다. 원광과 정광에 함유된 금을 효과적으로 회수하기 위해 융제

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

혼합비를 조정하여 시금법을 수행한 결과, 원광 슬래그의 금 손실은 19.86%, 정광 슬래그의 금 손실은 12.55%로 나타났다. 정광보다 원광에서 금 손실이 높은 원인은 원광은 규산염광물로 구성된 맥석광물 즉, 불순물 함량비가 높아 목적금속인 금을 효과적으로 분리-농축과정이 이루어지지 않는 것으로 판단된다. 이 경우, 다양한 융제혼합물과 융제혼합비와 관련된 조건실험이 필요할 것으로 판단된다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

6. 결론

금 회수율 최적인자를 파악한 결과 시료의 입도크기(-325 mesh) 220.25 g/t, 소성온도(750℃) 215.20 g/t, 소금첨가량(20%) 224.65 g/t으로 나타났다. 입도크기는 비표면적 증가 및 비가시성 금으로 구성된 시료특성상 입도크기가 작아질수록 시금과정에서 다른 입도크기에 비해 금 회수율이 높게 나타났다. 연구지역 시료는 비가시성 금으로 이루어져 있으며, 이들은 황철석에 포획된 구조로 구성되어 있다. 이러한 요인으로 인해 750℃에서 최적 소성온도로 나타났으며 850℃의 경우는 회수율이 감소되었다. 소금첨가(20%)는 산화작용, 황산염화작용, 염소화작용 및 증발작용 등을 발생시켜, 비가시성 금을 함유하는 황철석을 분해시킨 것으로 판단된다.

슬래그로 손실된 금 함량은 입도크기(200×325 mesh) 3.93 g/t, 소성온도(750℃) 3.69 g/t, 소금첨가량(20%) 3.55 g/t 으로 최적인자로 접근할수록 금 손실률이 감소하였다. 또한, 슬래그에서 방연석과 납이 나타는 시료보다 비정질로 나타나는 시료에서 상대적으로 금 손실이 적었다. 금 손실 영향인자를 파악한 결과, 슬래그에 대해 XRD분석에서 방연석, 소금, 납 및 석영이 관찰되었다. 이는 시금 과정에서 석영이 효과적으로 분해가 이루어지지 않아 납이 효과적으로 침전되지 못한 것으로 판단된다. 융제혼합에 따른 금 손실률은 원광 19.86%, 정광 12.55%로 나타났다. 또한, 납-시금법에서 융제혼합물인 붕사는 금 손실을 감소시키는 영향인자임을 확인하였다.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

참고문헌

Aylmore, M.G., 2001, Treatment of a refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching, Minerals Engineering, 14(6), 615-637.

Baker, B.J. and Bafield, J.F., 2003, Microbial communities in acid mine drainage, FEMS Microbiology Ecology, 44, 139-152.

Benedetti, M. and J. Boulëgue., 1991, Mechanism of gold transfer and deposition in a supergene environment. Geochimica et cosmochimica acta, 55(6), 1539-1547.

Berrodier, I., Farges, F., Benedetti, M., Winterer, M., Brown Jr, G. and Deveughèle, M., 2004, Adsorption mechanisms of trivalent gold on iron-and aluminum-(oxy) hydroxides. Part 1: X-ray absorption and Raman scattering spectroscopic studies of Au (III) adsorbed on ferrihydrite, goethite, and boehmite, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(14), 3019-3042.

Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K., 2000, Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters, In: Sulfate minerals, crystallography, geochemistry and environmental significance, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 351-403.

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(12), 2111-2121.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L., and Weisener, C.G., 2003, The geochemistry of acid mine drainage, In: Treatise on geochemistry, Geochemistry, 9, 149-204.

Boon, M. and Heijinen, J.J., 1993, Mechanisms and rate limiting steps in bioleaching of sphalerite, chalcopyrite, and pyrite with thiobacillus ferrooxidans, In: Biohydrometallurgy Technologies-Bioleaching Processes,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

JOM Symposium, Jackson Hole, Wyoming, USA.

Bowell, R. and Bruce, I., 1995, Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall, Applied geochemistry, 10(2), 237-250.

Boyle, R. W., 1979, The geochemistry of gold and its deposits(together with a chapter on geochemical prospecting for the element), Geological Survey of Canada. 584.

Brady, K. S., Bigham, J. M., Jaynes, W. F. and Logan, T. J., 1986, Influence of sulfate on Fe-oxide formation: Comparisons with a stream receiving acid mine drainage, Clays and Clay Minerals, 34(3), 266-274.

Breed, A.W., Dempers, C.J.N. and Hansford, G.S., 2000, Studies on the bioleaching of refractory concentrates, The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, November/December, 389-398.

Brown, M., Barley, B., and Wood., H., 2002, Mine water treatment, In: The minewater problem, IWA Pub, London, 1-31.

Bugbee, E.E., 1949, A textbook fire assaying, John Wiley & Sons, Inc., 314.

Chakravortty, M. and Srikanth, S., 2000, Kinetics of salt roasting of chalcopyrite using KCl, Thermochimica Acta, 362, 25-35.

Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W. and Kashyap, S., 1984, The relative transparency of minerals to microwave radiation, Canadian Metallurgical Quarterly, 23, 349-351.

Cho, D.L. and Kwon, S.T., 1994, Hornblende geobarometry of the Mesozoic granitoids in south Korea and the evolution of crustal thickness, Petrological society of korea, 3(1), 1-9

Choi, S.G. and Wee, S,M., 1992, The Genetic Characteristics of Gold and/or Silver Vein Deposits Related to Chemical Composition of Electrum in Central Korea, Journal of the Geological Society of Korea, 28(2), 196-217.

Ciftci, H. and Akcil, A., 2010, Effect of biooxidation conditions on cyanide consumption and gold recovery from a refractory gold concentrate,

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Hydrometallurgy, 104, 142-149.

Climo, M., Watling, H.R. and van Bronswijk, W., 2000, Biooxidation as pretreatment for a telluride-rich refractory gold concentrate, Minerals Engineering, 13, 1219-1229.

Coetzee, L.L., Theron, S.J., Martin, G.J., Juan-David van der Merwe, and Stanek, T.A., 2011, Morden gold deportments and its application to industry, Minerals Engineering, 24, 565-575.

Corkhill, C.L. and Vaughan, D.J., 2009, Arsenopyrite oxidation . A review., Applied Geochemistry, 24, 2342-2361.

Dunn, J.G. and Chamberlain, A.C., 1997, The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation, Minerals Engineering, 10, 919-928.

Edwards, K.J., Bood, P.L., and Banfield, J.F., 2000, Characteristics of attachment and growth of Thiobacillus caldus on sulphide minerals: a chemotactic response to sulphur minerals, Environ. Microbiol, 2, 324-332.

Enzweiler, J. and Joekes, I., 1991, Adsorption of colloidal gold on colloidal iron oxides, Journal of Geochemical Exploration, 40, 133-142.

Fergusson JE., 1990, The Heavy Elements : Chemistry, Environmental Impact and Health effects, Oxford Perganon Press, 515-550.

Fernández, Y., Arenillas, A. and Menendez, J.A., 2011, Microwave Heating Applied to Pyrolysis, 723-752.

Genkin, A.D., Bortnikov, N.S., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, Y.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, AlL. and Gamyanin, G.N., 1998, A multidisciplinary study of invisible gold in arsenopyrite from four mesothermal gold deposits in Siberia, Russian Federation, Economic Geology, 93, 463-487.

Goodall, W.R., Scales, P.J. and Butcher, A.R., 2005, The use of QEMSCAN and diagnostic leaching in the characterisation of visible gold in

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

complex ores, Minerals Engineering, 18, 877-886.

Greffie, C., Benedetti, M.F., Parron, C. and Amouric, M., 1996, Gold and iron oxide association under supergene condition: an experimental approach, Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1531-1542.

Groza, N., Filcenco-Olteanu, A., Panturu, E., Radulescu, R. and Aurelian, F., 2008, Application of the BIOX process to the pretreatment of refractory sulphide gold ores and concentrates in order to increase Au and Ag recovery rate in hydrometallurgical extraction process, Chemical Bulletin of POLITEHNICA University of Timisoara 53, 237-240.

Guerra, E. and Dreisinger, D.B., 1999, A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulfate solution, Hydrometallurgy, 51(2), 155-172.

Hallberg, R. and Ferris, F. G., 2004, Biomineralization by Gallionella, Geomicrobiology Journal, 21(5), 325-330.

Hamilton, T.W., Ellis, J., Florence, T.M. and Fardy, J.J., 1983, Analysis of gold in surface waters from Australian goldfields: an investigation into direct hydrogeochemical prospecting for gold, Economic Geology, 78, 1335-1341.

Haque, K.E., 1999, Microwave energy for mineral treatment processes. a brief review, International Journal of Mineral Processing, 57, 1-24.

Henao, D.M.O. and Godoy, M.A.M., 2010, Jarosite pseudomorph formation from arsenopyrite oxidation using Acidithiobacillus ferrooxidans, Hydrometallurgy, 104, 162-168.

Huang, J.H. and Rowson, N.A., 2002, Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field, Hydrometallurgy, 64, 169-179.

Huang, J.H., 2000, The application of microwave energy to improve grindability and extraction of gold ores, PhD thesis, University of Birmingham.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Jones, D.A., 2004, Understanding Microwave Treatment of Ores, Thesis submitted to The University of Nottingham for the Degree of Doctor of Philosophy.

Juang, R. S. and Wu, W.L., 2002, Adsorption of sulfate and copper(Ⅱ) on goethite in relation to the changes of zeta potentials, Journal of Colloid and Interface Science, 249, 22-29.

Juvonen, M.R., Bartha, A., Lakomaa, T.M., Soikkeli, L.A., Bertalan, E., Kallio, E.I. and Ballok, M., 2004, Comparison of recoveries by lead fire assay and nickel sulfide fire assay in the determination of gold, platinum, palladium and rhenium in sulfide ore samples, Geostandards and Geoanalytical Research, 28(1), 123-130.

Kim, S, H., Lee, J, U., Ko, M, S., Yun, Y, H., Lee, J, S. and Hong, S, J., 2011, The effects of Carbon Sources Supply to Contaminated Soil in the Vicinity of Pungjeong Mine on Geomicrobiological Behavior of Heavy Metals and Arsenic, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 48(5), 584-597.

Kim, S. O., Lee, W. C., Jeong, H. S. and Cho, H. G., 2009, Adsorption of Arsenic on Goethite, Journal of Mineral Society Korea, 22(3), 177-189.

Kim, W.J., 1986, Metallogeny on gold-silver in south Korea, J. Korean Inst. Mining Geol, 19, 243-264.

Kong, M. H., Kim, Y. M., and Roh, Y., 2011, Geochemical and Mineralogical Characterization of Arsenic-Contaminated Soil at Chonam Gold Mine, Gwangyang, Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology, 44(3), 203-215. (in Korean with English abstract)

Lázaro, I., Cruz, R., Gonzalez, I. and Monroy, M., 1997, Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media, International journal of mineral processing, 50, 63-75.

Lee, C. S., Kim, Y. J., Park, C. Y. and Ko, C. S., 1993, Gold-Silver Mineralization in the Kwangyang-Seungju Area, The Geological Society

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

of Korea, 26(2), 145-154.

Lee, S. R., Chon, H. T. and Lee, J. U., 2011, Bioleaching of As in Contaminated Soil Using Metal-Reducing Bacteria, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 48(4), 420-429.

Lee, W. C., Cho, H. G., Kim, Y. H., and Kim, S. O., 2009, a Mineralogical Study on the Arsenic Behavior in the Tailings on Nakdong Mine, Journal of Mineral Society Korea, 22(4), 359-370.

Lovás, M., Kováová, M., Dimitrakis, G., Ćuvanová, S., Znamenáková, I. and Jakabský, Š., 2010, Modeling of microwave heating of andesite and minerals. International Journal of Heat and Mass Transfer, 53, 3387-3393.

Machesky, M. L., Andrade, W. O. and Rose, A. W., 1991, Adsorption of gold (III)-chloride and gold (I)-thiosulfate anions by goethite, Geochimica et Cosmochimica Acta, 55(3), 769-776.

Maddox, L.M., Bancroft, G.M., Scaini, M.J. and Lorimer, J.W., 1998, Invisible gold: comparison of Au deposition on pyrite and arsenopyrite, American Mineralogist, 83, 1240-1245.

McHugh, J.B. and 1988, Concentration of gold in natural waters, Journal of Geochemical Exploration, 30, 85-94.

McIntosh, K.S., Auer, D., Koch, K.R. and Eksteen, J.J., 2006, Integrating pyrometallurgy and robotic systems engineering: fuly automated fire assay laboratory for rapid PGE analysis, Minerals Engineering, 19(3), 219-231.

Olson, G.J., Brierley, J.A. and Brierly, C.L., 2003, Bioleaching review part B: Progress in bioleaching applications of microbial processes by the mineral industries, Applied Microbiology and Biotechnology, 63, 249-257.

Padilla, R., Aracena, A. and Ruiz, M.C., 2012, Reaction mechanism and kinetics of enargite oxidation at roasting temperatures, Metallurgical and Materials Transactions B, 43B, 1119-1126.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Park, C. Y., Han, O. H., Shin, D. Y. and Hong, Y. U., 2009, Seasonal Characteristics Variation of the Geochemical Components of Acid Mine Drainage and Yellow-colored Iron Hydroxide in the Abandoned GwangYang Gold Mine, South Korea, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 46(2), 190-206.

Park, C. Y., Jeong, Y. J. and Kim, S. K., 2001, Mineralogy and Geochemistry of Iron Hydroxides in the Stream Abandoned Gold Mine in Kwangyang, Korea, The Korean Earth Science Society, 22(3), 208-222.

Park, C. Y., Yun, C. H. and Park, Y. S., 1989, Genesis of KwangYang Gold-Silver Deposits, The Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers, 26(4), 249-263.

Pierce, M. L. and Moore, C. B., 1982, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, Water Research, 16(7), 1247-1253.

Potts, P., 1987, A handbook of silicate rock analysis, Blackie, 486-496.

Pracejus, B., 2008, The ore minerals under the microscope: an optical guide, Elsevier, 875.

Ran, Y., Fu, J., Rate., A. W. and Gilkes, R. J., 2002, Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid, Chemical geology, 185(1), 33-49.

Schwertmann, U., Bigham, J.M., and Murad, E., 1995, The first occurrence of schwertmannite in a natural stream environment, EUR. J. MINERAL., 7, 547-552.

Sedelnikova, G.V., Aslanukov, R.Y. and Savari, E.E., 1999, Study of the conditions of forming environmentally sound insoluble arseniferrous products in the course of biohydrometallurgical processing of gold-arsenic concentrates, Process metallurgy, 9, 769-778.

Shaw, C. F., 1999, Gold-based therapeutic agents, Chemical reviews, 99(9), 2589-2600.

Shelton. K.L., So. C.S. and Chang, J.S., 1988, Gold-rich mesothermal vein

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

deposits of the republic of Korea: Geochemical studies of the Jungwon gold area, Economic Geology, 83, 1221-1237.

Stumm W, Morgan JJ., 1981, Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. New York7 Wiley, 780.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 2012, Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, John Wiley & Sons, 780.

Sung, Y.H., Brugger, J., Ciobanu, C.L. Pring, A. Skinner, W. and Nugus, M., 2009, Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Estern goldfields province, western Australia, Miner Deposita, 44(7), 765-791.

Taylor, P.R., 2012, Pyrometallurgical Processing Technologies for Treating High Arsenic Copper Concentrates, Perumin31.

Tessier, A., Campbell, P. G. and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical chemistry, 51(7), 844-851.

Tranquilla, J.M., 1997, Mineral extraction and the use of microwave, Presented at CIM Conference, Vancouver, British Columbia, Canada.

Tsusue, A., Mizuta, T., Watanabe, M. and Min K.G., 1981, Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea, Mining Geology, 31, 261-280.

Ulloa, A., Sanchez, M. and Terry, B.S., 1995, Lime roasting of enargite, IMM Pyrometallurgy 95, Cambridge, UK, 275-283.

Usher, C.R., Cleveland, C.A. Jr., Strongin, D.R., and Schoonen, M.A., 2004, Origin of oxygen in sulfate during pyrite oxidation with water and dissolved oxygen : An in situ horizontal attenuated total reflectance infrared spectroscopy isotope study, Environ. Sci. Technol., 38, 5604-5606.

Vaughan, J.P., 2004, The process mineralogy of gold: the classification of ore types, JOM, July, 46-48.

Vlassopoulos, D. and Scott, A. W., 1999, Gold speciation in natural waters: I.

Collection @ chosun

조선대학교
CHOSUN UNIVERSITY

Solubility and hydrolysis reactions of gold in aqueous solution, Geochimica et Cosmochimica Acta, 54(1), 3-12.

Wakao, N., Mishina, M., Sakurai, Y. and Shiota, H., 1982, Bacterial pyrite oxidation I. The effect of pure and mixed cultures of Thiobacillus ferrooxidans and Thiobacillus thiooxidans on release of iron, The Journal of General and Applied Microbiology, 28(4), 331-343.

Williams, M., 2001, Arsenic in mine waters: an international study, Environmental Geology, 40(3), 267-278.

Yidirim, M., 2002, Sulphation roasting and leaching of a low-grade copper ore from Ergani-Maden, Tukey, Mineral Processing & Extractive Metallurgy, 111, C44-C48.

Yoo, B. C., Lee, G. J., Koh, S. M. and You, B. W., 2010, Genetic Environment of the Samsung Gold-Silver Deposit, Republic of Korea: Ore Minerals, Fluid Inclusion and Stable Isotope Studies, The Korean Society of Economic and Environmental Geology, 43(5), 443-453.

Collection @ chosun

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Appendix

Appendix 1. Chemical compositions for waste rocks and soils in abandoned Gwang-Yang gold mine area(waste rocks; R1~R4, soils; S1~S7; SiO_2~S=wt.%, Au=μg/kg, Ag~Zr=mg/kg; data from Park, C. Y).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K2O	TiO_2	P_2O_5	LOI	Total
R1	70.15	16.68	3.2	<0.01	0.83	0.05	0.13	5.42	0.436	0.03	3.69	100.6
R2	77.1	12.92	3.43	<0.01	0.41	<0.01	0.12	3.99	0.415	0.06	2.26	100.7
R3	63.55	19.15	4.52	0.02	0.89	0.45	0.23	5.69	0.509	0.12	4.43	99.57
R4	65.5	15.58	4.21	0.06	1.39	3.28	3.63	4.04	0.416	0.17	2.11	100.4
mean	69.08	16.083	3.84	0.026	0.88	0.95	1.03	4.79	0.44	0.095	3.12	100.31
S1	48.35	13.13	12.35	0.04	1	0.25	0.56	2.63	0.754	0.54	19.9	99.49
S2	32.22	9.15	20.28	0.02	0.57	0.14	0.42	2.61	0.468	0.91	32.31	99.11
S3	39.61	12.2	22.31	0.02	0.68	0.15	0.48	2.92	0.606	1.02	19.05	99.05
S4	60.01	15.95	9.94	<0.01	0.62	0.06	0.26	3.81	0.988	0.26	8.35	100.2
S5	61.97	16.8	7.63	<0.01	0.6	0.09	0.32	4.21	0.985	0.32	7.4	100.3
S6	53.56	15.02	14.22	0.03	0.82	0.17	0.78	3.29	0.605	0.31	9.55	98.34
S7	54.14	15.33	7.92	0.12	2.34	2.69	1.57	2.27	0.95	0.19	13.41	100.9
mean	49.98	13.94	13.52	0.036	0.95	0.51	0.63	3.11	0.77	0.51	15.71	99.63

LOI ; loss on ignition

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. Continued.

	S	Au	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu
R1	1.25	24	<0.5	9	780	<0.5	46	53	4
R2	0.07	10	<0.5	40	511	<0.5	33	46	16
R3	0.65	13	<0.5	16	1010	<0.5	45	103	11
R4	0.14	<5	<0.5	<2	1030	<0.5	62	10	15
mean	0.53	13	0.5	16.75	833	<0.5	46.5	53	11.5
S1	0.87	69	1.4	372	621	1.8	9	75	53
S2	2.52	507	5.5	582	734	2.8	4	48	28
S3	1.95	1780	9.3	671	823	2.6	4	49	27
S4	0.53	3580	15.8	195	724	1.1	3	88	19
S5	0.6	10800	20.9	114	1100	0.9	2	69	16
S6	0.29	53	0.6	138	666	1	8	75	42
S7	0.17	2600	4.8	260	487	1.9	20	25	239
mean	0.99	2769.9	8.3	333	736	1.7	7.1	61	60.5

Collection @ chosun

조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

Table 1. Continued.

	Mo	Ni	Pb	Sb	Sc	Sr	U	V	Zn	Zr
R1	<2	15	5	0.9	6.3	9	1.7	40	16	232
R2	2	6	12	4	5.8	22	1.3	33	8	180
R3	<2	36	<5	0.9	10.5	34	3.2	45	15	123
R4	<2	9	10	<0.2	4.4	734	2.3	54	48	151
mean	<2	16.5	8	1.5	6.75	200	2.1	43	22	172
S1	3	30	36	2.7	11.9	75	6.3	55	61	475
S2	5	17	83	4	7.8	98	5	58	42	201
S3	6	20	129	13.6	8.3	118	5.9	47	38	466
S4	5	14	319	27.9	10.5	108	5	73	86	455
S5	4	26	320	36.6	10.3	163	8.1	58	70	965
S6	<2	26	26	1.6	11.4	70	8.3	76	50	432
S7	<2	11	112	3.4	14.4	276	3.1	145	215	506
mean	3	21	146	12.8	10.7	130	5.9	73.1	80	500