

제 8 주 산성배수와 환경영향(II)

II. 미생물의 작용과 대책

강의 개요

- 산성배수에 대한 원인의 분석에서 가장 중요한 것 중의 하나가 미생물의 작용이다[5, p361-390]
- 국내 연구 중에는 미생물을 이용하여 정화처리의 기술을 다룬 것이 있다 [8, p427-512],
- 본 장에서는 산성배수에서 미생물에 대한 일반적인 내용을 다루고, 그 것을 활용하여 산성배수의 현상을 이해하는 데 도움이 될 수 있는 내용을 다루었다.
- 그러나, 아쉽게도 미생물의 반응현상은 아직 완전히 파악되지 않아서 이를 활용하여 저감대책을 수립하는 것은 여전히 많은 연구가 필요하다.

1. 황철석의 산화/환원에서 미생물의 작용의 인식[1, p3]

- 금속의 추출에서 미생물의 응용
 - biohydrometallurgists : sulfide mineral(황화광물)에 대하여 microbial catalysis를 적용하여 금속을 추출하는 용도로 연구되어 왔음
- 광물에서 미생물이 에너지를 획득함

- 미생물이 무기물에서 대사를 위한 에너지를 취할수 있다는 것이 알려짐(SN Winogradsky, 1888)

- 철과 황에 대한 연구(Sokolova and Karavaiko, 1968)

● 황철석의 산화와 산성배수에 관련된 박테리아 [5, p362]

- 산성배수에는 많은 박테리아가 존재하는데, 통상 다른 생물체는 없거나 적은 것으로 알려져 있음(표 1).

- 황철석의 산화와 산성배수의 생성에서 박테리아는 촉매작용을 함으로써 산성배수의 양과 반응속도를 증가시킨다(Powell and Parr 1919, Carpenter and Herndon 1933).

- Lackey(1938) : West Virginia에서 산성배수로 영향을 받은 62개의 하천에 대한 조사에서 flagellates, rhizopods, ciliates, green algae 등을 보고하였음.

- 산성배수에 영향을 받는 지역의 생성물에 대한 것은 Dugan et al.(1970)을 참조.

- Dugan PR, MaMillan CB, Pfister RM (1970) Aerobic heterotrophic bacteria indigenous to pH 2.8 acid mine water: I. Microscopic examination of acid streams. Journal of Bacteriology 101, 971-981; II. Predominant slime-producing bacteria in acid streamers. Journal of Bacteriology 101, 982-988.

<표 1> 황철석의 산화와 산성배수에 관련된 박테리아의 종류

박테리아 종류	에너지 대사에 이용하는 무기물질
<i>Thiobacillus albertis</i>	H_2S , $S_2O_3^{-2}$
<i>Thiobacillus acidophilus</i> (<i>T. organoparus</i>)	S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_3O_6^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus denitroficans</i>	H_2S , S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus delicatus</i>	S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	H_2S , sulfide minerals, S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$, Fe^{+2}
<i>Thiobacillus halophilus</i>	S^0
<i>Thiobacillus intermedius</i>	S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus neapolitanus</i>	H_2S , sulfide minerals, S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_3O_6^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus novellus</i>	$S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus perometabolis</i>	S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus tepidarius</i>	H_2S , S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_3O_6^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus thermophilica</i> (Egorova and Deryugina, 1963 ; not a <i>Thiobacillus</i> sp.)	H_2S , sulfide minerals, S^0
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus thioparus(pH 3-10)</i>	H_2S , sulfide minerals, S^0 , $S_2O_3^{-2}$, $S_3O_6^{-2}$, $S_4O_6^{-2}$
<i>Thiobacillus versutus</i>	H_2S , $S_2O_3^{-2}$
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe^{+2} , sulfide minerals
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Fe^{+2} , sulfide minerals
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Fe^{+2} , S^0 , sulfide minerals
<i>Archaea spp.</i>	
<i>Acidianus brierleyi</i>	Fe^{+2} , S^0 , sulfide minerals
<i>Sulfolobus solfataricus</i>	S^0
<i>Sulfolobus ambivalens</i>	S^0
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Fe^{+2} , S^0

*굵은 활자체는 산성을 좋아하는 종류 (acidophilic species) 자료: [5, P362].

- 황철석의 산화에 박테리아를 이용하여 금속을 추출하기 위한 연구 [5, p363] 다음을 참조

· *Thiobacillus ferrooxidans*의 이용: 이 박테리아에 대한 연구는 (Lyalikova 1960, Silverman et al. 1961)에서 상세하게 수행됨

- 황화광물과 박테리아의 반응을 연구한 이유 2가지

(1) 금속광물의 추출을 위한 연구

(2) 산성배수를 처리하기 위한 연구

2. 황화광물의 산화반응의 최종 결과

- 산성배수를 일으키는 3가지 요인 : 황철석, 산소, 물



- 황철석 1몰당, 수산화철 1몰과 황산 2몰이 생성된다.
- 위 반응은 단순화시킨 것으로서 다음의 사항을 고려하여야 한다.

(1) 황철석의 산출상태는 매우 다양하다. 입자크기, 결정형태, 결정도, 다른 성분의 공존 혹은 치환, 결합구조 등이 반응속도에 영향을 미친다.

(2) a. (R51)의 반응에서 반응단계마다 전자의 출입이 다양하다. 즉 황철석 1몰의 산화에서, 철의 산화로 1개의 전자가, 2가 황의 산화에서 14개의 전자가 소모되고, 산소의 환원에서 15개의 전자를 얻는다.

b. 또한 철이온은 수화되고 침전된다.

c. 이러한 모든 반응은 한번에 일어날 수 없다. 한번의 반응단계에서 전자의 교환은 매우 작게 일어난다.

d. 따라서, 반응속도를 좌우하는 반응이 몇 단계에 걸쳐 존재한다.

e. 다른 산화-환원 반응도 참가하게 되어 더욱 복잡해진다. 예를 들면 3가 철이온이다.

f. 다행히도, 황철석의 산화에서는 이러한 중간과정 모두를 고려할 필요는 없다.

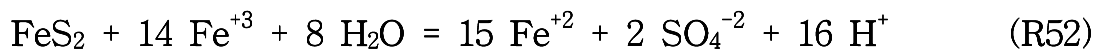
(3) 황철석의 산화로 생성되는 광물은 순수한 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 아니다. 다음의 광물이 생성될 수 있다.

- 침철석 (goethite, α -FeOOH)
- 페리하이드라이트 (ferrihydrite, $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- 자로사이트(jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)
- 슈버트마나이트(schwertmanite $\text{Fe}_8\text{O}_8\text{SO}_4(\text{OH})_6$)

(4) 황철석의 산화로부터 원소황이 생성될 수 있다.

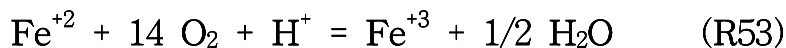
○ Fe(III) 철에 의한 황철석의 산화[5, p364]

- 1901년 Stokes가 처음 연구하였으며, 그후 실험적으로 증명됨



- (R52)의 의미중 중요한 것은 Fe(III)가 통상의 pH 조건에서는 생성되지 않으므로, 이로 인한 산성배수는 크게 나타나지 않는다. 그러나, pH가 낮아지면 Fe^{+3} 이 생성되어 (R52)는 반응이 지속된다.

- 이때는 Fe(II)이온이 산화되어 Fe(III)이온을 만들기 때문에 산소가 필요하다.



- Fe(III)이온이 황철석을 용해(산화)시킬 수 있으므로, 산소는 직접 황철석의 표면에 확산하여 침투할 필요는 없다. 즉 황철석 자체는 산소가 없이도 산화될 수 있다.

- 그러나, Fe^{+2} 가 (R53)의 반응으로 Fe^{+3} 을 만들기 위해서는 산소가 필요하므로, 통상 광산의 광미, 광산내의 물, 폐석 더미 등에서 산성배

수는 전반적으로 산소의 공급(대류, 확산, 전달 등)에 따라 그 반응속도가 좌우된다.

→따라서, 산성배수에 의한 영향을 줄이려면, 어떤 반응과정을 차단하는 것이 효과적인지를 판단하는 것이 매우 중요하다.

○ 원소 S의 생성 [5, p364]

- 황철석의 산화로 원소 황(elemental Sulfur)이 생성될 수 있다.
- 통상 상온에서는 원소 황은 잘 생성되지 않는다.
- 고온이 될수록 원소황이 생성되는 것이 일반적이다.
- 60℃에서 황이 생성되기 시작하여 100-150℃에서 많은 원소 황이 생성
- 산도, 온도, Fe(III)의 농도, 산소분압이 높을수록 원소 황이 많이 생성됨

○ 산에 의한 황철석의 분해[5, p364]

- 황철석과 산의 반응
- 황철석에 산을 첨가할 경우, 철은 쉽게 유리되고, 황철석의 결정구조에는 황이 상대적으로 많이 남게 된다.
- 이런 현상은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)에 의해 관찰됨
- 강산을 계속 반응시킬 경우, 황철석의 표면은 disulfide, monosulfide, polysulfides층을 형성하고 마침내 thiosulfate($S_2O_3^{2-}$)와 sulfate를 형성함

※thio=산소를 황으로 치환한 것을 의미. thiosulfate는 sulfate에서 산소를 황으로 치환한 것이므로 $\text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ 가 된다. (Whitten et al. (1992) General Chemistry. 4th. Saunders. 902p)

- 황철석과 미생물의 반응

- 산에 의한 반응에 더하여 Fe^{+3} 의 반응 및 미생물의 촉매작용으로 황철석은 산화가 가속될 수 있다.
- 철이 빠진 황철석에는 황의 함량이 상대적으로 높은 곳이 존재하는데, 이러한 곳을 특히 박테리아가 좋아하는 것으로 알려져 있다. (Norris 1990, Sasaki et al. 1995).
- 참고문헌 : Norris PR (1990) Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation. In: HL Ehrlich, CL Brierly (eds) Microbial Mineral Recovery, p 3-27, McGraw-Hill.
- 참고문헌 : Sasaki K, Tsunekawa M, ohtsuka T, Konno H (1995) Confirmation of a sulfur-rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH 2. Geochimica Cosmochimica Acta 59, 3155-3158.

○ 여러 가지 황화광물의 산화[5, p365]

- 자황철석(pyrrhotite, Fe_{1-x}S)의 산화
 - 자황철석은 철이 표면으로 확산되어 Fe(III)-수산화광물을 형성하고, 후에 백철석(marcasite)으로 변한다.
- 황동석(chalcopyrite, CuFeS_2)의 산화
 - 공기와 산용액에서 철이 표면으로 확산되어 Fe(III)-수산화광물을 형성하고, CuS_2 를 남긴다.
 - 80-100℃에서는 광물표면에서 원소 황을 생성한다.
- 유비철석(arsenopyrite, FeAsS)의 산화

- 산화시 광물표면에는 Fe(III)-수산화광물이 생성되고, 비소(As)는 광물표면으로 확산된 다음 급속하게 산화되어 물과 접촉시에 용해된다.
- 유비철석은 비소가 포함되어 있으므로 주변 수생태계나 음용수에 영향을 줄 수 있으므로 특히 주의하여야 한다.
- 광물표면의 thiosulfate는 Fe^{+3} 의 존재시 매우 빠르게 산화된다. [5, p365]

○ 황화광물의 산화후 생성물[5, p365]

- 황화광물 종류와 형태에 따라 다음과 같이 결정된다.
- AX 형(metal monosulfides)
 - sphalerite (Zn, Fe)S
 - greenokite CdS
 - covellite CuS
 - pyrrhotite Fe_{1-x}S
 - galena PbS
 - millerite NiS
- AX_2 형(metal disulfides)
 - pyrite and marcasite (FeS_2)
 - arsenopyrite (FeAsS_2)
- 다른 형태 : 황이 금속에 결합하고, 다른 황과는 결합하지 않은 것
 - molybdenite (MoS_2)
 - chalcopyrite (CuFeS_2)
- AX형의 반응 과정

- AX형은 산과 반응시 H_2S 를 발생시킨다.
- H_2S 는 공기와 접촉시 매우 빠르게 sulfur(S), thiosulfate($S_2O_3^{-2}$), sulfite(SO_3^{-2})로 변하고, 마침내 매우 느리게 sulfate(SO_4^{-2})로 변한다.

- AX₂형의 반응 과정

- AX₂형은 산과 반응시 H_2S 를 발생시키지 않는다.
- 이 형태의 광물에서 황은 S(-II)과 S(0)의 사이의 S(-I)의 황이며, 산과 반응시 원소 황이나 thiosulfate를 생성시킨다.
- pyrrhotite는 원소 황을 생성시키나, 황철석은 원소 황을 생성시키지 않는다. 이때 원소 황은 H_2S 의 산화로 만들어 진다.

- 산성배수의 원인에 대한 중요한 판단 근거

- 만일 산성배수에서 H_2S , 황, thiosulfate가 검출된다면, sulfate의 환원이나 AX형의 황화광물이 산과 반응하여 생성되는 것이다.

※ 산성배수의 예측에서 조사할 필수 측정 항목: [H_2S]

○ 황산염 환원 박테리아(sulfate-reducing bacteria)로 인한 해석상 주의

- acidic mine tailings의 포화대에서 황환원박테리아가 검출됨
- 이 경우 안정동위원소(stable isotope)로 그 기원을 밝히는 것이 필요함
- Thiosulfate($S_2O_3^{-2}$), sulfur, sulfite(SO_3^{-2}), polythionates는 AX₂형의 산화에서는 생성되지 않는 경우가 많다.
- 황철석의 표면은 반도체같이 자동촉매 산화반응(autocatalytic oxidation)을 일으키기 때문이다.

3. 황화광물의 산화 연구에 대한 자료 검토[5, p366]

- 연구조건

- 50℃ 이하의 미생물 반응 참가/미참가에 대한 29개의 광물 선정
- 원래는 반응속도(rate)를 구하는 것이 아니라 금속의 추출에 대한 연구 목적이었음
- 연구에 사용된 광물은 순수한 광물이 아닌 것이 많음

- 주요 연구 내용

- 반응속도(rate), 반응기작(mechanisms) 대사과정(metabolic pathways) 등.

- 박테리아의 직간접적인 작용

- 직접 산화 : 박테리아가 직접 황화광물 표면에 붙어서 가설적인 효소 산화 반응(enzymatic oxidation reaction)으로 광물 표면을 용해시킨다. 이 효소반응은 불확실한 것이 아직 많다.
- 간접 산화 : Fe(II)를 박테리아가 촉매작용으로 Fe(III)으로 전환한 다음(R53), Fe(III) 이온에 의한 직접적인 황화광물의 산화(R52).
- Thiobacillus ferrooxidans 나 Sulfolobus acidocaldarius가 황철석의 표면에 흡착하는 속도는 매우 빠르다.

● 황화광물에 대한 연구 결과

<표 2> 철-황화광물에 대한 산화 연구

광물/산화제	화학식	무생물 반응	미생물반응
marcasite/Fe ⁺³	FeS ₂	○	-
pyrite/O ₂	FeS ₂	○	○
pyrite/Fe ⁺³	FeS ₂	○	-
pyrrhotite/O ₂	Fe _{1-x} S	○	○

<표 3> 구리-황화광물과 셀레나이드화광물에 대한 산화 연구

광물	화학식	무생물 반응	미생물반응
bornite	Cu_5FeS_4	○	○
carrollite	Co_2CuS_4	○	○
chalcopyrite	CuFeS_2	○	○
chalcocite	Cu_2S	○	○
covellite	CuS	○	○
cubanite	CuFe_2S_3	○	-
digenite	Cu_9S_5	○	-
klockmannite	CuSe	-	○
copper-selenide	Cu_2Se	○	-
copper-telluride	Cu_2Te	○	-

<표 4> 비소, 주석, 갈리움-황화광물에 대한 산화 연구

광물	화학식	무생물 반응	미생물반응
arsenopyrite	FeAsS	○	○
cobaltite	CoAsS	-	○
enargite	Cu_3AsS_4	○	○
gallium sulfide	Ga_2S_3	-	○
orpiment	As_2S_3	-	○
realgar	AsS	-	○
stibnite	Sb_2S_3	○	○
tennantite	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	○	-
tetrahedrite	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	○	○

<표 5> 기타 황화광물에 대한 산화 연구

광물	화학식	무생물 반응	미생물반응
cinnabar	HgS	○	○
cobalt sulfide	CoS	-	○
galena	PbS	○	○
greenokite	CdS	-	○
millerite	NiS	-	○
molybdenite	MoS_2	○	○
pentlandite	$(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$	-	○
sphalerite	ZnS	○	○

4. 수용성 Fe(II)의 산화

- 산성 용액에서 Fe(II)가 Fe(III)으로 산화할 때 속도가 느린 것은 잘 연구되어 있음

- pH가 상승할수록 반응속도는 빨라지며, 이때 산소와 음이온 리간드 (ligand)에 따라 달라진다.
- 보통의 pH 조건에서 무생물 반응이 매우 빨라서, 박테리아에 의한 촉매작용은 확실하게 증명된 것은 없다.

○ 미생물의 반응속도에 대한 영향

- Fe(II)→ Fe(III)의 반응속도
 - pH>3 일 때 rate는 pH 상승에 따라 증가하지만, pH<3 에서는 rate는 pH와 무관해진다. [4, p538].
 - 미생물인 T. ferrooxidans가 있을 경우, rate는 5배 정도 증가한다.

→ 황철석의 풍화를 해석할 때, 박테리아의 존재 여부는 매우 중요하다.

- AMD에서 물의 유출속도에 따른 산화속도
 - 산성광산배수에서 비가 온후 Fe(II)의 산화 반응속도는 느려진다.
 - 이는 박테리아가 유입하는 빗물에 의해 희석되기 때문이다.(Nordstrom, 1985)

※참고문헌: Nordstrom DK(1985) The rate of ferrous iron oxidation in a stream receiving acid mine effluent. In: Selected Papers in the Hydrologic Sciences. US Geological Water-Supply Paper 2270, 113-119.

- Fe(II)의 실험 및 현장의 산화속도 비교
 - 통상 실험과 현장의 반응속도가 비슷하게 측정됨
 - 현장에서 통상 산화속도가 낮아진다. : 온도 변화, 수리조건, 영양분 제한, 수표면에서의 자외선 투과 등의 영향이 있음
- 반응에 참가하는 물질에 따른 반응속도의 차이

- 무기/유기 화학물질 반응 : 0차, 1차, 2차 혹은 non-integral order가 된다.
- 생물참여 반응: 생물의 성장률에 따라 달라진다.

● 황화광물의 산화속도[5, p370]

- 산화속도의 비교방법

- 철-산화 박테리아를 첨가한 것과 Fe(III)만 존재할 때를 비교<표 6>

<표 6> Fe(II)와 황철석의 산화 속도 비교

반응/산화제	무생물 속도	미생물 참여시 속도	↑ 증가
Fe(II)→Fe(III)의 산화	$3 \times 10^{-12} \text{ mol/(L} \cdot \text{sec)}$	$5 \times 10^{-7} \text{ mol/(L} \cdot \text{sec)}$	
황철석의 산화/O ₂	$(0.3 \sim 3) \times 10^{-9} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{sec)}$	$8.8 \times 10^{-8} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{sec)}$	
황철석의 산화/Fe(III)	$(1 \sim 2) \times 10^{-12} \text{ mol/(m}^2 \cdot \text{sec)}$		

⇒ 증가

- 박테리아를 이용한 황철석의 산화 속도 연구

- 미생물이 참여할 때 반응속도 증가하고, Fe(III)이 가장 효과적인 산화제임
- 그러나, 이와 같은 실험결과는 시료의 차이와 표면적을 입자의 크기로 추정하였으므로 달라질 수도 있다
- 무생물에서의 실험조건은 Fe(III)의 초기 농도가 고정되어 있고, 미생물 실험에서는 Fe(III)가 Fe(II)에서 변환되어 공급되기 때문에 정확한 판단은 어렵다.

- 박테리아가 있을 경우 반응속도가 빨라지지만 다음의 사항을 고려하여야 한다.

- (1) 실험실에서 미생물을 첨가한 것은 다른 영양분을 제한하지 않은

것이므로 최대값이 기록된 것이다.

- (2) 실험실 온도는 최적의 조건을 조성하지만 자연계에서는 달라진다.
- (3) 자연계에서는 박테리아를 포식하는 것이 있을 수 있다.
- (4) 박테리아는 성장속도에 따라 반응율이 달라진다.

○ 황화광물의 산화에 대한 일반적인 사항

- (1) 박테리아는 광물에서 에너지 취득의 효율성을 높이기 위해, 가능하면 광물표면에 가깝게 밀착한다. 밀착함으로써, 철의 확산에 필요한 속도를 줄여주며, 이 경우 황화광물의 분해과정이 반드시 필요치는 않다. 표면에 붙을 경우, 고체-미생물 계면의 표면화학을 변화시킨다.
- (2) 황화광물과 박테리아에 대한 모든 화학실험을 비교적 일정한 추세를 보여준다.
- (3) 박테리아가 참여하는 반응과정에 대한 해석은 별도의 과정을 도입하는 일이 없이 가능하므로, 단순명료하다.

5. 황화광물의 미생물 산화과정 [5, p372]

● *Thiobacillus ferrooxidans*의 일반적인 생리학적 특징

- *Thiobacillus ferrooxidans*는 환원된 황화합물과 Fe(II)이온을 산화시켜서, 황산과 Fe(III)이온을 생성시키는 것으로 잘 알려져 있음
- 이 박테리아가 사용하는 영양분의 공급원
 - CO₂ 고정(세포질 탄소로 이용)
 - ATP의 에너지원으로서 황철석 이용
 - 질소는 암모니아, 대기중 질소, 질산염 등을 이용
 - 인은 인산염 광물의 산분해로 조달

- *Thiobacillus ferrooxidans*가 heterotroph였다는 이전의 보고는 *T. ferrooxidans*와 공존하는 다른 산성 박테리아 때문인 것으로 알려짐
- 자연계에서 *T. ferrooxidans*는 특히 에너지를 얻기 위하여 $\text{Fe}^{+2} \Rightarrow \text{Fe}^{+3}$ 로 산화시킨다.
 - 이러한 산화는 전기음성도가 낮은 금속광물의 표면에서 전자를 받아 들일 수 있는 양이온을 만들고, 이것은 또 다시 Fe(II)이온을 생성시킬 수 있다.
 - 이 Fe(II)이온은 다시 박테리아에 의하여 산화가 이루어진다.
 - 따라서, 광물의 용해는 미생물의 촉매로 촉진된다.
- 철의 산화로 얻어지는 에너지의 수준은 매우 낮다.
 - 1몰의 탄소를 동화하기 위해서는 18.5몰의 철이 필요하다(100% 대사율을 가정하였을 경우이지만 생물체계에서는 거의 불가능한 것임).
 - *T. ferrooxidans*의 대사효율은 대체로 3.2~30% 정도로 알려져 있음
 - 철의 산화로 탄소동화하는데 이용하는 대사효율이 낮은 것은 의문점이 많음

● *T. ferrooxidans*이 철을 산화시키는 과정

- 박테리아가 체내에서 철을 산화하는 과정은 상세히 연구되어 있다 [5, p373] (그림 1).

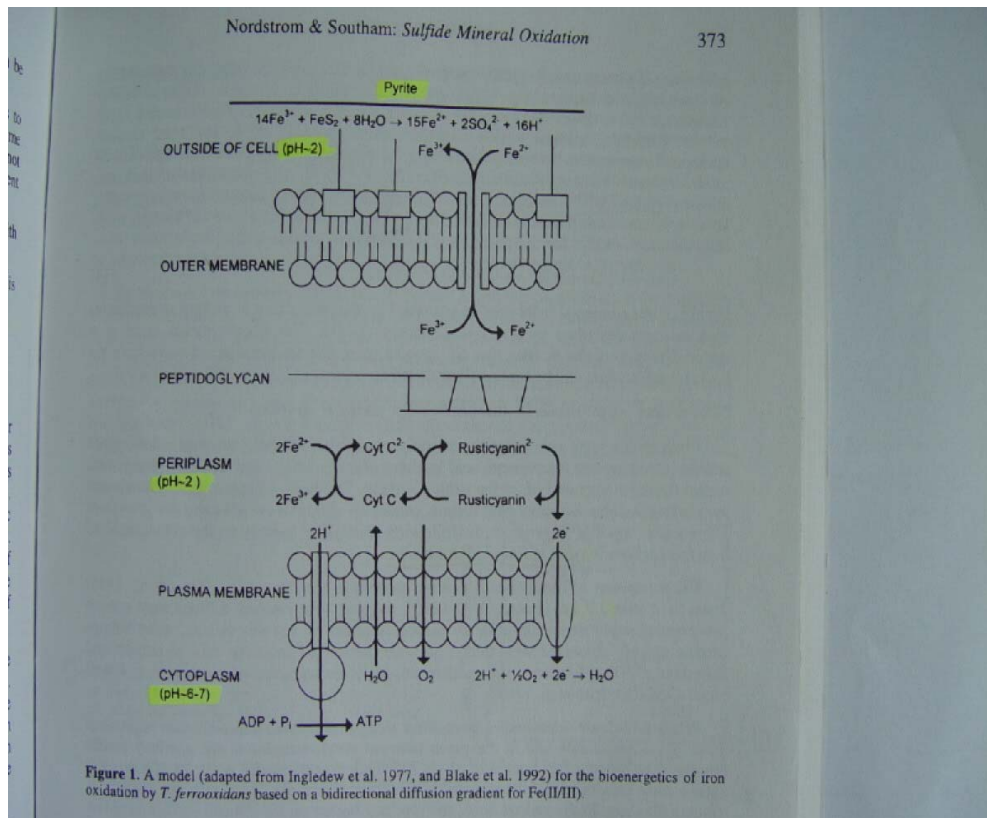
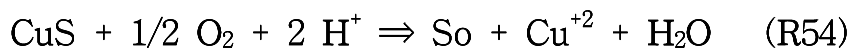


그림 1 *T. ferrooxidans*이 철을 산화시키는 모델[5, p373]

● 비철 황화광물의 직접 및 간접적 산화[5, p373]

- covellite의 경우, 박테리아의 산화로 황원소가 생성된다.
- 광물표면에서 계면 활성제를 생성함으로써 이 황의 섭취는 증가한다.



● 자연계에서 *Thiobacillus* spp.과 광물의 반응[5, p374]

- 광산에서 광미의 특징
- 미세한 입자로 인해 표면적/부피의 비가 매우 커지고, 이로 인해 반응성이 높아짐
- 이 경우 *Thiobacillus* spp.가 이 광물을 에너지 대사에 이용한다.

- 지구 표면부에서 다양한 대사를 하는 박테리아는 2.7km 깊이까지 존재함
- 따라서, 황화광물은 지하에서 채광으로 노출되기 전부터 박테리아가 대사에 활용하고 있을 가능성이 있으나 아직 불명확함
- 그러나, 황화광물이 채광으로 노출되거나 광미로 있는 곳은 황박테리아가 매우 번성하게 됨

● 광미에서 황박테리아의 번성 이유

- 광미가 쌓여서 배수가 될 경우, 광물표면은 물이 남아 있고, 공극은 모세관 현상으로 물이 존재하게 된다. 이러한 비포화대는 모든 종류의 *Thiobacillus* spp.가 서식하는 좋은 조건이 된다 (표 7).
- 비포화대의 통기대가 만들어지면 물은 생물에게 건조를 방지하고, 공극은 대기의 유입을 원활하게 한다.
 - 대기의 유입시 산소는 전자의 최종 수용체가 되므로 산화반응을 지속시키고, 이산화탄소의 유입은 탄소고정을 지원한다.
- 이러한 과정에서 황화광물의 표면은 lithotrophy(광물질을 영양분으로 하는 것)의 기질로서 작용한다.
- 광미에서 물의 차단과 동결시에는 *Thiobacilli*의 성장이 둔화된다.(동결직전까지는 활동량이 유지됨)
- 포화시(산소의 공급이 제한됨)에 *Thiobacilli*의 생존은 호기성에서 혐기성 대사로 전환하기 때문인 것으로 추정하고 있음

<표 7> 황철광 광미에서 수소이온농도와 관찰된 박테리아

장소	초기 pH→최종 pH	관찰된 박테리아
Copper Rand mine	pH 8→pH 3	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>
Kidd Creek	pH 7→pH 5	<i>Thiobacillus thioparus</i>
	pH 7→pH 4 이하	<i>T. ferrooxidans</i> , <i>T. thiooxidans</i>

- *Thiobacillus ferrooxidans* 는 광미에서 다른 유기물이 많이 있음에도 주로 황철석에 부착되어 성장함
- 주로 황철석의 갈라진 틈이나 결정의 dislocations이 있는 곳을 선점 (크기 약 0.2-0.5 μ m)
- 이 틈은 침식구멍(corrosion pits)으로 발전하여, 결국 광물은 분해된다.
- 박테리아의 구조중 황화광물과 반응하는 것은 주로 LPS (lipopolysaccharide)임
- 통상 황철석 광미에서 *T. ferrooxidans*와 *T. thiooxidans* 두 가지 박테리아가 발견되는데, *T. ferrooxidans* 가 황과 철을 다 산화할 수 있는데도 *T. thiooxidans* 가 공존하는 이유는 잘 모르고 있다.
- 황철석 표면에 붙은 박테리아의 결합력
 - *Thiobacillus* spp.의 LPS는 광물표면과 강하게 결합되어 있다.
 - 또한 철수산화물을 침전시킴으로써($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 침전은 H^+ 를 방출), 산성미환경을 유지하여, 박테리아의 성장과 증식을 도모한다.
 - 박테리아와 황철석의 강한 밀착은 대사물질($\text{Fe}(\text{III})$ 와 황산)을 광물표면에서 확산시키는 데 매우 중요한 역할을 한다.

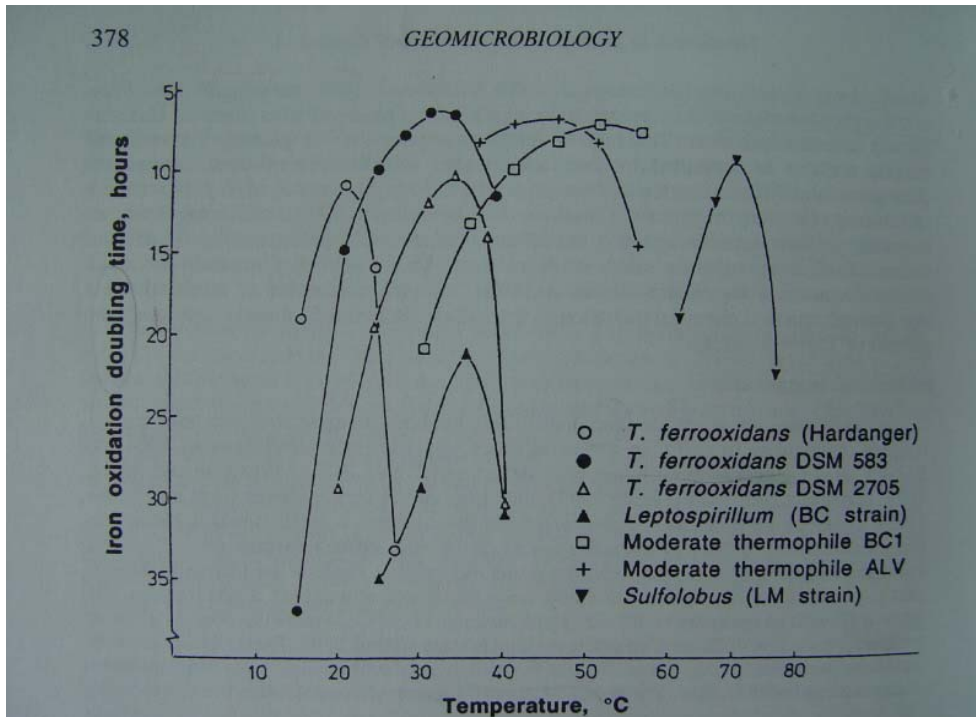
● 온도의 영향 [5, p377]

- 철, 황 그리고 황화철이 산화되는 환경의 온도범위는 다음과 같다.
- 야외에서는 0~25 $^{\circ}\text{C}$

- 갯내 혹은 지표광미에서는 50~60℃ 까지
 - 열수온천(hot spring)에서는 100℃ 까지
- 박테리아의 종류와 성장은 온도에 크게 좌우된다(표 8, 그림 2).
- 저온에서도 박테리아의 활동으로 황철석의 산화가 발생한다.
- Archaea에 속한 4가지 박테리아(Sulfolobus, Acidanus, Metallosphaera, Sulfurococcus)는 대체로 mesophiles 나 thermophiles 임
- Sulfolobus는 황철석 뿐만아니라 유비철석(arsenopyrite)도 산화를 잘 시킨다.
 - 황철석, 황동석, pentlandite, Ni-자황철석 등의 산화는 Sulfolobus의 촉매작용으로 입증된다(pH 2, 70℃ 조건).
- Thiobacillus spp.와 Sulfolobus spp.의 구조상 차이점[5, 378쪽]
- Thiobacillus spp : LPS(libopolysaccharide)를 소유
 - Sulfolobus spp. : S-layer를 가짐

<표 8> 온도 조건에 따른 박테리아의 구분

온도에 따른 구분	최저(℃)	최적(℃)	최대(℃)	예
psychrophiles	0	10-15	30	<i>T. ferrooxidans</i>
mesophiles		30	40	acidophilic -Fe/S 환원박테리아
thermophiles		60-60		acidophilic -Fe/S 환원박테리아
hyperthermophiles		80 이상		Archaea



[그림 2] 온도에 따른 박테리아의 성장 [5, p378]

6. 폐광에서 미생물 환경[5, p379쪽]

- 산성배수에서 발견되는 생물
 - autotrophic bacteria, heterotrophic bacteria, green algae, fungi, yeasts, micoplasmas, amoebae 등
- heterotrophic bacteria가 폐석탄 더미에서 발견됨
- 산성배수지역에서는 그 주변의 미생물 환경을 잘 관찰할 필요가 있음
 - pH의 조건에 따라 cyanobacteria(blue green algae)의 서식이 달라지므로, 이들은 역으로 산성배수의 유출여부를 파악하는데 쓰인다.
 - green algae는 산성조건에서 성장이 가능함. 이때는 태양광선, 지속적인 물의 흐름이 있어야 한다.

7. 요약 및 해결과제

● 산성배수에서 미생물의 중요성

- 산성배수에서 미생물의 작용을 파악하지 못할 경우, 산성배수로 인한 영향의 저감방안을 수립할 경우 실패할 것임
- 지금까지 산성배수에 관련하여 잘 알려진 박테리아의 종류
 - autolithotrope: Thiobacillus ferrooxidans, Thiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrooxidans,
 - 공생 박테리아: Acidiphilium, Thermoplasma, Bacillus, Micrococcus, Chlamydomonas, Chlorella, Ulothrix, Euglena
- 미생물의 역할 : 촉매작용
 - 가장 큰 역할: $\text{Fe(II)} \Rightarrow \text{Fe(III)}$ 로의 산화작용
 - Fe(III) 는 황화광물의 표면을 매우 빠르게 공격(미생물이 Fe(III) 를 만들자마자 이용함)
- 박테리아의 작용에 미치는 변수: 온도, pH, 용존물질의 농도, 수용액의 화학조성, 포식자의 존재여부, 산소분압, 수리적 조건, 광물 조성 등

○ 황철석의 산화작용에서 초기 조건

- 어떠한 조건이라도 박테리아가 황화광물을 산화하는데 제한요인은 적은편이다.
- Thiobacillus spp.는 황화광물의 표면의 nano환경에서 작업을 하여 iron-cemented biofilm을 형성한다.
- 이 얇은 막은 초기에 계면에서 산성환경을 조성하지만, 전체의 화학 조성에는 영향을 미치지 않는다.

- 반응이 진행되는 동안 이 nano환경은 micro환경으로 변하고, 점점 확대된다.
- 전반적으로 중성환경인 곳에서 국부적인 산성 micro환경의 증거는 중성토양에서 생성되는 jarosite(산성조건에서만 생성됨)의 예로서 찾을 수 있다.
- 황철석의 가상으로 만들어지는 침철석(goethite pseudomorph after pyrite)도 micro환경의 증거이다. 이는 주변의 전체의 환경은 중성임을 의미한다.

○ *Sulfolobus*와 황화광물의 반응기작

- 아직 정확하게 연구된 것은 부족하다.

○ *Thiobacillus* spp.의 황 원소의 산화기작

- 표면장력을 줄이기 위해서 wetting agent가 필요하다.
- *Thiobacillus thiooxidans*가 황 원소를 산화시킬 때는 단백질 화합물이 있어야 함
- 이 wetting agent는 황철석과 황동석으로부터 금속이 빠져나가서 황이 풍부한 층의 용해에도 매우 중요하다.

○ 미생물의 동정(identification) 문제

- 계통발생학은 16S rRNA sequence analysis를 사용하여 많은 발전이 있음
- 산성배수에서 나오는 미생물에 대하여 이와같은 분류법이 적용되어 많은 연구가 필요함

■ 참고문헌

- 본문에서 [1, p345]의 앞의 1은 참고문헌 번호이며, p345은 그 참고문헌 내에서 해당하는 면수를 가리킨다.

- [1] 유재영, 「광산배수의 산성화 및 그에 따른 환경문제」
(<http://www.koreath.net/lecture/enviro/amdintro/amdintro00.htm>
00/12/08 출력)
 - [2] 「청원-상주간 고속도로 제4공구 환경친화성 검토(황철석 버력 및 산성배수 처리 중심)」, 한국건설기술연구원·금강종합건설(주), 한국도로공사, 2002.
 - [3] Drever JI (1997) 「The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments」 (3rd). Prentice-Hall.
 - [4] Stumm and Morgan (1970) 「Aquatic Chemistry」. Wiley-Interscience
 - [5] Nordstrom and Southdam (1997) Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. In: Geomicrobiology: Interactions between Microbes and Minerals. JF Banfield and KH Nealson (eds), Reviews in Mineralogy 35. Mineralogical Society of America.
 - [6] Mason, B and Berry LG (1968) 「Elements of Mineralogy」. Freeman.
 - [7] 김수진 (1996) 「광물과학」. 우성.
 - [8] 최용수 외 (1999) 「폐광산복원기술」, 과학기술부. (이 책의 50쪽에는 국내 폐광산연구목록이 수록되어 있음)
- <끝>.