

광양 폐금광 수계에 형성된 철수산화물에 대한 광물학적 및 지구화학적 특성

박천영* · 정연중 · 김성구

조선대학교 자원공학과, 501-759 광주광역시 동구 서석동 375

Mineralogy and Geochemistry of Iron Hydroxides in the Stream of Abandoned Gold Mine in Kwangyang, Korea

Cheon Young Park* · Yeon Joong Jeoung · Seoung Ku Kim

Department of Resource Engineering, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

Abstract: Geochemical investigations on suspended amorphous iron oxide material from the Kwangyang gold mine and its surrounding area, Cheonnam, Korea have been carried out. The sediments samples were collected from 11 location along Kwangyang mine area and were air dried and sieved to -80 mesh. These samples consist mainly of iron, silicon and alumina. The Fe_2O_3 contents ranges from 17.9 wt.% to 72.3 wt.%. The content of Fe_2O_3 increase with decreasing Si, Al, Mg, Na, K, Mn, and Ti, whereas the contents of Te, Au, Ga, Bi, Cd, Hg, Sb, and Se increase in the amorphous stream sediments. Amorphous stream sediments have been severely enriched for As (up to 54.9 ppm), Bi (up to 3.77 ppm), Cd (up to 3.65 ppm), Hg (up to 64 ppm), Sb (up to 10.1 ppm), Cu (up to 37.1 ppm), Mo (up to 8.86 ppm), Pb (up to 9.45 ppm) and Zn (up to 29.7 ppm). At the upstream site, the Au content (up to 4.4 ppm) in the amorphous stream sediments are relatively high but those contents decrease with distance of mine location. The content of Ag (up to 0.24 ppm) were low in upstream site but those contents increase significantly in the downstream sites. The X-ray diffraction patterns of the samples have virtually no sharp and discrete peaks, indicating that some samples are amorphous or poorly-ordered. The quartz, goethite, kaolinite and illite were associated in amorphous stream sediments. The infrared spectra for amorphous stream sediments show major absorption bands due to OH stretching, adsorbed molecular water, sulfate and Fe-O stretching, respectively.

Key words: geochemical investigation, amorphous stream sediments, goethite

요약: 이 연구는 전남 광양광산과 그 주변의 하천에 형성되어 있는 부유성 비정질 퇴적물의 지구화학적 특성을 밝히기 위해 수행되었다. 부유성 비정질 퇴적물의 주요성분은 Fe_2O_3 이며, Fe_2O_3 의 함량은 17.9~72.3wt.% 범위로 나타난다. Fe 함량이 증가하면 Si, Al, Mg, Na, K, Mn 및 Ti 함량이 감소하며 Te, Au, Ga, Bi, Cd, Hg, Sb, 및 Se 등의 함량은 증가한다. 하상 침전물인 비정질 퇴적물에는 As(최대 54.9ppm), Bi(최대 3.77ppm), Cd(최대 3.65ppm), Hg(최대 64ppm), Sb(최대 10.1ppm), Cu (최대 37.1ppm), Mo(최대 8.86ppm), Pb(최대 9.45ppm) 및 Zn(최대 29.7ppm) 등의 중금속원소가 농집되어 있다. 황갈색 침전물에는 Au(최대 4.40ppm)와 Ag(최대 0.24ppm) 함량이 매우 높게 나타나며, Au 함량은 하천의 상류지역에 높은 함량을 보이다가 하류지역으로 갈수록 그 함량이 감소한다. 반면에 Ag 함량은 상류지역의 하천에 낮은 함량을 보이다가 하류지역으로 갈수록 그 함량이 증가하여 나타난다. XRD분석에서 하상의 황갈색 침전물은 X-선회절선이 뚜렷하지 않은 비정질이거나 결정도가 미약한 철수산화물로 밝혀졌으며, 석영, 침철석, 고령토, 일라이트 등이 관찰된다. IR분석에서 비정질 하상 퇴적물은 OH기, H_2O , SO_4 및 Fe-O 기에 의한 흡수밴드가 관찰된다.

주요어: 지구화학적 조사, 비정질 하상 퇴적물, 침철석

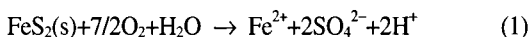
서론

광산활동에 의한 광산폐석더미와 광미적치장으로부터 유독성 중금속 원소들이 생성, 배출되며 이들은 물, 바람 등의 이동매체를 통하여 대기권, 수권 및 토양권을 포함하는 지구화학적 환경으로 이동 분산되어 잠재적으로 식물, 동물 그리고 인간을 비롯한 유기생명체에 치명적인 피해를 입힐 수 있다. 현재 유독 원소로 Cd, Cu, Zn, Mo, Pb, As, Cr, Co Se 및 Hg 등을 들 수가 있다. 이들 중금속류의 주요 오염원은 광산활동에 의해 발생한 갱내폐수와 광미 및 폐석으로서 광산주변의 상수원, 토양 및 농작물을 오염시키고 있다. 갱내폐수는 다량의 중금속을 포함하고 있으며, 특히 철의 산화에 의해 황색, 갈색 또는 적갈색의 침전물(yellow boy 현상)을 형성하여 주변 경관을 해치고 있다.

국내에는 크고 작은 금속광산 및 폐석탄광들이 휴광 및 폐광상태로 방치되어 있으며 대부분 광산활동 이후 적절한 환경처리를 실시하지 않고 있다. 특히 광미와 폐석으로부터 형성된 황갈색의 하상침전물이 여름철의 집중강우에 의하여 하류로 이동되어 주변하천을 심하게 오염시키고 있으며 유해중금속 이온들이 고농도로 용해되어 있다(박천영 외, 1999a, 1999b, 2000a, 2000b).

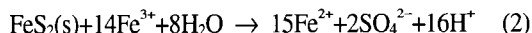
대부분 금속광산이나 석탄광은 황화광물(특히 황철석)을 함유하고 있어 산화작용에 의하여 수계는 수소이온농도가 증가하게 되고 유해중금속의 용해도와 이동도를 증가시켜 오염을 일으키는 원인이 되고 있다. 특히 광산활동에 의한 갱내수, 폐석장 및 광미장을 경유한 지표수는 강산성을 띄며 각종 중금속원소가 포함되어 있으며 하상에는 비정질 철수산화물이 부유물 상태로 침전되어 있다.

폐금속광산 지역이나 폐탄광지역에서 하천수의 산성화를 일으키는 주요인자는 황화광물 특히 황철석의 산화에 기인되는 것으로 알려져 있다. 황철석이 광산 개발에 의해 지표환경에서 산화환경에 놓이게 되면 물과 산소에 의해 황과 철은 무기적 또는 미생물학적으로 산화된다. 황철석의 무기적 산화반응은 다음과 같은 2가지 반응에 의해서 이루어진다. 첫 번째로 pH가 3 이하인 산성환경에서 산소에 의해서 황철석이 산화되는 반응이다(Stumm and Morgan, 1981; Kleinmann *et al.*, 1981; McLibben and Barnes, 1986).

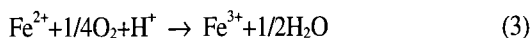


(1)의 산화반응에서 황산염이 형성되는 데 이때 산소 분자에서 유래된 산소가 차지하는 비율은 87.5%를 차지하게 되며 나머지 12.5%는 물로부터 유래된 산소가 황산염을 형성한다. 그러므로 (1)의 반응은 산소의 이용도에 의해서 제한을 받게 된다(Taylor *et al.*, 1984).

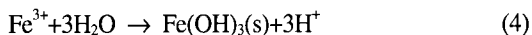
2번째 반응은 3가 철에 의해서 황철석이 산화반응을 일으키는 것이다(Garrels and Thompson, 1960).



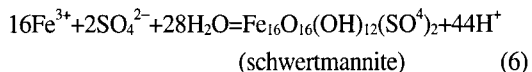
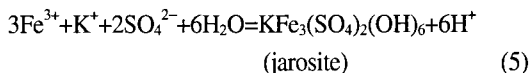
(2)의 산화반응에서 생성되는 황산염의 산소는 100% 모두 물로부터 유래된다. 따라서 (2)의 반응은 Fe^{3+} 의 이용도에 의해서 제한을 받게 된다.



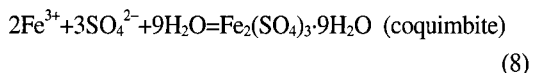
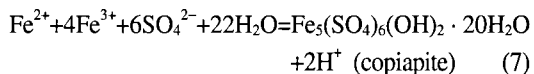
(3)의 반응은 철의 산화반응으로서 Fe^{2+} 가 산화되어 Fe^{3+} 가 된다.



(4)의 반응은 수화반응(hydration)으로서 자로사이트(jarosite)와 스웰트만나이트(schwertmannite)와 같은 다양한 종류의 철수산화물이 형성되며 광산지역의 하상에는 노란색 내지 황갈색의 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 침전된다(Hudson-Edwards *et al.*, 1999).



황철석의 산화반응에 Fe^{2+} , Fe^{3+} 및 SO_4^{2-} 와 같은 이온이 제공되면 코피아파이트(copiapite)나 코쿰바이트(coquimbite)와 같은 광물이 형성된다(Hudson-Edwards *et al.*, 1999).



한편 (4)의 반응에서 철박테리아(thiobacillus ferrooxidants)가 관여하면 자로사이트(jarosite), MDM(Mine Drainage Mineral) 및 페리하이드라이트(ferrihydrite) 등과 같은 광물이 형성되기도 한다(Bigham *et al.*,

1992). 자로사이트(jarosite, $(Na, K)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$)는 pH 1.5 ~ 3.0에서, MDM($Fe_8O_8(OH)_6SO_4$)은 pH 3.0 ~ 4.0에서 그리고 페리하이드라이트(ferrihydrite, $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$)는 pH가 5.0 이상에서 형성된다. 이들 광물들은 용해와 재침전을 일으켜 최종산물인 침철석(goethite, $\alpha-FeOOH$)을 형성한다.

국내에서 산성 광산배수지역의 철수산화물에 대한 연구는 유재영·최인규(1994), Yu *et al.*(1999), 정영욱·Thornton(1994), 박천영 외(1999a), 그리고 김주용과 전효택(1999) 등이 있다. 광양 폐금속광산에서 배출되는 산성광산배수에 함유되어 있는 중금속원소의 계절적 변화특성을 고찰한 연구(박천영·정연중, 1999b), 상동페탄광수계의 산성광배수의 지구화학적 연구(박천영 외, 2000a) 그리고 화순페탄광수계의 산성광산배수와 침전 및 증발잔류광물에 대한 연구(박천영 외, 2000b) 등이 있다.

국외의 경우 철 수산화물에 대한 광물학적(Childs *et al.*, 1982; Russel and Fraser, 1994; Milnes *et al.*, 1992; Henmi *et al.*, 1980; Marshall *et al.*, 1986), 지구화학적(Bigham *et al.*, 1990; Taylor *et al.*, 1984; McKibben and Barnes, 1986) 및 미생물지구화학적(Bigham *et al.*, 1992; Howell and Bruce, 1995; Fitzpatrick *et al.*, 1992; Kleinmann *et al.*, 1981) 연구가 활발히 진행되고 있다.

이 연구는 폐광된 본정광산 주변에 방치되어 있는 폐석장 하부의 하상에 형성되어 있는 황색, 갈색 또는 적갈색의 부유성 퇴적물에 대한 X-선 회절분석(XRD), 적외선 흡광분석(IR), 전자현미경(SEM 및 EDS), 그리고 주성분원소 및 미량원소성분을 분석하여 비정질 철수산화물의 광물학적 및 지구화학적 특성과 중금속원소들과의 상호관련성을 밝혀 휴폐광 광산에서 야기되는 중금속 오염 가능성을 알고자하였다.

지질과 지형

연구지역의 지질은 선캠브리아기의 지리산편마암 복합체가 기저를 이루고 이를 경상누층군의 퇴적암류와 화산암류가 부정합으로 덮고 있으며, 이들 모두를 불국사 화강암류에 해당되는 섬록암이 관입하고 있다. 섬록암의 Rb-Sr 절대연령은 $101.1 \pm 4.7Ma$ (박천영 외, 1993)이고 K-Ar 절대연령은 $108 \pm 4Ma$ (이창신 외, 1992)이므로 백악기 중기의 불국사화강암류에 해당된다. 심성암체인 섬록암은 본정지역을 중심으로

암주상태로 지리산 편마암체를 관입하고 있으며 섬록암과 편마암 접촉 경계지역에 폐광된 본정광산, 옥동광산, 사곡광산 및 억만광산 등의 금은광상이 밀집 분포하고 있다. 이들 광산은 섬록암중에 발달된 열극을 충진한 함금석영맥 광상으로서 산출광물로는 황철석, 유비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석 및 자류철석 등이 나타난다. 지리산 편마암체를 관입한 섬록암체는 풍화삭박되어 저지대를 이루어 분지상의 지형을 형성하고 있다. 비교적 지대가 높은 지역에 형성된 이들 폐광광산, 폐석적지장 및 과거 선광장으로부터 산성광산수가 분지 중심으로 흘러 이 지역의 농경지 농업용수로 이용되고 있다. 광양광산 폐석더미에는 괴상의 황철석이 산재되어 있으며, 풍화가 심하게 진행되어 약한 충격에도 분말상태로 분쇄되고 황철석을 함유한 폐석들은 황철석이 풍화로 빠져나가 골격만 남아 있는 상태로 있다.

비교적 고지대에 위치한 폐석더미에는 다량의 황갈색 침전물이 퇴적되어 있어 강우량이 많은 여름의 장마철에 이 침전물이 저지대의 사곡저수지로 휩쓸려 내려가 하천이나 저수지에 서식하는 물고기가 집단 폐사하는 일이 매년 일어나고 있다.

시료채취 및 분석

시료 채취는 광양광산 폐석더미 하부의 하상에 부유물 상태로 퇴적되어 있는 하상퇴적물을 대상으로

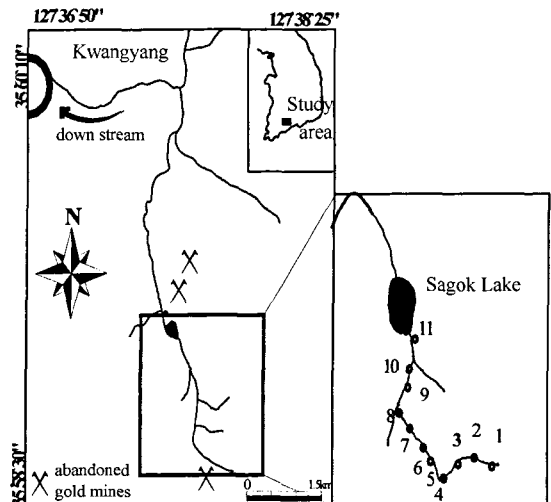


Fig. 1. Sampling site of the mine drainage in the Kwangyang mine area.

Table 1. Chemical composition of amorphous iron hydroxide collected around the Kwangyang mine area.

	KS-1	KS-2	KS-3	KS-4	KS-5	KS-6	KS-7	KS-8	KS-9	KS-10	KS-11
SiO ₂ (wt%)	1.14	0.46	3.85	0.77	7.96	9.56	6.38	14.7	16.8	48.6	43.5
Al ₂ O ₃ (wt%)	0.43	0.32	0.84	0.29	2.05	2.07	1.63	4.1	4.72	17.5	13.8
Fe ₂ O ₃ (wt%)	72.3	71.5	69.9	67.7	62.0	61.3	63.1	54.8	52.6	17.9	23.5
MgO (wt%)	0.12	0.19	0.21	0.19	0.24	0.27	0.20	0.43	0.47	0.92	0.93
CaO (wt%)	0.08	0.06	0.11	0.05	0.14	0.07	0.04	0.11	0.33	0.11	0.11
Na ₂ O (wt%)	0.03	0.02	0.06	0.02	0.11	0.08	0.04	0.13	0.30	0.32	0.25
K ₂ O (wt%)	0.14	0.15	0.24	0.16	0.39	0.49	0.32	0.73	0.83	2.88	2.33
MnO (wt%)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.04
TiO ₂ (wt%)	0.01	0.001	0.05	0.007	0.12	0.12	0.09	0.22	0.27	0.78	0.72
Ag (ppb)	3.0	2.97	2.93	2.97	2.99	15.7	2.94	153	93	244	126.0
Au (ppb)	3142	4408	3768	3994	245	816	1388	169	22.4	9.85	13.3
As (ppm)	12.2	14.9	13.4	13.5	4.02	4.88	7.43	11.7	36.6	28.7	54.9
Bi (ppm)	2.63	3.77	3.2	3.6	0.09	0.57	1.08	0.05	0.53	0.31	0.44
Cd (ppm)	2.68	3.65	3.18	3.54	0.51	0.85	1.43	0.16	0.06	0.15	0.09
Hg (ppm)	45.8	64.0	54.4	57.8	5.23	12.8	20.8	0.04	0.02	0.02	0.02
Sb (ppm)	7.32	10.1	8.71	9.51	0.34	1.47	3.01	0.05	0.05	0.05	1.68
Se (ppm)	6.25	8.82	7.57	8.43	0.24	0.95	2.6	0.25	0.25	0.25	0.25
Te (ppm)	5.68	7.45	6.48	7.02	1.07	1.85	2.94	0.48	0.38	0.42	0.41
Cu (ppm)	0.48	0.01	0.38	0.01	0.88	0.32	0.24	5.92	22.4	23	37.1
Mo (ppm)	1.79	2.36	2.06	2.22	0.24	0.43	0.81	0.02	1.1	1.33	8.86
Pb (ppm)	5.92	8.07	7.03	7.66	0.56	1.4	2.67	0.05	7.62	9.3	9.45
Zn (ppm)	2.88	3.85	3.18	3.01	0.73	1.64	1.18	0.33	23.0	24.4	29.9
Ga (ppm)	9.69	12.9	11.6	12.5	1.7	2.86	4.84	1.15	3.84	4.48	5.66
Tl (ppm)	77.8	108	92.9	97.6	9.0	21.8	34.3	0.49	0.49	0.5	0.5
Distance (M)	2	5	7	12	17	23	36	42	55	60	70
SiO ₂ /Fe ₂ O ₃ *	0.042	0.016	0.146	0.030	0.341	0.414	0.268	0.713	0.849	7.215	4.918

SiO₂/Fe₂O₃*: Molecular ratios.

거리별로 채취하였다(Fig. 1). 이 부유물 상태의 하상 퇴적물은 노란색 내지 주황색을 띠고 있으며, 하천의 바닥이나 암석에 피복되어 있는 퇴적물을 모종삽이나 부러쉬를 이용하여 조심스럽게 채취하였다. 나뭇잎이나 하천의 협잡물이 포함되지 않도록 부유퇴적물을 채취하여 실험실에서 진공펌프를 이용하여 여과 건조시켰다. 하류에서부터 상부로 거슬러 올라가면서 거리별(Table 1)로 11개의 시료를 채취하였으며 채취된 시료는 -80 mesh 이하로 체분석을 실시하고 아게이트 몰탈에서 미분쇄하여 분석용으로 사용하였다.

X-선 회절분석

하상퇴적물의 11개 시료에 대하여 X-선 회절분석(XRD)을 실시하였다. Regaku D/Max의 X-선회절장치를 이용하였으며 분석조건은 30kV, 15mA, Cu Target, 주사속도 2°/min, 2θ=0°~90°로 분석하였다. X-선 분석자료는 광물 탐색 프로그램으로 정성 분석하였다.

적외선 분석

적외선 흡광분석(Infrared Absorption Spectroscopy:

IR분석)은 Nicolet 520P를 이용하여 4000 ~ 400cm⁻¹ 범위의 적외선 스펙트럼 밴드를 조사하였다. KBr pellet 방법으로 100:1의 비율로 시료를 KBr에 혼합하여 압축디스크로 성형하여 150°C에서 하루 동안 수분을 제거하고 질소분위기에서 주사속도 150cm⁻¹/분으로 분석하였다.

주성분원소 및 미량원소의 화학분석

시료 1mg을 6mg의 용제(metabroate와 tetraborate의 50% 혼합용제)와 혼합하여 흑연 도가니에서 1000°C로 30분간 용융하여 유리구슬을 만들었다. 이 유리구슬은 4% HNO₃용액 25ml에 넣고 저으면서 가열하여 완전히 용해시켰다. 이 용액을 희석하여 미국 인디애나 대학 지질학과에 설치되어 있는 ICP(Jarrel-Ash)로 분석하였으며 공시료와 AGV-1의 표준시료를 병행하여 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, MnO 및 TiO₂를 분석하였다. 미량원소에 대한 화학분석은 캐나다 Activation Laboratories Ltd에 의뢰하여 다원소 유도분극 플라즈마 분광광도계(ICP)를 이용하여 Ag, As, Au, Bi, Cd, Hg, Sb, Se, Te, Cu,

Mo, Pb, Zn, Ga 및 Tl 등의 원소를 분석하였다.

SEM 및 EDS 분석

SEM(Scanning Electron Microscope) 및 EDS(Energy Dispersive Spectrum) 분석을 실시하기 위하여 각 시료들에 대하여 연마편을 만들고 0.05 μ m의 알루미늄이나 감마 파우더로 연마하였다. 연마편은 울트라 소닉에서 세척하여 연마표면에 붙은 불순물을 제거하고 gold 코딩하여 분석하였다. 사용 기기는 Jeol(JSM-840A Scanning Microscope)를 이용하였으며, 100%의 Ni 금속표준시료를 이용하여 영점조정을 실시한 후 정량 분석과 정성분석을 하였다. 대상광물의 정량 및 정성 분석은 광물의 크기에 맞추어 주사면적을 설정하고,

가속전압 20kV, 주사시간 129초로 분석하였다.

결과 및 고찰

주성분원소 및 미량원소

하상에 부유물질 상태로 퇴적되어 있는 황갈색 침전물에 대한 주성분 원소 및 미량원소 분석결과를 Table 1에 나타냈다.

황갈색 하상퇴적물의 Fe₂O₃ 함량은 17.9 ~ 72.3wt% (평균 56.05wt%)로서 부유성 비정질 퇴적물은 주로 철산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 유재영 · 최인규(1994)에 의하면 비정질 철수산화물의 Fe₂O₃ 함량은 78.65wt%로 구성되어 있으며, Cheong and

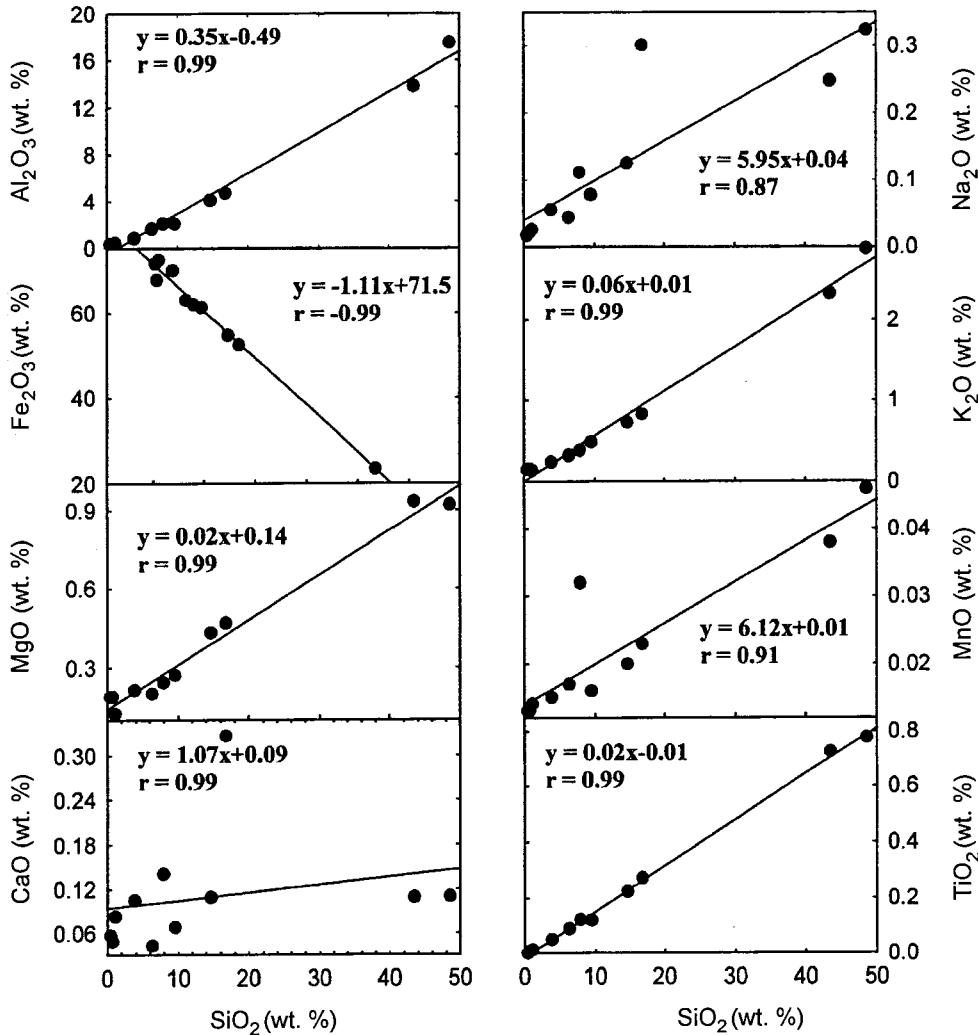


Fig. 2. Variation of SiO₂ vs major elements in amorphous iron hydroxide at the Kwangyang mine area.

Thorton(1994)은 옥천동 산성수 하상퇴적물에서 Fe의 함량이 평균 43617~109430 $\mu\text{g/g}$ 의 범위로, Henmi *et al.*(1980)이 연구한 비정질 철산화물의 Fe_2O_3 함량은 42.36~78.71wt%의 범위로 그리고 Milnes *et al.*(1992)은 자연적인 철수산화물의 Fe_2O_3 함량은 26.6~57.5wt% 범위를 보인다고 보고한바 있다. Fe_2O_3 함량은 상류지역에 부화되어 있고 하류지역으로 갈수록 그 함량이 감소하고 있다.

SiO_2 함량은 0.77~48.6wt%(평균 13.97wt%)이며, SiO_2 함량은 상류지역보다 하류지역에 높게 나타난다. 황갈색 침전물 중에 함유되어 있는 SiO_2 함량과 각 산화물의 함량 관계는 SiO_2 함량이 증가하면 Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , MnO , CaO 및 TiO_2 함량이 증가하고, 상관계수(r) 값이 모두 0.8 이상으로 정의 상관성을 뚜렷하게 나타낸다. Fe_2O_3 함량은 SiO_2 함량이 증가할수록 감소하고 상관계수가 -0.9 이상으로 나타나는 부의 상관성을 보여주고 있다(Fig. 2). 이들 황갈색 침전물에 함유되어 있는 각 산화물의 함량을 하천의 거리별로 도시해보면 Fe_2O_3 함량은 하천의 거리가 증가함에 따라 감소하여 나타나지만 SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , MgO , TiO_2 , Na_2O 및 MnO 등의 함량은 거리가 증가하는 하류지역으로 갈수록 증가하고 있다(Fig. 3).

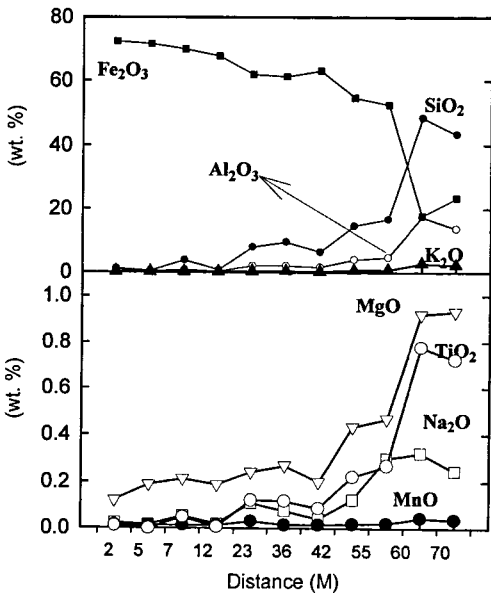


Fig. 3. Variation of major elements in amorphous iron hydroxide along the distance from the dump in the Kwang-yang mine area.

박천영 외(1993)에 의한 광양광산 산성배수내 중금속 원소 함량의 계절적 변화특성에서 본 연구 시료 위치 지점의 하천수에 대한 pH는 우기에는 3.22~5.3으로 건기에는 2.86~6.52로 보고된 바 있다(박천영·정연중, 1999b). 즉 우기에는 상류지역이 3.22의 pH 값을 보이다가 하류로 갈수록 증가하여 5.3을 보이고 건기에는 상류지역이 2.86의 pH 값을 보이다가 하류지역으로 갈수록 증가하여 6.52로 나타난다. 이들 시료채취 지점은 우기나 건기 모두 상류지역은 강산성 환경을 보이다가 하류로 갈수록 중성영역의 환경을 보이고 있다. Bowell and Bruce(1995)의 광산산성수에 대한 지구화학적 연구에서 pH가 2.1~4.4 범위의 산성환경에서는 알카리도(alkalinity), SO_4^{2-} , HSO_4^- , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{2+} 및 총 Fe값 등의 함량이 높게 나타나나 pH가 5.7~8.1로 증가하면 F, Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 Fe^{3+} 등의 함량이 부화되는데 이는 pH가 낮은 환경에서는 산화광물의 표면이 양전하를 띄게 되나 pH가 증가함에 따라 수산기가 산화광물 표면에 결합되어 결국은 산화광물의 표면은 음전하를 띄게 되어 pH가 높은 환경에서는 기본원소의 함량이 증가된다 하였다.

본 연구지역 황갈색 침전물의 Fe_2O_3 함량이 상류지역에서 높은 함량을 보이다가 거리에 따라 감소하는 이유는 앞에서 제시한 반응 (3)과 (4)에 따른 결과로 판단된다. 즉 광산산성배수 중의 수용액 중에 용해되어 있던 Fe^{2+} 가 대기중의 산소와 산화반응을 일으켜 Fe^{3+} 을 형성하고 이 Fe^{3+} 은 물과 가수분해되어 철수산화물로 급속히 하상에 침전되기 때문일 것이다(Bowell and Bruce, 1995). 대기중의 산소와 반응하는 시간이 길면 갈수록, 즉 하류로 내려감에 따라 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 으로 되는 속도가 가속될 것이다. 이러한 현상을 뒷받침해주는 연구가 박천영·정연중(1999b)에 의한 광양광산 산성배수내 중금속 원소 함량의 계절적 변화특성에서 잘 보여준다. 즉, 박천영·정연중(1999b)에 의한 연구 결과에서 본 연구 시료 위치 지점과 동일한 하천수에 대한 Fe 이온의 함량은 우기의 상류지역에서 42.5ppm으로 나타나다가 하류지점으로 갈수록 그 함량이 감소하여 19.5ppm으로 검출된다. 역시 건기에는 상류지역에서 41.7ppm으로 검출되던 Fe 함량이 하류로 갈수록 감소하여 14.8ppm으로 나타나고 있다.

황갈색 침전물에 함유되어 있는 Au와 Ag 함량을 하천의 거리별로 도시해보면 Au의 함량(최대 4.4ppm)

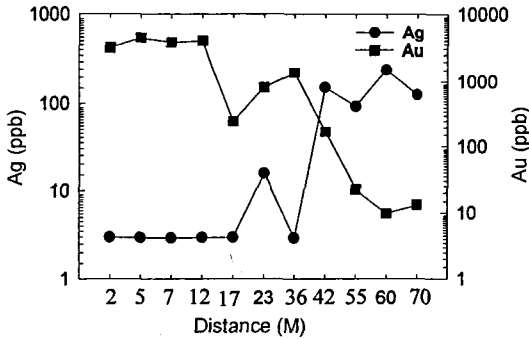


Fig. 4. The dispersion diagram for Au and Ag contents with distance in the Kwangyang mine area.

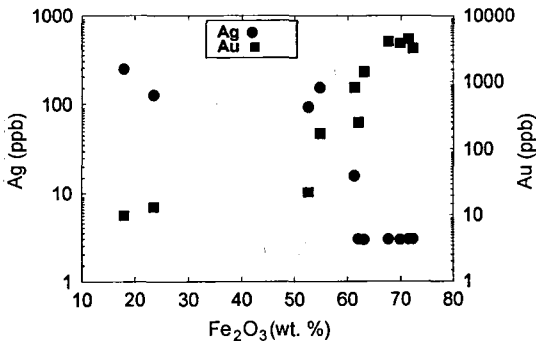


Fig. 5. Scatter diagram for Fe₂O₃ vs Au and Ag contents of the stream sediment in the Kwangyang mine area.

은 상류지역에서 높은 함량을 보이다가 하류지역으로 갈수록 그 함량이 감소하여 나타난다(Fig. 4). 그러나 Ag 함량(최대 244ppb)은 상류지역에서는 낮은 함량 값으로 나타나다가 하류지역으로 갈수록 증가하여 나타난다. Boyle(1979)에 의하면 하천이나 강에서 Au는 Ag에 비하여 용해도가 적고 이동도가 낮기 때문에 비교적 근원지 가까이에 농집되는 반면에 Ag는 용해도와 이동도가 크므로 근원지에서 멀어질수록 그 함량이 증가하는 특성이 있다고 하였다. 황갈색 침전물의 Fe₂O₃ 함량과 Au 그리고 Ag 함량의 관계도(Fig. 5)에서 Fe₂O₃ 함량이 증가하면 Ag 함량은 감소하고 반대로 Au 함량은 증가하여 나타난다. Boyle(1979)에 의하면 Au와 Ag는 철수산화물(특히 limonite)이나 망간수산화물(hydrous manganese oxide) 혹은 점토광물에 강하게 흡착되거나 공침되는 성질 때문에 철수산화물이 침전되는 광산배수지역에 높은 함량으로 농집되는 특성이 있다고 하였다. 본 연구지역의 황갈색 침전물에 함유된 Au 함량은 최저 9.85ppb에서 최대 4408ppb로 검출되며 평균은 1634.14ppb로 나타난다.

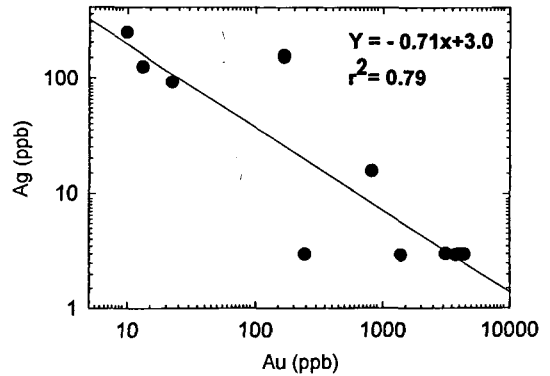


Fig. 6. Variation diagram for Au and Ag contents of the stream sediment in the Kwangyang mine area.

Ag 함량은 최저 2.93ppb에서 최고 244ppb이며 평균은 59.05ppb이다. 박천영 외(1999a)가 연구한 강원도 폐탄광 수계에 형성된 황갈색 침전물에도 Au(최대 4ppm)와 Ag(826ppb)가 높은 함량으로 함유된 것으로 보고되었다. Au는 물 속에서 음이온 착물이나 콜로이드 혹은 부유성 입자로 존재하므로 용해성 유기 물질에 흡착되는 성질이 있다(Ross *et al.*, 1979). Ag는 산성수에서는 Ag⁺ 이온으로, Cl의 농도가 높은 물에서는 AgCl, Ag₂S, Ag₂Se 및 Ag₃AsS₃으로 그리고 정상적인 물에서는 Na(AgCl₂)와 결합된 상태로 나타난다(Moore, 1991).

황갈색 침전물의 Fe₂O₃ 함량과 Au 및 Ag 함량의 관계를 나타낸 그림(Fig. 5)에서 Fe₂O₃ 함량이 증가하면 Au 함량도 같이 증가하나 Ag 함량은 감소하여 나타난다. 황갈색 침전물에서 Fe₂O₃ 함량과 Au 함량간에 정의 상관성을 보이는 이유는 Au가 철수산화물에 강하게 흡착되거나 공침되기 때문으로 판단된다. 연구지역 황갈색 침전물에 함유되어 있는 Au와 Ag 간의 상관성을 보면 강한 음의 상관성을 보여준다(Fig. 6).

황갈색 침전물에 함유되어 있는 Cd의 함량은 0.06 ppm에서 3.68ppm으로 나타나며 상류지역에 높은 값을 보이다가 하류로 갈수록 그 함량이 감소하고 있다. 하상의 황갈색 침전물에 Cd 함량이 이와 같이 높은 이유는 폐석더미의 황화광물에 미량으로 함유되어 있던 Cd가 황화광물의 산화작용과 함께 용출되어 물속에 형성되어 있는 황갈색 침전물의 철수산화물에 흡착되기 때문인 것으로 해석된다. 황갈색 침전물에 함유되어 있는 Cd와 Au(r=0.99), Se(r=0.99), Bi(r=0.98), Te(r=0.99), Hg(r=0.99), Ti(r=0.99), Sb(r=0.98) 및 Ga(r=0.93) 사이는 강한 정의 상관성을 보여주고

있다(Fig. 7). *Bowell and Bruce(1995)*는 광산지역 철수산화물의 연구에서 pH 값이 2.1~4.4 범위인 산성 영역에서는 As, Zn 및 Mo 등의 원소가 부화되어 있고 pH값이 5.7~8.1 범위에서는 Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb 및 Bi 등의 원소가 부화되어 나타난다고 보고한 바 있다.

광산지역으로부터 멀어질수록 Cd, Sb, Au 등의 원소의 함량이 감소하고 Ag, Cu, As, Zn 등의 원소함량이 증가하는 이유는 이들 원소들의 이온 특성과 용해도 및 부유성 퇴적물의 비표면적에 의한 영향으로 사료된다. 특히 산성광산배수에 의하여 형성되는

비정질의 철수산화물은 비표면적이 높아 중금속을 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다(*Henmi et al., 1980; Brady et al., 1986; Schwertmann and Fischer, 1973*). 연구지역 하상에 퇴적되어 있는 황갈색 침전물에는 As(최대 54.9ppm), Bi(최대 3.77ppm), Cd(최대 3.65 ppm), Hg(최대 64ppm), Sb(10.1ppm), Se(최대 8.82 ppm), Te(7.45ppm), Cu(최대 37.1ppm), Mo(최대 8.86 ppm), Pb(최대 9.45ppm), Zn(최대 29.7ppm), Ga(최대 12.9ppm) 및 Tl(최대 108ppm) 등의 원소들이 고 농도로 함유되어 있다. *박천영 외(1989)*에 의하면 광양광산에서 황철석(FeS_2), 황비철석($FeAsS$), 자황철석

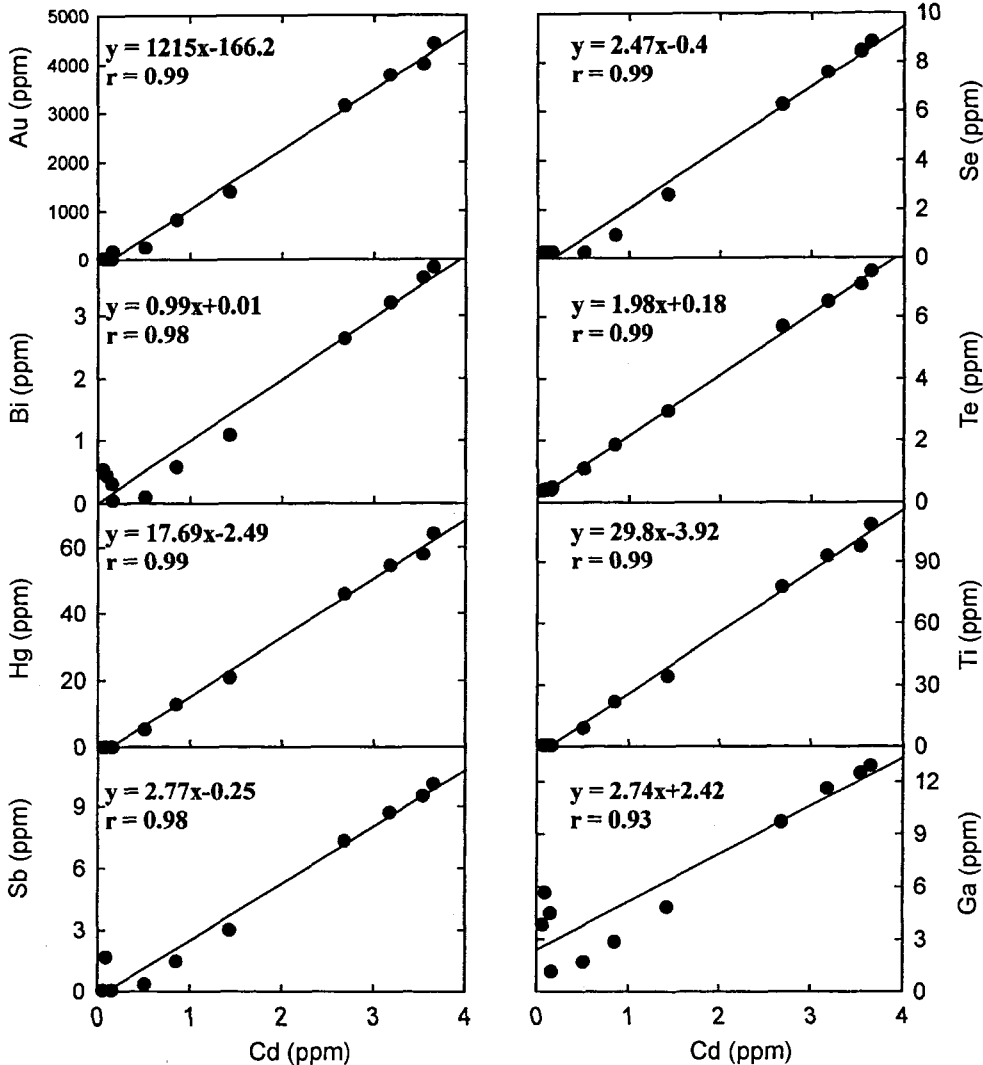


Fig. 7. Scatter diagram showing the correlation of element couples in amorphous iron hydroxide collected around the Kwangyang mine area.

(Fe_{1-x}S), 섬아연석(Zn, Fe)S, 황동석(CuFeS₂), 방연석(PbS), 농홍은석(Ag₃SbS₃), 담홍은석(Ag₃AsS₃), 휘수연석(MoS₂), 엘렉트럼(electrum), 휘창연석(Bi₂S₂), 코벨라이트(covellite, CuS) 및 헤사이트(hessite, Ag₂Te) 등의 광석광물이 산출되는 것으로 보고되어 있다. 특히 연구지역에서 산출되는 광석광물에 대한 EPMA 분석에서 황철석은 Co(0.03 ~ 0.04wt.%), As(0.01-0.03 wt.%) 및 Ni(0.01wt.%) 등이, 섬아연석은 Cd(0.25 ~ 0.57wt.%), Cu(0.49 ~ 2.33wt.%) 및 Mn(0.01 ~ 0.04 wt.%)이 그리고 황비철석은 Ni(0.02wt.%)와 Co(0.02 ~ 0.1wt.%) 등이 미량성분으로 함유되어 있는 것으로 나타났다. 황갈색 침전물에 유해중금속 함량이 높은 이유는 폐석적치장에 방치된 광석광물들이 풍화되면서 하천수에 중금속이온들이 용해되어 이동하다가 철수산화물의 표면에 흡착되기 때문인 것으로 판단된다. 연구지역 하상에 퇴적되어 있는 황갈색 침전물은 여름철의 장마시기에 결국 주변 논 토양으로 유입될 것이고 산성광산배수를 농업용수를 이용하는 연구지역 논 토양에는 이들 유해 중금속원소에 의해 오염이 예상된다.

침전물의 광물조성

산성광산배수에 의하여 형성된 하상의 황갈색 침전물에 대한 X선 회절 분석결과를 Fig. 8에 나타냈다. 연구지역의 황갈색 침전물에서 석영, 몬모릴라이트, 고령토, 일라이트(illite) 및 침철석(goethite)이 관찰된다(Fig. 8).

일반적으로 광산산성배수 지역에서 2차광물로 MDM (mine drainage mineral)들이 형성되는데 침철석(goethite), 레피도크로사이트(lepidocrocite), 페리하이드라이트(ferrihydrite), 녹니석, 백운모, 고령토(Milnes *et al.*, 1992), 자로사이트(jarosite), 아카네이트(akaganeite, Bigham *et al.*, 1990), 히신게라이트(hisingerite), 적철석(hematite), 크리스토파라이트(cristobalite) 및 석영 등의 광물들이 관찰된 보고가 있다(Henmi *et al.*, 1980).

본 연구에서 대체로 석영의 회절선이 모든 시료에서 관찰되는데 SiO₂의 함량이 높은 시료일수록 석영의 회절선(peak)이 뚜렷하게 나타나고 Fe₂O₃ 함량이 많은 시료들은 주로 비정질의 회절선으로 나타난다. 비정질 철수산화물에 나타나는 석영은 하상의 암석에 부유상태로 퇴적되어 있는 황갈색 침전물을 채취할 때 함께 유입된 것으로 생각된다. KS-1시료는 SiO₂의 함량이 1.14wt%이고 Fe₂O₃의 함량이 72.3wt%로

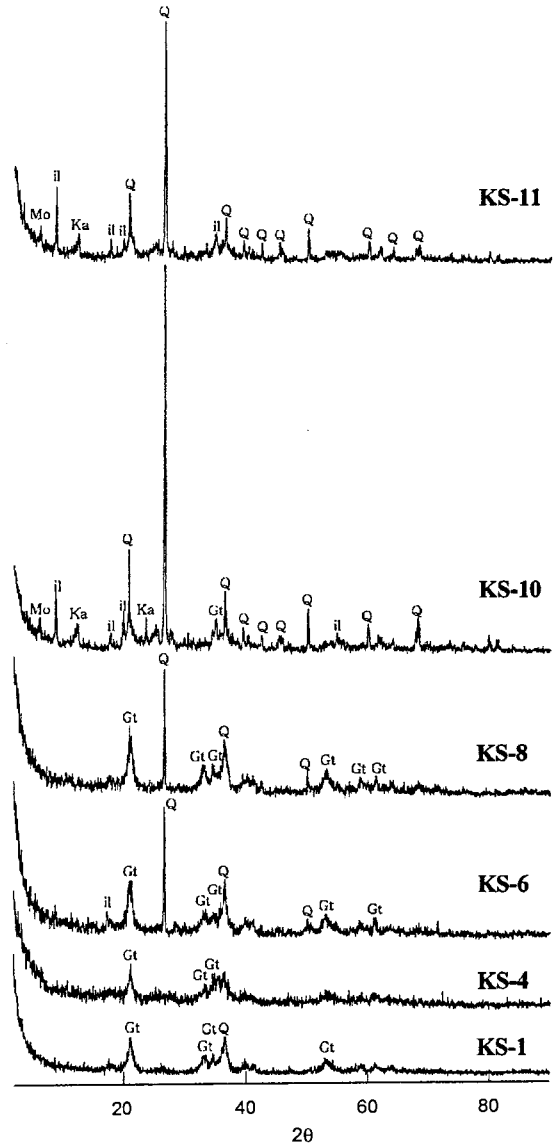


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of amorphous ironhydroxide collected around Kwangyang mine area.

서 대체로 Fe 함량이 높게 나타난다. XRD분석에서 부유성 퇴적물은 결정도가 미약한 비정질 상태로 나타나며 침철석에 해당되는 회절선이 관찰된다. KS-4 시료는 SiO₂의 함량이 0.77wt%, Fe₂O₃의 함량이 67.7wt%로서 SiO₂의 함량이 1% 미만으로 나타나고 XRD분석에서 침철석의 회절선이 관찰된다. KS-6, KS-8, KS-10 그리고 KS-11 시료에서는 각각 SiO₂함량이 9.56wt%, 14.7wt%, 48.6wt%, 43.5wt%로 증가하고 반대로 Fe₂O₃의 함량은 61.3wt%, 54.8wt%, 17.9

wt%, 23.5wt%로 감소한다. KS-6 시료에서 침철석과 석영이 관찰되는데 SiO_2 함량이 약 10% 정도에서 석영의 회절선이 비교적 뚜렷하게 나타난다. KS-8에서는 석영과 침철석이 관찰되고 KS-10에서는 석영과 고령토 그리고 일라이트가 관찰되는데 석영의 강도가 제일 크게 나타난다. KS-11에서는 석영, 고령토, 일라이트 그리고 몬모릴라이트가 관찰된다. *Bowell and Bruce(1995)*는 광산산성수의 연구에서 산성영역에서는 침철석이 나타나며 중성 및 약 알칼리 환경의 광산수에서는 주로 고령토가 관찰된다고 하였다. 대체로 시료 채취 지점이 하류로 갈수록, SiO_2 함량이 증가할수록, Fe_2O_3 함량이 감소할수록 그리고 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 비가 증가할수록 석영에 해당되는 회절선이 비교적 뚜렷하게 관찰된다. 그리고 상류지점의 시료들에서 침철석이 관찰되고 하류지점에서는 고령토와 일라이트가 관찰된다. *Bigham et al.(1990)*은 X선 회절 강도와 SO_4 함량과의 관계에서 SO_4 함량이 증가할수록 X선 회절 강도가 약하게 나타나고 SO_4 함량과 X선 회절 강도 사이는 부의 상관성을 보인다고 하였다. 본 연구에서 Fe_2O_3 함량이 많은 시료는 비정질의 회절선이 보이고 SiO_2 함량이 증가할수록 석영의 회절선이 뚜렷하게 관찰된다.

산성광산배수의 pH가 5 이하인 환경에서는 스웰트 맨나이트와 같은 광물이 형성될 것으로 예상되나 본 연구에서는 관찰할 수 없었다. 침철석은 모든 시료에서 관찰되고 있으며 결정화가 상당히 진행된 것으로 나타난다. 침철석은 다양한 pH 조건에서 형성될 수 있지만 다음과 같은 환경하에서도 침철석이 생성될 수 있다(*Bigham et al., 1992, 1996*). 즉, 유기물이 풍부한 환경 또는 HCO_3^- 가 존재할 수 있는 산성광산배수 환경에서는 침철석이 형성될 수 있으며, 스웰트 맨나이트와 같은 광물이 6개월의 시간이 경과하면 침철석으로 변할 수가 있다.

적외선 흡광분석 결과

X선회절분석에서 하상의 황갈색 침전물들이 주로 비정질로 나타나므로 적외선 흡광분석을 실시하였다. 적외선분광분석은 화학분자의 작용기에 대한 특성적인 스펙트럼을 비교적 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 모든 물질의 스펙트럼이 달라서 분자의 구조를 확인하는데 많이 이용된다. 적외선은 작은 에너지를 가지고 있기 때문에 원자 내의 전자들이 전이현상을 일으키지 못하고 분자의 진동, 회전 및 병진운동을

일으키므로 물질의 정성분석과 정량분석에 이용될 수 있다(*Russel and Fraser, 1994*).

하상에 부유상태로 퇴적되어 있는 황갈색 침전물에 대한 적외선 흡광분석의 결과 나타났다(*Fig. 9*). KS-10과 KS-11 시료에서 3362.35cm^{-1} 와 3377.79cm^{-1} 에서 폭 넓은 흡수 밴드가 관찰되는데 이는 OH기에 의한 흡수밴드이다. *Bigham et al.(1990)*에 의하면 전형적인 MDM 광물들은 $3300 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 범위에서 폭 넓은 흡수밴드가 나타나는데 이는 vOH에 해당되는 흡수밴드라 하였다. 모든 시료의 $1630.06 \sim 1637.77\text{cm}^{-1}$ 구간에서 흡수 밴드가 나타나는데 $1620 \sim 1650\text{cm}^{-1}$ 범위의 흡수밴드는 H_2O 의 변형흡수밴드(deformation peak)이다. 물분자의 진동 모드는 3가지로 나타나는데, 즉 대칭적 병진(symmetric stretch), 비대칭적 병진(asymmetric stretch) 그리고 H-O-H 결합에 의한 진동으로서 대칭적 병진(symmetric stretch)은 3439cm^{-1} 에서 강하고 폭 넓은 흡수밴드로, 비대칭 병진(asymmetric stretch)은 3600cm^{-1} 에서 약하고 폭 넓은 흡수밴드로 그리고 H-O-H 결합에 의한 진동은 3200cm^{-1} 에서 나타난다(*Bishop et al., 1994*). *Henmi et al.(1980)*이 연구한 비정질 철수산화물의 IR분석에서 3400cm^{-1} 와 1640cm^{-1} 의 흡수밴드는 OH기의 병진(stretching)에 의해서, $1020\text{-}965\text{cm}^{-1}$ 범위의 흡수밴드는 Si-O의 병진(stretching)에 의한 흡수 밴드로 해석하였다. SO_4 에 의한 흡수밴드가 KS-1, KS-4, KS-6 그리고 KS-8의 시료에서 $1139.29 \sim 1134.29\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서, 그리고 $1039.76 \sim 1078.35\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 관찰된다. *Bigham et al.(1990)*은 결정도가 미약한 철수산화에 대한 연구에서 $1110 \sim 1140\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 그리고 $1040 \sim 1070\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타나는 흡수밴드는 v_3SO_4 에 의한 흡수로 해석하였다. KS-10과 KS-11시료에서 각각 690.60cm^{-1} 과 692.53cm^{-1} 에서 흡수 밴드가 나타나는데 이는 $\text{v}_R\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 흡수밴드로 생각된다(*Bigham et al., 1990*). $790.92 \sim 794.77\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 흡수 밴드가 모든 시료에서 나타나는데, *Russel and Fraser(1994)*는 $800 \sim 781\text{cm}^{-1}$ 의 흡수밴드는 석영, 792cm^{-1} 의 흡수밴드는 트리다이마이트(tridymite) 그리고 796cm^{-1} 의 흡수밴드는 크리스토팔라이트(cristobalite)에 해당된다고 하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 SiO_2 함량이 KS-1에서 1.14wt% 그리고 KS-11에서 43.5wt%로 증가하고 있으며, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 분자 비율도 KS-1에서 0.042 그리고 KS-11에서 4.918로 증가한다. *Henmi et al.(1980)*에 의하면

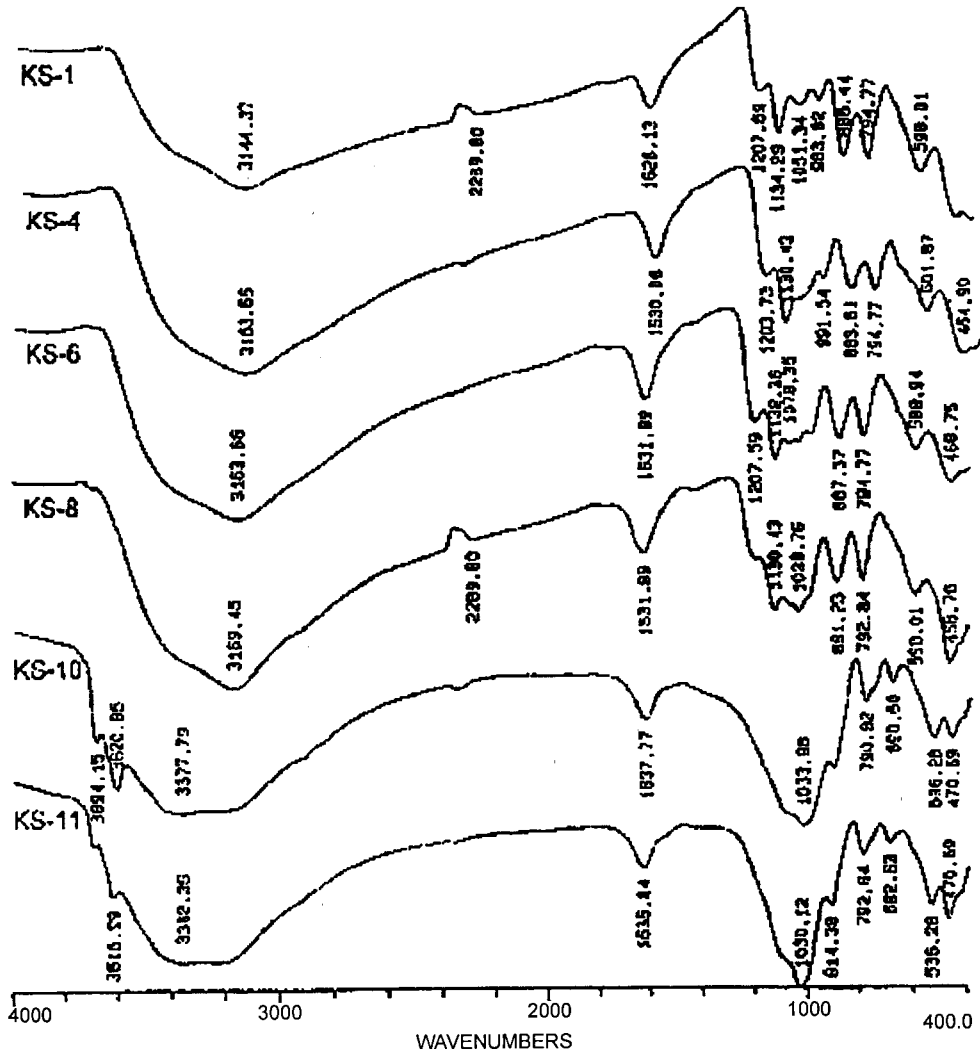


Fig. 9. Infrared spectra of amorphous iron hydroxide collected around Kwangyang mine area.

SiO₂/Fe₂O₃의 분자 비율이 증가하면 석영에 대한 흡수밴드가 최대흡수 밴드로 나타난다고 발표한다. 이는 Si-O-Si 결합의 증가를 의미한다(Childs *et al.*, 1982). 또한 SiO₂/Fe₂O₃ molecular 비율이 0~0.2 범위이면 페리하이드라이트(ferrihydrite) 그리고 2.1~3.8 범위는 히신게라이트(hisingerite)라 하였다. Table 1에서 SiO₂/Fe₂O₃의 분자 비가 0.030~7.215의 범위로서 KS-10과 KS-11은 각각 7.215와 4.918의 비율을 보여 페리하이드라이트(ferrihydrite)의 광물이 존재하는 것으로 예상되나 IR분석이나 XRD분석에서 페리하이드라이트(ferrihydrite)를 확인할 수는 없었다.

298.01(KS-1), 601.87(KS-4), 599.94(KS-6) 및 598.01(KS-8)cm⁻¹에서 흡수밴드가 관찰되는 데 Krishnamurti

and Hung(1989)는 596cm⁻¹ 부근의 흡수밴드는 Fe-O₆에 의한 흡수밴드로 해석하였다. 598-601cm⁻¹ 흡수밴드는 아마 침철석에 해당하는 흡수밴드로 생각된다. 본 연구지역의 황갈색 침전물은 OH기, H₂O기, SO₄기 및 Fe-O기가 화학적으로 결합되어 있는 것을 IR 분석에서 확인할 수 있다.

황갈색 침전물에 대한 SEM 및 EDS 분석결과

황갈색 침전물에 대한 광물조성, 조직 및 미량성분을 알아보기 위하여 황갈색 침전물을 연마편으로 제작하여 SEM 및 EDS분석을 실시하였다. 황갈색 침전물에는 다수의 미세한 황철석과 석영 입자들이 관찰된다. SEM분석에서 암염으로 판단되는 광물이 관

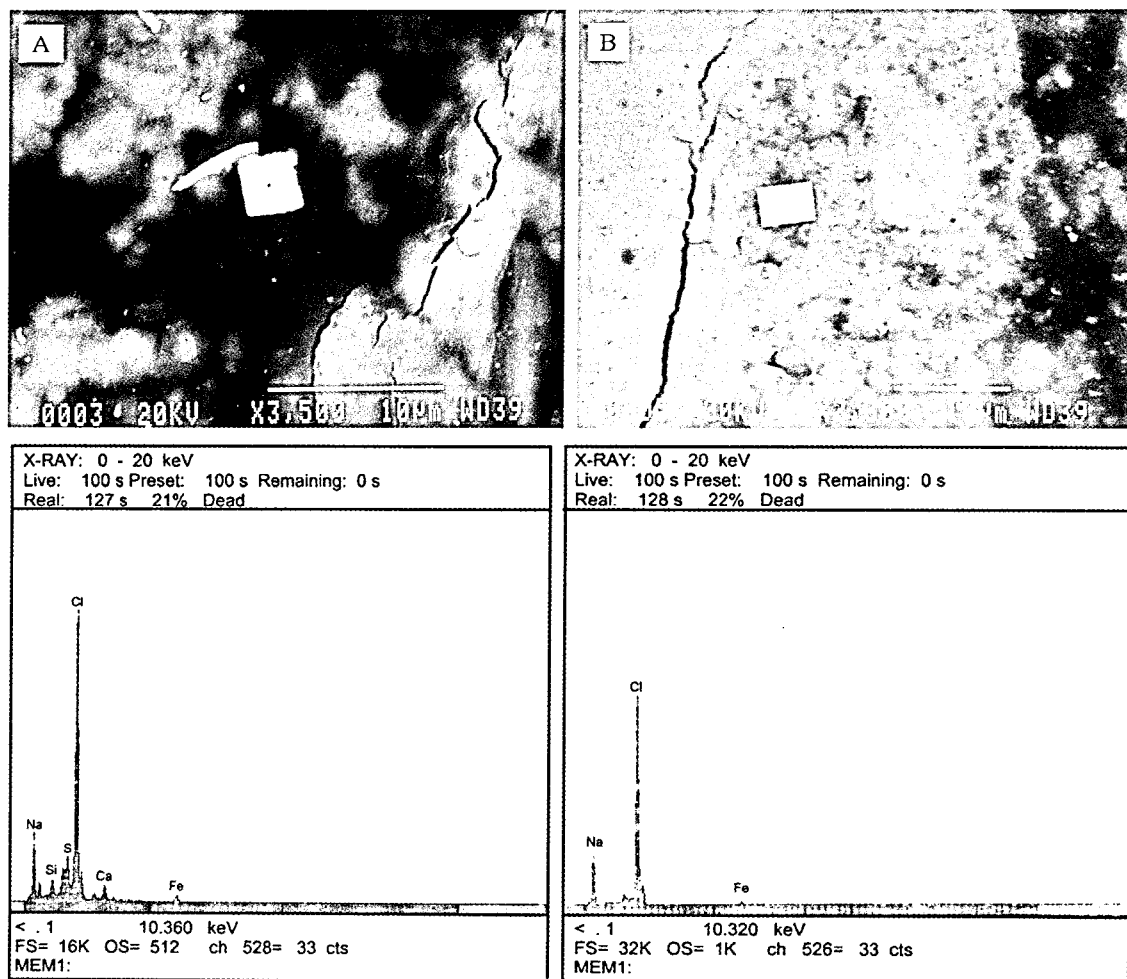


Fig. 10. SEM and EDS micrograph for halite in the stream sediment from the Kwangyang mine area.

찰되며 EDS 분석에서 Na와 Cl이 검출된다(Fig. 10). Fig. 10A와 Fig. 10B에서 크기가 2~3 μ m인 cubic의 결정형태가 나타나며 EDS 분석에서 Na와 Cl 이외에 Si, S, Ca 및 Fe(Fig. 10A, 10B) 성분이 관찰된다. Fig. 11A와 Fig. 11B는 암염으로 인지되는 광물이 관찰되며 역시 EDS 분석에서 Na와 Cl 성분이 검출되고 있다. Fig. 11A에서는 Na와 Cl 성분과 함께 S, K, Ca 및 Fe 성분이 검출되며 Fig. 11B에서는 Al, Si, P, K, Fe 및 Zn 성분이 검출되고 있다. 박희인·이찬희(1991)는 유체포유물에 함유된 암염에 대한 EDS분석에서 Na, Si, Au, Cl 및 K의 peak가 나타나는 것을 확인한 바 있다. Fitzpatrick *et al.*(1992)은 적갈색의 철이 부화된 젤라틴 침전물 속에서 암염의 결정을 확인한바 있으며, Bowell(1995)은 Levant 광

산지역 침전물로부터 2차광물로 암염이 나타남을 발표한바 있다. 또한 Pablo-Galan(1990)은 dacitic 응회암에서 결정도가 좋은 암염 결정을 보고한바 있다.

본 연구의 비정질 철 수산화물에서 여러 개의 암염이 구형, 육면체 및 정육면체로 관찰되는데 모두 2~3 μ m의 크기를 가진다. 이와 같이 황갈색 침전물 중에 다수의 암염 결정이 관찰되는 것은 함금석영맥 중의 유체포유물속에 포함되어 있던 암염이 풍화와 함께 물 속에 용해되어 있다가 시료의 건조시 재결정되었을 가능성과 산성광산배수 중에 고함량으로 용해되어 있던 Na와 Cl 이온이 황갈색 침전물의 건조에 따른 증발작용으로 암염이 형성되었을 것으로 판단된다. Faure(1991)은 물 속에서 염소의 함량은 바닷물 혹은 광물에 함유되어 있는 유체포유물에서 유

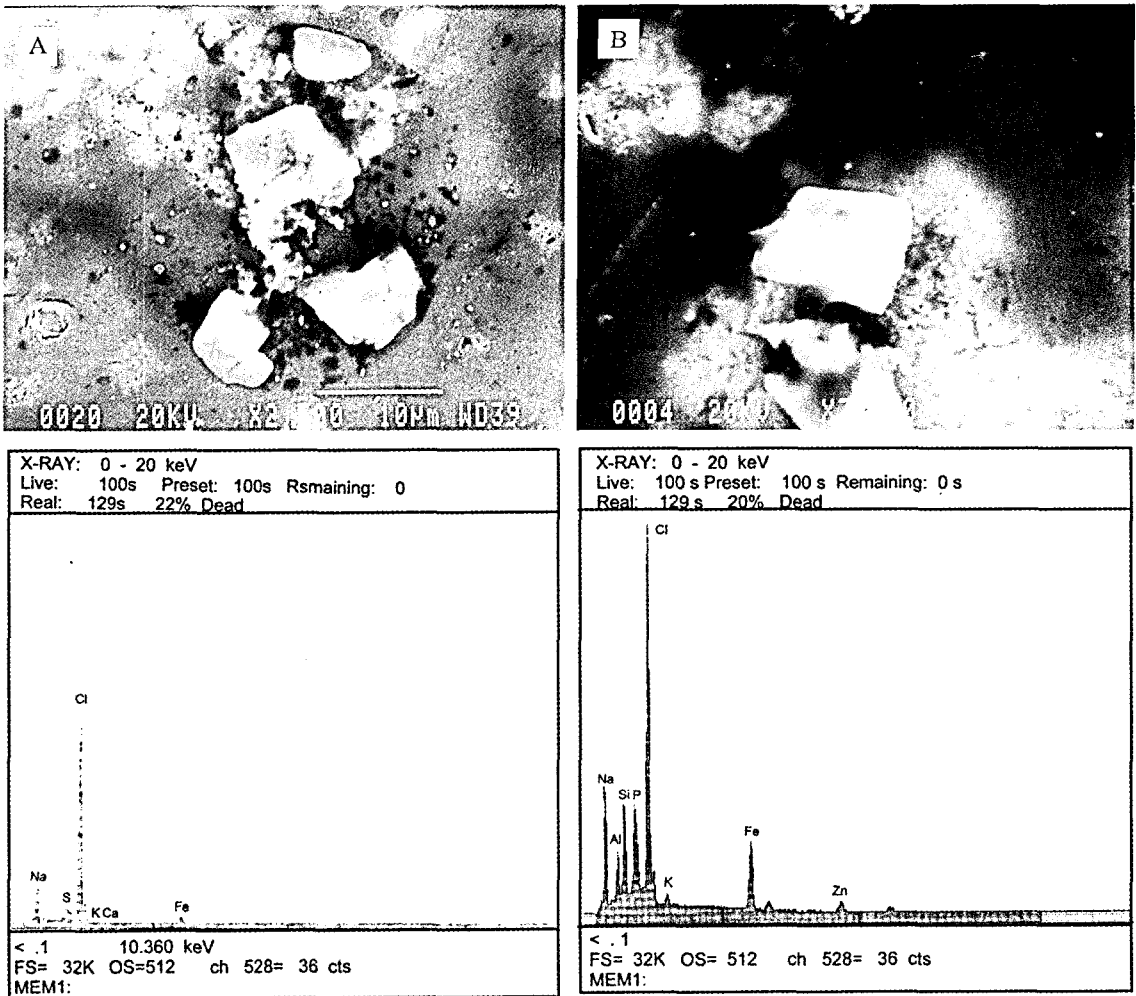


Fig. 11. SEM and EDS micrograph for halite in the stream sediment from the Kwangyang mine area.

래한다고 밝혔으며, Bigham(1990)은 비정질 철 수산화물에는 많은 양의 Cl⁻이 함유되어 있으며, Howell and Bruce(1995)은 산성보다는 중성 내지 알칼리 환경의 광산산성수에 다량의 Cl⁻과 Na⁺가 포함되어 있어 비정질 철수산화물에 암염의 존재 가능성을 보여 주었다.

결론

폐금속광산지역 하상에 퇴적되어 있는 황갈색 침전물에 대한 X-선회절분석, 적외선흡광분석, SEM 및 EDS 분석 그리고 주성분원소와 중금속원소의 화학분석에 의한 폐광산 침전물에 대한 특성을 요약하면 다음과 같다.

1. 황갈색 침전물의 주 구성성분은 Fe₂O₃로서 17.9 ~ 72.3wt%(평균, 56.06wt%)으로 나타난다. Fe₂O₃함량이 증가할수록 SiO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, MnO 및 TiO₂ 등의 주성분원소들의 함량은 감소하는 반면 Te, Au, Ga, Bi, Cd, Hg, Sb, 및 Se 등의 중금속원소들은 증가하고 있다.

2. 황갈색 침전물에는 Hg, Cd, Sb 및 Tl 등의 중금속원소들의 함량이 농집되어 있으며, 이들 원소들과 Au, Bi, Te, Se 및 Ga 원소들간에는 0.9 이상의 높은 상관계수 값을 보인다.

3. 황갈색 침전물에는 Au(최대 4.40ppm)와 Ag(0.24 ppm) 함량이 매우 높게 나타나며 Au 함량은 하천의 상류지역에서 하류지역으로 감에 따라 감소하는 반면에 Ag 함량은 하류지역으로 갈수록 증가하여 나타난다.

4. X-선 회절분석에서 황갈색 침전물은 주로 결정도가 미약한 비정질로 나타나며 석영, 고령토, 일라이트 및 침철석이 관찰된다. 황갈색 침전물에 함유된 Fe₂O₃ 함량이 증가할수록 침전물의 결정도는 주로 비정질 상태로 나타나며, Fe 함량과 침철석과의 상관성은 뚜렷하지 않다. 침전물 에 함유된 SiO₂ 함량이 증가할수록 석영의 X-선 회절선이 뚜렷해진다.

5. 적외선 흡광분석에서 황갈색 침전물은 OH기, H₂O기, SO₄기 및 Fe-O기가 화학적으로 결합되어 있음을 확인된다.

참고문헌

- 김주용 · 전효택, 1999, 산성광산배수에 의해 영향을 받는 강릉탄전 입곡천에서 형성되는 Fe 침전물의 화학적 형태. 한국자원공학회지, 36, 150-158.
- 박천영 · 윤정환 · 박영석, 1989, 광양금은광상의 성인에 관한 연구. 한국자원공학회지, 26, 249-263.
- 박천영 · 윤정환 · 박영석, 1993, 순천-광양지역에 분포하는 화강암류에 대한 Rb-Sr 동위원소 및 암석지구화학적 연구. 한국자원공학회지, 30, 53-65.
- 박천영 · 정연중 · 최낙철, 1999a, Yellowbooy에 대한 지구화학적 연구. 한국자원공학회지, 36(4), 299-312.
- 박천영 · 정연중, 1999b, 광양광산 산성광산배수내 중금속 원소 함량의 계절적인 변화 특성. 한국자원공학회지, 36(1), 91-102.
- 박천영 · 정연중 · 최낙철 · 강지성 · 박신숙 · 김성구, 2000a, 상동 폐탄광지역 광산산성배수와 증발광 불에 대한 지구화학. 한국자원공학회지, 37, 249-261.
- 박천영 · 정연중 · 강지성, 2000b, 화순 폐탄광지역 광산배수와 침전 및 증발잔류광물에 대한 지구 화학적 및 광물학적 연구. 자원환경지질, 33, 391-404.
- 박희인 · 이찬희, 1991, 둔전금광산 북광상에서 산출되는 다상포유물내의 고상. 광산지질, 24(1), 1-8.
- 이창신 · 김용준 · 박천영 · 이창주, 1992, 광양-송주지역에 분포하는 화강암류의 암석화학. 광산지질, 25, 51-60.
- 유재영 · 최인규, 1994, 태백탄전지대의 비정질 철 수산화물에 대한 회귀원소의 흡착. 지하수환경, 1(1), 23-32.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., and Uurad, E., 1990, A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2758.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Carlson, L., 1992, Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In Skinner, H.C. and Fitzpatrick, R.W. (ed), *Biomining processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, CATENA SUPPLEMENT 21- A Cooperating Journal of the International Society of Soil Science, 219-232.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M., 1996, Schertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(12), 2111-2121.
- Bishop, J.L., Pieters, C., and Edwards, J., 1994, Infrared spectroscopic analyses on the natural of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 42(6), 702-716.
- Bowell, R.J. and Bruce, I., 1995, Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10, 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 Bulletin* 280, 584 p.
- 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.
- Chlids, C.W., Downes, C.J., and Wells, N., 1982, Hydrous Iron Oxide Minerals with Short Range Order Deposited in a Spring/Stream System, Tongariro National Park, New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*, 20(2), 119-129.
- Faure, G., 1991, Principles and Application of Inorganic Geochemistry. Macmillan Publishing Company, 626 p.
- Fitzpatrick, R.W., Naidu, R., and Self, P.G., 1992, Iron Deposits and Microorganisms in Saline Sulfidic Soils with Altered Soil Water Regimes in South Australia. In Skinner, H.C. and Fitzpatrick, R.W. (ed), *Biomining processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, Catena- A Cooperating Journal of the International Society of Soil Science, 263-286.
- Garrels, R.M. and Thompson, M.E., 1960, Oxidation of Pyrite by Iron sulfate Solutions. *American Journal of Science*, 258-A, 57-67.
- Henmi, T., Wells, N., Childs, C.W., and Parfitt, R.L., 1980, Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 365-372.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., and Macklin, M.G., 1999, Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- Jae-Young Yu, Bong Heh, In-Kyu Choi, Jeong-Pil Cho, and Ho-Wan Chang, 1999, Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3407-3416.
- Kleinmann, R.L., Crerar, D.A., and Pacelli, R., 1981, Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. *Mining Engineering* 33, 300-306.
- Krishnamurti, G.S.R. and Huang, P.M., 1989, Influence of Mn²⁺ and pH on the formation of iron oxides from fer-

- rous chloride and ferrous sulfate solutions. *Clays and Clay Minerals*, 37(5), 451-458.
- Marshall, D.J., Giles, J.H., and Mariano, A., 1986, Combined instrumentation for EDS elemental analysis and cathodoluminescence studies of geological materials. In Hgini, R.D. (ed), *Process Mineralogy vi*. A Publication of The Metallurgical Society, Inc., 117-135.
- McKibben, M.A. and Barnes, H.L., 1986, Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1509-1520.
- Milnes, A.R., Fitzpatrick, R.W., Self, P.G., Fordham, A.W., and McClure, S.G., 1992, Natural iron precipitates in a mine retention pond near Jabiru, Northern Territory, Australia. In Skinner, H.C. and Fitzpatrick, R.W. (ed), *Biom mineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, *Catena- A Cooperating Journal of the International Society of Soil Science*, 233-261.
- Pablo-Galan, Liberto de, 1990, Diagenesis of Oligocene-Miocene vitric tuffs to montmorillonite and K-feldspar deposits, Durango, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, 38(4), 426-436.
- Ross, A.W., Hawkes, H.E., and Webb, J.S., 1979, *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, 657 p.
- Russel, J.D. and Fraser, A.R., 1994, Infrared methods, In Wilson, M.J. (ed), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. Chapman & Hall, 11-67.
- Schwertmann, U. and Fischer, W.R., 1973, Natural "amorphous" ferric hydroxide. *Geoderma*, 10, 237-247.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience. New York, 583 p.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C., and Nordstrom, D.K., 1984, Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2669-2678.
- Young Wook Cheong and Thornton, I., 1994, Acid mine drainage and heavy metal contamination of stream sediments in the Okdongcheon Stream, Sangdong Area, South Korea. *Economic and Environmental Geology*, 27(1), 101-113.

2001년 1월 4일 원고 접수
 2001년 5월 11일 수정원고 접수
 2001년 6월 9일 원고 채택