

산성 광산배수로부터 형성되는 증발잔류광물의 생성량과 지구화학

박천영^{1,*} · 조갑진² · 김성구³

¹조선대학교 공과대학 자원공학과, 501-759 광주광역시 동구 서석동 375

²효원지반기술, 502-153 광주광역시 서구 대월동

³시오테크컨설팅(주), 435-776 경기도 군포시 당정동 522번지 SK벤티움 102동 804호

The Production and Geochemistry of Evaporite from the Acid Mine Drainage

Cheon-Young Park^{1,*}, Kap-Jin Cho² and Seoung-Ku Kim³

¹Department of Resource Engineering, Chosun University,
375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

²HyoWon Soil Investigation & Geotechnical Application,
Maewol-dong Seo-gu, Gwangju 502-153, Korea

³Geotech Consultant Co., Ltd, SK Ventium 102-804,
Dangjeong-dong Gunpo-si, Gyeonggi 435-776, Korea

Abstract: This study has focused on the amount of evaporites and geochemical characteristics of evaporites from the acid mine drainage and on the variation of constituents in acid mine drainage during evaporation. The various colors of evaporites are frequently observed at the rock surfaces contacting acid mine drainage. In order to produce evaporites in the laboratory, acid mine drainages were sampled from the abandoned mine areas (GTa, GTb, GH and GB) and air-dried at room temperature. During the evaporation of acid mine drainages, TDS, EC values and the concentrations of major and minor ions increased, whereas ER and DO values decreased with time. The concentration of Fe increased gradually with evaporation time in the GTb and GB, whereas GH founded in one day but rapidly not detected in the other day after due to removal of Fe by formation-precipitation of amorphous Fe hydroxide. The amounts of the evaporites were produced in amounts of 4 g (GTa), 5 g (GB), 15 g (GH), and 24 g (GTb) from 4 liter of acid mine drainage after 80 days of the evaporation, respectively. In linear analysis from the products with the parameters which are the EC, TDS, salinity, ER, DO and pH contents in field, the determination coefficients were 0.98, 0.99, 0.98, 0.88, 0.89, and 0.25 respectively. If we measure the parameters in field, it would be easy to estimate the amount of evaporites in acid mine drainage. Gypsum and epsomite were identified in all of the evaporites by x-ray powder diffraction studies. Evaporite (GTb) was heated at 52, 65, 70, 95, 150, 250, and 350°C for one hour in electrical furnaces. Gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and kieserite were identified in the heated evaporite by XRD. With increased heating temperature, the intensity of the peak at 7.66Å (diagnostic peak of gypsum), the peak at 5.59Å ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) and the peak at 4.83Å (kieserite) decreased in x-ray diffraction due to dehydration. In the SEM and EDS analysis for the evaporite, gypsum of well-crystallized, radiating cluster of fibrous, acicular, and columnar shapes were observed in all samples. Ca was not detected in the EDS analysis of the flower structures of GTb. Because of that, the evaporite with flower structures is thought to be epsomite.

Keywords: acid mine drainage, evaporite, gypsum, epsomite, kieserite

요약: 산성광산배수가 증발되어 형성된 증발잔류광물의 생성량과 지구화학적 특성 그리고 산성광산배수의 성분변화를 고찰하였다. 여러 종류의 색을 띠는 증발잔류광물들이 산성광산배수와 접촉하는 암석표면에서 관찰된다. 실험실에서 증발잔류광물을 형성시키기 위하여 폐석탄광(GTa, GTb, GH 및 GB)에서 산성광산배수를 채취하여 자연 건조시켰다. 산성

*Corresponding author: cybpark@chosun.ac.kr

Tel: 82-62-230-7119

Fax: 82-62-232-2474

광산배수가 증발되는 동안 TDS, EC, 주요성분이온과 미량성분이온들의 함량은 증가하지만 ER과 DO 값은 증발시간과 함께 감소한다. GTb와 GB 시료의 Fe 농도는 증발 시간과 함께 서서히 증가하나 GI 시료는 증발하루에는 Fe가 검출되나 그 이후에는 감사가 검출되지 않는다. 이와 같이 Fe 성분이 검출되지 않는 이유는 비정질 철수산화물이 형성되어 침전되기 때문인 것으로 판단된다. 4 l의 산성광산배수를 80일 동안 자연 건조시킨 후 얻어진 증발잔류광물의 무게는 4 g(GTa), 5 g(GB), 15 g(GI) 및 24 g(GTb)을 각각 얻었다. 생성된 증발잔류광물의 무게와 현장에서 측정한 EC, TDS, 염도, ER, DO 및 pH와의 회귀분석에서 결정계수가 각각 0.98, 0.99, 0.98, 0.88, 0.89 및 0.25로 나타난다. 현장에서 이들 파라미터를 측정한다면 산성광산배수로부터 형성되는 증발잔류광물의 양을 추정하는데 쉽게 이용할 수 있을 것이다. 증발잔류광물의 모든 시료에서 석고와 시리염이 들어 있음을 X-선 회절법으로 확인하였다. GTb 시료를 52, 65, 70, 95, 150, 250 및 350°C에서 각각 1 시간씩 가열한 후 XRD분석한 결과 석고, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 및 케서라이트(kieserite)가 있음을 확인하였다. 가열온도가 증가할수록 석고를 지지해주는 7.66Å의 강도, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 를 지지해주는 5.59Å 강도 그리고 케서라이트를 지지하는 4.83Å 강도의 크기가 탈수작용으로 인하여 서서히 감소한다. SEM 및 EDS분석에서 석고로 판단되는 방사상의 결정 집합체들이 침상과 주상의 결정들로 구성되어 있다. 꽃모양의 구조를 보이는 GTb 시료는 EDS분석에서 Ca 성분이 검출되지 않는다. Ca 성분이 검출되지 않는 것으로 보아 이 꽃모양의 증발잔류광물은 시리염으로 판단된다.

주요어: 산성 광산배수, 증발잔류광물, 석고, 시리염, 케서라이트

서론

산성광산배수는 가행 중이거나 휴·폐광된 광산에서 방출되는 폐수로 pH가 6.0 이하이고 총산도(total acidity)가 총알칼리도(total alkalinity)를 초과하는 물로 정의된다(Code of Federal Regulation, 1986). 산성광산배수가 갖는 특징은 낮은 pH와 철 및 황산염이 고농도로 용해되어 있으며, 경도, 금속이온 농도 및 부유성 물질의 증가와 철수산화물 및 철산화물의 침전 등을 들 수 있다(전효택 외, 1998). 고농도의 주성분 이온 및 유해중금속이온들을 함유하고 있는 산성광산배수는 지표수는 물론 지하수를 오염시키고 있으며, 특히 농촌지역에서 산성광산배수를 정화하지 않고 농업용수로 이용하고 있어 농작물에 대한 환경오염 가능성이 매우 높다. 산성광산배수가 흐르는 하천에 증발잔류광물들이 형성되어 있는 것이 관찰된다. 산성광산배수가 흐르는 하천의 바닥에 황갈색의 철수산화물들이 침전되어 있을 뿐만 아니라 산성광산배수 수면과 접촉하는 암석표면에 하얀색 내지 베이지색의 증발잔류광물들이 소량으로 형성되어 있다. 암석표면에 아주 소량으로 형성되어 있는 증발잔류광물들은 용해성이 매우 커서 비나 눈에 의해 용해되어 없어지고 다시 산성광산배수와 접촉하는 암석표면에서 산성광산배수가 증발되어 이들 광물의 생성이 반복되고 있다.

한국에서 산성광산배수에 의해서 형성되는 2차 광물 연구로는 상동 폐탄광지역 산성광산배수에서 코피아사이트(copiapite, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 석고

(gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등이 형성되고(박천영 외, 2000a), 화순 폐탄광수계의 산성광산배수에서 석고, 페로하이드로라이트(ferrohexahydrate, $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 퀴너스테라이트(querstedtite, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) 등이 생성되고(박천영 외, 2000b), 임천광산 광미작치상 주변 2차 광물들에서 자로사이트(jarosite)와 코피아사이트(박상준 외, 1999)가 형성된 연구 결과 그리고 동해탄광 일대 산성광산배수에서 석고, 헥사하이드라이트(hexahydrate, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 알루젠(alunogen, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17(\text{H}_2\text{O})$) 등(김장진 외, 2003)의 생성 연구 결과가 있다.

이들 연구들은 대부분 산성광산배수로부터 생성된 증발잔류광물의 광물학적 연구에 국한되어 진행되었을 뿐 산성광산배수의 특성에 따라 얼마나 많은 양의 증발잔류광물이 생성되는지에 대한 정량적 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 산성광산배수가 자연건조 되면 어떤 종류의 증발잔류광물들이 형성되는지 그리고 얼마 정도의 증발잔류광물이 형성되는지를 알기위하여, 강원도지역의 산성광산배수를 채취하여 실험실에서 자연 건조시켜 증발잔류광물을 생성시켰다. 산성광산배수를 실험실에서 자연건조시켜 얻어진 증발잔류광물 무게와 산성광산배수의 물리적 인자인 EC, TDS, ER 염도(salinity) 및 DO와 회귀식을 도출하여 증발잔류광물의 발생량을 추정하였으며, 증발작용이 진행됨에 따라 일어나게 되는 pH, Eh, EC, TDS, ER 및 DO 등의 성분변화와 용존 성분들의 농도변화특성을 밝히고자 하였다. 또한 증발작용에 의해 일어나는 성분변화 자료를 열역학적 모델프로그램

벤에 투입하여 각 화합종의 포화지수를 계산하였으며, 이들 화합종들이 증발잔류광물로 형성될 수 있는지를 예측하고자 하였다. 그리고 증발잔류광물에 대한 광물학적 특성과 열적특성을 XRD분석을 통하여 해석하고, 증발잔류광물의 고유광물형태를 SEM 및 EDS로 분석하고자 하였다.

연구지역의 지형

본 연구지역은 강원도 태백시 황지동 일부지역과 삼척시 도계읍 일부지역으로 북위 37°09'47", 동경 128°56'21"에서 북위 37°15'00", 동경 129°03'32"에 이른다. 태백지역은 강원도 태백시 황지동이며 낙동강 발원지인 황지천이 흐르고 있으며, 고산지대의 협곡으로 북쪽에 배방산(1,303 m)·구방산, 남쪽에 된봉, 동쪽에 연화산(1,171 m), 서쪽에 함백산(1,573 m)이 솟아 있다. 삼척지역은 강원도 삼척시 도계 읍의 오십천이며 길이 52 km, 유역면적 294 km²로 도계읍 백명산(1,259 m)에서 발원하여 북서쪽으로 흐르다가 도계 읍에서 동해로 들어간다. 서쪽부분에는 한반도의 적추를 이루는 태백산맥이 거의 남북으로 뻗고 있으며, 이들은 중앙산맥, 내지산맥 및 해안산맥으로 세분되며 매우 준협한 산세를 이루고 있다. 주된 산계의 방향은 북북동-남남서인 한국방향이다. 그리고

석회암 분포지역에는 카르스트지형이 형성되어 있는 곳도 있어 다양한 카르스트 지형의 특색을 나타낸다.

시료채취 및 분석방법

산성광산배수 채취지역

폐탄광지역에서 배출되는 산성광산배수를 강원도 삼척시 내원탄광지역(GTa, GTb)과 황지탄광지역(GH) 그리고 태백시 보성탄광지역(GB)에서 각각 201씩 2003년 6월에 채취하였다(Fig. 1). 현장에서 산성광산배수를 채취함과 동시에 물리화학적 특성 인자인 수온, 수소이온농도(pH), 산화환원전위(redox, Eh), 전기전도도(electrical conductivity, EC), 전기비저항(electrical resistivity, ER), 총고용물질(total dissolved solid, TDS), 염도 및 용존산소량(dissolved oxygen, DO) 등을 측정하였다. GTa지역의 산성광산배수의 수온은 14.6°C, pH는 6.11, Eh는 47 mV, EC는 852 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ER은 11.79 $\Omega \cdot \text{m}$, TDS는 402 mg/L, 염도는 0.04%, 및 DO는 9.40 mg/L이며, GTb지역은 수온이 15.6°C, pH가 2.75, Eh가 370 mV, EC가 3240 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ER은 3.08 $\Omega \cdot \text{m}$, TDS는 1630 mg/L, 염도는 0.16%, 그리고 DO는 2.69 mg/L로 측정되었으며, GH지역은 수온이 15.42°C, pH는 5.96, Eh는 -26 mV, EC는 2400 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ER은 4.16 $\Omega \cdot \text{m}$, TDS는 1130 mg/L, 염도는 0.12%, 그리고

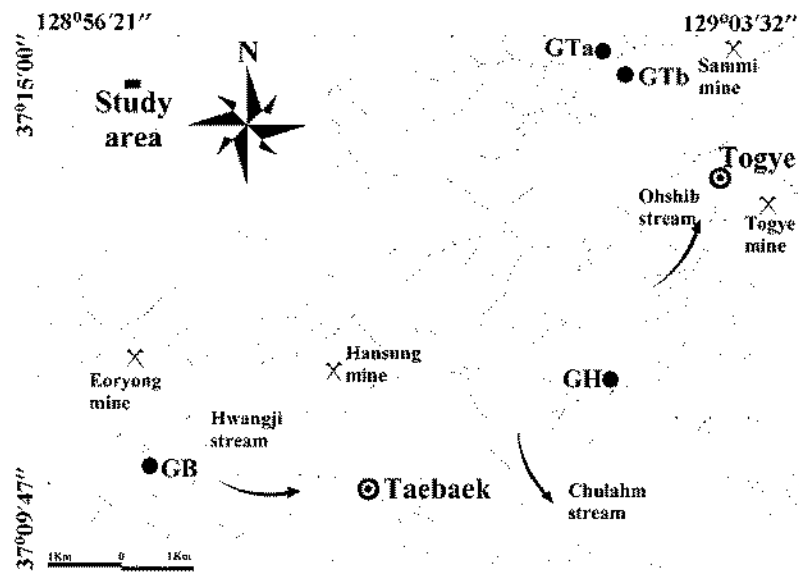


Fig. 1. Sampling site of acid mine drainage in the Taebaek and Togye area (X: abandoned mine, Arrow indicates the direct of stream flow).

DO는 3.25 mg/L로 측정되었다. 마지막으로 GB지역의 수온은 12.2°C, pH는 3.65, Eh는 224 mV, EC는 748 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ER는 13.35 $\Omega \cdot \text{m}$, TDS는 353 mg/L, 염도는 0.04‰, 그리고 DO는 8.34 mg/L로 측정되었다.

중발실험

4개 지역에서 채취한 산성광산배수에 대한 중발실험을 2개 방법으로 수행하였다. 첫 번째 방법은 산성광산배수의 중발 작용에 따른 물리-화학적 성분 변화 특성을 관찰하기 위해서 61의 수조에 시료를 채우고 상온으로 자연 건조시키면서 80일 동안 매일 pH, Eh, EC, ER, TDS, 및 DO를 측정하였고, 동시에 수질성분변화를 파악하기 위하여 중발 후 1일, 19일, 41일, 57일, 71일 및 80일에 물 시료를 채취하여 양이온 성분과 음이온 성분을 화학분석 하였다. 물 시료는 양이온 및 음이온 성분을 분석하기 위하여 4개 지역에 대하여 60 ml씩 6회에 걸쳐 총 48개를 채취 하였다.

두 번째 방법은 산성광산배수로부터 형성되는 중발잔류광물의 양을 알기 위하여 41의 유리 채질 수조(wide mouth bottle, 26×38×5 cm)에 산성광산배수를 채우고 실험실에서 상온으로 자연 건조시켰다. 정확한 중발잔류광물의 생성량을 알기 위하여 자연건조되는 동안 41의 산성광산배수에 인위적으로 증감이 없도록 하였다. 중발작용이 완료된 후 수조 바닥에 형성된 중발잔류광물을 채취하여 그 무게를 측정하였고, XRD, SEM 및 EDS 분석에 이용하였다. 80일 후에는 백색, 페이지색, 적갈색 및 얼은 노란색 등의 중발잔류광물이 형성되었다.

시료처리

양이온 및 음이온 분석용 산성광산배수 시료는 수동진공펌프를 이용하여 0.45 μm 기공크기의 필터에 통과시켜 부유물질을 제거하였다. 양이온 분석 대상 시료는 산 처리하여 pH 2 이하로 유지하였고, 음이온 분석 대상 시료는 부유물질을 제거하고 채수 시 채수 병에 발생하는 공기기포를 제거함과 동시에 대기와의 접촉을 차단하기 위해 시료 용기를 테이프로 밀봉하고 4°C 이하로 냉장 보관하였다. 중발잔류광물 시료는 아세이트 물타드에서 미분쇄한 후 200 mesh 이하로 하여 XRD분석에 이용되었으며, 중발잔류광물의 열적특성을 파악하기 위하여 52, 65, 70, 95, 150, 250 및 350°C로 1시간씩 전기로에 가열하여

XRD분석에 이용하였다. 중발잔류광물의 고유형태를 알아보기 위하여 자연 건조된 시료를 양면테이프로 고착 후 SEM-EDS분석을 실시하였다.

시료분석

산성광산배수에 대한 수온, pH, Eh, EC, ER, TDS, 염분농도 및 DO등은 채수 즉시 pH meter (TOA HM-14P), ORP meter(TOA RM-12P), Conductivity meter(HACH COS50), EC meter(TOA CM-14P) 및 DO meter(TOA DO-14P)를 이용하여 측정하였다. 양이온의 화학분석은 15개 원소인 Na, K, Ca, Mg, Si, Al, Ba, Fe, Mn, As, Co, Cr, Cu, Pb 및 Zn은 ICP (ORTIMA 3000XL)을 이용하여 분석하였다. 음이온 중 F, Cl, NO₃⁻, 및 SO₄²⁻는 Ion Chromatography (BX-120)를 이용하여 분석하였다. HCO₃⁻는 페놀프탈레인(Phenolphthalein) 용액과 메틸레노브롬크레졸그린(Methyl red-brom cresol green) 혼합용액을 사용하여 적정법으로 알칼리도(alkalinity)를 구한 후 제산(Jackson, 1993; Snoeyink and Jenkins, 1980)에 의하여 결정하였다. 이때 정확한 중발량을 알기 위하여 pH meter(TOA CM-14P)를 적정법에 같이 사용하였다. 중발잔류광물의 열적 특성을 알아보기 위하여 Bench top muffle Furnaces(Bamstead/Thermodyne, Model F47950-26, USA)에서 52, 65, 70, 95, 150, 250 및 350°C에서 각각 1 시간씩 가열한 후 XRD분석을 실시하였다. XRD(Rigaku, Geigerflex D/max rA) 분석 조건은 Cu-K α 선을 사용하여 가속전압 35kV, 전류 15mA, scanning speed 2°/min.으로 2-60°의 2 θ 구간을 분석하였다. SEM 및 EDS(Japan, JEOL, JSM-840A)분석은 중발잔류광물을 양면테이프로 고착시킨 후 gold 코팅하여 100%의 Co 표준시료로 영십 조정(calibration)하여 SEM 분석과 EDS 정량분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

이온전하균형(charge balance error)

산성광산배수를 실험실에서 자연건조 시키면서 1일, 19일, 41일, 57일, 71일 및 80일에 산성광산배수를 채취 화학분석 하였다(Table 1). 중발작용에 따른 산성광산배수의 양이온과 음이온에 대한 이온전하균형(charge balance error)(Hounslow, 1995) 범위는 최소 -0.48%에서 최대 59.76%(GH-1시료)으로 나타난

Table 1. Physical and chemical constituents during the evaporation of acid mine drainages

Sample Name	Time (Day)	Tem. (°C)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	TDS (mg/L)	ER (Ωm)	DO (mg/L)	Sal. (%)	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)
GIa-1	1	23.7	6.29	256.0	802.0	375.0	12.46	8.03	0.04	4.68	1.72	152.12
GIa-2	19	23.3	7.77	147.0	916.0	429.0	10.90	8.68	0.04	4.39	1.91	167.34
GIa-3	41	24.0	7.75	142.0	1095.0	508.0	9.12	7.51	0.05	5.47	2.58	214.66
GIa-4	57	23.2	7.71	154.0	1528.0	696.0	6.54	6.15	0.08	7.46	3.72	321.16
GIa-5	71	23.0	7.63	158.0	2300.0	1100.0	4.34	6.18	0.12	12.15	6.49	571.79
GIa-6	80	21.6	7.58	161.0	4590.0	2200.0	2.17	6.15	0.24	37.76	21.39	616.22
GIb-1	1	23.6	2.67	489.0	3360.0	1710.0	2.97	6.14	0.17	6.01	4.41	159.42
GIb-2	19	23.2	2.25	558.0	3840.0	1940.0	2.60	8.65	0.20	6.68	5.03	299.90
GIb-3	41	24.1	2.55	523.0	4430.0	2200.0	2.25	7.60	0.23	8.25	6.56	222.23
GIb-4	57	23.6	2.45	534.0	5790.0	2880.0	1.73	6.35	0.31	11.40	10.04	365.85
GIb-5	71	23.3	2.34	546.0	7960.0	4020.0	1.26	6.23	0.42	18.74	17.44	270.19
GIb-6	80	22.3	2.20	571.0	11820.0	6050.0	0.85	6.20	0.64	34.81	33.81	276.64
GI-1	1	23.6	5.77	10.0	2170.0	1070.0	4.60	2.42	0.11	4.39	5.82	2323.0
GI-2	19	23.3	7.34	156.0	2350.0	1150.0	4.25	8.56	0.12	4.59	6.22	265.37
GI-3	41	24.1	7.22	142.0	2780.0	1320.0	3.59	7.62	0.14	5.59	8.54	318.37
GI-4	57	23.4	7.36	144.0	3770.0	1770.0	2.65	6.28	0.19	8.25	14.4	447.05
GI-5	71	23.3	7.40	144.0	5420.0	2530.0	1.85	6.18	0.28	13.66	26.82	616.52
GI-6	80	22.1	7.32	151.0	8210.0	3910.0	1.22	6.20	0.44	33.54	70.99	505.65
GB-1	1	23.6	3.32	263.0	782.0	379.0	12.75	6.98	0.04	3.05	2.47	262.70
GB-2	19	23.3	2.56	487.0	1071.0	517.0	9.33	8.73	0.05	3.31	2.78	76.26
GB-3	41	24.0	2.80	468.0	1385.0	660.0	7.20	7.59	0.07	3.96	3.51	199.36
GB-4	57	23.0	2.67	512.0	2000.0	977.0	5.00	6.39	0.10	5.82	6.09	161.16
GB-5	71	23.5	2.56	521.0	3140.0	1550.0	3.18	6.27	0.16	10.67	12.27	309.66
GB-6	80	22.1	2.41	526.0	7170.0	3630.0	1.39	6.24	0.37	34.17	41.82	357.76

다(Table 1), 48개 시료 중 GH-1 시료를 제외하면 모두 30% 이내의 이온전하균형 값을 보여, 최대 30%까지 이온전하균형을 인정한 Nordstrom 외(1990)의 허용한도 이내에 속하고 있다. 이온전하균형이 가장 높은 GH-1 시료를 보면 Ca 함량이 무려 2323.02 mg/L로 나타나고 있어, 양(positive)으로 나타나는 이온전하균형의 원인은 고농도의 Ca 함량 때문인 것으로 판단된다. GH-1 시료(Ca 함량 = 2323.02 mg/L, C.B.E. = 59.76%)와 GH-2 시료(Ca 함량 = 265.37 mg/L, C.B.E. = -10.53%)를 비교해 보면 고농도의 Ca 함량이 이온전하균형의 주요 원인이 됨을 알 수 있다. Table 1에서 이온전하균형이 10% 이상으로 나타나는 시료를 비교해보면 고농도의 Ca 함량은 물론 고농도의 TDS와 고농도의 수소이온농도가 나타나는 시료들이다. 일반적으로 이온전하균형이 10%를 초과할 경우는 분석이나 계산에 오류가 있을 경우(Mathess, 1982), 수소이온농도가 높거나 색깔을 띠는 물 시료인 경우(Hounslow, 1995), 유기물질이 다량으로 함유되어 있거나 TDS 함량이 1000 mg/l 이상으로 함유된 물 시료(Hem, 1985), 중탄산 적정 과정에서 부정

확한 종말점으로 발생하는 오차(Fritz, 1994), 그리고 물 시료 filter paper의 기공크기에 따라 일어나는 오차(Kennedy et al., 1974)등을 들 수 있다.

증발작용에 따른 pH, Eh, EC, E.R, TDS 및 DO 성분변화 특성

산성광산배수를 실험실에서 상온의 조건으로 증발시키는 동안 GIa와 GIb 및 GB 시료는 시각적 수질 변화가 미세하게 일어나지만, GH 시료에서는 하루가 경과된 후부터 산성광산배수 시료 수면에 황갈색 피막이 형성되었고, 수조 바닥에 황갈색 침전물이 형성된 것이 관찰되었다. GH의 시료가 증발 하루 만에 황갈색 침전물이 형성되는 원인은 수중의 Fe^{2+} 이온이 용존산소에 의해 Fe^{3+} 이온으로 산화되고 물분자와 가수분해 되어 비정질의 철수산화물을 형성·침전되기 때문이며(Sullivan et al., 1986, 1988; Bigham et al., 1990; Salomons, 1995), GH 시료의 수면에 황갈색 피막이 형성되는 원인은 대기 중의 산소가 수면을 통해 용해되어 들어오기 때문에 수면과 접촉하는 부분부터 먼저 산화작용이 진행되기 때문인 것으

Table 1. Continued

Sample Name	Mg (mg/L)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Cl (mg/L)	F (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	gram of evaporite (g/L)	C.B.E (%)
GIa-1	132.27	2.51	0.47	-	1.73	187.32	-	387.26	234.43	39.05		2.92
GIa-2	120.92	2.68	0.47	-	1.94	187.32	-	469.96	231.83	46.37		-2.37
GIa-3	127.22	4.19	0.49	-	2.10	183.48	3.39	608.91	237.40	43.93		-2.19
GIa-4	139.94	6.85	0.45	-	2.16	188.47	-	916.17	251.90	43.69		-1.89
GIa-5	109.49	11.76	0.43	-	2.07	188.51	3.81	1291.87	275.70	39.17		-1.57
GIa-6	293.15	34.58	0.40	-	4.20	205.68	3.88	2436.21	420.84	38.32	4	-5.68
GIb-1	119.97	8.79	42.66	118.26	16.11	191.03	4.73	599.36	233.47	-		12.00
GIb-2	130.99	10.24	48.27	133.71	18.02	188.47	4.53	690.10	234.11	-		22.00
GIb-3	135.97	13.42	60.47	162.80	22.86	189.23	6.51	1000.53	233.41	-		9.07
GIb-4	436.32	19.86	85.51	229.37	32.83	196.66	6.34	1877.85	233.10	-		20.59
GIb-5	303.86	32.82	139.79	360.13	52.74	196.29	7.45	1537.03	236.35	-		25.58
GIb-6	398.22	59.64	251.23	623.93	93.05	209.37	13.21	2803.10	233.33	-	24	20.10
GI1-1	103.68	2.15	0.51	76.50	5.62	189.83	-	969.69	233.21	175.73		59.76
GI1-2	109.54	0.24	0.41	-	5.61	184.91	4.53	903.86	232.61	13.42		-10.53
GI1-3	119.84	0.73	0.60	-	7.19	185.39	6.69	1099.50	234.01	17.21		-10.14
GI1-4	378.84	1.66	0.39	-	10.41	184.80	-	1486.63	232.61	24.16		15.07
GI1-5	686.67	3.35	0.38	-	16.31	193.54	4.48	2741.80	232.87	30.63		14.17
GI1-6	980.25	8.47	0.39	-	36.99	196.60	3.50	3358.18	232.89	30.26	15	16.09
GIb-1	165.59	4.84	7.11	34.71	2.75	185.82	3.56	538.92	234.02	-		17.46
GIb-2	56.99	6.00	8.17	7.93	3.30	190.75	4.69	248.92	-	-		-3.77
GIb-3	135.61	8.41	10.23	5.12	4.47	192.66	3.64	656.46	234.40	-		-0.48
GIb-4	159.01	15.17	17.08	10.82	8.28	190.75	4.41	618.80	234.88	-		3.96
GIb-5	115.10	30.30	33.02	38.74	16.21	196.04	5.89	899.78	230.70	-		5.13
GIb-6	293.14	91.38	105.77	201.61	53.52	206.57	10.28	1491.58	234.85	-	5	22.81

Tem.: temperature
 EC: electrical conductivity
 ER: electrical resistivity
 Sal.: salinity
 -: not detected
 C.B.E: charge balance error

로 판단된다.

4개 지역 산성광산배수를 실험실에서 자연건조 시키면서 1일, 19일, 41일, 57일, 71일 및 80일에 측정 한 pH, Eh, EC, ER, TDS 및 DO 성분변화를 시간에 대하여 도시하였다(Fig. 2). 실험실에서 자연 건조 시키는 동안 pH 변화와 Eh 변화에 있어서 GIa 지역과 GH지역 그리고 GIb 지역과 GB 지역 사이에 뚜렷한 특징이 나타난다. 낮은 pH의 산성광산배수는 자연건조 되는 80일 동안 내내 낮은 pH를 유지하고, 높은 pH의 산성광산배수는 80일 동안 계속하여 높은 pH를 유지하고 있다. 낮은 pH 값을 보이는 GIb 지역과 GB 지역의 Eh 값은 비교적 높은 Eh 값을 80 일 동안 유지하고, 높은 pH 값을 보이는 GIa 지역과 GH지역의 Eh 값은 80일 동안 낮은 계속하여 낮은 Eh 값을 유지하고 있다. EC와 TDS 값은 자연건조가

진행될수록 그 함량이 증가하여 나타나고 ER 값은 감소하여 나타난다. DO 값은 자연건조 1일에 비교적 낮은 값을 보이다가 19일에는 4개 지역 모든 시료가 최대 값으로 수렴하여 나타나고 그 이후부터는 서서히 감소하고 있다. 이와 같이 자연건조 1일에 비하여 19일에 최대값을 보이고 그 이후 서서히 감소하는 이유는 자연건조 19일까지 대기 중의 산소가 수면을 통하여 산성광산배수로 최대로 용해되어 들어가고 그 이후부터는 산성광산배수 중에 용존된 용존물질과 반응하여 소비되기 때문에 DO가 서서히 감소하는 것으로 판단된다. 대기 중의 산소가 산성광산배수 시료 수면을 통하여 용해되어 들어오는 것과 수증기의 용존 산소가 소모되는 것은 GH의 시료가 증발 하루 만에 황간색 침전물이 형성되는 증거와 GH 시료의 수면에 황간색 피막이 형성되는 관찰 결과로 확인된다.

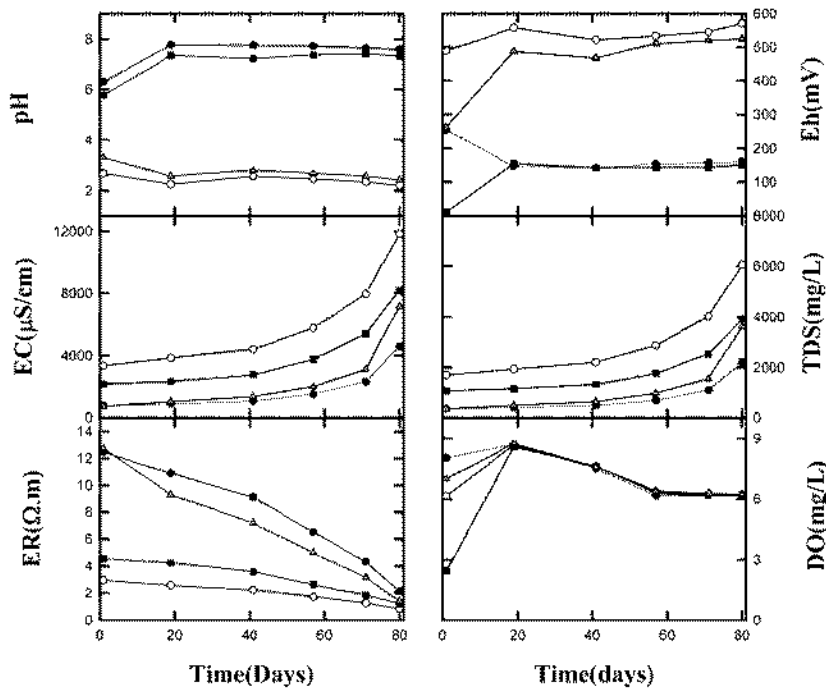


Fig. 2. Changes in pH, EC, E.R., Eh, TDS and DO contents during the evaporation of acid mine drainages (●: GTa, ○: GTb, ■: GH, ▲: GB).

증발작용에 따른 산성광산배수의 화학성분 변화 특성
 산성광산배수가 자연 건조되는 동안 Na, K, Ca, Fe, Si 및 Al 등의 함량이 모두 증가하여 나타난다 (Fig. 3). GH 시료의 경우 자연건조 1일에 Ca 함량이 2323.02 mg/L였던 것이 19일에는 265.37 mg/L로 약 8배가 감소하여 나타났고 그 이후부터는 Ca 함량이 서서히 증가하여 80일에는 505.65 mg/L을 보인다. 대부분의 화학종들은 증발작용이 진행될수록 그 함량이 증가하여 나타나지만 Ca는 자연건조 1일과 19일 사이에 함량이 8배가 급격하게 감소하는데 그 이유는 온도에 대하여 용해도가 감소하는 Ca의 특성 때문에 용존 되었던 Ca가 과포화 되어 침전되었기 때문인 것으로 판단된다. 현장에서 측정된 GH지역의 산성광산배수의 수온이 15.42°C이었으나 실험실에서 증발 1일에 측정된 수온은 23.6°C이었다.

Mg, Mn, F, Cl, SO₄ 및 염도의 함량은 전체적으로 증발작용이 진행될수록 그 함량이 증가하지만 F는 불규칙한 변화를 보인다(Table 1). Fe의 경우 GTa 시료에서는 Fe가 침출되지 않았으며, GTb 시료는 증발 1일에 118.26 mg/L였던 Fe 함량이 증발 80일에는 623.93 mg/L로 증가하여 나타나고, GB 시료 역시 증

발 1일에 34.71 mg/L였던 Fe 함량이 증발 80일에는 201.61 mg/L로 증가하여 나타난다. 반면 GH 시료에서는 증발 1일에 76.50 mg/L로 침출되던 Fe가 증발 시간이 경과한 후에는 침출되지 않고 있다. 이와 같이 GH 시료에서 증발 1일에 Fe 성분이 침출되나 증발작용이 진행되어 시료의 농도가 증가해도 Fe 함량이 침출되지 않는 원인은 수중의 Fe²⁺ 이온이 용존산소에 의해 Fe³⁺ 이온으로 산화되고 물분자와 가수분해 되어 비정질의 철수산화물을 형성-침전-제거되기 때문인 것으로 판단된다. GH 시료는 하루가 경과된 후부터 수조 바닥에 황갈색 침전물이 형성되고 또 시료 수면에 황갈색 피막이 형성되었다. GH 시료는 80일 자연 건조된 후 적갈색물질의 증발잔류광물이 생성되는데 이와 같이 적갈색을 띠는 원인은 증발 1일에 용존 된 Fe 성분이 산화되고 물분자와 가수분해 되어 비정질의 철수산화물을 형성했기 때문인 것으로 판단된다.

증발작용이 진행될수록 대부분의 원소함량들이 증가하는 원인은 산성광산배수에 존재하던 원소들이 증발에 따른 단순한 농축에 의해 그 함량 값들이 증가하는 것으로 해석된다.

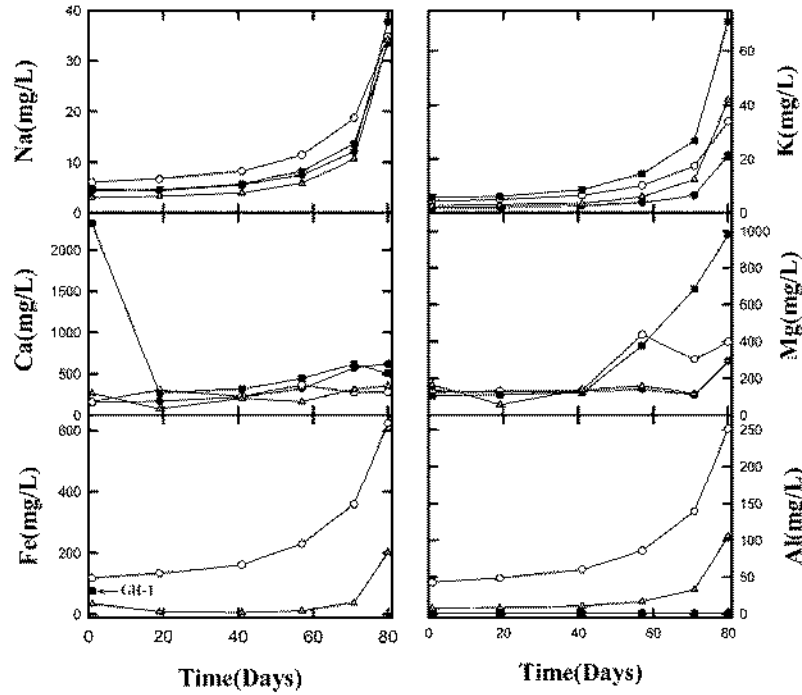


Fig. 3. Changes in Na, Ca, Fe, K, Mg and Al concentrations during the evaporation of acid mine drainages (●: GTa, ○: GTb, ■: GH, ▲: GB).

증발잔류광물의 생성량

Fitzpatrick 외(1992)가 제안 마와 같이 실험실에서 시료를 자연 건조시키면 다양한 종류의 증발잔류광물을 얻을 수 있다는 가정과, 현장에서 생성되는 증발잔류광물이 실험실에서도 생성될 수 있다는 가정 하에 산성광산배수를 자연 건조시켰다. 어떤 종류의 증발잔류광물이 형성되는지 그리고 얼마 정도의 증발잔류광물이 생성되지를 파악하기 위하여 4개 지역 산성광산배수를 4씩 자연 건조시켰다. 80일 동안 산성광산배수를 자연 건조시킨 결과, 현장에서 관찰되었던 증발잔류광물로 추정되는 황갈색과 백색의 증발잔류광물이 각각 얻어졌다. 4의 산성광산배수를 80일 동안 자연 건조시킨 후 얻어진 증발잔류광물의 무게는 4 g(GTa), 5 g(GB), 15 g(GH) 및 24 g(GTb)을 각각 얻었다. 4개 지역 산성광산배수를 80일간 자연 건조시켜 얻은 증발잔류광물은 회색이 주이고 소량의 검은색이 혼합된 침전물질(GTa), 아이보리색 침전물질(GTb), 대부분 적갈색 침전물질에 소량의 백색침전물질이 뚜렷하게 구분되어 형성되고(GH) 그리고 옅은 노란색 침전물질(GB) 등이 얻어 졌다.

증발잔류광물을 생성시키는데 기여하는 주요 인자

를 알기위하여 증발잔류광물의 무게와 현장에서 측정된 EC, TDS, 염도, ER, DO 및 pH 값을 함께 도시하고 그에 따른 회귀식과 결정계수(r^2)를 결정하였다 (Fig. 4). Fig. 4와 같이 EC, TDS 및 염도 값이 증가함에 따라 생성되는 증발잔류광물의 무게가 함께 증가하고 있으며 결정계수가 각각 0.98, 0.99 및 0.98로 나타난다. 그러나 ER, DO 및 pH 값이 감소하면 생성되는 증발잔류광물의 무게가 증가하여 나타나고 결정계수는 각각 0.88, 0.89 및 0.25로 나타난다. 이와 같이 EC, TDS 및 염도 값이 증가하면 생성되는 증발잔류광물의 무게가 증가하는 원인은 EC, TDS 및 염도 값이 수용액의 용존성분 함량을 직접적으로 나타내는 인자이기 때문이다. ER 값이 감소하면 생성되는 증발잔류광물의 무게가 증가하는 이유는 용존성분함량(TDS)과 관련된 전기전도도(EC)의 역수가 ER이기 때문이며, DO 값이 감소하면 생성되는 증발잔류광물의 무게가 증가하는 이유는 수용액 중에 용존성분이 많을수록 용존산소량이 감소하기 때문이다. 용존산소의 용해도는 고도, 온도, 염분농도, 산화작용, 미생물활동과 반비례로 나타난다(Mazor, 1997). 수소이온농도가 높을수록 즉 강산성일수록 pH 값은 감소

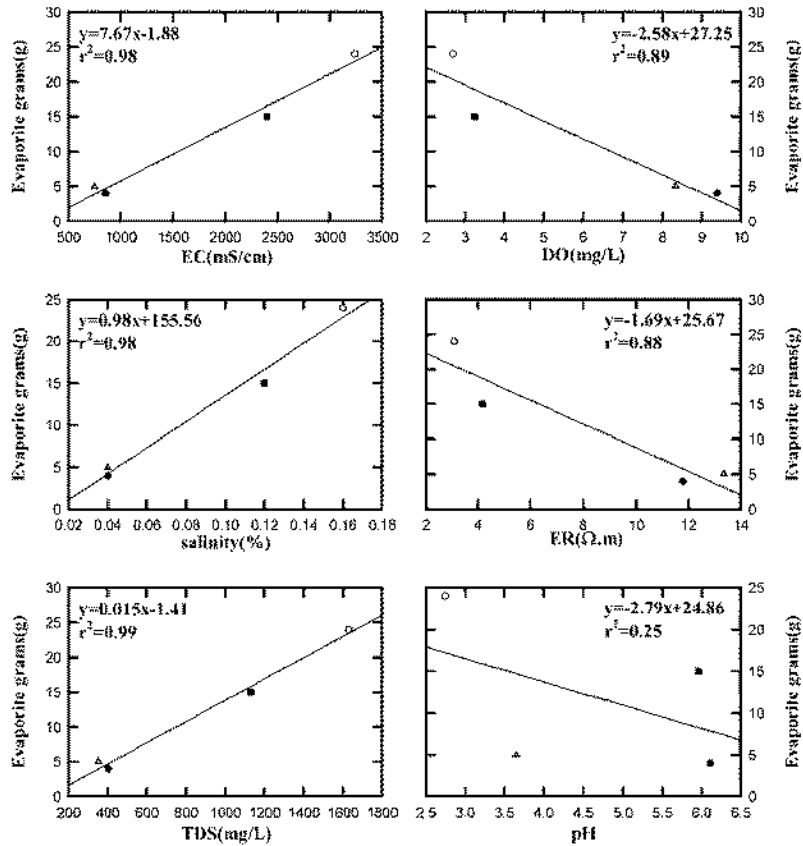


Fig. 4. Scatter diagrams for the amount of evaporates vs EC, salinity, TDS, DO, ER, and pH contents of acid mine drainages (●: GTa, ○: GTb, ■: GH, ▲: GB).

하여 나타나고 수소이온농도가 낮을수록 pH 값은 증가하여 나타나기 때문에 pH 값이 낮게 나타나는 산성광산배수에는 다량의 용존성분이 용해되어 있으므로 비록 결정계수가 0.25로 나타나지만 pH 값이 감소하면 생성되는 증발잔류광물의 무게가 증가하고 있다. 이와 같이 현장에서 손쉽게 측정할 수 있는 EC, TDS, 염도, ER 및 DO 값을 이용하면 산성광산배수 중에 함유되어 있는 증발잔류광물의 함량을 판단하는데 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

증발작용에 따른 포화지수

Nordstrom 외(1982)는 산성광산배수의 화학분석결과를 WATEQ2에 부입하여 멜란테라이트(melanterite)와 비정질 철수산화물의 침전을 포화지수로 예측하고, 현장관찰결과 예측이 일치하는 보고가 있으며, Filipck 외(1987)는 산성광산배수에서 자로사이트와 케르놀이트의 침전을 포화지수로 예측할바 있다. 또한

Sullivan 외(1986)는 폐석탄 중에 함유된 황철석 용해 실험에서 석고와 사리염이 2차광물로 생성될 수 있을 가능성을 포화지수로 제시할바 있다. 4개 지역 산성광산배수를 80일 동안 증발시키면서 일어나는 물리화학적 변화 자료를 WATEQ4F(Hounslow, 1995)에 부입하여 화학종들의 포화지수를 산출하고, 이에 따라 WATEQ4F에서 도출된 광물들은 명반석, 경석고, 보헤마이트(boehmite), 수할석(brucite), 방해석, 플로미이트, 사리염(epsonite), 형석, 깁사이트(gibbsite), 석고 및 고령토 등을 알았다(Table 2). 80일 동안 4개 산성광산배수 중 GTa지역과 GH지역에서 보헤마이트, 형석, 깁사이트 및 고령토만이 과포화상태로 나타나며, 나머지 광물들은 불포화로 나타나고 있다. Fig. 5에서 석고와 사리염의 포화지수는 Ca, Mg 및 SO₄ 함량이 증가하면 같이 증가하나 단지 불포화영역에서 포화영역으로 이동할 뿐이다. Fig. 5에서와 같이 포화지수가 과포화에 영역에 도시되지 않았지만

Table 2. Calculated saturation indices during the evaporation of acid mine drainages

Sample Name	alunite	anhydrite	boehmite	brucite	calcite	clomite
G1a-1	5.283	-0.942	2.343	-6.875	-1.608	-3.018
G1a-2	-1.145	-1.099	1.804	-3.950	-0.008	0.095
G1a-3	-0.168	-0.653	1.818	-3.993	-0.014	0.009
G1a-4	0.467	-0.395	1.826	-4.126	0.051	0.002
G1a-5	1.317	-0.070	1.859	-4.459	0.102	-0.253
G1a-6	2.474	0.049	1.863	-4.304	-0.049	-0.169
G1b-1	-3.493	-0.853	-4.408	-14.196		
G1b-2	-5.992	-0.642	-5.662	-15.040		
G1b-3	-3.546	-0.584	-4.703	-14.400		
G1b-4	-3.773	-0.321	-5.036	-14.204		
G1b-5	-3.527	-0.515	-5.096	-14.573		
G1b-6	-3.554	-0.399	-5.491	-14.870		
G1l-1	6.207	0.072	1.979	-8.172	-0.568	-2.218
G1l-2	2.226	-0.445	1.930	-4.966	-0.903	-1.929
G1l-3	2.618	-0.323	1.897	-5.142	-0.849	-1.853
G1l-4	2.779	-0.222	2.003	-4.439	-0.501	0.807
G1l-5	3.074	0.009	1.936	-4.189	-0.333	-0.349
G1l-6	4.101	-0.066	1.993	-4.299	-0.562	-0.575
G1B-1	-3.303	-0.669	-3.587	-12.754		
G1B-2	-7.763	-1.335	-5.722	-14.669		
G1B-3	-5.160	-0.693	-4.836	-13.866		
G1B-4	-4.933	-0.830	-4.971	-14.116		
G1B-5	-4.225	-0.470	-5.004	-14.481		
G1B-6	-3.309	-0.396	-5.119	-14.527		
Sample Name	epsomite	fluorite	gibbsite	gypsum	kaolinite	
G1a-1	-3.249		2.171	-0.966	4.734	
G1a-2	-3.482		1.637	-1.119	3.723	
G1a-3	-3.129	0.546	1.642	-0.680	4.110	
G1a-4	-2.987		1.660	-0.414	4.590	
G1a-5	-3.015	0.973	1.696	-0.088	5.139	
G1a-6	-2.473	0.849	1.721	0.045	6.156	
G1b-1	-3.219	-6.168	-4.579	-0.877	-7.674	
G1b-2	-3.236	-6.068	-5.827	-0.662	-10.028	
G1b-3	-3.043	-5.929	-4.881	-0.613	-7.915	
G1b-4	-2.477	-5.952	-5.208	-0.345	-8.212	
G1b-5	-2.693	-6.459	-5.263	-0.535	-7.883	
G1b-6	-2.447	-6.289	-5.644	-0.410	-8.102	
G1l-1	-3.515		1.808	0.048	3.900	
G1l-2	-3.064	0.839	1.783	-0.465	1.936	
G1l-3	-2.995	1.138	1.719	-0.351	2.756	
G1l-4	-2.527		1.835	-0.244	3.714	
G1l-5	-2.171	0.737	1.769	-0.012	4.204	
G1l-6	-1.985	0.332	1.842	-0.076	5.182	
G1B-1	-3.113	-4.145	-3.758	-0.693	-6.549	
G1B-2	-3.703	-4.555	-5.889	-1.355	-10.625	
G1B-3	-3.108	-4.735	-5.012	-0.720	-8.586	
G1B-4	-3.067	-5.232	-5.134	-0.847	-8.299	
G1B-5	-3.136	-5.292	-5.174	-0.492	-7.785	
G1B-6	-2.693	-5.753	-5.269	-0.404	-6.986	

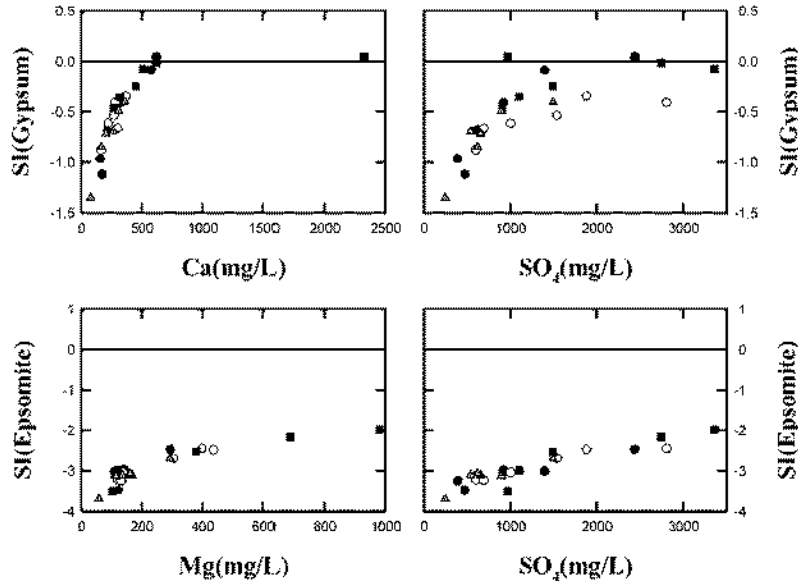


Fig. 5. Scatter diagrams for saturations and ion concentrations during the evaporation of acid mine drainages (●: GTa, ○: GTb, ■: GH, ▲: GB).

80일 이후에 채취한 증발잔류광물의 XRD분석에서 사라임과 석고의 X-선회절값이 관찰된다. 이와 같이 포화지수로 볼 때 4개 지역 산성광산배수에서 석고나 사라임이 증발 80일이 경과된 후에도 포화지수가 불포화영역에서 포화영역에 도시되고 과포화영역에 도시되지 않는 원인은 80일 이후에 각각 60 ml씩 채취하는 양이온 시료와 음이온 시료를 채취되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 80일 이후에는 수조 바닥에 증발잔류광물이 서서히 형성되기 시작하고, 아직 증발이 않된 산성광산배수는 수조 바닥에 적은 양으로 남아있는 것이 관찰된다. 80일 이후에 시료를 채취하지 못한 원인은 증발잔류광물이 서서히 형성되는 시점에서의 산성광산배수는 그 양이 너무 적어 60 ml씩 채취하는 시료채취가 불가능하였기 때문이다. 만약 증발광물이 서서히 형성되는 시점의 산성광산배수를 채취하여 분석한다면 포화지수가 과포화영역에 도시되는 것을 확인할 수 있었을 것으로 판단된다.

증발 1일에 급격한 Ca 함량 감소 변화를 보였던 GH 시료의 원인은 산성광산배수의 온도 상승(현장에서 측정된 수온이 15.42°C, 실험실에서 측정된 수온이 23.6°C)으로 인한 Ca의 과포화-침전으로 해석되고, 이에 따라 Ca 광물인 탄산염광물의 생성이 예상된다. 그러나 예상과는 달리 Ca 광물의 생성은 발견되지 않고 80일 후에 형성된 증발잔류광물에는 석고와 사

라임이 나타나고, 방해석과 돌로마이트의 포화지수에서도 모두 불포화로 나타나고, 또한 증발잔류광물에 대한 XRD 분석에서도 방해석이나 돌로마이트에 해당되는 X-선회절값은 관찰되지 않는다. 고농도의 Ca 함량에도 불구하고 방해석과 같은 탄산염광물이 생성되지 않고 황산염광물인 석고가 생성된 이유는 고농도의 Ca 함량에 CO₂가 공급되지 못하고 SO₄가 공급되었기 때문에 황산염광물인 석고가 생성된 것으로 판단된다. 고농도의 Ca 함량에 CO₂의 공급으로 방해석과 같은 탄산염광물이 쓰레기 침출수 이승관(박찬영과 김성구, 2002)에 형성되기도 하며 탄산온천수(김건영 외, 2000)에 형성되기도 한다.

증발잔류광물의 XRD분석

4개 지역 산성광산배수를 자연 건조시켜 얻은 증발 잔류광물에 대하여 광물학적인 조성을 알기 위해 XRD분석을 실시하였다(Fig. 6). GTa 시료의 XRD 분석에서 석고(JCPDS card no. 212-816, 33-311)에 해당되는 d 값이 관찰된다(Fig. 6). 석고결정은 단사 정계로서 주상이나 침상의 결정형태로 선출되며, XRD분석에서 석고 결정의 주요 d 값은 7.56, 4.27 및 3.06Å(Doner and Lynn, 1989)으로, 7.56Å(Carson et al., 1982)으로 또는 7.56, 4.27 및 3.79Å(Bhatti et al., 1994)으로 혹은 2.87, 4.28 및 2.68Å(Dixon et

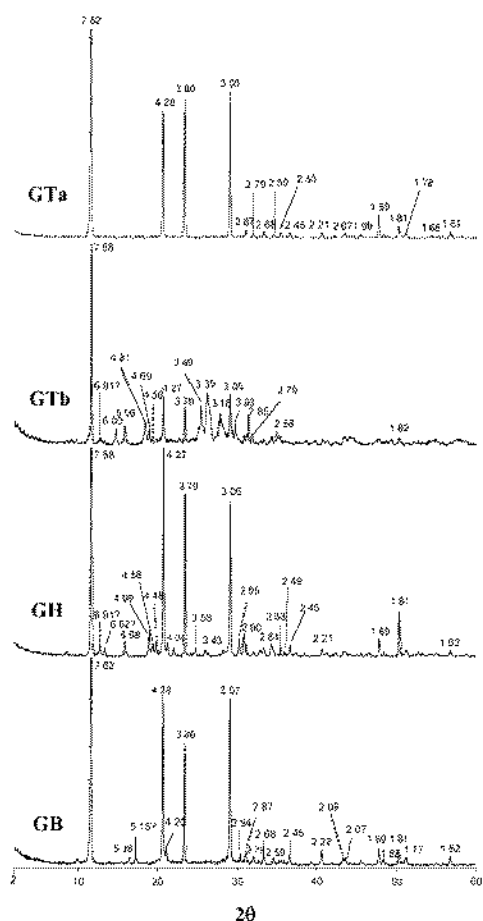


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns for evaporites by evaporation.

al., 1982)으로 나타난다. GTb 시료의 XRD분석에서 석고가 확인되며, 6.00, 4.27, 3.79, 3.49, 3.18 및 3.03Å의 d 값은 사리염(epsomite, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, JCPDS card no. 8-467)에 해당되는 X-선 회절 값으로 해석된다. 사리염의 XRD 주요 d 값은 4.21, 5.35, 2.68Å(Dixon et al., 1982)으로 나타나며, 강우량이 적고 증발작용이 우세한 지역의 토양에서 주로 산출되고, 낮은 온도에서도 용해성이 강해 겨울철의 토양층에서 생성될 수 있으며, 사리염은 정방정계로써 XRD의 특징적인 d 값은 4.21Å, 5.35Å 및 2.68Å으로 나타난다(Doner and Lynn, 1989). 광산배수의 증발잔류광물에서 석고(박천영 외, 2000a, 2000b) 사리염(박천영 외, 2003) 및 헥사하이드레이트(박천영 외, 2003)의 X-선 회절 값을 얻은 바 있다. GTb 시료의 X-선 분석결과에서 2θ 12.80°의 6.91Å에 해당

되는 d 값의 광물은 확인할 수 없다. GH 시료에서 석고와 사리염에 해당되는 XRD d 값이 관찰되고, 2θ 12.80°의 6.91Å과 6.62Å에 해당되는 d 값은 확인할 수 없다. GH 시료는 증발 하루가 경과된 후부터 수조 바닥에 황갈색 침전물이 형성되고 또 시료 수면에 황갈색 피막이 형성되고, 80일 자연 건조된 후 적갈색물질의 증발잔류광물이 생성된 시료이다. 따라서 GH 시료의 증발잔류광물에는 철수산화물의 생성이 예상된다. 그러나 GH 시료의 증발잔류광물에 대한 XRD분석에서 철수산화물에 해당되는 침철석(goethite), 레피도크로사이트(lepidocrocite) 및 페로하드로라이트 등의 회절 값을 관찰되지 않는다. 황갈색 침전물이나 황갈색피막의 형성과 같이 철수산화물의 생성이 확실히 관찰되나 XRD분석에서 철수산화물에 해당되는 X-선회절값이 관찰되지 않는 이유는 황갈색침전물이나 황갈색 피막으로 형성된 철수산화물이 비정질로 침전되었기 때문인 것으로 해석된다. 산성 광산배수에서 형성되는 황갈색 침전물은 Fe 성분함량이 높고 대부분 결정도가 미약한 철수산화물(Hemmi et al., 1980; 박천영 외, 1999)로 나타난다. GB 시료의 XRD분석에서 석고와 사리염의 X-선 회절 값이 관찰되며, 2θ 17.20°의 5.15Å에 해당되는 d 값의 광물은 확인할 수 없다. McCarty et al.(1998)이 산성광산배수(pH≈7, hardness≈660 mg l⁻¹, alkalinity≈167 CaCO₃ l⁻¹)로부터 형성된 노란색-오렌지색 침전물을 실험실에서 인공적으로 건조시킨 물결에서 석고, 침철석, 석영 및 플로머이트를 XRD분석으로 확인할 바 있다.

현장에서 측정한 4개 지역 산성광산배수의 pH가 6.11(GTa), 2.75(GTb), 5.96(GH) 및 3.65(GB)으로 다양하게 나타나므로 이들 pH에 따라 여러 종류의 증발잔류광물이 생성될 것으로 기대하였으나 XRD분석 결과에서 보는 바와 같이 4개 지역 모두에서 석고가 공통적으로 생성되었다. 박천영 외(2000a)에 의하면 pH가 3.79의 산성광산배수를 자연건조시킨 증발잔류광물에서 석고와 코피아피이트를 얻은바 있고, pH가 3.31, 4.58 및 5.70인 산성광산배수에서 모두 석고와 사리염(박천영 외, 2003)이 생성되었으며, pH가 각각 6.6와 6.8인 화순 산성광산배수에서 모두 석고와 페로하드로라이트가 만들어 지고 pH가 3.53인 화순 산성광산배수에서 석고와 퀸스타이트(박천영 외, 2000b)가 형성된 연구가 있다.

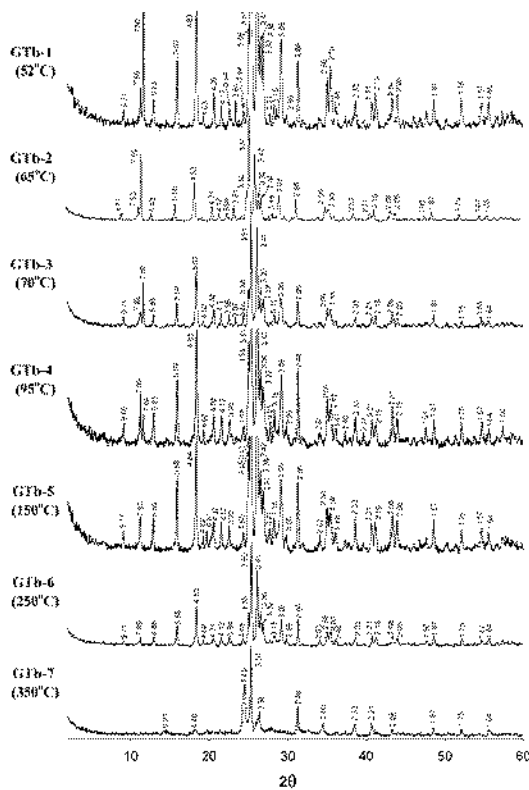


Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns for evaporites by evaporation. Evaporite from the GTb were heated at 52, 65, 70, 95, 150, 250 and 350°C for 1 hour, respectively.

증발잔류광물의 열적특성

증발잔류광물의 열적 특성을 알아보기 위하여 GTb 시료를 52, 65, 70, 95, 150, 250 및 350°C에서 각각 1 시간씩 가열한 후 XRD 분석을 실시하였다(Fig. 7). 가열전의 GTb 시료에 대한 XRD분석에서 석고와 사리염에 해당하는 X-선 회절값이 관찰되었으나 가열 후의 GTb 시료에서는 석고, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS card no 4-588), 및 케서라이트(kieserite, $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS card no 33-882)에 해당하는 X-선 회절 값이 관찰된다. 비록 X-선 회절값이 서로 중복되지만 52°C에서 가열된 시료에서 석고의 주요 X-선 회절 값은 7.66, 4.29, 3.81 및 3.15Å 등으로 해석하고, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 의 주요 X-선 회절 값은 5.59, 4.83, 4.26 및 3.15Å 으로 그리고 케서라이트에 대한 주요 X-선 회절 값은 4.83, 3.41, 3.35, 3.31 및 3.14Å 등으로 해석하였다. 석고, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 및 케서라이트는 가열 온도 52°C에서부터 250°C 시료 까지 계속하여 나타나지만 가열온도 350°C에서는 석

고와 케서라이트에 해당하는 X-선 회절 값이 미약하게 나타난다. $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 를 지시해주는 5.58, 4.26 및 3.15Å의 X-선 회절 값은 가열온도 250°C 까지 잘 나타나지만 가열온도 350°C 시료에서는 4.84Å peak 만 미약하게 관찰된다. Hurlbut와 Klein(1977)에 의하면 석고의 탈수작용은 0-65°C 사이에서 $1/2$ 의 H_2O 가 탈수되고 70°C에서 강하게 결합된 $1/2\text{H}_2\text{O}$ 가 남아 있어서 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하게 되며, 95°C에서 경석으로 진이된다고 하였지만, 본 실험에서 95°C로 가열된 시료에서 경석고에 해당하는 X-선 회절 값은 관찰되지 않는다.

Smykatz-Kless(1974)에 의하면 52°C에서 사리염은 헥사하이드라이트로 진이된다고 발표한바 있으나, 본 실험에서 가열 전의 TGb 시료(Fig. 7)에서 사리염이 관찰되지만 가열온도 52°C 시료에서 그리고 65°C 이상 가열온도에서도 헥사하이드라이트에 해당하는 X-선 회절 값은 관찰되지 않는다. 사리염이 존재하고 있음에도 불구하고 가열온도를 52°C 이상으로 증가 시켜도 헥사하이드라이트가 관찰되지 않는 원인은 가열전의 시료에서 보는 바와 같이 (Fig. 7) 사리염의 함량이 너무 적게 함유되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 매우 작은 함량의 석고가 52°C로 가열되어 비록 헥사하이드라이트로 진이된다하더라도 너무 양이 적기 때문에 X-선 회절 값으로 나타나지 않는 것으로 생각된다.

석고를 판단해 주는 7.66Å의 X-선 회절 값, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 의 주요 X-선 회절 값인 5.59Å 그리고 kieserite를 판단하는 4.83Å의 peak 강도는 가열온도가 증가하면 감소하고 있다. 이와 같이 가열온도가 증가하면 X-선 회절 강도가 감소하는 원인은 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 및 케서라이트($\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)에 화학적으로 결합되어 있는 H_2O 가 가열온도에 의하여 탈수되기 때문인 것으로 판단 된다.

증발잔류광물에 대한 SEM-EDS분석

증발잔류광물의 고요광물형태를 알아보기 위하여 수조에 형성된 잔류물질을 양면테이프에 고착시킨 후 gold 코팅하여 100%의 Co 표준시료로 영정 조정하여 SEM 분석과 EDS 정량분석을 실시하였다. GTa 산성광선매수 시료에서 얻은 증발잔류광물에 대한 SEM 및 EDS 분석결과에서 방사형의 주상 및 침상 구조를 보이는 광물이 관찰된다(Fig. 8). 비교적 잘 발달된 주상결정을 선택하여 EDS 면분석을 실시한

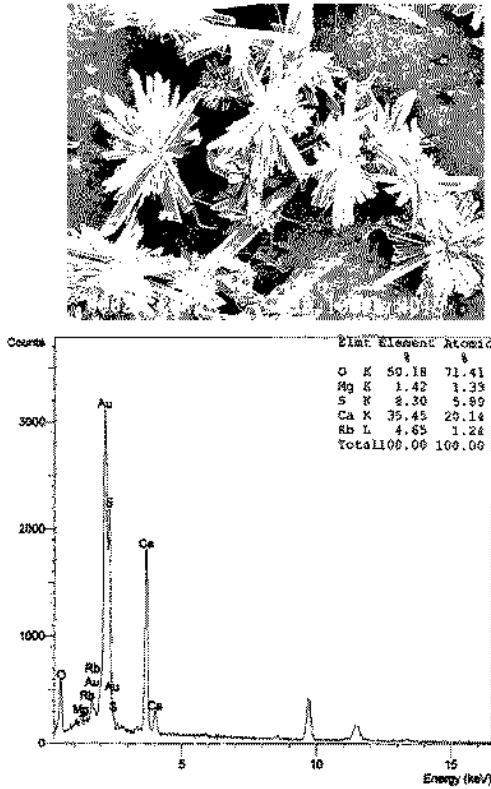


Fig. 8. SEM and EDS analysis of evaporite (G7a).

결과 Mg의 원자 배선트(atomic %)가 1.33, S가 5.89, Ca가 20.14, Rb이 1.24 및 O가 71.41로 나타난다. 방사형의 주상 및 침상구조를 보이는 광물은 광물형태나 EDS분석결과로 볼때 석고결정으로 판단된다. 석고결정은 단사정계로서 주상이나 침상의 결정형태로 산출되며, XRD분석에서 석고의 주요 d 값은 7.56, 4.27 및 3.06Å으로 나타난다(Doner and Lynn, 1989). G7a 시료의 XRD 분석에서 7.62, 4.28, 3.06, 2.87 및 2.79Å 등의 d 값은 석고 결정임을 확인시켜 준다.

G7b 시료의 증발잔류광물에 대한 SEM 및 EDS 분석에서 방사형의 주상 및 침상구조의 석고결정이 다량으로 확인되며, 특징적으로 꽃 모양의 결정형태가 소량으로 관찰된다. Fig. 9A와 B에서와 같이 꽃 모양의 결정형태들이 부분적으로 관찰된다. Fig. 9B에서 관찰되는 꽃 모양의 결정에 대하여 EDS 면 분석을 실시한 결과 Mg(2.44), S(21.17), Mn(0.9), Fe(10.78), Au(9.4) 및 O(55.42) 성분이 검출된다. 이 꽃 모양의 결정은 Ca 성분이 검출되지 않는 것으로

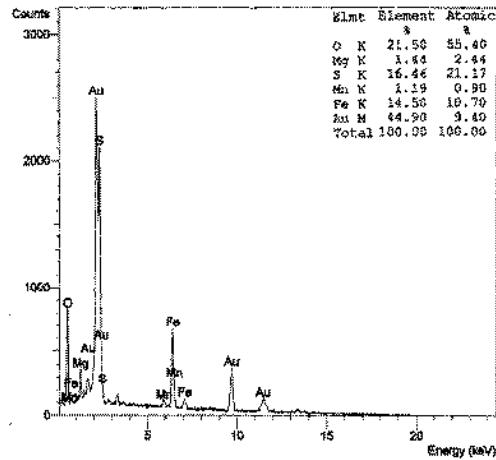
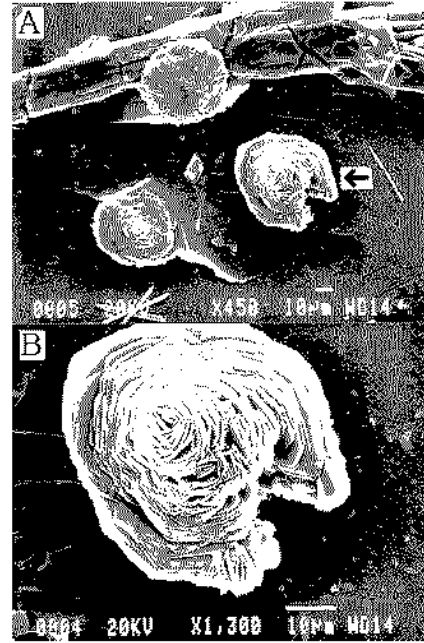


Fig. 9. SEM and EDS analysis of evaporite (G7a). B: Enlargement of the right portion of photo A.

보아 석고가 아니고 Mg가 주성분인 사리염이나 헤사하이드라이트일 것으로 판단된다. 사리염은 정방정계로써 XRD의 특징적인 d 값이 4.21Å, 5.35Å 및 2.68Å으로 나타나며 강우량이 적고 증발작용이 우세한 지역의 토양에서 주로 산출되고, 낮은 온도에서도 용해성이 강해 겨울철의 토양층에서 생성될 수 있다(Doner and Lynn, 1989). Roussel et al.(1999)은 광산지역 토양의 A층에서 석고와 사리염을 XRD, SEM 및 EDS로 확인한 바 있으며, Sullivan et al.

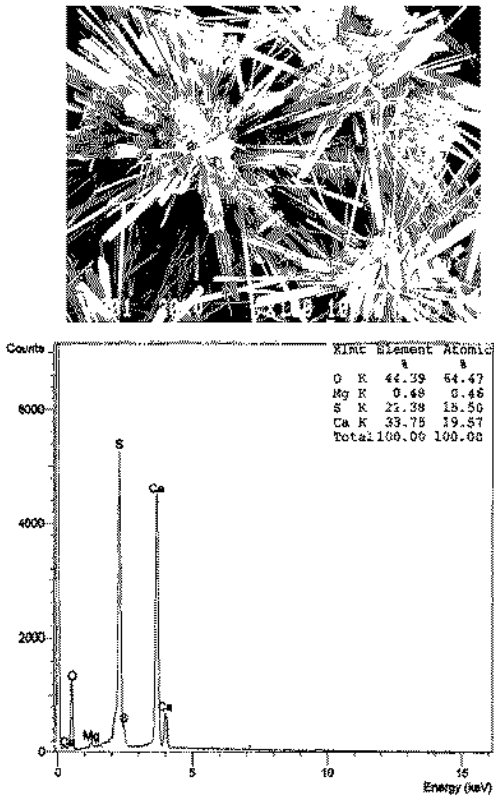


Fig. 10. SEM and EDS analysis of evaporite (GH).

(1986)이 폐석탄 중에 함유된 황철석 용해실험에서 사리염 등이 2차 광물로 생성될 수 있을 가능성을 토화지수로 제시한 바 있다.

GH 시료의 증발잔류광물은 수조 바닥에 소량의 백색 침전물과 다량의 적갈색 침전물로 뚜렷하게 구분되어 침전된다. 백색으로 침전된 증발잔류광물을 대상으로 SEM분석결과 방사형의 침상 및 주상구조의 결정들이 잘 발달되어 있고 EDS 분석결과 Mg (atomic % 0.46), S(15.50), Ca(19.57) 및 O(64.47) 성분이 검출되고 있다(Fig. 10). Ca 함량과 S 함량 그리고 광물형태로 볼 때 주상 및 침상의 결정들은 석고결정으로 판단된다. 물론 EDS분석은 반정량적인 분석방법이라 광물의 정확한 화학비를 구하기 어렵고, 석고결정의 경우 Ca와 S의 물비가 1:1로 나타나지는 않는다. 박찬영 외(2000a)에 의하면 강원도 상동 지역의 산성광산매수에서 형성된 석고결정에 대하여 EDS분석결과 Ca와 S의 물비가 1:1로 나타나지 않지만, EPMA 정량분석결과에서는 Ca와 S의 물비가 거의 1:1로 나타나는 것을 확인 바 있다.

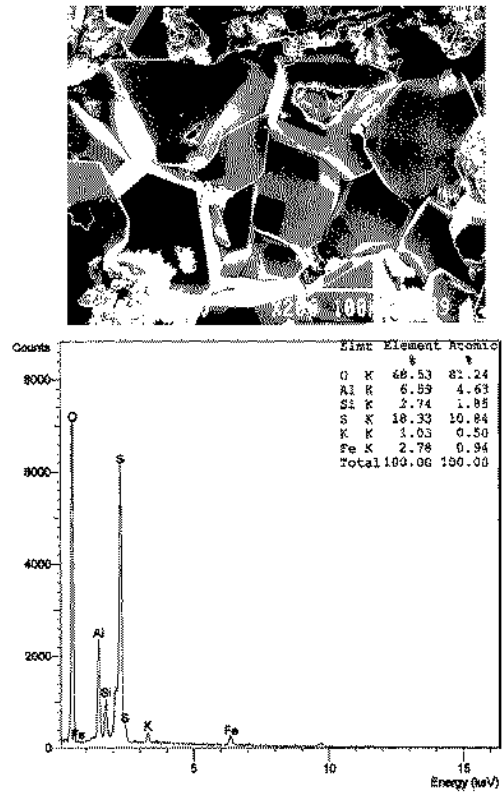


Fig. 11. SEM and EDS analysis of evaporite (GB).

적갈색으로 침전된 GH 시료에서 석고로 판단되는 증발잔류광물에 대하여 EDS 분석결과 Mg(atomic % 5.44), Si(0.56), S(9.36), K(0.21), Ca(4.28), Fe(6.89) 및 O(73.26) 성분이 검출되고 있어 적갈색의 원인은 Fe 성분에 의한 결과로 해석된다. GH 시료는 80일 자연 건조시킨 후 수조 바닥에 백색 침전물과 적갈색 침전물로 뚜렷하게 구분되어 증발잔류광물이 형성되는데 이러한 원인은 Fe 성분의 유무에 의한 결과로 판단된다.

GB 시료에서 얻은 증발잔류광물에 대한 SEM 및 EDS 분석결과 비교적 잘 발달된 육방정계의 결정들이 관찰되며, EDS분석결과 Al(atomic % 4.63), Si(1.85), S(10.84), K(0.50), Fe(0.94) 및 O(81.24)성분이 검출되고 있다(Fig. 11).

결론

폐탄광 지역의 현장에서 관찰되는 증발잔류광물이 산성광산매수의 성분에 따라 어떤 종류의 증발잔류광

물인시 생성되는지 그리고 얼마나 많은 양의 중발잔류광물이 형성되는지를 알기 위하여 산성광산배수를 자연 건조시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산성광산배수를 실험실에서 자연건조 시키면서 시간에 따른 화학분석의 결과를 이온전하균형으로 구한 결과 최소 -0.48%에서 최대 59.76%로 나타난다. 48개 시료 중 GH-1 시료를 제외하면 모두 30% 이내에 속하고, 이온전하균형이 59.76%로 가장 높게 나타나는 GH-1 시료의 원인은 고농도의 Ca 함량 때문인 것으로 판단된다.

2. 산성광산배수를 자연건조 시키면서 측정된 Eh, EC, E.R, TDS 및 DO 값은 증발작용이 진행 될 수록 증가한다. 그러나 pH가 높은 GTa 및 GH 시료는 증발작용이 진행되어도 높은 pH를 유지하고, pH가 낮은 GTb 및 GH 시료는 자연건조 80일 동안 낮은 pH를 유지한다.

3. 산성광산배수가 자연 건조되는 동안 대부분의 화학종은 함량이 모두 증가하여 나타나나, Ca는 자연 건조 초기에 함량이 급격하게 감소하는데 이는 온도 증가에 따른 Ca의 용해도가 감소 결과로 판단된다.

4. GH 시료에서 증발 초기에 Fe 성분이 검출되나 증발작용이 진행되어 시료의 농도가 증가해도 Fe 함량이 검출되지 않는데 이러한 원인은 수중의 Fe²⁺ 이온이 용존산소에 의해 Fe³⁺ 이온으로 산화되고 물분자와 가수분해 되어 비정질의 철수산화물을 형성하여 수중에서 Fe가 제거되었기 때문인 것으로 판단된다.

5. 4의 산성광산배수를 자연 건조로 생성된 중발잔류광물의 무게와 현상에서 측정된 EC, TDS, 염도, ER, DO 및 pH와의 관계에서 결정계수가 각각 0.98, 0.99, 0.98, 0.88, 0.89 및 0.25로 나타난다. 현상에서 손쉽게 측정할 수 있는 EC, TDS, 염도, ER 및 DO 값을 이용하면 산성광산배수 중에 함유되어 있는 중발잔류광물의 함량을 예측 하는데 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

6. 산성광산배수의 물리화학적 자료에 대한 포화시수를 산출한 결과 GTa 및 GH 시료에서 보헤마이트, 형석, 깃사이트 및 고령토반이 과포화상태로 나타나고, 나머지 광물들은 불포화로 나타난다. 비록 불포화로 나타나지만 80일 이후에 채취한 중발잔류광물에는 사리염과 석고가 관찰된다.

7. 산성광산배수를 자연 건조시켜 얻은 중발잔류광물에 대한 XRD분석에서 석고와 사리염이 관찰되고, 열적 특성을 알아보기 위하여 GTb 시료를 가열하여

XRD 분석을 실시한 결과 석고, CaSO₄ · 1/2H₂O, 및 케서라이트가 관찰되고, 가열온도가 증가 할 수록 석고를 판단해주는 7.66Å, CaSO₄ · 1/2H₂O의 5.59Å 그리고 케서라이트를 판단하는 4.83Å의 peak 강도가 감소한다.

8. 중발잔류광물의 고유광물형태를 알아보기 위하여 SEM 및 EDS분석을 실시한 결과 GTa와 GH 시료에서 석고 결정으로 판단되는 방사형의 주상 및 침상구조의 광물들이 관찰 된다. GTb 시료에서 방사형의 주상 및 침상구조의 석고결정이 다량으로 확인되며, 특징적으로 꽃 모양의 결정형태가 소량으로 관찰된다. 꽃 모양의 결정에 대하여 EDS 번 분석을 실시한 결과 Mg(atomic % 2.44), S(21.17), Mn(0.9), Fe(10.78), Au(9.4) 및 O(55.42) 성분이 검출된다. 이 꽃 모양의 결정은 Ca 성분이 검출되지 않는 것으로 보아 Mg가 주성분인 사리염이나 헥사하이드라이트일 것으로 판단된다. GB 시료에서 비교적 잘 발달된 육방정계의 결정들이 관찰되며, EDS분석결과 Al(atomic % 4.63), Si(1.85), S(10.84), K(0.50), Fe(0.94) 및 O(81.24)성분이 검출되고 있다.

사 사

본 연구는 2003년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었음. 이 논문을 심사하시고 수정에 도움을 주신 오종민, 정명채 심사위원께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

김진영, 고용권, 최현수, 김현수, 배대석, 2000, 중온지역 탄산염천수의 탄산염 침전물에 관한 광물학적 및 지구화학적 연구. 한국광물학회지 13 (1), 22-36.
 김정진, 김수진, 김윤경, 2003, 동해탄광 일대 산성광산배수의 지화학적 특성 및 중발산류물에 대한 광물학적 연구. 자원환경지질 36 (2), 103-109.
 박상균, 황지희, 최선규, 오창환, 1999, 임천광산 평미 저지장 주변 2차 광물 들에 대한 생성 환경. 대한환경지질학회 · 한국자원공학회 · 한국지구물리탐사학회공 동학술발표논문집, 충남대학교 49 p.
 박현영, 김성규, 2002, 광주시 운정동 위생 쓰레기 매립장 침출수에 대한 지구화학. 한국 자원공학회지 39 (2), 98-111.
 박현영, 박신숙, 김성규, 조갑진, 김성수, 2003, 증발작용에 따른 광산배수의 수질변화의 중발산류광물에 대한 지구화학. 한국지구시스템공학회지 40 (5), 329-344.

- 박찬형, 정연중, 최낙철, 1999, Yellowbox에 대한 지구화학 적 연구. 한국자원공학회지 36 (4), 299-312.
- 박찬형, 정연중, 최낙철, 강지성, 박신수, 김성구, 2000a, 상 동 피탄광지역 광산산성배수의 중 발광물에 대한 지구 화학. 한국자원공학회지 37 (4), 249-261.
- 박찬형, 정연중, 강지성, 2000b, 화산 피탄광지역 광산배수 의 침식 및 중발산류정도에 대한 지구화학적 및 광물학 적 연구. 자원환경지질 33 (5), 391-404.
- 신호태, 문희수, 김규환, 정병채, 1998, 환경지질학. 서울대 학교출판부, 529 p.
- Bhatti, T. M., Bigham, J. M., Vuorinen, A. and Tuovinen, O. H., 1994, Alteration of mica and feldspar associated with the microbiological oxidation of pyrrhotite and pyrite. In Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carson, L. and Murod, 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.
- Carson, C. D., Fanning, D. S. and Dixon, J. B., 1982, Alfisols and Ultisols with acid sulfate weathering features in Texas. In Kittrick, J. A., Fanning, D. S. and Hossner, L. R. (ed), *Acid sulfate weathering*, SSSA Special Publication Number 10, 127-146.
- Code of Federal Regulations, 1986, Office of the Federal Register National Archives and Records Administration, Washington D.C., 662 p.
- Dixon, J. B., Hossner, L. R., Senkayi, A. L. and Egashira, K., 1982, Mineralogical properties of lignite overburden as they relate to mine spoil reclamation. In Kittrick, J. A., Fanning, D. S. and Hossner, L. R. (ed), *Acid sulfate weathering*, SSSA Special Publication Number 10, 169-191.
- Doner, H. E. and Lynn, W. C., 1989, Carbonate, halite, sulfate, and sulfide minerals. In Dixon, J. B. and Wood, S. B. (ed), *Minerals in soil environments*, Number 1 in the Soil Science Society of America Book Series, 279-330.
- Filipek, L. H., Nordstrom, D. K. and Ficklin, W. H., 1987, Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw creek in the West Shasta mining district, California. *Environmental Science and Technology* 21, 388-396.
- 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. W. and Fitzpatrick, R. W., (ed) *Biomining processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, *Catena Supplement* 21, 263-286.
- Fritz, S. J., 1994, A survey of charge-balance errors on published analyses of potable ground and surface waters. *Ground Water* 32 (4), 539-546.
- Hem, J. D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U. S Geological Survey Water-Supply Paper, 2254 p.
- Henmi, T., Wells, N., Chids, C. and Parfit, R. L., 1980, Poorly-ordered iron-rich precipitates from spring and streams on andesitic volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 365-372.
- Hounslow, A. W., 1995, *Water quality data: analysis and interpretation*. Lewis Publishers, 397 p.
- Hurlbut, C. S. and Klein, C., 1977, *Manual of mineralogy*. John Wiley & Sons, 532 p.
- Jackson, G. B., 1993, *Applied water and spentwater chemistry - a laboratory manual*. Van Nostrand Reinhold, 688 p.
- Kennedy, V. C., Zellweger, G. W. and Jones, B. E., 1974, Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn, and Ti in water. *Water Resources Research* 10 (4), 785-790.
- Matthess, G., 1982, *The properties of groundwater*. John Wiley & Sons, New York, 406 p.
- Mazor, E., 1997, *Chemical and isotopic groundwater hydrology*. Marcel Dekker, Inc. 413 p.
- McCarty, D. K., Moore, J. N. and Marcus, W. A., 1998, Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate: comparison of selective extractions. *Applied Geochemistry* 13, 165-176.
- Nordstrom, D. K., 1982, Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In Kittrick, J. A., Fanning, D. S. and Hossner, L. R., (ed), *Acid sulfate weathering*, Soil Science Society of America Special Publishing Number 10, 37-56.
- Nordstrom, D. K., Puigdomenech, I. and McNutt, R. H., 1990, Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Poços de caldas, Brazil, SKB Technical Report 90-23, 33 p.
- Roussel, C., Bril, H. and Fernandez, A., 1999, Evolution of sulphides-rich mine tailings and immobilization of As and Fe. *Earth & Planetary Sciences* 329, 787-794.
- Salomons, W., 1995, Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration* 52, 5-23.
- Smykatz-Kloss, W., 1974, *Differential thermal analysis: application and results in mineralogy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 185 p.
- Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., 1980, *Water chemistry*. John Wiley and Sons 558 p.
- Sullivan, P. J., Mattigod, S. V. and Sobek, A. A., 1986, Dissolution of iron sulfates from pyrite coal waste. *Environmental Science and Technology* 20 (10), 1013-1018.
- Sullivan, P. J., Yelton, J. L. and Reddy, K. J., 1988, Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. *Environmental Geology and Water Science* 11 (3), 289-295.

2005년 3월 28일 원고 접수
2005년 6월 16일 수정원고 접수
2005년 6월 16일 원고 채택