

비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광산배수의 형성과 지질환경의 오염 : 동래납석광산 산성광산배수의 형성에 관한 반응경로 모델링

박맹언* · 성규열* · 고용권**

Formation of Acid Mine Drainage and Pollution of Geological Environment Accompanying the Sulfidation Zone of Nonmetallic Deposits: Reaction Path Modeling on the Formation of AMD of Tongnae Pyrophyllite Mine

Maeng-Eon Park*, Kyu-Youl Sung* and Yong-Kwon Koh**

ABSTRACT: This study was carried out to understand the formation of acid mine drainage (AMD) by pyrophyllite (so-called Napseok)-rainwater interaction (weathering), dispersion patterns of heavy metals, and patterns of mixing with non-polluted water in the Tongnae pyrophyllite mine. Based on the mass balance and reaction path modeling, using both the geochemistry of water and occurrence of the secondary minerals (weathering products), the geochemical evolution of AMD was simulated by computer code of SOLVEQ and CHILLER. It shows that the pH of stream water is from 6.2 to 7.3 upstream of the Tongnae mine. Close to the mine, the pH decreases to 2. Despite being diluted with non-polluted tributaries, the acidity of mine drainage water maintains as far as downstream. The results of modeling of water-rock interaction show that the activity of hydrogen ion increases (pH decreases), the concentration of HCO_3^- decreases associated with increasing H^+ activity, as the reaction is processing. The concentration of SO_4^{2-} first increases minutely, but later increases rapidly as pH drops below 4.3. The concentrations of cations and heavy metals are controlled by the dissolution of reactants and re-dissolution of derived species (weathering products) according to the pH. The continuous adding of reactive minerals, namely the progressively larger degrees of water-rock interaction, causes the formation of secondary minerals in the following sequence; goethite, then Mn-oxides, then boehmite, then kaolinite, then Ca-nontronite, then Mg-nontronite, and finally chalcedony. The results of reaction path modeling agree well with the field data, and offer useful information on the geochemical evolution of AMD. The results of reaction path modeling on the formation of AMD offer useful information for the estimation and the appraisal of pollution caused by water-rock interaction as geological environments. And also, the ones can be used as data for the choice of appropriate remediation technique for AMD.

Key words: reaction path modeling, acid mine drainage, pyrophyllite mine, sulfidation zone, geological pollution
주요어 : 반응경로 모델링, 산성광산배수, 납석광산, 황화광염대, 지질오염

서 언

지질조건에 특성에 의해서 발생하는 환경문제의 하나인 휴·폐광산 지역의 산성광산배수 (Acid Mine Drainage)는 최근 심각한 환경문제로 대두되고 있다

(김상현, 전효택, 1993; Cheong, Thornton, 1994; Gray *et al.*, 1994; 김진범 등, 1996; Al *et al.*, 1997; Rose and Ghazi, 1997). 한편 비금속 광상 중 납석광산에서도 산성광산배수가 형성되어 토양과 수질의 오염원이 되고 있음이 알려져 왔다 (박맹언, 1996;

*부경대학교 환경지질과학과 (Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea), E-mail: mepark@pknu.ac.kr

**한국원자력연구소 (Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 306-606, Korea)

차종문, 전용원, 1996; 박맹언, 김근수, 1998). 산성광산배수는 낮은 pH로 인하여 철, 망간, 마그네슘, 칼슘을 비롯하여 납, 아연, 구리, 비소 및 카드뮴 등 다량의 중금속을 오염원으로부터 비오염지대로 확산시켜 수

계나 토양에 심각한 환경오염을 야기시킨다.

한반도 동남부 지역에는 화산암류의 열수변질작용에 의해 형성된 납석광상이 광역적으로 분포하며 (Fig. 1), 이들 납석광상내에는 주로 황철석을 함유하는 황화광

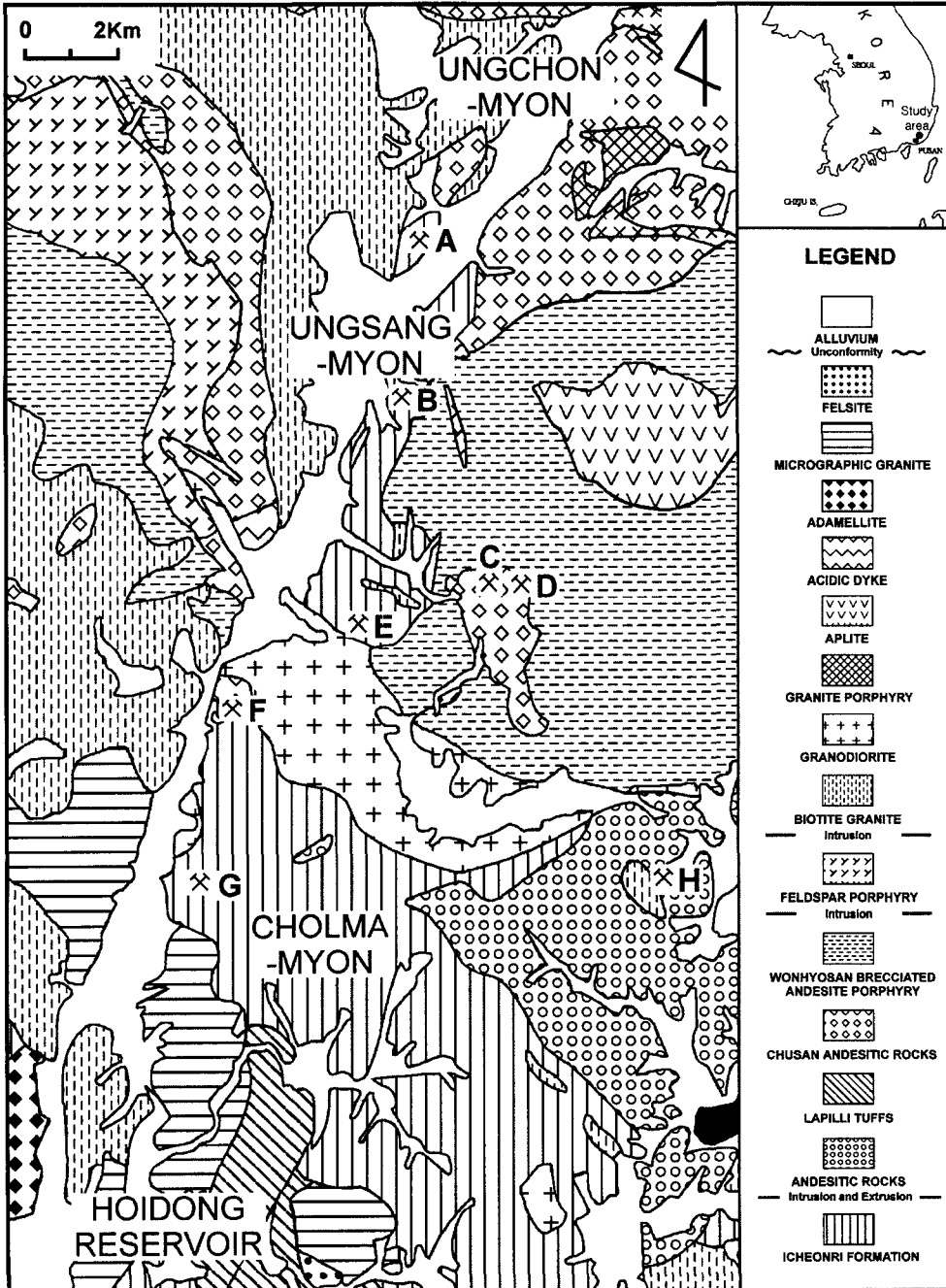


Fig. 1. Geologic map of studied area. A: Chonbusan Mine; B: Juchon Mine; C: Buktongnae Mine; D: Junggwon Mine; E: Yongchon Mine; F: Tongnae Mine; G: Imgi Mine; H: Ilgwang Mine (after Lee and Kang, 1964; Son *et al.*, 1978)

염대가 광범위하게 형성되어 있다. 본 연구지역인 양산일대의 납석광화대에는 경산누층군의 하양층군에 속하는 대양동층과 이들 퇴적암층을 피복 또는 관입한 유천층군의 화산암류 및 후기 백악기 불국사 심성 관입암이 분포한다 (이민성, 강필중, 1964). 납석광화대는 일반적으로 남북방향을 따라 렌즈상으로 발달되어 있으며, 안산암질암이 열수변질작용을 받아 생성된 혼합형 납석광상이다 (대한광업진흥공사, 1987a, b; 상기남, 1992). 동태납석광산의 광체는 광구 동남부 지역에서 $N60^{\circ}W \sim EW$ 방향의 판상 광체이나, 부분적으로는 파이프상의 형태로 부존되기도 한다. 고품위 광화대 인접부에서는 세립질의 황철석 (최대 30% 포함)이 산점상 혹은 열극 주변에서 농집상으로 분포하는 황화광염대가 발달되어 있으며, 광체를 구성하는 주구성광물은 카오리나이트 (kaolinite), 엽납석, 일라이트 (illite), 석영, 명반석 등이다. 황화광물은 지표환경에서 풍화되어 몇 단계의 산화반응과 가수분해반응을 거쳐 산성배수를 형성한다. 납석광상의 광석이나 모암은 구성광물의 조성특성에 의해 산에 대하여 원충능력이 낮기 때문에 금속광상에서와는 달리 강산성의 광산배수가 쉽게 중화되지 않는 특성을 지니고 있다. 따라서, 납석광상의 황화광염대의 풍화작용에 수반되어 중금속 함량이 높은 토양과 산성광산배수가 형성된다. 이럼에도 불구하고 현재까지 그 현황에 대한 체계적인 연구가 매우 부족한 실정이다.

본 연구는 동태납석광산을 대상으로 납석강우 상호반응 (풍화반응)에 의한 산성광산배수의 발생현황, 중금속 분산 특성 및 회석양상을 파악하고, 반응경로 모델링을 통하여 납석광화대에서 발생하는 산성광산배수의 지구화학적 진화경로를 정량적으로 해석하기 위하여 수행되었다. 반응경로 모델링 연구를 통하여 지질환경의 특성에 기인한 산성용액의 지구화학적 진화양상을 파악하고, 비금속광상에서 발생하는 강산성배수의 생성 메커니즘을 규명할 수 있다. 또한 오염원의 예측 및 평가에 유용한 정보 제공 및 산성광산배수 처리기술의 선정에 필요한 자료로 이용될 수 있을 것이다.

연구방법

시료의 채취 및 분석

납석광화대의 풍화작용에 수반되는 산성배수의 오염현황을 파악하기 위하여 동태광산 주변의 단일수계로부터 회동수원지 상류까지 시료를 채취하였다 (Fig. 2).

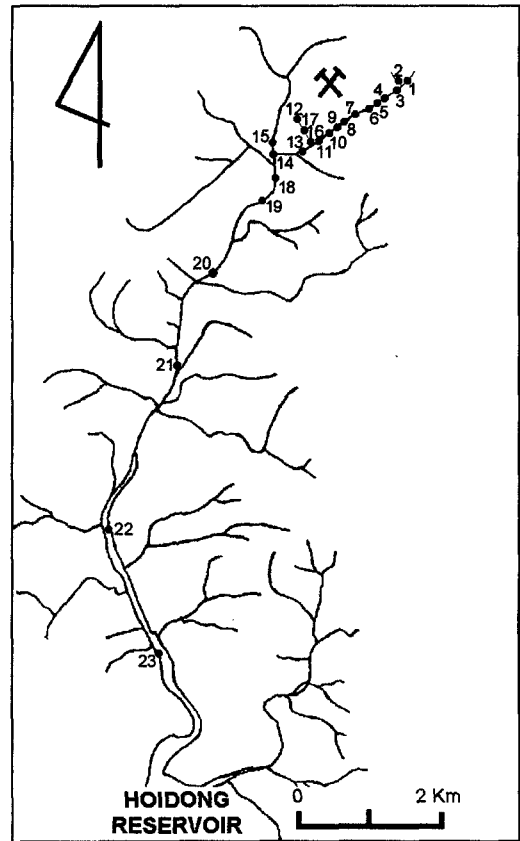


Fig. 2. Location of the acid mine drainage and the stream water sampling sites around Tongnae Napseok mine area.

하천수에 대한 pH, Eh, 전기전도도, 알칼리도 및 산도 등은 현장에서 측정하였다. 부유물질은 0.45 μm 공극의 여과지를 이용하여 현장에서 여과한 후, 양이온 측정용 시료는 산화, 침전 및 흡착을 방지하기 위하여 순수한 농질산을 가해 pH를 2이하로 유지하여 5°C 이하의 저온에서 분석전까지 운반 및 보관하였다. 이상과 같이 처리한 시료의 주요 양이온 및 중금속 이온은 기초과학지원연구소의 ICP-ES (ICPS-1000III; Shimadzu)와 ICP-MS (PQ3STE; Fisions)를 이용하여 분석하였으며, 음이온은 한국원자력연구소의 IC (Dionex 500; Dionex)를 이용하여 분석하였다. 납석광화대의 모암은 분쇄기를 이용하여 분말화하여 중금속 분석용 시료를 제작하였으며, 하상퇴적물 및 토양은 통풍이 잘되는 실험실에서 자연건조시킨 후 200 메쉬 체를 통과한 입자를 중금속 분석용 시료로 사용하였다. 각 시료는 중금속 분석을 위하여 혼합강산 ($HNO_3 + HF + HClO_4$)을 이용한 완전용해법으로 전처리하였으며, 용액화된 시료는

Table 1. Chemical composition of initial (rain water) solution used for water/rock interaction simulation (modified after Sanusi *et al.*, 1996). (unit in mg/L)

pH	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO _{2(aq)}	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ⁺	Pb ²⁺
5.7	5.921	7.061	0.793	0.001	0.001	3.327	0.194	0.001	3.245	1.609	0.001	0.001	0.001	0.001

HCO₃⁻ is calculated assuming water is in equilibrium with atmosphere. The concentrations of SiO_{2(aq)}, Al³⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu⁺, and Pb²⁺ are assumed for reaction path modeling.

기초과학지원연구소의 ICP-AES와 ICP-MS를 이용하여 분석하였다.

반응경로 모델링

지각 내에서 진행되는 지구화학적 과정은 광물, 수용액 및 기체간의 상호반응이라는 관점에서 이해될 수 있다 (Reed, 1982). 그러므로 열역학 자료를 이용한 평형계산 (반응경로 모델링)을 통하여 화학조성, 온도, 압력 등의 변화에 따라 불균질한 조성을 갖는 광물, 수용액 및 기체간의 반응은 연결·해석함으로써 지질 환경에서 물리·화학적 조건의 변화에 따른 반응특성을 정량적으로 해석할 수 있다.

본 연구에서는 반응경로 모델링을 위하여 Reed (1982)에 의해 개발된 열역학적 수치 모델링 프로그램인 SOLVEQ와 CHILLER를 이용하였다. 수치 모델링에서는 주어진 성분, 양 및 계산조건에 의해 음이온과 양이온의 전기적 부하를 계산하여 음이온종과 양이온종의 총부하값이 일치하도록 성분의 양 및 종류를 평형계산한다. 이어서 질량작용 방정식 및 질량보존 방정식을 이용하여 주어진 조건 (온도, 압력, 수용액의 농도 등)에서 열역학적으로 안정한 이온 및 2차 생성물 (광물, 기체 등)의 양을 계산한다. SOLVEQ는 수용액 상만이 존재하는 다성분계의 평형계산을, CHILLER는 고체상, 기체상 및 수용액상이 공존하는 다성분계의 평형계산을 위해서 이용되었다. 계산을 위한 각종 열역학 데이터는 SOLTHERM 데이터 파일 (Spycher,

Reed, 1999)을 이용하였다. 납석-강우 상호반응에 의한 산성광산배수의 생성특성을 정량적으로 해석하기 위하여 반응경로 모델링에 이용된 강우성분은 Sanusi *et al.* (1996)을 기초로 본 연구에 적합하도록 SOLVEQ를 이용하여 수정·보완하였으며 (Table 1), 모암의 성분은 동태납석광산 일대에 분포하는 납석광화대의 대표 시료 조성을 이용하였다 (Table 2). 모델링에서는 납석광화대의 광물성분을 일정한 양의 강우 (1 kg)와 단계적으로 적정반응 시켰으며, 각각의 단계가 완전한 화학적 평형상태에 도달할 수 있도록 연속적으로 실행하였다. 각 반응광물의 적정단계에서, 하나의 반응광물이 용액 내에서 포화될 때 그 광물의 적정은 중지되나 다른 광물종의 적정은 지속되는 조건으로 실행하였다.

결 과

동태납석광산 상류에 분포하는 하천수 (비광화대에 서 형성)의 pH는 6.2~7.3로서 일반적인 하천수의 pH 값을 나타내나, 납석광산에 가까워질수록 pH는 점차 감소하여 납석광화대를 통과해 직접 용출되는 배수의 경우 pH는 약 2까지 감소하여 강산성의 광산배수를 형성한다 (Table 3). 납석광산기원의 강산성배수는 하류로 이동함에 따라 주변 비광화대에서 기원된 하천수의 유입으로 인해 희석됨에도 불구하고 하류까지 영향을 미치고 있다. 하천수 내 중금속의 평균함량을 보면 시료채취시기에 따라 다소 차이가 있으나, 납석광화대에서 용출되는 산성배수는 대부분의 중금속이 환경부

Table 2. Composition of reactant minerals used for reaction path modeling.

Mineral	Chemical formula	Formula weight	Wt. %
Quartz	SiO ₂	60.08	31.52
Pyrite	FeS ₂	119.98	28.37
Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	360.32	19.44
Epidote	Ca ₂ FeAl ₂ (SiO ₄) ₃ (OH)Cl	483.23	7.88
Clinocllore	Mg ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	555.84	5.79
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	258.16	5.25
Albite	NaSiAlSi ₂ O ₈	262.22	0.68
Illite	(K _{0.6} Mg _{0.05})(Al _{1.8} Mg _{0.2})(Si _{3.5} Al _{0.5})O ₁₀ (OH) ₂	383.90	0.01
Heavy metals	Zn, Mn, Pb, Cu		1.06

Table 3. Geochemical data of water samples from the Tongnae Napseok mine area.

Sample No.	Sampling Date	T (°C)	pH	Eh (mV)	EC ¹⁾ (S/cm)	DO ²⁾ (mg/L)	TDS ³⁾ (mg/L)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SiO _{2(aq)}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻⁴⁾	HCO ₃ ⁻⁴⁾	NO ₃ ⁻	F ⁻
DW-01	Dec-2-99	8.1	6.7	12.6	48.2	8.8	45.4	5.0	0.0	0.7	3.0	21.2	6.7	7.0	0.0	13.0	1.7	0.1
DW-02	Dec-2-99	10.3	7.3	-21.3	103.0	7.2	59.0	8.2	0.0	2.0	9.2	28.2	5.1	2.3	0.0	47.0	3.8	0.1
DW-03	Dec-2-99	8.2	6.6	22.4	53.3	7.8	40.7	5.2	0.3	0.8	3.6	21.7	4.5	2.4	0.0	18.0	2.1	0.1
DW-04	Dec-2-99	8.6	6.4	1.3	52.6	8.2	41.2	5.3	0.2	0.8	3.6	21.5	5.2	2.6	0.0	17.0	1.8	0.2
DW-05	Dec-2-99	10.1	6.3	10.6	62.6	7.4	41.7	5.6	0.0	0.8	4.7	19.7	4.7	4.5	0.0	18.0	1.5	0.1
DW-06	Dec-2-99	9.3	6.2	12.0	52.1	7.8	40.2	5.1	0.0	0.8	3.5	21.4	4.6	2.9	0.0	15.0	1.8	0.1
DW-07	Dec-2-99	9.3	6.1	10.7	52.2	9.1	41.1	5.2	0.3	0.7	3.4	20.9	4.6	4.1	0.0	17.0	1.6	0.2
DW-08	Dec-2-99	9.9	5.0	85.5	92.2	8.6	75.0	5.3	0.0	1.3	6.5	20.9	4.5	32.5	0.0	3.0	1.7	1.0
DW-09	Dec-2-99	16.2	2.8	217.1	2,332.0	3.9	3,107.6	16.2	1.2	42.8	204.5	110.6	21.5	2,527.3	0.0	0.0	11.5	12.2
DW-10	Dec-2-99	9.9	4.1	146.8	220.0	8.5	182.1	5.9	0.0	3.0	14.8	26.3	5.6	112.8	0.0	0.0	1.3	3.6
DW-11	Dec-2-99	9.3	3.6	178.1	484.0	7.9	436.4	6.5	0.1	6.6	29.2	33.8	6.9	312.0	0.0	0.0	1.5	8.7
DW-12	Dec-2-99	10.8	2.6	230.4	3,625.0	7.6	4,705.4	18.7	0.1	53.6	418.2	168.8	27.9	3,725.2	0.0	0.0	12.5	53.5
DW-13	Dec-2-99	7.9	3.0	219.0	1,647.0	8.6	2,012.9	8.7	0.2	28.7	97.4	64.8	10.9	1,662.9	0.0	0.0	1.0	2.1
DW-14	Dec-2-99	7.0	3.3	194.0	934.0	6.9	980.9	7.7	0.6	15.2	48.0	39.6	10.9	778.7	0.0	0.0	1.4	12.0
DW-15	Dec-2-99	8.1	6.3	107.7	141.7	7.1	81.2	9.7	2.1	2.2	10.7	16.4	14.9	12.5	0.0	31.0	12.4	0.3
DW-16	Dec-3-99	10.4	2.6	223.3	3,856.0	8.5	5,492.5	19.8	1.1	74.2	428.2	165.6	33.0	4,304.5	0.0	0.0	16.5	73.4
DW-17	Dec-3-99	11.2	2.6	224.0	3,834.0	7.2	5,486.3	18.3	1.3	74.6	422.5	166.9	32.6	4,301.5	0.0	0.0	14.2	71.9
DW-18	Dec-3-99	9.8	4.9	95.4	205.0	9.0	174.9	10.2	2.9	4.0	17.0	18.6	14.6	89.9	0.0	6.0	10.6	2.7
DW-19	Dec-3-99	9.9	4.9	92.5	196.8	8.7	144.5	9.6	2.7	3.4	14.0	17.4	14.5	68.4	0.0	9.0	10.6	1.6
DW-20	Dec-3-99	11.2	5.6	49.0	170.6	9.0	117.1	8.4	3.9	3.0	13.8	15.6	13.3	46.5	0.0	12.0	11.5	0.9
DW-21	Dec-3-99	10.8	6.1	30.8	172.7	8.6	114.2	9.8	3.3	3.1	14.2	16.5	13.8	40.5	0.0	18.0	12.2	0.7
DW-22	Dec-3-99	12.3	6.0	31.2	188.0	9.2	127.0	12.1	4.1	3.3	14.9	16.5	16.9	42.4	0.0	21.0	16.2	0.5
DW-23	Dec-3-99	11.3	8.1	-103.6	194.8	10.0	115.8	12.1	3.8	3.2	15.1	12.7	17.8	36.2	0.0	290.0	14.5	0.5

¹⁾ electrical conductivity; ²⁾ measured by electrode; ³⁾ total dissolved solids=sum ions+silica; ⁴⁾ calculated from measured alkalinity by titration in situ

Table 4. Minor and trace element concentrations (*/L*) of water samples from the Tongnae Napseok mine area.

Sample No.	Sampling Date	Fe	Sr	Mn	Al	Li	B	Zn	Ba	Cr	Cu	Ge	As	Rb	Mo	Cs	U
DW-01	Dec-2-99	<20	0.0	1.8	5.9	0.3	2.2	1.7	39.2	<0.2	2.3	<0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	<0.1
DW-02	Dec-2-99	<20	50.0	0.2	2.3	0.3	1.4	3.0	16.5	<0.2	0.9	<0.2	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	<0.1
DW-03	Dec-2-99	<20	10.0	<0.1	2.8	0.3	1.8	1.2	12.2	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	<0.1
DW-04	Dec-2-99	<20	10.0	0.2	3.2	0.3	1.9	1.4	22.8	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	0.7	<0.2	<0.2	<0.1
DW-05	Dec-2-99	<20	0.0	<0.1	3.9	0.2	2.5	0.8	18.8	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	0.5	0.3	<0.2	<0.1
DW-06	Dec-2-99	<20	0.0	<0.1	2.0	0.3	1.8	0.7	18.6	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	<0.1
DW-07	Dec-2-99	<20	0.0	1.3	7.8	0.4	1.8	0.5	14.5	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	<0.1
DW-08	Dec-2-99	<20	40.0	600.0	530.0	3.0	3.0	37.0	11.0	<0.2	5.0	<0.2	<0.2	0.6	<0.2	<0.2	<0.1
DW-09	Dec-2-99	14,000.0	1,730.0	26,800.0	113,000.0	133.0	4.0	2,717.0	12.0	1.4	214.0	4.6	1.4	6.5	0.4	3.4	2.7
DW-10	Dec-2-99	<20	110.0	2,600.0	5,800.0	8.0	2.4	129.0	8.0	<0.2	12.0	<0.2	<0.2	0.7	<0.2	<0.2	<0.1
DW-11	Dec-2-99	4,100.0	210.0	6,300.0	19,900.0	19.0	1.8	360.0	10.0	<0.2	36.0	0.9	0.4	1.1	<0.2	0.3	0.4
DW-12	Dec-2-99	4,150.0	1,870.0	26,800.0	188,000.0	176.0	1.5	3,960.0	2.0	5.0	272.0	6.9	2.0	1.0	0.6	1.2	2.7
DW-13	Dec-2-99	2,360.0	550.0	19,900.0	111,000.0	71.0	1.5	1,438.0	11.0	1.4	148.0	4.2	0.9	2.4	<0.2	0.5	2.5
DW-14	Dec-2-99	270.0	280.0	9,900.0	55,200.0	33.0	1.5	678.0	11.0	0.5	71.0	2.1	0.5	1.6	<0.2	<0.2	1.2
DW-15	Dec-2-99	<20	40.0	<0.1	6.1	0.5	5.1	11.5	26.1	<0.2	0.8	<0.2	<0.2	1.9	0.3	<0.2	<0.1
DW-16	Dec-3-99	101,620.0	710.0	66,000.0	201,000.0	221.0	1.3	4,108.0	2.0	7.1	418.0	7.6	2.0	2.0	0.5	2.2	3.6
DW-17	Dec-3-99	105,900.0	1,680.0	66,300.0	202,000.0	215.0	1.1	4,071.0	2.0	6.7	383.0	7.3	2.0	1.6	0.5	2.2	3.7
DW-18	Dec-3-99	<20	70.0	1,300.0	2,800.0	4.0	3.2	82.0	20.0	<0.2	10.0	<0.2	<0.2	1.7	<0.2	<0.2	<0.1
DW-19	Dec-3-99	<20	60.0	800.0	1,310.0	5.0	3.1	102.0	22.0	<0.2	11.0	<0.2	<0.2	1.7	<0.2	<0.2	<0.1
DW-20	Dec-3-99	<20	50.0	178.0	10.6	0.9	5.5	19.9	24.6	<0.2	2.0	<0.2	<0.2	3.2	<0.2	<0.2	<0.1
DW-21	Dec-3-99	<20	50.0	0.9	2.8	0.6	5.9	2.2	20.9	<0.2	1.0	<0.2	<0.2	3.0	<0.2	<0.2	<0.1
DW-22	Dec-3-99	<20	50.0	16.7	11.5	0.6	10.8	2.9	20.2	<0.2	1.3	<0.2	<0.2	2.9	<0.2	<0.2	<0.1
DW-23	Dec-3-99	<20	50.0	<0.1	12.9	0.6	9.3	0.2	15.5	<0.2	1.2	<0.2	<0.2	2.5	0.5	<0.2	<0.1

의 수질환경보전법 (1996)에 의한 먹는 샘물 수질기준의 수~수 백 배를 초과하고 있다 (Table 4). 이들 중금속은 종류에 따라 감소율의 차이를 나타내지만, 전반적으로 불 때 광산으로부터 멀어질수록 감소하는 양상을 나타낸다. 일반적으로 오염원으로부터 유입된 원소들의 거리별 함량감소는 각 원소의 지구화학적 특성에 따라 주변지류의 혼합에 의한 희석작용과 물리·화학적 환경변화 (pH, Eh 및 온도 등)에 의해 지배된다 (김옥배, 나춘기, 1987; 나춘기, 전서령, 1995; 이무성 등, 1996). 음이온 중 SO_4^{2-} 와 F^- 는 pH 값이 증가함에 따라 감소하나, Cl^- 와 NO_3^- 는 납석광산에서 멀어지고, 타기원의 하천수가 혼합됨에 따라 증가하는 양상을 나타낸다. Cl^- 와 NO_3^- 의 증가는 타기원 하천수 중 인강활동에 기인한 인위적인 오염원 (하폐수, 축산폐수 등)의 혼합에 기인된 것으로 추정된다.

열역학 자료를 이용한 수치반응 모델링에 의한 납석-강우 반응의 진행 (물·암석비의 감소)에 따른 수소이온의 활동도와 음이온의 변화양상은 Fig. 2와 같다. 반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 증가 (pH는 감소)하며, HCO_3^- 는 수소이온의 활동도와 밀접한 상관관계를 가지며 감소한다. SO_4^{2-} 는 반응초기에는 미세한 증가를 보이나, pH=4.3 부근에서부터 급격한 증가양상을 보여준다. 연구지역 여건상 납석-강우 상호반응에 따른 단계별 수질특성을 확인할 수는 없으나, 납석광화대로부터 직접 용출되는 용출수 (DW-09, 12, 16, 17)의 pH가 가장 낮으며, 가장 높은 SO_4^{2-} 함량을 보여준다.

반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 순차적 용해, 2차 생성물 (풍화산물)의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다 (Fig. 3). K^+ 와 Na^+ 의 농도는

반응이 진행됨에 따라 지속적으로 증가하며, 이들 이온들은 pH 감소로 인한 반응물 (사장석과 일라이트)의 용해로 농도가 증가한다. 그러나, 2차 생성물에 대해 불포화상태이므로 그 농도가 지속적으로 증가하는 양상을 보여준다. 이들 이온의 함량이 용출수에서 광화대 상부의 하천수에 비해 부화되어 있는 것은 이러한 영향을 반영하는 것으로 여겨진다. Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 는 반응 초기에는 농도가 증가하나, Ca-와 Mg-논트로나이트 (nontronite)의 침전에 의해 증가양상이 다소 변화한다. $SiO_{2(aq)}$ 는 반응 초기에는 농도가 지속적으로 증가하나, 카오리나이트, Ca-와 Mg-논트로나이트 및 옥수 등의 침전에 의해 그 농도가 지배된다. 한편, Mn^{2+} 은 망간산화물의 침전, Al^{3+} 은 보헤마이트 (bohemite)와 카오리나이트의 침전, Fe^{3+} 은 침철석의 침전에 의해 증가양상이 변화한다. 반응에 따른 중금속의 농도 변화는 Fig. 4에 도시하였다. Cu^+ , Pb^{2+} 와 Zn^{2+} 등은 pH가 감소함에 따라 농도가 증가되며, 2차 생성물을 형성시키기에는 불포화 상태이므로 지속적으로 증가하는 양상을 보여준다. 모델링 결과에서 수용액 내 중금속의 함

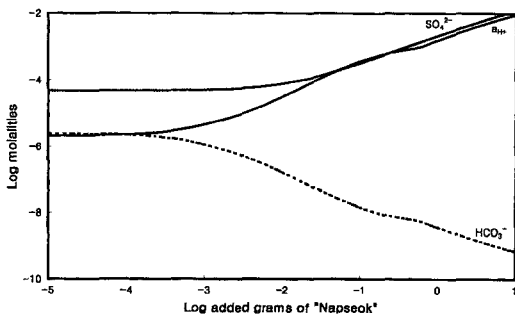


Fig. 3. Result of calculated interaction between Napseok and rainwater at 25°C, showing aqueous molality of anions as a function of log added grams.

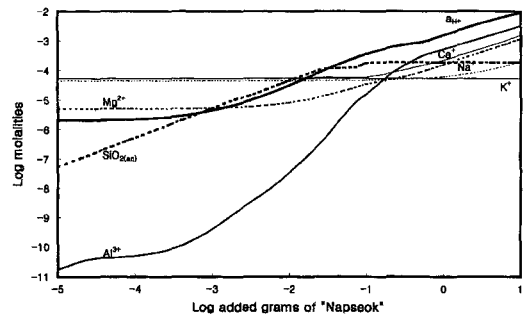


Fig. 4. Result of calculated interaction between Napseok and rainwater at 25°C, showing aqueous molality of cations as a function of log added grams.

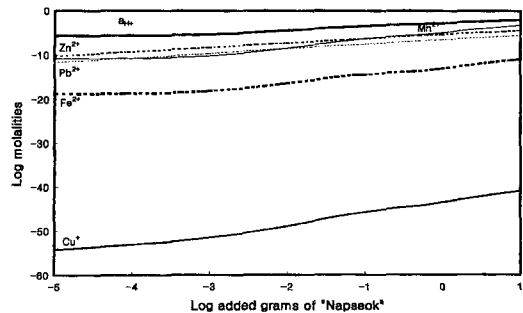
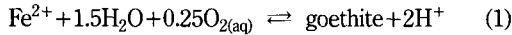


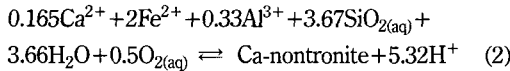
Fig. 5. Result of calculated interaction between Napseok and rainwater at 25°C, showing aqueous molality of heavy metals as a function of log added grams.

량은 $Al^{3+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{+}$ 의 순으로 나타났으며, 용출수도 동일한 수질특성을 나타낸다.

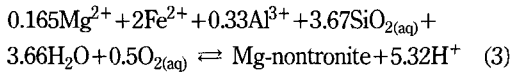
모델링 결과에서 반응이 진행됨에 따라 침철석, 망간 산화물, 보헤마이트, 카오리나이트, Ca- 및 Mg-논트로나이트와 옥수 등의 순으로 2차 생성물이 침전됨을 보여 준다 (Fig. 5). 반응 초기 황철석으로부터 해리된 다량의 철은 (1)과 같이 산화반응을 거쳐 침철석을 형성한다.



2가 철의 산화에 의해 형성된 침철석은 지속적인 황철석의 산화작용에 의해 pH가 감소함에 따라 pH=4.0 부근에서 안정도의 변화로 인해 수용액상으로 재용해된다. 침철석의 침전량이 감소함에 따라 보다 낮은 pH 환경에서 안정한 광물인 Ca-논트로나이트가 침전된다 (2).

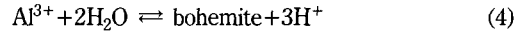


H^+ 의 활동도의 지속적인 증가로 인하여 pH가 감소하고, Mg^{2+} 의 활동도가 증가함에 따라 Ca-논트로나이트는 pH=3.4 부근에서 수용액상으로 재용해되며, 이후 Mg-논트로나이트가 침전된다 (3).



모암 내 총상규산염 광물과 카오리나이트군 광물들

로부터 해리된 Al^{3+} 는 초기에 (4)와 같이 수화반응을 통하여 알루미늄 수산화광물인 보헤마이트를 형성한다.



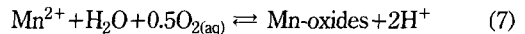
pH=5.0 부근에서 보헤마이트는 수용액상으로 재용해되고, 산성환경에서 보다 안정한 광물인 카오리나이트가 침전된다.



카오리나이트는 pH가 3.0이하로 감소함에 따라 안정도의 변화로 인해 수용액상으로 재용해되며, Al^{3+} 는 Mg-논트로나이트의 침전에 의해 그 농도가 지배된다. 규산염광물로부터 해리된 Si^{4+} 는 카오리나이트, Ca- 및 Mg-논트로나이트 등의 침전에 관여하며, pH 3.2에서 Mg-논트로나이트와 함께 옥수로 침전된다 (6).



망간 산화물은 (6)의 반응이 진행됨에 따라 침전량이 지속적으로 증가하나,



pH가 약 2.2 이하로 감소함에 따라 용해도 증가로 인하여 침전량이 급격히 감소하면서 수용액 내로 재용해된다.

납석-강우 상호반응에 따른 2차 생성물의 침전량은 pH의 변화와 수용액 내 금속이온들의 농도변화에 의

Table 5. Representative dissociation-speciation reactions and corresponding equilibrium constants.

Mineral	Reaction	Log K (25°C)	Reference
Quartz	$SiO_{2(s)} \rightleftharpoons SiO_{2(aq)}$	-4.047	1
Pyrite	$FeS_2 + 3.5O_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$	217.401	2
Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 4SiO_{2(aq)} + 4H_2O$	-3.045	1
Epidote	$Ca_2FeAl_2(SiO_3)_3(OH)Cl + 12H^+ \rightleftharpoons 0.25O_{2(aq)} + 2Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 3SiO_{2(aq)} + Fe^{2+} + 6.5H_2O + Cl^-$	21.840	1
Clinocllore	$Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8 + 16H^+ \rightleftharpoons 5Mg^{2+} + 2Al^{3+} + 3SiO_{2(aq)} + 12H_2O$	55.871	1
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 2SiO_{2(aq)} + 5H_2O$	3.180	1
Albite	$NaSiAlSi_2O_8 + 4H^+ \rightleftharpoons Na^+ + Al^{3+} + 3SiO_{2(aq)} + 2H_2O$	1.404	1
Illite	$(K_{0.6}Mg_{0.05})(Al_{1.8}Mg_{0.2})(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}(OH)_2 + 8H^+ \rightleftharpoons 0.6K^+ + 2.3Al^{3+} + 3.5SiO_{2(aq)} + 5H_2O + 0.25Mg^{2+}$	9.381	3
Goethite	$FeO(OH) + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 1.5H_2O + 0.25O_{2(aq)}$	-8.371	1
Mn-oxides	$MnO_{2(s)} + 2H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + H_2O + 0.5O_{2(aq)}$	-1.312	3
Bohemite	$AlO(OH) + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 2H_2O$	6.530	1
Ca-nontronite	$(Ca_{0.5}Mg_{0.33}Fe_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2) + 5.32H^+ \rightleftharpoons 0.165Ca^{2+} + 2Fe^{2+} + 0.33Al^{3+} + 3.67SiO_{2(aq)} + 3.66H_2O + 0.5O_{2(aq)}$	-28.788	2
Mg-nontronite	$(Mg_{0.5}Mg_{0.33}Fe_2(Si_{3.67}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2) + 5.32H^+ \rightleftharpoons 0.165Ca^{2+} + 2Fe^{2+} + 0.33Al^{3+} + 3.67SiO_{2(aq)} + 3.66H_2O + 0.5O_{2(aq)}$	-28.826	2
Chalcedony	$SiO_{2(s)} \rightleftharpoons SiO_{2(aq)}$	-3.728	2

1) Holland, Powel, 1998; 2) John *et al.*, 1992; 3) Uncertain based on 1996 Soltherm data

해 지배되며, 납석-강우 상호반응에 의한 산성광산배수의 반응경로 모델링에 이용된 광물들의 평형상수 (K) 값은 Table 5와 같다.

고찰: 납석광화대 내 산성광산배수의 형성

산성광산배수는 가행 중이거나 휴광 또는 폐광된 광산에서 형성되며, 총산도가 총알카리도를 초과하는 $\text{pH} < 6.0$ 인 물을 의미한다. 또한 터널공사, 도로의 절개 및 산사태 등으로 인해 황철석 등의 황화광물이 지표에 노출되어 형성되기도 한다. 산성광산배수는 황철석을 비롯한 황화광물이 대기 중에 노출될 때 가속화된 산화반응 (풍화반응)에 의해 형성됨으로 인하여 강산성이고 철, 황산염 및 금속이온의 농도가 높으며, 철수산화물 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 및 철산화물의 침전을 야기시킨다. 대표적 황화광물인 황철석의 산화에 기인한 산성광산배수의 생성기원은 Stumm, Morgan (1981)에 의해 제시되었다.

생물활동에 의한 영향을 무시할 경우, 지표수의 성분은 대기의 조성과 물-암석 반응 특성에 의해 좌우된다 (Drever, 1988). 자연수에 있어서, 강우로부터 기원된 물질의 양은 암석과의 상호반응에 의해 생성된 물질의 양과 비교해 볼 때 매우 적은 양이다. Garrels, Mackenzie (1967)은 Sierra Nevada 지역 샘물의 화학조성을 이용한 노름 (norm) 계산을 통하여 지표수의 화학조성이 기반암의 풍화에 의해 지배됨을 확인하였다. 여기서 암석과의 상호반응으로 생성된 물의 화학 조성은 각각의 풍화반응의 결과를 반영하는 것이다.

물은 중성환경에서 중탄산염이온 (HCO_3^{2-})을 중화시켜 탄산 (H_2CO_3)을 형성함으로써 산에 대한 완충능력을 가지게 된다. 그러나 모든 중탄산염이온이 탄산

으로 전환되는 곳 ($\text{pH} \approx 4.2$ 이하)에서 탄산염 완충제는 완전히 파괴되며, 더 이상 pH의 변화를 조절할 수 없게 된다. 모델링 결과에서 보여지듯이, 납석-강우 상호반응에서 $\text{pH} = 4.3$ 이상에서는 HCO_3^- 의 완충작용에 의해 pH가 조절되나, $\text{pH} = 4.3$ 이하에서는 HCO_3^- 의 완충작용이 상실되고 황철석의 산화에 의해 형성된 SO_4^{2-} 의 활동도에 의해 pH가 조절됨을 시사한다.

납석광화대의 풍화에 기인한 산성배수는 지질특성상 산에 대한 낮은 완충능력 (납석화 작용시 산도가 높은 열수에 의해 변질작용을 받으면서 완충능력을 상실함)으로 인해 금속광산에 수반되는 광산배수 ($\text{pH} = 3 \sim 4$)보다 강산성 배수 ($\text{pH} = 2 \sim 3$)를 형성하며, H^+ 활동도 증가에 따른 용해도의 증가로 인하여 다량의 중금속을 함유하게 된다. 국내 금속광산의 대부분은 갱내 채광에 의해 개발되었으며, 이로 인해 금속광산으로부터 유래되는 산성광산배수는 대부분이 광산활동의 산물인 방치된 폐석에 기인하며, 광화대보다는 폐석더미에 국한되어 발달되는 것이 특징이다. 이와 달리 납석광산은 상당수가 노천 채광에 의해 개발되었으며, 광산활동 후 방치된 노두의 황화광염대로부터 산성광산배수가 유래되기 때문에 금속광산보다 광범위하게 수계에 영향을 미친다. 또한, 금속광산의 산성광산배수 내 중금속의 함량은 폐석더미 내 광석광물과 황화광물의 종류 및 함량에 의해 그 농도가 지배되나, 납석광산은 황화광염대를 배대한 모암의 특성에 의해 그 농도가 지배된다.

이로 인하여, 납석광산에 수반되는 산성광산배수는 주로 Al^{3+} 및 Mn^{2+} 가 가장 높은 함량을 나타내는 특징을 가진다. 특히, 금속광산의 폐석더미 내에 존재하는 다량으로 존재하는 황화광물 (섬아연석, 방연석, 황동석, 유비철석 등)은 수계를 오염시키는 중금속의 직접적인 공급원이 되지만, 납석광산 내에 존재하는 황화광물은 주로 황철석으로서 수용액의 산도를 증가시킬 뿐 중금속의 공급원으로 작용하지 않는다. 납석광화대의 풍화에 있어서 H^+ 이온의 주공급원은 황철석의 산화에 기인하나, 모델링 결과에서 보여지듯이 2차 생성물 (특히, 침철석)의 침전에서 유래된 H^+ 이온도 산성배수의 H^+ 활동도에 영향을 미침을 알 수 있다.

황철석의 산화와 2차 생성물의 침전과 관련하여 증가된 H^+ 활동도는 납석광화대 내의 가용성 중금속을 유리시켜 수용액 (산성광산배수) 내에 그 농도를 증가시킬 것이다. 이들 중금속 이온 중 2차 생성물에 대해 불포화 상태인 중금속 이온들은 모델링 결과에서 볼 수 있는 것처럼 지하수 내에서 그 농도가 지속적으로 증가할 것이다. 이러한 고농도의 중금속을 함유한 산

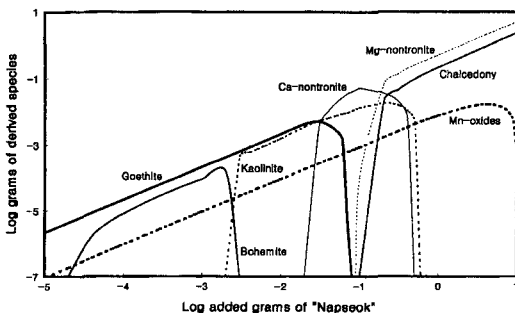


Fig. 6. Result of calculated interaction between Napeok and rainwater at 25°C, showing abundance of derived species as a function of log added grams.

성배수가 지하수계를 통하여 다른 기원의 지하수와 만나거나 지표로 노출되어 지표수와 만나면 지하수 및 지표수 등 수계의 중금속 함량이 높아지는 원인이 된다. 또한 타기원 수계와의 혼합에 의해 2차 생성물을 형성하거나 직접 토양에 흡착되면 토양오염 및 하상퇴적물의 오염을 초래하게 된다.

토양을 구성하는 1차 광물과 2차 광물은 모암과 강우의 반응에 의해 지배된다. 납석-강우 상호반응 모델링 결과에 의해 형성된 2차 생성물은 Sparks (1995)에 의해 보고된 토양을 구성하는 2차 광물에 모두 포함되며, 산성광산배수의 화학조성은 야외실험자료와 잘 일치한다 (박맹언, 1996; 박맹언, 김근수, 1998). 이러한 결과는 모델링 결과가 야외현상과 잘 일치됨을 알 수 있으며, 지질환경의 특성에 기인한 산성용액의 지구화학적 진화양상 파악과 물-암석 상호반응에 의해 형성되는 오염원의 예측 및 평가에 유용한 정보를 제공할 뿐만 아니라, 산성광산배수 처리기술의 선정에 필요한 기초자료로 이용될 수 있을 것이다.

결 언

비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광산배수의 형성과 지질환경의 오염을 파악하기 위하여 동래납석광산을 중심으로 수행된 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 동래납석광산 상류지역 하천수의 pH는 6.2~7.3로서 일반적인 하천수의 pH 값을 나타내나, 납석광화대를 통과해 직접 용출되는 배수의 경우 pH는 약 2까지 감소하여 강산성의 광산배수를 형성한다.
2. 납석광산기원의 강산성배수는 하류로 이동함에 따라 주변 비광화대에서 기원된 하천수의 유입으로 인해 상당히 희석됨에도 불구하고 하류까지 그 영향을 미치고 있다.
3. 모델링 결과, 반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 증가하며, HCO_3^- 는 수소이온의 활동도와 밀접한 상관관계를 가지며 감소한다. SO_4^{2-} 는 반응초기에는 미세한 증가를 보이나, $\text{pH} \approx 4.3$ 에서부터 급격한 증가양상을 보여준다.
4. 납석-강우 반응경로 모델링 결과, 양이온 및 중금속의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 용해, 2차 생성물의 침전 및 재용해 등에 따른 농도변화에 의해 다양한 변화양상을 보여주며, 반응이 진행됨에 따라 침적석, 망간 산화물, 보헤마이트, 카오리나이트, Ca- 및 Mg-논트로나이트와 옥수 등의 순으

로 2차 생성물이 침전됨을 보여준다.

5. 반응경로 모델링의 결과는 야외실험 자료와 잘 일치되었으며, 지질환경의 특성에 기인한 산성용액의 지구화학적 진화양상 파악과 물-암석 상호반응에 의해 형성되는 오염원의 예측 및 평가에 유용한 정보를 제공할 뿐만 아니라, 산성광산배수 처리기술의 선정에 필요한 자료로 이용될 것이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구 (과제번호: 981-0402-007-2)지원으로 수행되었음을 밝히며, 이에 감사드립니다. 아울러 심사과정에서 중요한 내용에 대하여 지적과 수정을 해 주신 고려대학교 윤성택 교수님과 충남대학교 이찬희 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

- 김상현, 전효택 (1993) 삼보 연·아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구. 광산지질, 26권, p. 217-226.
- 김옥배, 나춘기 (1987) 금속광상의 탐사를 위한 자연수 지구화학 탐사법의 개발에 관한 연구. 광산화회지, 24권, p. 225-266.
- 김진범, 전상호, 김휘중 (1996) 광산배수 수용하천의 중금속이온 평형에 관한 연구. 자원환경지질, 29권, p. 733-738.
- 나춘기, 전서령 (1995) 모악 금·은광산에 방치된 폐석이 주변 수계 및 생태계에 미치는 환경적 영향. 자원환경지질, 28권, p. 221-229.
- 대한광업진흥공사 (1987a) 광상시추조사보고. 10호.
- 대한광업진흥공사 (1987b) 비금속광물특성조사보고서 (고령도, 납석편).
- 박맹언 (1996) 납석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류 지역. 한국토양환경학회 부산·경남지부 결성 및 토양환경 세미나, p. 109-117.
- 박맹언, 김근수 (1998) 납석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류지역. 한국환경과학회지, 7권, p. 149-155.
- 상기남 (1992) 영남지역 고령도-납석 광상의 성인 연구. 광산지질, 25권, p. 101-114.
- 손치무, 이상만, 김영기, 김상욱, 김형석 (1978) 한국지질도, 동래·월래 도폭(1:50,000) 및 설명서. 자원개발연구소.
- 이무성, 전서령, 나춘기, 정재일 (1996) 동진 금·은·동광산 주변에 방치된 폐석의 환경적 영향. 자원환경지질, 29권, p. 45-55.
- 이민성, 강필중 (1964) 한국지질도, 양산도폭 (1:50,000) 및 설명서. 국립지질조사소.
- 장기홍 (1977) 경상분지내 상부중생계의 층서퇴적 및 지구조. 지질학회지, 13권, p. 76-90.
- 차중문, 전용원 (1996) 노화납석광산 일대 자연수의 지구화학과 산성광산폐수의 중화 처리. 한국자원공학회지,

- 33권, p. 503-511.
- 환경부 (1996) 수질환경보전법, 수질보전국.
- Al, T.A., Blowes, D.W., Martin, C.J. Cabri, L.J., and Jambor, J.L. (1997) Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 61, p. 2353-2366.
- Cheong, Y.W., and Thornton, I. (1994) Acid Mine Drainage and Heavy Metal Contamination of Stream Sediments in the Okdongcheon Stream, Sangdong Area, South Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v. 27, p. 101-113.
- Drever, J.I. (1982) *The Geochemistry of Natural Waters*. 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 437p.
- Garrels, R.M., and Mackenzie, F.T. (1967) Origin of the Chemical Compositions of some Springs and Lakes, Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, p. 222-242.
- Gray, J.E., Coolbaugh, M.F., Plumlee, G.S., and Atkinson, W.W. (1994) Environmental Geology of the Summitville Mine, Colorado. *Econ. Geol.*, v. 89, p. 2006-2014.
- Holland, T., and Powell, R. (1998), An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *Jour. Met. Geol.*, v. 16, p. 309-343.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., and Helgeson, H.C. (1992) Equilibrium constants calculated with, and data from, SUPCRT92. *Computers and Geosciences*, v. 18, p. 899-947.
- Reed, M.H. (1982) Calculation of Multicomponent Chemical Equilibria and Reaction Processes in Systems involving Minerals, Gasses and Aqueous Phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 513-529.
- Rose, S., and Ghazi, A.M. (1997) Release of Sorbed Sulfate from Iron Oxyhydroxides Precipitated from Acid Mine Drainage Associated with Coal Mining. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2136-2140.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. and Mirabel, P. (1996) Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, v. 30, p. 59-71.
- Sparks, D.L. (1995) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, Inc., California, 267p.
- Spycher, N.F., and Reed, M.H. (1999) Soltherm Data Base for Program Soveq, Minsolv, Chiller, Geocal and Kcal (Personal Communication).
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Equilibria in Natural Waters*. John Wiley & Sons, New York, 780p.

2000년 8월 23일 원고접수, 2000년 9월 29일 게재승인.