

산화환경하에서 명반석, 슈베르트마나이트의 형성특징과 환경지구화학적 의미: 달성광산

Formation of Alunite and Schwertmannite under Oxidized Condition and Its Implication for Environmental Geochemistry at Dalseong mine

추 창 오 (Chang Oh Choo)^{1,*} · 이 진 국 (Jin Kook Lee)² · 조 현 구 (Hyen Goo Cho)³

¹안동대학교 자연과학대학 농업과학기술연구소 및 지구환경과학과
(The Institute of Agricultural Science and Technology & Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

²경북대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

³경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Science and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 대구광역시에 위치한 달성광산의 폐광석과 하천수에 형성된 황산염 광물인 명반석과 슈베르트마나이트의 특징과 수질변화를 통하여 산화환경하에서의 환경지구화학적 의미를 고찰하였다. 산성광산배수는 하류로 갈수록 pH가 감소하는 특징을 보이는데, 이는 슈베르트마나이트의 형성에 크게 영향을 받는다. Al 광물들의 침전작용에 의하여 하천수로부터 Al이 제거되는데, 그 중에서 가장 중요한 Al-황산염광물인 명반석은 Al의 가수분해 상수인 pK_1 이상의 높은 pH환경에서 잘 형성된다. 명반석은 SEM하에서 뚜렷한 구상의 결정체로서 슈베르트마나이트와 수반되고, 높은 포화지수를 나타낸다. 지표환경에 노출된 폐금속광석에서는 산화작용으로 인하여 다양한 이차광물이 기존의 광물 표면에 성장하거나, 피복되어 있다. 명반석은 특징적으로 구형, 싸리버섯 같은 정벽(botrytis-like habit), 또는 방사상의 결정집합체로 나타난다. 또한, natroalunite를 수반하거나, 이 둘의 물리적 혼합체(mixture)를 형성한다. 본 산성광산배수의 유해성분들이 하천을 따라 다소 저감되기는 하나, 슈베르트마나이트가 지속적으로 형성되므로 하류로 갈수록 pH가 감소한다. 그러므로 하상침전물은 쉽게 다시 용해될 수 있다. 따라서, 본 AMD에서 자연저감효과는 미미하며, 여전히 잠재적인 위해요소를 가지고 있다.

주요어 : 달성광산, 명반석, 슈베르트마나이트, 포화지수, 황산염광물

ABSTRACT : Sulfates such as alunite and schwertmannite formed under oxidation condition play a important role in geochemical processes taken place at waste dumps and a creek from Dalseong mine, Daegu. Water chemistry shows pH decreases from upstream toward downstream creek, mainly

*교신저자: chooco@hanmir.com

due to formation of schwertmannite that is the most abundant phase along the creek. The removal of Al from the creek is preferentially attributed to formation of Al-bearing minerals and Al-sulphates. Among them, alunite is the most important Al-sink phase that occurs at higher pH than pK_1 , Al hydrolysis constant. With high saturation index, alunite formed at the creek has a spherical form, commonly associated with schwertmannite. Secondary minerals formed on the surface of altered or weathered surfaces of heavy metals from the wasted dump that underwent severe oxidation, where alunite has characteristic habits which are spheric, radiating, and botrytis-like aggregates. Natroalunite occurs in association with alunite, or as mixtures of both of them. Because the pH decreases with distance due to formation of schwertmannite, although total contents of dissolved ions slowly lessen at least in the AMD, it is expected that the minerals precipitated at the creek can be exposed to subsequent dissolution, which may induce possible environmental problems.

Key words : alunite, Dalseong mine, saturation index, schwertmanite, sulphates

서 언

황산염 광물(sulfate mineral)은 다양한 지표 환경하에서 흔하게 형성되며, 산성광산배수나 폐광에서 이차적으로 쉽게 형성된다. 특히 황산염 수산화광물은 산성광산배수에서 산화작용, 가수분해, 중화반응 동안 잘 침전된다(Bigham and Nordstrom, 2000). 대부분의 폐광에서는 주 광종의 유형과 무관할 정도로 황철석이 거의 포함되며, 실제의 산성광산배수에서 황산이온(SO_4^{2-})의 역할은 철과 더불어 매우 중요하다. 장석을 함유하는 규산염광물이 부수광물로 포함되는 경우, 폐광석으로부터 알루미늄이 쉽게 용탈되는 데, 결과적으로 폐광산이나 산성광산배수에서 이차적으로 형성되는 철, 알루미늄 황산염광물이 중요한 환경지구화학적 제어요소로 작용하게 된다. 그러나, 국내의 산성광산배수의 경우, 최근의 일부 연구에서만 철 황산염(Yu *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 2002)과 알루미늄 황산염 광물(Kim *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2003)을 다루고 있는 실정이며, 산화환경에 노출된 폐광석에서 이차적으로 형성된 황산염 광물의 특성에 대한 이해는 상대적으로 부족한 편이다.

대구광역시 달성군 가창면 상원리 일대에 위치하는 달성광산은 국내의 대표적인 금속광산으로서 과거 일제 때부터 텅스텐과 구리를 생산한 적이 있으며, 70년을 거치면서 자원고갈로 인하여 휴광하다가, 1994년에 완전히 폐광되었다. 달성광산 지역은 일찍이 국내의 환경지구화학 연구사의 초기 단계부터 여러 연구자들의 주목을 받아 왔으며, 특히 이 일대의 토양과 하천오염에 관한 연구가 활발하게 이루어진 바 있다

(이재영 외, 1993; 이진국, 1993; 정명채, 1996; 김경웅 외, 1996; 김경웅, 1997). 한편, 1997년에는 주변복구작업과 광산갱도에서 유출되는 폐수를 집수하여 자연정화법을 활용한 다단계 처리 시설이 설치된 바 있다. 그러나, 시간에 따른 폐수처리시설의 노후화, 관리부실, 침전물의 과집적 및 시공시 예측하지 못했던 지구화학적 문제점 등으로 인하여 이 처리시설의 정화능력은 완전히 소멸된 상태이며, 환경지구화학적 관점에서 볼 때, 이것은 오히려 심각한 잠재오염원으로 작용하고 있는 것으로 판단된다(Choo and Lee, 2002). 예를 들면, 폐수처리과정을 통과시킨 후 하류의 비오염하천으로 방류시키는 최종적인 수질은 초기의 폐수 원수보다 도리어 강산성을 보일 뿐만 아니라, 전기전도도(EC)와 각종 금속원소의 함량은 더 높게 나타난다. 그러므로 이 처리시설은 이미 비효율적인 상태에 도달하여 있음을 알 수 있다(Choo and Lee, 2002; 이지은, 2003; 이지은 외, 2003). 이 같은 현상은 비단 본 처리시설의 정화기능의 수명이 다한 것 외에도, 산성광산 배수 자체에서 발생하는 자연적인 광물학적 및 환경지구화학적 현상에 기인한다. 예를 들면, 각종 중금속 성분으로 구성되는 폐금속광석들이 산화작용에 의하여 풍화, 분해되면, 이들로부터 중금속유해원소들이 용탈되어 산성폐수에 용해되어 있다가, 산화환원반응과 pH 변화를 겪으면서 과포화에 도달한다. 여기에는 여러 가지 이차광물들을 형성시키는 정출메카니즘과 이를 제어하는 지구화학적 환경이 중요한 요소로 작용한다. 달성광산에서 발생하는 총 폐수의 양은 연중 측정 결과, 폐수처리장과 상원리쪽 하천을 합하면, 하루 평균 120톤

수준의 유량을 보인다. 이 중에서 폐광산 남서부-북서부에 적재되어 있는 폐석더미에서 발원하여 북동-남서방향의 상원리 쪽으로 흐르는 본 연구대상인 하천수계의 유량은 하루 50톤 수준이다.

인위적 요인이 작용하지 않는 본 연구지역 범위인 이곳의 수계에는 하류 1 km 구간까지는 주변에서부터 유입되는 지천이 없으며, 상류에서 하류에 이르는 동안 수량의 변화가 거의 없다. 따라서, 흔히 하류로 갈수록 주변으로부터 유입되는 지천들로 인하여 희석효과가 나타나서 pH가 상승하는 일반적인 산성광산배수와는 상이하다. 따라서 본 하천에 걸쳐 일어나는 이차적 광물의 형성과정과 이를 규제하는 여러 지구화학적 조건들은 단독 하천에서 발생할 수 있는 산성광산배수의 환경지구화학적 모델을 설정하는데 좋은 연구대상이 될 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구의 목적은 산화환경하에서 명반석(alunite)과 슈베르트마나이트(schwertmannite) 같은 Al-, Fe-황산염 광물이 폐광석과 산성광산배수에서 이차적으로 형성되는 과정과 그 의미를 고찰하는 데 있다.

지질, 시료채취 및 실험

달성광산 일대의 지질은 백악기말의 불국사관입암류와 다양한 화산암류로 구성되어 있다(Fig. 1). 텅스텐광상을 형성하는 주광체는 안산암류에서 각력 파이프상(breccia pipe)으로 발달하는데, 주로 황동석, 황철석, 흑중석(wolframite)으로 구성되며, 소량의 bismuthinite, 휘수연광(molybdenite), 회중석(scheelite), 유비철석, 자황철석(pyrrhotite), 능철석(siderite), 석영, 방해석, 및 기타 부수광물이 수반된다(원종관과 김기태, 1966; 서승조, 1975; 이진국, 1993). 이 광산에서 발달하는 하천수계는 광산폐석더미의 남서부에서 발원하여 1.2 km를 진행하여 상원리에 이르는데, 마을입구에는 동, 북편으로부터 두 개의 비오염 지천이 이 하천에 합류된다. 이 하천은 대구시를 남에서 북으로 흐르는 신천의 상류로 유입된다. 따라서, 본 광산에서부터 상원리에 이르는 본 연구의 대상지역인 수계구간은 인위적인 오염 뿐만 아니라 비오염 하천에 의한 희석의 영향을 배제할 수 있다.

본 연구에서는 2003년 5월에 광산궤도 주변

의 폐석더미에서 산화환경에 노출되어 여러 가지 용탈과정을 겪고 있는 폐금속 광석들을 채취하였으며, 물시료는 폐석더미 최하단부에서 발원하여 흐르는 하천을 대상으로 최상류에서 상원리 입구까지 70~100 m 간격으로 7개 지점을 선정하여 채수하였다(Fig. 2). 폐석더미 하부에는 직경 50 cm의 배관이 설치되어 있는데 이곳의 유출수를 1번 지점으로 선정하였다. 이곳은 강우나 천부지하수가 폐석더미를 통과한 후, 하부에서 집수되어 이 관로를 통하여 지표로 유출되는 곳에 해당된다.

하천의 수질은 현장에서 pH, EC, 산화환원전위(Eh), 용존산소(DO), 온도를 측정하였으며, 0.45 μ m필터를 통과시켜 채수한 물시료는 양이온분석용의 경우 농질산을 사용하여 pH3 이하로 낮추어 Nalgene 폴리에틸렌 용기에 저장하였으며, 음이온분석용 시료는 진공튜브(vacutainer)에 주사기를 이용하여 저장한 후, 실험실로 운반하였다. 하천수 시료는 ICP-AES(유도결합플라즈마 방출분광기)와 IC(이온크로마토그래피)를 이용하여 주요 양이온과 중금속이온, 및 음이온을 분석하였다. 수질분석 결과를 바탕으로 MINT-EQA2 (Allison *et al.*, 1991) 프로그램을 이용하여 침전가능한 광물들의 포화지수를 계산하였다. 또한, 하천바닥에서 과포화상태에 도달하여 침전, 퇴적된 이차광물을 주사기를 이용하여 채집하여 이들의 광물학적, 환경지구화학적 특징을 연구하였다.

폐광석에는 황철석, 황동석, 유비철석, 방연석, sheelite가 혼하며, 방해석과 석영은 맥상으로 함유된다. 이들 금속광물들의 표면은 흔히 검붉게 산화되어 있으며, 미립질의 철수산화물들이 그 표면을 덮기도 한다. 산화상태에서의 이들의 용해변질과정 동안 미세조직 변화와 광물학적 특징을 관찰하기 위하여 Hitachi S4200 모델의 Field-Emission 주사전자현미경(SEM)을 이용하였으며, EDS(energy dispersive spectrum)로써 화학성분을 반정량적으로 분석하였다. 폐광석과 하천침전물의 경우, 황화물이 상당량 함유되어 있는데, EDS분석시에는 황(S)과 금(Au)원소의 스펙트럼선 서로 중첩되므로 성분분석시 주의를 요한다. 따라서 본 연구에서는 관찰할 시료표면을 백금(Pt)으로 코팅을 하여 사용하였다.

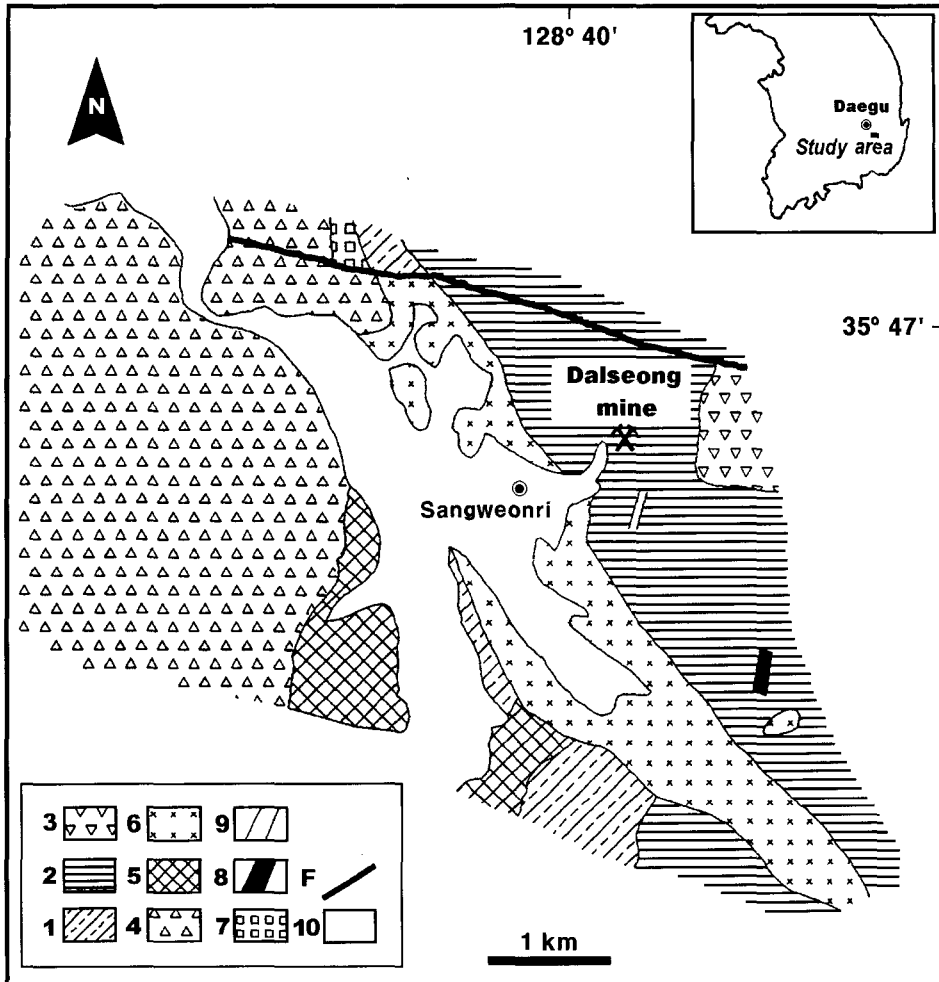


Fig. 1. Geological map of the Dalseong mine area at Dalseong-gun, Daegu. 1; Jain Formation, 2; Andesitic rocks, 3; Andesitic porphyry, 4; Intrusive dacite breccia, 5; Granite porphyry, 6; Quartz monzonite, 7; Felsite, 8; Intermediate dike, 9; Acidic dike, 10; Alluvium, F; Fault.

결과 및 토의

수질특성

달성광산의 산성광산배수는 하류로 갈수록 pH가 감소하는 특징을 보인다(Table 1). 최상류 지점(1번)에서의 pH는 5.76이며, 최하류 지점(7번)에서는 pH 4.64를 나타낸다. Eh는 467~620 mV 범위인데, 하류로 갈수록 증가하는 양상을 보인다. 전기전도도(EC)는 1085~1454 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 범위이며 하류로 갈수록 감소한다. 특이하게도 2

번 지점에서는 pH가 6.37로 본 수계에서 가장 높아지는데, 이때 주요 성분들의 함량은 급감하는 특징을 나타낸다. 이는 pH가 상대적으로 높으므로 하천수로부터 광물들이 쉽게 침전하기 때문인 것으로 판단된다.

주요 용존성분 가운데서 가장 함량이 높은 것은 SO_4 로서 950.4~642.2 mg/L 범위인데, 점차 하류로 가면서 30% 이상 감소한다. Ca, Na, Mg, Si, Mn의 함량은 수십 mg/L 이상으로써 비교적 높다. Al은 0.06~1.96 mg/L 범위로서 타 성분에 비하면 낮으나, 일반적인 하천수에 비하

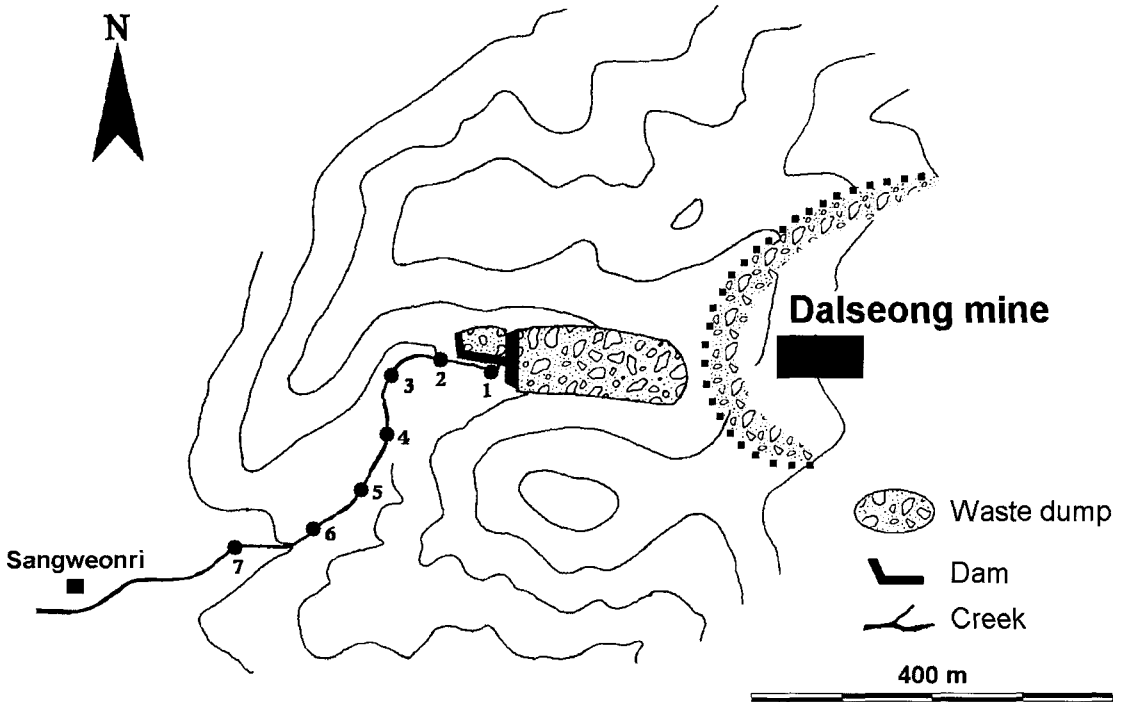


Fig. 2. Sampling sites of polluted waters and precipitates along the acid mine drainage are denoted by numbers from upstream toward downstream. Gangue and heavy metal minerals were collected from the waste dump of the mine.

면 높은 함량을 보인다. 초기 유출수의 Al 함량은 1.85 mg/L이나, 2번 지점에서 0.06 mg/L으로 급감한다. 이같은 현상은 1번~2번 지점 사이의 구간에서만 흰색 침전물이 집중적으로 관찰되는 것으로 보아, 알루미늄광물들의 침전작용에 의하여 하천수로부터 Al이 제거되는 것으로 해석된다. 그런데, Al의 함량은 pH가 급감하는 3번 지점에 이르면 다시 증가하며, 하류로 갈수록 지속적으로 증가한다. 이같은 현상은 하천수가 산성환경으로 변하면 Al의 용해도는 그에 따라 증가하게 되므로 결과적으로 하천수에서의 Al의 함량도 다시 증가하기 때문이다. 주요 중금속원소로서는 Cu, Zn이 최대 2 mg/L 이상 포함되어 있으며, 비소를 비롯한 주요 유해성분들의 함량은 1 mg/L 이하의 미량으로 함유된다. Cu의 경우 2번 지점에서 감소하다가 거의 일정한 수준을 계속 유지한다. 그러나, Zn은 하류로 갈수록 점차 감소하고, Fe도 마찬가지로 하류로 갈수록 일관성 있게 감소한다. 이 경우, pH가

증가하면서 주요 이온들이 과포화에 도달하면서 침전하거나, 또는 고상의 표면에 흡착되면서 용존이온 성분들을 제거시키는 전형적인 AMD의 특징과 거의 비슷하다. 그렇지만, 본 하천수는 하류로 갈수록 pH가 감소함에도 불구하고, 주요 용존이온의 함량이 지속적으로 감소한다는 사실은 특기할 만하다.

포화지수와 화학종의 존재양상

MINTEQA2를 이용하여 화학종(chemical speciation)을 계산한 결과에 따르면 Al은 다양한 유형으로 존재하는 것으로 나타났다. 구체적으로 보면, 1번 지점에서는 $Al(OH)_2^+$ 은 46.5%로 가장 많고, $Al(OH)_3(AQ)$ 28.4%, $AlOH^{2+}$ 9.8%, $AlSO_4^+$ 6.6%, Al^{3+} 6.5%, $Al(SO_4)_2^-$ 2.0%의 상태로 존재한다. 따라서 알루미늄수산화 이온이 가장 흔한 형태임을 알 수 있다. 그외 지점에서도 이와 유사한 양상을 보인다. 한편, 광물의 용해

Table 1. Water chemistry of a creek at Dalseong mine (unit: mg/L)

	1	2	3	4	5	6	7
Si	23.87	22.88	22.36	21.71	21.65	21.54	20.40
Al	1.85	0.06	0.74	1.23	1.65	1.74	1.96
Fe	9.51	6.60	3.78	1.92	0.26	0.08	0.08
Mg	55.67	50.90	46.96	46.83	41.54	39.03	39.64
Mn	19.48	18.59	17.00	16.95	14.97	13.84	13.60
Ca	226.07	206.15	186.59	189.33	165.50	153.68	147.61
K	5.01	15.07	5.10	5.42	4.55	4.46	4.75
Na	113.96	84.10	75.74	73.18	66.82	61.12	58.56
As	0.50	0.48	0.43	0.41	0.42	0.40	0.36
Co	0.18	0.16	0.15	0.15	0.13	0.13	0.12
Cu	2.24	1.65	1.96	2.00	2.03	1.97	2.11
Li	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03
Sr	0.82	0.75	0.79	0.69	0.62	0.61	0.64
Zn	2.32	2.01	1.88	1.87	1.71	1.60	1.59
Br	2.65	2.07	2.59	2.23	1.66	1.52	2.09
Cl	3.73	27.08	3.31	3.36	3.22	4.49	7.05
NO ₃	2.30	2.19	2.04	2.22	2.73	3.34	4.60
SO ₄	950.43	921.71	826.89	809.40	752.06	697.95	642.18
pH	5.76	6.37	5.43	5.00	4.69	4.59	4.64
EC	1267.0	1454.0	1356.0	1301.0	1218.0	1118.0	1085.0
Eh	467.3	412.0	468.6	517.8	578.0	620.0	578.0
DO	3.55	3.56	4.53	4.35	3.85	4.44	3.49
T	16.90	23.60	22.50	23.30	21.80	20.60	19.10

도와 용존이온의 활동도를 이용하여 포화지수 (saturation index, SI)를 계산해 보면, 실제로 하천수에서 정출가능한 광물들의 유형과 과포화, 불포화 정도를 알 수 있다(Table 2). 대표적인 황산염광물인 명반석과 경석고(gypsum)간 포화지수, 명반석과 고용체를 이루는 광물인 jarosite와 경석고간의 포화지수를 비교해 보면 상류에서 하류로 갈수록 이들은 모두 함께 감소하는 양상을 보인다(Fig. 3). 그러나, 명반석의 경우 2번 지점에서 급격하게 감소한 후, 3번 지점에서 다시 포화지수가 상승하다가 하류까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타낸다. Al의 함량 변화 추이를 앞에서 언급한 바와 같이, 명반석의 포화지수는 전체 Al의 함량변화에 민감하게 영향을 받음을 의미한다. Al은 화학종계산에서 알 수 있듯이 주로 알루미늄 수산화광물로 존재하나, 일부분은 명반석에 들어가는 것으로 볼 수 있다. 이에 반하여 명반석과 고용체를 이루는 Fe 단종인 jarosite에는 Al이 거의 들어가지 않으므로, 2번 지점에서처럼 급격한 Al 감소가 있는 곳에서도 급격한 포화지수 변동은 나타나지 않는다. 한편, 경석고의 포화지수가 감소함에 따

라 jarosite의 포화지수도 감소한다. 따라서 이 두 광물의 포화지수의 경우 SO₄의 함량변화에 민감하게 대응하는 것으로 볼 수 있다. 한편, pH의 변화에 따라서 명반석과 jarosite의 포화지수는 2번 지점을 제외하면 지속적으로 감소한다. 즉, 하류로 갈수록 pH가 감소함에 따라서 이들의 포화지수도 감소한다. 이는 상류, 중류에서 이들 광물이 침전되면서 Al, Ca황산염 광물이 일부 제거되므로 하천수에서는 이들의 총 용존량이 감소하여 포화지수가 감소되는 것으로 해석된다. 그렇지만 전반적으로 볼 때, 이들의 용존함량이 여전히 높아 이들 광물은 계속 과포화 상태에 도달해 있으므로, 결정화작용은 계속 진행될 수 있을 것으로 예측된다.

하상 침전물내 명반석의 SEM 관찰

달성광산 수계에서 초기의 폐수는 pH 5.76의 약산성을 보이는데, 하류로 갈수록 pH가 4.65까지 감소한다. 특히, 갈수기인 봄, 가을동안에는 최저 pH 3~pH 3.5까지 감소하는 것으로 나타났다. 하천바닥의 침전광물은 상류에서 하류로

Table 2. Saturation indices of possible mineral phases calculated using MINTEQ code

sampling site	1	2	3	4	5	6	7
Al(OH) ₃ (am)	1.558	0.692	0.631	-0.171	-0.985	-1.302	-1.166
Al(OH)SO ₄	1.036	-1.482	0.418	0.369	0.254	0.192	0.291
Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	10.302	3.903	5.827	3.221	0.947	0.164	0.957
ALUNITE	10.557	5.248	7.658	6.3	4.983	4.523	5.048
ANHYDRITE	-0.52	-0.504	-0.543	-0.565	-0.64	-0.694	-0.744
BOEHMITE	2.578	1.764	1.694	0.898	0.073	-0.253	-0.129
DIASPORE	4.355	3.481	3.421	2.618	1.805	1.491	1.628
EPSOMITE	-3.26	-3.353	-3.366	-3.41	-3.454	-3.483	-3.485
FERRIHYDRITE	2.695	3.141	1.963	1.23	0.042	-0.596	-0.548
GIBBSITE(C)	3.478	2.612	2.551	1.749	0.935	0.618	0.754
Al ₂ O ₃	0.484	-2.102	-2.087	-3.792	-5.231	-5.712	-5.249
GOETHITE	6.79	7.482	6.264	5.56	4.318	3.636	3.629
GYPSUM	-0.227	-0.279	-0.308	-0.338	-0.397	-0.439	-0.474
HEMATITE	18.549	19.966	17.525	16.121	13.629	12.26	12.239
Na-JAROSITE	8.742	8.725	7.892	6.93	4.095	2.291	2.066
K-JAROSITE	10.852	11.361	10.117	9.187	6.334	4.574	4.415
JAROSITE	5.876	5.703	5.803	5.321	2.761	1.036	0.706
MAGHEMITE	8.787	9.679	7.322	5.856	3.481	2.205	2.301
MIRABILITE	-5.672	-6.262	-6.286	-6.404	-6.421	-6.459	-6.452
CU(OH) ₂	-2.314	-0.991	-2.815	-3.613	-4.272	-4.518	-4.434
ATACAMITE	-4.256	-1.557	-4.231	-6.329	-7.306	-7.517	-7.155
ANTLERITE	-2.302	-0.335	-3.788	-5.473	-6.673	-7.095	-6.798
BROCHANTITE	-2.715	0.318	-4.918	-7.432	-9.234	-9.856	-9.416
LANGITE	-4.975	-1.269	-6.614	-9.049	-10.999	-11.741	-11.452
TENORITE	-1.294	0.03	-1.794	-2.593	-3.252	-3.498	-3.413
CHALCANTHITE	-4.62	-4.805	-4.69	-4.719	-4.71	-4.728	-4.711
CUPRICFERIT	15.139	17.754	13.508	11.291	8.168	6.575	6.667
ZINCITE	-4.97	-3.424	-5.413	-6.205	-6.935	-7.215	-7.186
ZNSO ₄	-6.957	-6.827	-6.892	-6.904	-6.986	-7.054	-7.114
BIANCHITE	-5.548	-5.596	-5.632	-5.665	-5.708	-5.745	-5.765
GOSLARITE	-5.283	-5.39	-5.416	-5.456	-5.486	-5.512	-5.519
MAG-FERRITE	5.514	8.719	4.265	2.092	-1.194	-2.887	-2.926
LEPIDOCROCIT	6.215	6.661	5.483	4.75	3.562	2.924	2.972
pH	5.76	6.37	5.43	5.00	4.69	4.59	4.64

갈수록 다양한 색을 띠며, 침전되는 정도도 상이하게 나타난다. 예를 들면, 하천 최상류의 1번 지점에서는 노란갈색(yellowish brown)이 주를 이룬다. 그러나, 비록 소량이지만 흰 침전물이 간헐적으로 이 노란갈색 침전물을 부분적으로 덮거나, 일부 바닥에서는 서로 혼재된 양상을 보이기도 한다. 이 흰색 침전물은 결정도가 불량한 명반석과 배사알루미나이트이며, 노란갈색의 침전광물은 거의 침철석(goethite)으로 이루어진다. 지표로 유출된 하천수는 2번 지점으로 가는 동안 pH가 6.4까지 상승하는데, 이 구간에서 흰색광물들이 지속적으로 침전하는 현상을 관찰할 수 있다. 이때, Al은 결정도가 불량한 알루미늄 수산화물과 알루미늄 황산염광물로 침전된다. 이는 전술한 바와같이 Al이 포화상태에

도달하면서 결정화되어 침전하는 현상으로써, 본 수계로부터 Al의 함량이 급감하는 이 지점의 지구화학적 수질특성과 잘 부합된다. pH가 Al의 첫째 가수분해 상수 $pK_1=5.0$ 에 도달하기 전까지는 Al의 가수분해는 무시할 만한데, Al은 지구화학적 반응에 영향을 거의 받지 않고 지표수를 따라서 계속 이동하여 흘러간다. 그러나, pH가 pK_1 에 도달하면 가수분해는 Al을 불용성으로 만들게 되므로 이때부터 Al이 침전하게 된다(Nordstrom and Ball, 1986). 2번 지점의 경우, Al의 pK_1 을 초과하는 pH를 나타내는데, Al의 용해도가 낮아지면 불용성의 특성을 띠게 되므로 여기에서 알루미늄 수산화물이나 알루미늄 황산염광물이 잘 침전되는 것으로 볼 수 있다. 한편, 3번 지점에서부터는 비록 양적인 차이는

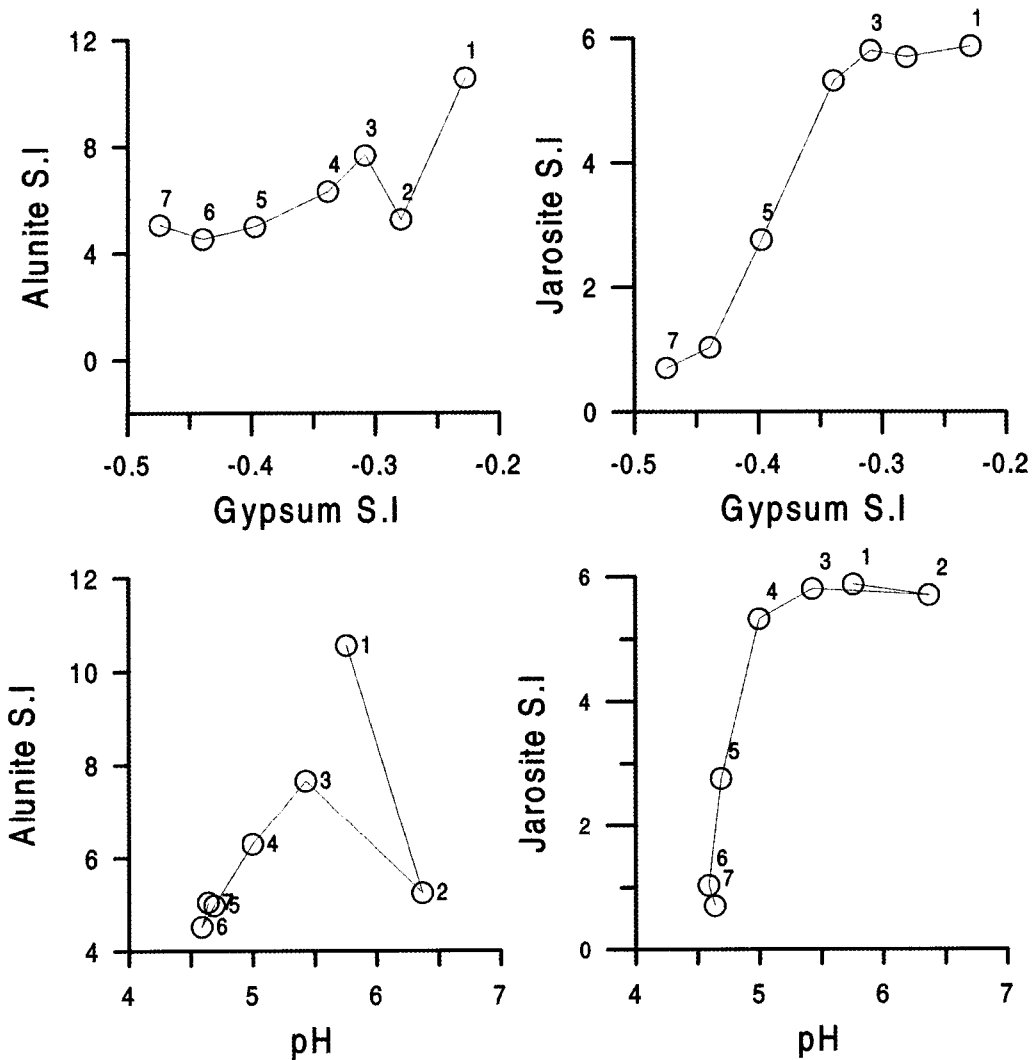


Fig. 3. Comparison and variations of saturation index of sulfates with pH (from site 1 at upstream toward site 7 at downstream).

있더라도 적갈색(reddish brown)의 침전광물이 하류까지 지속적으로 관찰된다. 이 침전광물은 TEM-EDS 분석결과, 철수산화 황산염광물인 슈베르트마나이트(schwertmannite)인데(Choo and Lee, 2004 in preparation), 이 광물은 달성광산 폐수처리장에서도 흔하게 형성되는 것으로 알려져 있다(Choo and Lee, 2002; 이지은, 2003; 이지은 외, 2003). 특히, 1몰의 슈베르트마나이트가 형성되기 위해서는 22개의 수소이온이 발생되므로 이 광물이 형성되면서 산도가 급증하게 된다. 따라서 pH는 이 광물의 형성과 더불어 급

격하게 낮아지게 된다. 본 하천수에서 하류로 갈수록 감소하는 pH의 변화추이와 하상에 침전된 광물의 특징을 고려할 때, 이들은 서로 밀접한 관련성을 가지는 것으로 보인다. 즉, 하류로 갈수록 pH가 감소하는 현상은 슈베르트마나이트의 형성에 기인하는 것으로 판단된다. Al을 비롯한 유해원소들은 낮은 pH에서 용해도가 증가하므로 하류로 갈수록 높은 이동성을 가질 수 있다. 그렇지만, 하류로 가면서 이들의 함량이 전반적으로 약간 감소하기 때문에 슈베르트마나이트가 침전될 때 공침하거나, 이 광물에 흡착

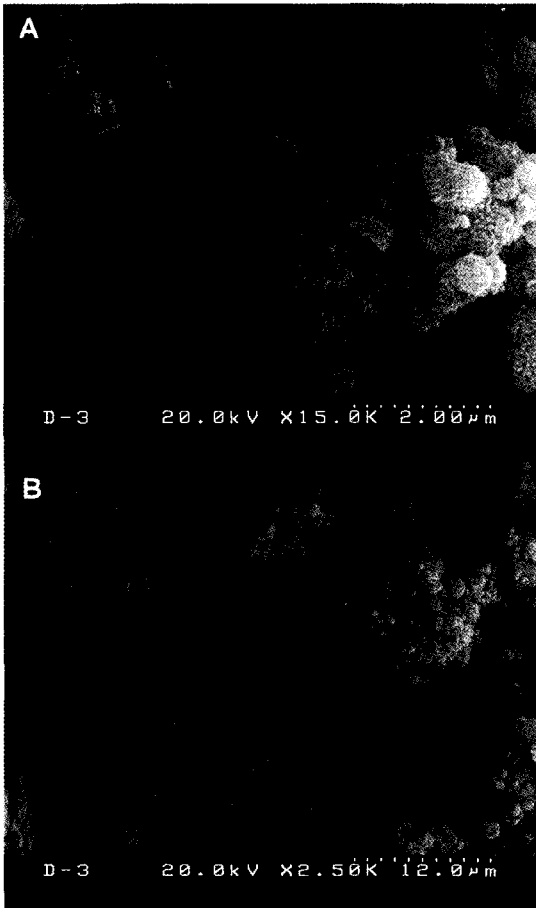


Fig. 4. SEM microphotographs show alunitic(a), diatom(d), and schwertmanite(s) in reddish precipitates at D-3 site where pH is 5.4 (see Table 1 for more information).

되면서 일부 저감되는 것으로 생각된다. 명반석의 경우, 실제로 하상에서 과포화로 정출되어 하상에 침전물로 존재하므로, 포화지수 계산결과와 잘 일치한다. 그러나, 슈베르트마나이트가 침전하는 pH 5 이하의 산성환경에서는 명반석은 침전물을 형성시키지 못한다. 황산염 광물인 명반석과 슈베르트마나이트는 SO_4 의 함량이 여전히 높고, Al의 pK1 보다 높은 pH에서 함께 결정화되어 하상에 침전된다(Fig. 4a). pH가 약 산성인 3번 지점에서 명반석은 거의 구형을 나타내는데, 수많은 미립질의 결정들의 집합체로서 나타난다. 슈베르트마나이트도 마찬가지로 거의 구형인데, 명반석보다는 침상인 수많은 미정질의 집합체로서 구성된다. 한편, 규조(diatom)는

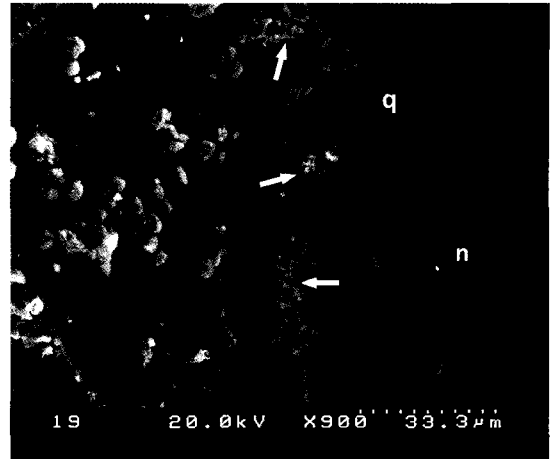


Fig. 5. SEM photomicrograph showing alunite(a), natroalunite(n) precipitated on quartz(q) phenocryst in waste metals collected from oxidized dumps. Arrows denote mixtures of alunite and natroalunite.

명반석과 슈베르트마나이트가 결정화 된 곳에 산재하는 것이 특징적이다(Fig. 4b). 그러나, 규조가 슈베르트마나이트의 형성에 직접 연관되는 증거는 발견되지 않는다. 그보다는 명반석결정이 집합체를 형성하는 곳에서는 슈베르트마나이트가 밀접히 수반된다. 여기에는 황산이온이 공통적으로 중요한 역할을 하는 것으로 보이나, 구체적인 형성과정을 이해하기 위해서는 심도있는 추가연구가 요구된다.

중금속원소들이 황화물과 수반되거나 부수광물로 존재하는 경우, 산성광산배수는 이들 광물의 산화작용에 의하여 발생되는데 중금속원소들은 산성환경하에서 이동성이 높다. Fe, Al-수산화 황산염광물과 수산화광물은 흡착과 공침을 통하여 이들 중금속원소들을 수계로부터 제거하는 기능을 가지게 된다. 본 산성광산배수의 유해성분들은 하천을 따라 다소 저감되기는 하나, pH가 점차 감소하므로 침전물은 쉽게 다시 용해될 수 있다. 그러므로, 장기간으로 볼 때 이 하천의 지구화학적 안정성은 여전히 우려된다.

폐금속광석에서 명반석의 형성특징

지표환경에 노출된 폐금속광석에서는 산화작용으로 인하여 다양한 이차광물이 기존의 광물 표면에 성장하거나, 피복되어 있다. 특히, 명반석은 전술한 바와 같은 구형, 싸리버섯 같은 정

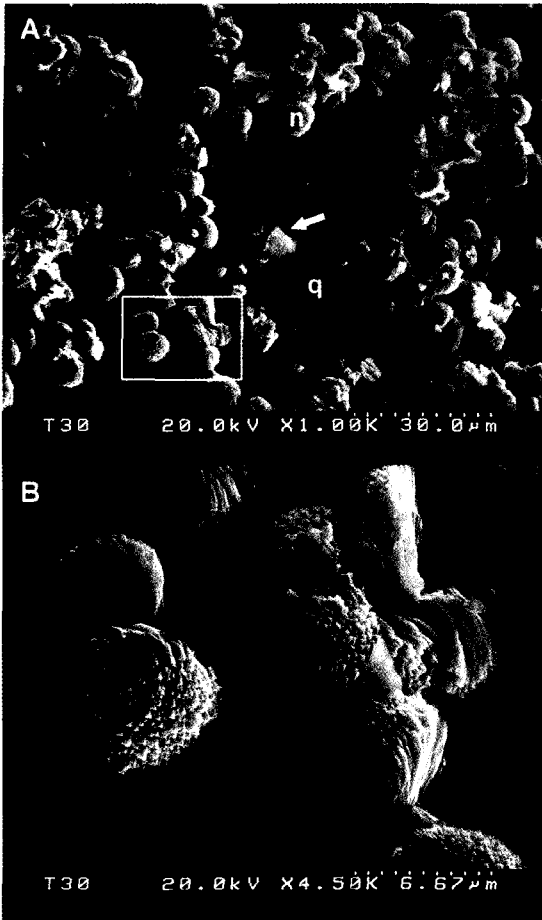


Fig. 6. SEM microphotographs show alunite(a) and quartz(q) in waste metals. (A) Aggregates of spherical alunite. A triangular crystal marked by an arrow (center) represents a mixture phase composed of alunite and quartz. (B) Enlarged image of an area marked by rectangular in (A) shows well formed alunite with botrytis-like habit.

벽(botrytis-like habit), 또는 방사상의 결정집합체로 나타난다(Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7). 또한, Na가 약간 함유된 natroalunite가 함께 형성되기도 하며, 이 둘이 물리적 혼합체(mixture)처럼 나타나기도 한다. 변질된 석영반정으로부터 실리카 광물이 이차적으로 형성되는 것으로 볼 때, Si는 주로 석영으로부터 공급되는 것으로 보인다. 심하게 풍화, 변질된 황철석이 명반석 결정과 수반되는데(Fig. 7), 이는 황철석이 물과 산소와 결합하는 반응을 통하여 명반석이 형성되었음을

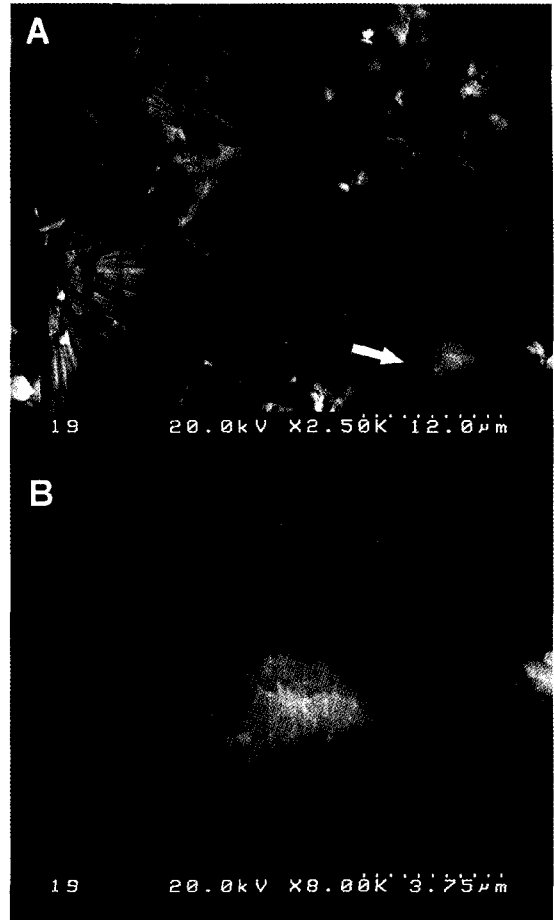


Fig. 7. SEM microphotographs of alunite associated with pyrite in waste metals. (A) Radiating crystals of alunite. (B) Enlarged image of an arrowed area in (A) showing intensively altered pyrite due to oxidation and weathering.

지시한다(예, Dill, 2001). 산화환경에서 광석으로부터 용탈되어 나온 알루미늄은 멀리 이동하지 못하고, 다시 황산이온과 결합하여 고상으로 안정화 된 것으로 볼 수 있다.

결 론

달성광산 수계와 폐금속 더미에서는 산화반응의 결과로 용탈된 알루미늄이 황산이온과 결합하여 이차적 기원의 황산염 광물들을 형성한다. 명반석은 하상 침전물에서 구형의 입자를 형성하며, 산화된 폐금속 광석에서는 싸리버섯

정벽(botrytis-like habit)이나, 방사상의 집합체로 나타난다. 비교적 SO_4 의 함량이 높은 본 하천에서는 pH 5~6 범위에서 명반석과 슈베르트마나이트는 공침한다. 명반석은 수계로부터 알루미늄 제거역할을 하며, 하류로 갈수록 pH가 감소하면서 과포화도가 감소한다. 명반석은 pH 5 이상에서는 실제로 과포화로 정출되어 하상에 침전물로 존재하므로, 포화지수 계산결과와 잘 일치한다. 본 산성광산배수의 유해성분들은 하천을 따라 다소 저감되기는 하나, 하류로 갈수록 슈베르트마나이트가 지속적으로 형성되므로 이에 따라 pH는 감소한다. 결과적으로 하상침전물은 다시 쉽게 용해될 수 있다. 따라서, 본 AMD에서 자연저감효과는 미미하며, 여전히 잠재적인 위해요소를 가지고 있다.

사 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-050-C00017)에 의하여 연구되었다. FE-SEM과 ICP분석 동안 협조해 준 한국기초과학연구원(KBSI) 대구분소의 황기주, 이정현 연구원과 수질자료 정리를 도와준 경북대학교 지질학과 이지은 석사에게 심심한 사의를 표한다. 초교의 미비점을 검토하고 개선점을 제시한 서울대학교 김정진 박사와의 의뢰의 심사위원께 감사드립니다.

참 고 문 헌

김경웅, 홍영국, 김택남 (1996) 달성광산 주변지역에서의 중금속 오염과 이의 제거방안. *자원환경지질학회지*, 29, 57-63.

김경웅 (1997) 달성광산 지역 토양의 중금속함량분석 결과의 평가. *지하수환경학회지*, 4, 20-26.

서승조 (1975) 달성-자인지역 몬조나이트내 흑운모와 장석의 원소분포양상과 광화작용에 관한 지구화학적 연구. *경북대학교 석사학위논문*, 47p.

원종관, 김기태 (1966) 달성광산부근의 지질과 광화작용에 대하여. *지질학회지*, 2, 52-68.

이재영, 김종근, 이인호, 이진국 (1993) 경북지역 폐금속광산이 환경에 미치는 영향. *광산지질학회지*, 26, 465-472.

이지은 (2003) 달성 폐광산 침출수 및 갭내수의 수리 지구화학적 특성과 비교. *경북대학교 석사학위논문*, 57p.

이지은, 김영규, 추창오 (2003) 달성 폐광산의 침출수 및 갭내 유출수의 수리지구화학적 특성과 비교. *지질학회지*, 39, 519-533.

이진국 (1993) 경상분지 백악기 화강암류의 광화작용 및 관련 폐금속광산에 대한 환경지구화학적 연구. *경북대학교 박사학위논문*, 200p.

정명채 (1996) 달성 Cu-W광산주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염. *자원환경지질학*, 29, 305-313.

Allison, J.D., Brown, D.S., and Novo-Gradac, K.J. (1991) MINTEQA2. A Geochemical Assessment data base and test cases for environmental systems: Verse. 3.0 user's manual. Report EPA/600/3-91/-21/Athens, GA. USEPA.

Bigham and Nordstrom (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N. Jambor, J.L., and Nordstrom, D.K. (eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 40, Mineral. Soc. America, 351-403.

Choo, C.O. and Lee, J.K. (2002) Mineralogical and geochemical controls on the formation of schwertmannite and goethite in the wetland at Dalseong tungsten mine, Korea. *Geosciences Jour.*, 6, 281-287.

Choo, C.O. and Lee, J.K. (2004) Formation of schwertmannite and its importance of environmental role in decreasing pH, Dalseong tungsten mine, Korea. *Env. Sci. Tech.* (submitted).

Dill, H.G. (2001) The geology of aluminum phosphates and sulphates of the alunite group minerals: a review. *Earth-Science Rev.*, 53, 35-93.

Kim, J. J., Kim, S. J., and Tazaki, K. (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and non-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Env. Geol.* 42, 19-31.

Kim, J.J., Kim, S.J., and Choo, C.O. (2003) Seasonal change of mineral precipitates from the coal mine drainage in the Taebak coal field, South Korea. *Geoche. Jour.* 37, 109-121.

Nordstrom, D.K. and Ball, J.W. (1986) The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters. *Science*, 232, 54-56.

Yu, J.Y. Huh, B., Choi, I.K., Cho, J.P., and Chang, H.W. (1999) Apparent solubilities of shwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3407-3416.

Yu, J.Y., Park, M.S., and Kim, J. H. (2002) Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. Jour.*, 36, 116-132.

2004년 2월 20일 원고접수, 2004년 3월 12일 게재승인.