

정량 X-선회절분석을 이용한 황철석 함량 결정과 산성 암반 배수 발생 평가에의 응용

Pyrite Content using Quantitative X-Ray Diffraction Analysis and Its Application to Prediction of Acid Rock Drainage

전 철 민 (Chul-Min Chon)^{1,*} · 김 재 곤 (Jae Gon Kim)¹ · 이 규 호 (Gyoo Ho Lee)²

¹한국지질자원연구원

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

²한국원자력연구소

(Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea)

요약 : 건설현장 절취사면 함황철석 암석시료의 X-선분말회절자료를 이용하여 매트릭스플러싱법(matrix-flushing method)과 ROCKJOCK 프로그램 두 가지 방법으로 구성광물을 정량분석하고 두 방법을 비교 평가하였다. 또한, 광물정량 분석결과를 이용하여 광물학적 중화능과 산발생능을 산출하여 전통적 방법으로 구한 산발생능과 비교함으로써 그 응용 가능성을 평가하였다. 광물학적 중화능과 산발생능을 좌우하는 물질인 방해석과 황철석에 대한 광물정량 분석결과, 두 방법 사이에는 약 0.95의 정의 상관관계를 보이고 있으나 매트릭스플러싱법으로 구한 값이 평균 약 1.45배 정도 크다. 총 황 분석값을 이용한 황철석 추정량과 XRD 자료를 이용하여 정량적으로 계산된 황철석 함량 간의 관계는 KB 시료를 제외하였을 경우에 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에서 각각 0.98과 0.92라는 높은 정의 상관관계를 보여주고 있으며 전통적인 acid-base accounting (ABA) 시험에서의 AP값에 대하여 이러한 상관관계가 그대로 반영된다. 방해석을 포함하는 유일한 시료인 YJ의 광물학적 NP는 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에 대하여 각각 23.0과 34.0(kg CaCO₃ equivalent per tonne)로 나타났다. 매트릭스플러싱법으로 산출된 AP값은 평균적으로 전통적인 산성배수 발생가능성 평가의 산발생능 값의 72%에 해당하며 ROCKJOCK 프로그램을 이용하여 산출된 산발생능 값의 47%에 해당한다. 따라서 황철석과 방해석 한 종에 대한 광물학적 AP와 NP 값의 산출만으로도 전통적인 산성배수 발생가능성 평가 이전에 효율적인 예측이 가능함을 보여주었다. 자류철석(pyrrhotite), 백운석, 능철석, 앵커라이트, 능망간석 등의 기타 개별 광물에 대한 추가 연구를 통하여 실제 건설현장 절토사면 시료에 대한 광물학적 NP와 AP 계산의 완성도를 높일 수 있으며, 산성암반배수 발생가능성 평가의 예비 지표로 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

주요어 : 광물학적 산발생능, 중화능, 매트릭스플러싱법, ROCKJOCK, 산성암반배수

ABSTRACT : We examined the mineralogical composition of pyrite-bearing rocks by quantitative powder X-ray diffraction analysis using the matrix-flushing method and ROCKJOCK (a full pattern fitting computer program). The neutralization potential (NP) and acid generating potential (AP) were

*교신저자: femini@kigam.re.kr

calculated on the basis of mineralogical compositions. The mineralogical AP was compared with the conventional AP calculated from bulk sulfur concentration to assess the applicability to the prediction of acid rock drainage (ARD). The pyrite content calculated by matrix-flushing method showed a high positive correlation ($r^2=0.95$) with those by ROCKJOCK. The pyrite contents by matrix-flushing method was 1.45 times larger than those by ROCKJOCK. The pyrite content and mineralogical AP obtained by the matrix-flushing method had a better correlation ($r^2=0.98$) with those by the total sulfur concentrations in the all samples except KB sample. The mineralogical NPs of YJ sample were 23.0 and 34.0 (kg CaCO₃ equivalent per tonne) by matrix-flushing method and ROCKJOCK, respectively. The AP calculated by matrix-flushing method and ROCKJOCK program were 47% and 72% of those by the conventional ABA test. We hereby suggest that the quantitative analysis using XRD data can be applied to prediction of ARD. For more reliable calculation of the mineralogical NP and AP, other sulfide and carbonate minerals such as pyrrhotite, dolomite, ankerite, siderite, rhodochrosite which can affect the mineralogical NP and AP should be considered.

Key words : acid generating potential (AP), neutralization potential (NP), matrix-flushing method, ROCKJOCK, acid rock drainage (ARD)

서 론

X-선회절분석(XRD)은 광물을 감정하는데 있어서 기본적이고도 효과적인 기기 분석 방법이지만, 그 광물조성을 정량적으로 평가하는데 있어서는 분석기술상 극복해야 할 변수가 많아서 그동안 다소 제한적으로 적용되어 왔다. 최근에 X-선회절분석 자료에 대한 전산처리 기술의 발달과 기기 성능의 발달에 따라 이 분석 방법을 통해서 토양, 암석, 퇴적물 등의 지질시료에 대한 광물조성을 정량적으로 분석 할 수 있는 상황에 이르렀다. X-선회절분석에 의한 지질시료의 다 성분 정량분석 방법 중 회절강도를 이용한 일반적인 방법은 외부표준물질로 강옥(corundum)을 사용하는 매트릭스플러싱법(matrix-flushing method) (Chung, 1974a, b)이 있으며, 결정학적으로 신뢰받는 방식은 리트벨트법(Rietveld, 1969)에 의한 정량분석법이 있다. Full Pattern Fitting 방법 중에서 최근에 널리 사용되는 리트벨트법은 분말회절자료를 이용하여 광물의 구조를 검증하고 정련(refinement) 하기 위하여 개발된 해석법이였지만, 최근 컴퓨터 관련 기술의 발달로 인해서 광물 단위의 정량분석에 효과적으로 적용되고 있다(Jones, 1989). 실험 및 분석 과정상의 이론적 복잡성을 해결한 컴퓨터 프로그램들(SIROQUANTTM, C2 CeriusTM 등)이 최근에 개발되어 상용화됨으로서 광물정량분석의 수행은 더욱 편리하게 이루어질 수 있다. 또한 미국지질조사소(U.S. Geological Survey)에서 ROCKJOCK

이라는 광물정량 Full Pattern Fitting 프로그램이 개발되어 무료로 배포되고 있으며 그 성능이 지속적으로 개선되고 있다(U.S. Geological Survey, 2003). 그러나 현재까지도 X-선회절패턴을 이용한 정량분석법은 해석자료 결과의 재현성과 정밀도에 있어서 많은 차이가 발생하기 때문에 제한적으로 이용되고 있다. 국제결정학연합(International Union of Crystallography, IUCr)에서는 매년 Quantitative Phase Analysis Round Robin 프로젝트를 통하여 분말회절자료를 이용한 정량분석법의 개발 및 관련 자료를 공유하고 있다(Madsen *et al.*, 2001; Scarlett *et al.*, 2002). 토양, 퇴적물, 암석 및 광석 등에 대한 광물 조성 및 정량화의 수단으로서 X-선회절 분석자료의 활용은 선택의 여지가 없는 필수적 요소이며, 화학분석, 비정질량, CEC 등의 다른 분석자료의 보완을 통해서 그 신뢰성을 더 향상시킬 수 있다.

황철석이 지하에서 대기과 차단되어 존재하면 안정된 상태로 존재하지만, 도로건설 등 토목공사 과정에서 지표에 노출될 경우 용존산소와 반응하여 산화되면 산성배수를 생성하고 환경오염과 사면안정성의 저해와 같은 문제를 야기한다. 따라서 도로건설 등 토목건설사업의 조사단계에서 암반의 산성배수 발생 개연성을 평가하여 산성배수의 발생에 대한 적절한 대책공법의 수립이 필요하다. 호주, 캐나다 등에서는 산성배수에 의한 피해를 많이 경험하여 암석에 대한 평가방법이 확립되어 건설공사의 조사단

계에서 암석의 산성배수 발생 개연성에 대한 적절한 평가와 대책이 시행되고 있다. 우리나라에서는 암반산성배수에 대한 평가가 시행된 적이 없으며 현재 일부 공사현장에서 산성배수에 의한 문제가 야기되고 있으나 실제에 대한 정확한 이해가 부족하여 적절한 대책이 이루어지지 않고 있다. 최근 외국에서 확립된 평가기법을 도입하여 우리나라의 암반에 대한 산성배수 발생 개연성에 대하여 평가 및 적용성 검토를 위한 연구가 국내에서 시작하였다(이규호 외, 2005a, b). 암반산성배수는 암석의 황철석 함량과 산에 대한 중화능에 좌우된다. 암석의 유허 함량을 측정하여 산발생능(AP: acid generating potential)을 계산하고 암석에 의한 산의 소모량을 측정하여 산에 대한 중화능(NP: neutralization potential)을 계산한다. 산발생능과 중화능의 차이를 계산하여 암석의 산성배수 발생개연성이 판단된다. Lawrence and Scheske (1997)와 Lawrence and Wang (1997)은 NP의 계산법을 제안하였으며, Paktunc (1999a, b)는 NP 값을 측정하고 해석하는데 있어서 어려움을 인식하고 광물학적 조성에 기초한 NP 값의 산출방법을 새롭게 제안하였을 뿐만 아니라 광물학적 AP값의 산출과 그 해석에 대하여 연구하였다. 이러한 이론적 방법론의 발전에 비하여 실제 건설현장 절토사면 시료에 대한 산성배수 관련 실증실험 연구는 부족하였으며 국내에서는 거의 이루어지고 있지 않다.

본 연구에서는 다양한 지질기원의 절취사면에서 얻어진 암석시료의 X-선분말회절자료를 이용하여 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 프로그램 두 가지 정량방법으로 황철석의 함량을 정량적으로 분석하고 두 정량방법을 비교 평가하였다. 또한, 광물정량결과를 이용하여 광물학적 중화능과 산발생능을 산출하였다. 마지막으로 분말회절자료 이용 광물정량법으로 산출된 광물학적 산발생능을 유허함량으로 분석된 산발생능(AP)과 비교함으로써 그 응용 가능성을 토론하였다.

연구방법

시료

산성배수의 발생을 육안으로 확인할 수 있거

나, 암반 내에 황철석이 포함되어 산성배수 발생 개연성이 높은 지역을 중심으로, 전국에 걸쳐 주로 건설현장 절취사면에서 21개의 암석시료를 수집하였다. 이중에서 기존 연구(이규호 외, 2006a, b)의 광물조성결과에서 X-선회절결과로부터 황철석의 존재가 확인된 시료 14개 시료를 선별하였으며, ROCKJOCK 프로그램의 내부표준물질 데이터베이스에 질석, 황동석, 전기석 등이 포함되어 있지 않기 때문에 이 광물을 함유한 3개의 시료를 제외한 11개 시료를 대상으로 연구를 수행하였다(표 1). 암석시료는 파쇄기(crusher)를 이용하여 수cm 이하 크기로 잘게 부수고 고르게 섞은 후, 그중 일부를 취하여 미분기(pulverizer)로 200 mesh 이하 입도까지 분쇄하였다. 분쇄된 시료는 노출된 황철석의 추가적인 산화를 방지하기 위해 실험 전까지 밀폐 용기에 보관하였다. X-선회절분석용 시료는 광물조성의 정량분석을 위하여 외부표준시료로서 시료당 5 wt.%의 강옥(corundum, Al_2O_3)을 첨가한 후 막자사발에서 균질하게 혼합 분쇄하였다.

X-선회절자료를 이용한 광물정량분석

암석시료의 광물조성 및 정량분석을 위하여 X'pert MPD (Phillips Co.)모델을 이용하여 X-선회절분석을 수행하였다. $3 \sim 65^\circ 2\theta$ 구간에서 0.02° step 간격으로 step당 1초의 분석조건으로 회절자료를 취득하였다. 또한, 광물학적 산발생능(AP)과의 비교를 위한 화학적 산발생능의 산출 근거가 되는 총 황의 함량은 LECO사의 Sulfur Determinator (SC-132 모델)로 분석하였다.

Matrix-flushing Method

Chung (1974a)는 X-선회절분석결과를 이용한 다성분계의 정량분석법을 제안하였다. 그는 X-선회절강도에 미치는 다양한 흡수인자의 영향을 제거하는 방법으로 flushing 물질을 이용하여 그 복잡성을 제거하였다. 이러한 매트릭스플러싱법에서 표준물질로 강옥(corundum, Al_2O_3)을 사용하였을 경우의 관계식은 다음과 같다.

$$x_i = \left(\frac{x_c}{RIR_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_c} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

여기서 x_i 는 i 광물상의 질량분(mass fraction),

Table 1. Sample descriptions and locations

Sample ID	Location		Rock types	Sampling	
	Latitude	Longitude		Rock	Water
YS	35,24,17.0	129,10,44.0	volcanics	○	○
KK	35,57,52.7	129,27,15.5	lignite	○	
BS	35,54,03.8	129,28,19.7	black shale	○	
YJ	35,55,32.9	128,28,58.8	sediments	○	
HK	36,12,47.2	127,56,39.8	phyllite	○	○
KB	36,10,07.2	127,22,54.0	phyllite	○	○
YW	37,08,53.3	128,32,14.1	coaly shale	○	
HB	36,29,55.5	127,35,36.4	slate	○	○
CH	36,09,10.1	129,20,51.1	mudstone	○	
CHG	36,09,10.6	129,20,52.5	crystalline tuff	○	○
CH3	36,02,26.6	129,18,39.7	mudstone	○	

RIR_i (Reference Intensity Ratio)는 강옥에 대한 *i* 광물상의 표준회절강도비(reference intensity ratio), I_i 는 *i* 광물상에 기인한 회절강도, I_c 는 강옥에 기인한 회절강도를 의미한다. RIR값은 강옥과 특정광물의 혼합비가 1:1일 경우의 가장 강한 회절강도의 비(I/I_c)를 의미하며 Powder Diffraction File (PDF)에 많은 광물상에 대하여 제시되고 있다.

ROCKJOCK 프로그램

이번 연구에 사용된 2003년판 ROCKJOCK (버전 4)은 2003년 미국지질조사소에서 개발되어 무료 배포되고 있는 Full Pattern Fitting 컴퓨터 프로그램이다. Full Pattern Fitting 방법은 결정구조계산이나 실측의 방법으로 합성한 합성 회절선(synthetic pattern)과 복합광물상 시료의 실측 회절선(observed pattern)을 비교하여 최소자승법을 통해 그 잔차(residual)를 최소화하는 방법이다. 리트벨트법의 경우 결정구조자료를 통해 계산된 개별 광물의 회절선을 표준회절선으로 사용하는 반면에 ROCKJOCK는 순수 표준광물시료의 실제 실험회절선(experimental pattern)을 데이터베이스화하여 합성회절선으로 사용하는 whole-pattern fitting routine (Smith *et al.*, 1987)을 이용하며 매트릭스플러싱법을 포함하고 있다. ROCKJOCK는 Microsoft Excel 기반의 프로그램인 FULLPAT (Chipera and Bish, 2002)와 거의 흡사하지만, 분석이 더욱 자동화되어 있고

점토광물분석이 가능한 점, 그리고 ZnO를 외부 표준시료로 사용한다는 점이 특징이다. 점토이외의 광물은 $20 \sim 65^\circ 2\theta$ 구간의 회절선에 대한 누적강도가 계산되고 점토광물은 $58 \sim 65^\circ 2\theta$ 의 (060) 회절선이 분석에 이용된다(그림 1). 이 프로그램은 Excel 기반으로 제작되어 사용하기가 쉽고 Srodon *et al.* (2001)이 제시한 점토정량 시료준비를 반영할 수도 있다는 점이 큰 장점이지만, 내부표준광물 데이터베이스가 아직 풍부하지 못하여 적용시료에 제한이 있는 점은 계속 개선해야할 점으로 여겨진다. 최근 버전인 ROCKJOCK version 5를 기준으로 회절패턴을 생성하기 위한 광물 데이터베이스는 약 100여 개이며 지속적으로 새로운 표준광물이 추가되고 있다.

결과 및 토의

X-선회절자료를 이용한 광물정량분석결과

대부분의 시료에서 주 구성광물은 석영, 장석류, 운모류, 황철석 등이었으며 모암에 따라서 스멕타이트, 카올리나이트, 납석, 감람석 등의 광물이 포함되어 있었다. 광물학적 NP와 AP를 산출하는데 있어서 대표적인 물질인 방해석과 황철석에 대하여 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 프로그램을 이용한 광물정량분석 결과를 표 2에 제시하였다. 두 방법 사이에는 약 0.95의 정

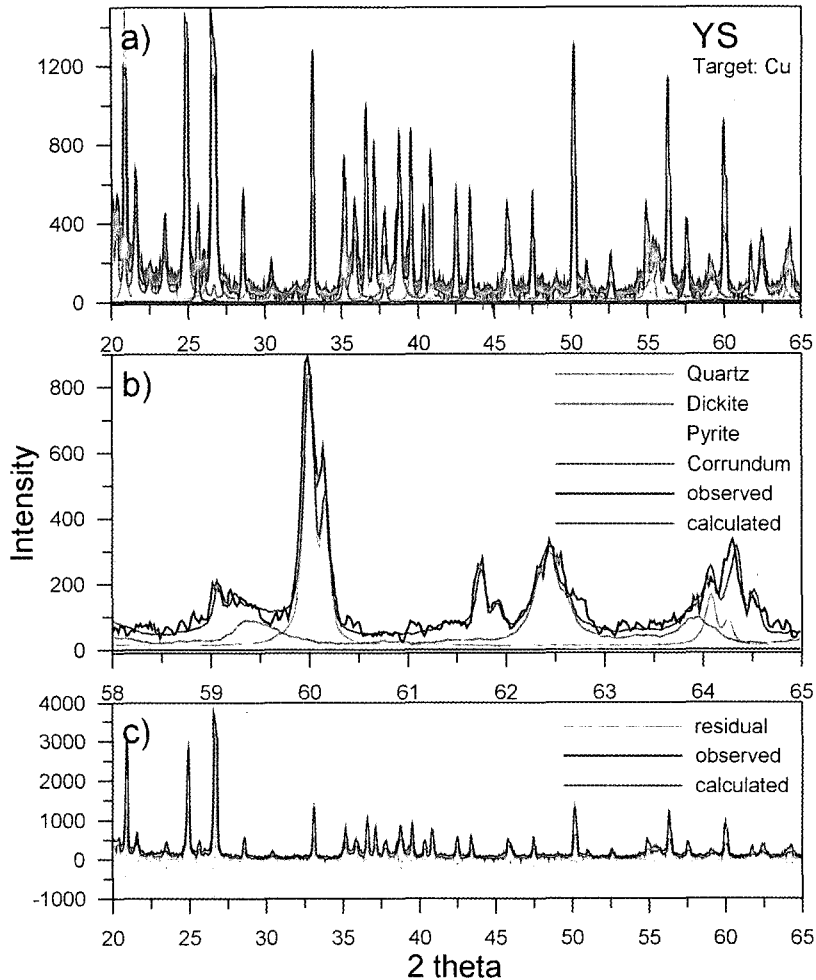


Fig. 1. XRD pattern of sample YS, a) full pattern region, b) the 58 to 65 degree region for clay minerals, and c) residual analysis using ROCKJOCK, a program for determining quantitative mineralogy from powder XRD data. Red and blue lines represent calculated and observed pattern, respectively.

의 상관관계를 보이고 있으나, 매트릭스플러싱법의 결과가 평균 약 1.45배 정도 큰 절대값을 보여주었다(그림 2a). 황분석값을 이용한 황철석 추정량과 XRD 자료로 계산된 황철석 함량 간의 관계는 그림 2b와 2c에 도시하였다. 두 정량방법 모두 총 황분석 결과로 추정된 황철석 함량에 비해 낮은 값으로 계산되었다. 그러나 KB 시료를 제외하였을 경우에 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에서 각각 0.98과 0.92라는 높은 정의 상관관계를 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 절토사면 암석시료 내에 황철석 이외의 비정질 혹은 이차황화광물이 소량 포함

되어 있기 때문으로 판단된다. 특히 KB 시료는 탄질세일로서 총 황 함량의 16.6 wt.%에 이르고 그중 황철석 이외의 형태로 탄내에 많이 포함되어 있기 때문에 그 경향을 달리 하는 것으로 추정된다.

광물학적 NP (Neutralization Potential)와 AP (Acid Generating Potential)

NP는 시료에 존재하는 산(acid)을 중화하는 양에 대한 척도이며, Sobek *et al.* (1978), Lawrence *et al.* (1989), Coastec Research Inc (1991)

Table 2. Pyrite and calcite contents using quantitative X-ray diffraction analyses and acid generating potential (AP) calculated based on bulk sulfur concentration

Method	matrix-flushing		ROCKJOCK		Total S	AP*	
Mineral	pyrite	calcite	pyrite	calcite	S		cal. pyrite**
Sample ID	wt.%	wt.%	wt.%	wt.%	(%)	S × 31.214	wt.%
YS	8.3	0.0	4.6	0.0	5.9	183.4	11.0
KK	0.4	0.0	0.3	0.0	0.5	15.7	0.9
BS	1.6	0.0	0.7	0.0	0.9	28.1	1.7
YJ	6.7	2.3	5.9	3.4	4.7	146.8	8.8
HK	1.2	0.0	0.6	0.0	0.7	22.3	1.3
KB	6.1	0.0	4.0	0.0	8.9	277.6	16.6
YW	3.7	0.0	1.9	0.0	3.2	100.7	6.0
HB	1.2	0.0	0.8	0.0	1.7	53.9	3.2
CH	1.9	0.0	1.4	0.0	1.3	41.2	2.5
CHG	0.3	0.0	0.4	0.0	0.0	0.8	0.0
CH3	1.7	0.0	1.1	0.0	1.4	42.5	2.5

* AP: calculated based on bulk sulfur concentrations (conventional ABA tests), kg CaCO₃ equivalent per tonne.

** cal. pyrite: calculated based on sulfur concentration.

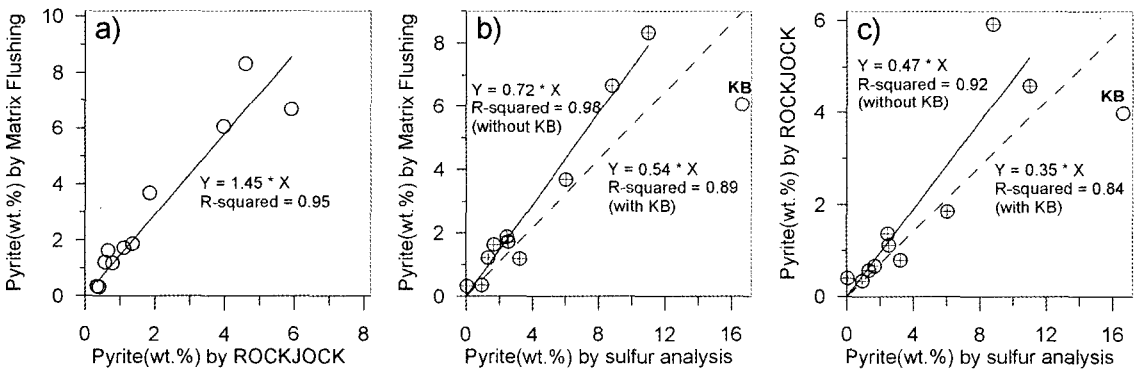


Fig. 2. Relationship between pyrite contents calculated by matrix-flushing method, ROCKJOCK program, and bulk sulfur concentration.

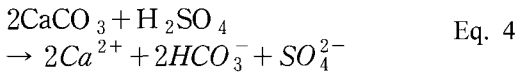
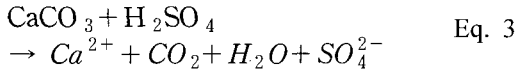
등에 의해 정립된 다양한 화학적 방법으로 그 값이 결정된다. Paktunc (1999a)는 NP 값을 측정하고 해석하는데 있어서 어려움을 인식하고 광물학적 조성에 기초한 NP 값의 산출방법을 새롭게 제안하였다. 이 방법에서는 각각의 광물에 대한 NP를 시료에 함유된 양과 중화반응의 화학양론에 기초하여 각 광물마다 계산하였다. NP는 황산의 당량이나 전통적인 방해석 당량의 단위로 표현될 수 있다. 한 종 이상의 중화 광

물이 존재할 경우, 전체 NP는 다음의 식(Eq. 2)으로 표현될 수 있다.

$$NP = \sum_{i=1}^k \frac{98.07848 \times 10 \times X_i \times c_i \times n_s}{n_i \times \omega_i} \quad \text{Eq. 2}$$

여기서 NP는 톤당 황산 당량(kg sulfuric acid equivalent per tonne)으로 표현된 광물학적 NP이며, 98.07848은 H₂SO₄의 분자량, 10은 kg/t의

단위환산지수, X_i 는 i 광물종의 양(wt.%), c_i 는 i 중화광물 단위화학적 산화불가능(non-oxidizable) 양이온 수, n_s 는 s 황화광물 1몰의 산화에 의해 생성되는 황산의 몰 수, n_i 는 n_s 몰을 소비하는데 필요한 광물의 몰 수, $1/\omega_i$ 는 i 중화광물의 분자량(g/mol), k 는 시료 내 중화광물종의 수를 의미한다. 만일 광물학적 NP를 톤당 방해석 당량(kg CaCO₃ equivalent per tonne)의 단위로 표현해야 한다면, 중요한 한 가지 사항을 고려해야 한다. 중요한 고려사항은 1몰의 황산을 중화시키기 위해서 1몰이나 2몰의 방해석(CaCO₃)이 필요하다는 사실이다. 이것은 중화과정 중에 다음의 반응식 중 어느 하나가 선행하는가에 따라 달라진다.



반응식 Eq. 3의 경우에 방해석의 분자량이 100.0869이므로 NP값은 Eq. 2에 1.0205를 곱함으로써 톤당 방해석 당량으로 환산될 수 있으며, 반응식 Eq. 4의 경우에는 2.041을 곱함으로써 환산될 수 있다.

황철석(pyrite)의 경우, Eq. 3이 적용될 때 n_i 는 2이며 Eq. 4가 적용된다면 4가 된다. 자류철석(pyrrhotite)의 경우, Eq. 3이 적용될 때 n_i 는 1이며 Eq. 4가 적용된다면 2가 된다. n_s 는 황철석의 경우 2이며 자류철석의 경우 1이다. NP를 산출하는 식에 필요한 기타 인자 ω , c 는 각 탄산염광물의 화학식에서 얻을 수 있다. 예를 들어 CaCO₃ (방해석)는 ω 가 100.0869, c 가 1.0이며, FeCO₃ (능철석)는 ω 가 115.8539, c 가 0.0이다. 또한 MnCO₃ (능망간석)는 ω 가 114.946949, c 가 1.0이며, Ca_{0.5}Fe_{0.3}Mg_{0.2}CO₃ (앵커라이트)는 ω 가 101.6624, c 가 0.7이다. 결국 NP값을 방해석 당량으로 표현하면 다음과 같다.

$$NP = 9.807848 \times X_i \quad \text{kg H}_2\text{SO}_4 \text{ eq/t (반응식 Eq. 3의 경우)} \quad \text{Eq. 5}$$

$$NP = 4.903924 \times X_i \quad \text{kg H}_2\text{SO}_4 \text{ eq/t (반응식 Eq. 4의 경우)} \quad \text{Eq. 6}$$

$$NP = 10.00869 \times X_i \quad \text{kg CaCO}_3 \text{ eq/t} \quad \text{Eq. 7}$$

황산을 중화시키는데 방해석과 백운석(Mg_{0.5}Ca_{0.5}CO₃)이 동등한 몰이 필요하다더라도 백운석의 NP는 방해석에 비해 1.1배 더 크다. 능철석은 초기에 중화제로 작용하지만 용해가 진행됨에 따라서 2가 철이 3가 철로 산화되며 수산화철로 침전되기 때문에 용액 내 산도를 증가시킨다. 따라서 능철석의 전체 중화 기여도는 0으로 간주된다. Mn은 산화불가능한 원소로 가정되기 때문에 탄산염광물 내의 Mn은 NP에 기여한다.

전통적인 ABA (acid-base accounting) 시험에서 AP (acid potential)은 전체 황의 농도에 기초하여 계산된다. 이 방식이 간단한 반면에, 모든 황이 황철석으로 존재한다는 원론적인 가정을 담고 있다. 만일 시험된 시료에 자류철석이 포함되어 있다면 AP 값은 1.5배까지 과추정될 수 있다. 시료 내에 황화광물이 한 종 이상 존재할 수 있음을 고려하기 위하여 AP는 다음의 방법으로 계산된다.

$$AP = \sum_{s=1}^m \frac{n_s \times 98.07848 \times X_s \times 10}{\omega_s} \quad \text{Eq. 8}$$

여기서 AP는 톤당 황산 당량(kg sulfuric acid equivalent per tonne), n_s 는 s 황화광물 1몰의 산화에 의해 생성되는 황산(H₂SO₄)의 몰 수, 98.07848은 황산의 분자량, 10은 kg/t의 단위환산지수, X_s 는 s 황화광물의 함량, ω_s 는 s 황화광물의 분자량(g/mol), m 은 시료 내 황화광물종의 수를 의미한다. 황철석의 분자량은 119.975인 반면에 자류철석은 87.91이다. 따라서 AP 관계식 Eq. 8은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$AP = 16.34982 \times X_s \quad \text{황철석의 경우} \quad \text{Eq. 9}$$

$$AP = 11.15669 \times X_s \quad \text{자류철석의 경우} \quad \text{Eq. 10}$$

NP와 마찬가지로 AP 역시 톤당 방해석 당량(kg CaCO₃ equivalent per tonne)의 단위로 환산할 수 있다. 반응식 Eq. 3의 경우에 Eq. 8에 1.0205를 곱하고, 반응식 Eq. 4의 경우는 2.021

Table 3. Mineralogical acid generating potential (AP) and neutralization potential (NP) calculated based on the quantitative X-ray diffraction analysis. (kg CaCO₃ equivalent per tonne)

Quantitative method	matrix-flushing		ROCKJOCK		Total S
	AP	NP	AP	NP	AP*
Sample ID					
YS	138.5	0.0	76.8	0.0	183.4
KK	6.7	0.0	5.0	0.0	15.7
BS	26.7	0.0	11.7	0.0	28.1
YJ	111.8	23.0	98.4	34.0	146.8
HK	20.0	0.0	10.0	0.0	22.3
KB	101.8	0.0	66.7	0.0	277.6
YW	61.7	0.0	31.7	0.0	100.7
HB	20.0	0.0	13.3	0.0	53.9
CH	31.7	0.0	23.4	0.0	41.2
CHG	5.0	0.0	6.7	0.0	0.8
CH3	28.4	0.0	18.4	0.0	42.5

* AP: calculated based on bulk sulfur concentration (conventional ABA tests).

를 곱함으로써 환산된다.

또 한 가지 대안 방법으로 AP는 전체 황 분석을 이용하여 계산될 수 있다. 위 식의 광물 함량(X_s) 값을 다음의 식으로 치환함으로써 AP를 구할 수 있다.

$$X_s = 1.87081 \times C \text{ 황철석의 경우} \quad \text{Eq. 11}$$

$$X_s = 2.74162 \times C \text{ 자류철석의 경우} \quad \text{Eq. 12}$$

여기서 C는 wt.% 단위의 황 농도이다.

위에서 얻어진 Eq. 5와 Eq. 9를 이용하여 광물학적 AP와 NP를 톤당 방해석 당량(kg CaCO₃ equivalent per tonne) 단위로 계산하여 산출하였다(표 3). NP의 경우 YJ 시료에서만 방해석이 검출되기 때문에 YJ 시료에 대하여 방해석만을 가정한 NP값을 계산하였다. 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에 대하여 각각 23.0과 34.0로 나타났으나 AP값이 111.8과 98.4로서 NP값에 비해 수 배 크기 때문에 산성배수발생가능성이 크다고 판단할 수 있다. AP값은 기본적으로 황철석 함량에 1차 선형관계를 가지며 정비례하기 때문에(Eq. 9), 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 프로그램을 이용한 광물정량

분석 결과의 경향(그림 2)과 동일한 경향을 보여주고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 탄질세일 시료 KB를 제외한다면 총 황 분석을 기반으로 한 전통적인 ABA 시험에서의 AP 값에 대하여 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법으로 산출된 AP값은 각각 0.98과 0.92라는 높은 정의 상관관계를 보여주고 있다. 그리고 매트릭스플러싱법으로 산출된 AP값은 평균적으로 전통적인 ABA 시험의 AP값의 72%를 차지하며 ROCKJOCK 프로그램을 이용하여 산출된 AP값의 47% 수준으로 계산되었다. 이와 같이 총 황분석을 이용한 전통적인 AP값이 X-선회절분석자료를 이용한 광물정량을 통해 얻어진 AP값보다 더 크게 나타나는 이유는 총 황분석을 통해 황철석 광물상뿐만 아니라 그 외의 비정질, 단원소, 이차광물 형태의 S까지 모두 검출되어 계산되기 때문이다. 그러나 황철석과 방해석 한 층에 대한 광물학적 AP와 NP 값의 산출만으로도 전통적인 산성배수발생가능성 평가에 충분한 가능성을 보여주었다. 광물학적 NP와 AP를 산출하는데 있어서 대표적인 물질인 방해석과 황철석뿐만 아니라 자류철석, 백운석, 능철석 등의 기타 주요 광물에 대한 추가 연구를 통하여 광물학적 NP와 AP 산출에 대한 완성도를 높일 필요가 있다고 판단된다.

결 론

광물학적 NP와 AP를 산출하는데 있어서 대표적인 물질인 방해석과 황철석에 대하여 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 프로그램을 이용한 광물정량분석 결과, 두 방법 사이에는 약 0.95의 정의 상관관계를 보이고 있으나 매트릭스플러싱법의 결과가 평균 약 1.45배 정도 크다. 총 황 분석값을 이용한 황철석 추정량과 XRD 자료를 이용하여 정량적으로 계산된 황철석 함량 간의 관계는 KB 시료를 제외하였을 경우에 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에서 각각 0.98과 0.92라는 높은 정의 상관관계를 보여주고 있다. 이러한 상관관계는 전통적인 ABA 시험에서의 AP 값에 그대로 반영된다.

광물학적 AP와 NP를 톤당 방해석 당량(kg CaCO₃ equivalent per tonne) 단위로 계산하면 NP의 경우 매트릭스플러싱법과 ROCKJOCK 방법에 대하여 각각 23.0과 34.0으로 나타났다. 매트릭스플러싱법으로 산출된 AP값은 평균적으로 전통적인 ABA 시험의 AP의 72%에 해당하며 ROCKJOCK 프로그램을 이용하여 산출된 AP값의 47%에 해당한다. 따라서 황철석과 방해석 한 종에 대한 광물학적 AP와 NP 값의 산출만으로도 전통적인 산성배수발생가능성 평가에 충분한 가능성을 보여주었다. 자류철석, 백운석, 능철석 등의 기타 개별 광물에 대한 추가 연구를 통하여 광물학적 NP와 AP 산출에 대한 완성도를 높일 수 있다고 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원이 수행하고 있는 한국건설교통기술평가원의 건설핵심기술연구개발사업(04핵심기술 A 02-04) 과제에서 지원되었습니다. 본 논문에 대한 세심한 심사와 건설적 비평을 해주신 경상대학교 최진범 교수님과 조현구 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

이규호, 김재곤, 박삼규, 이진수, 전철민, 김탁현 (2005a) 산성암반배수에 의한 절취사면 구조물의 피해 현황과 평가. 지반공학회논문집, 21, 83-92.
이규호, 김재곤, 이진수, 전철민, 박삼규, 김탁현, 고경석, 김통권 (2005b) 건설현장 절취사면의 산성암반 배수 발생특성과 잠재적 산발생능력 평가. 자원환

경지질, 38, 91-99.
Chipera S.J. and Bish D. (2002) FULLPAT: A full pattern quantitative analysis program for X-ray powder diffraction using measured and calculated patterns. J. Appl. Cryst., 35.
Chung, F.H. (1974a) Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis. J. Appl. Cryst., 7, 519-525.
Chung, F.H. (1974b) Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures. J. Appl. Cryst., 7, 526-531.
Coastec Research Inc. (1991) Acid rock drainage prediction manual. Energy, Mines and Resources, Canada, MEND Report 1.16.1 (b).
Jones, R.C. (1989) A computer program technique for X-ray diffraction curve fitting/peak decomposition. In: Quantitative Mineral Analysis of Clays. Pevear D.R., and Mumpton F.A. (eds.), cms workshop lectures, 1, The Clay Minerals Society, 39-52.
Lawrence, R.W., Poling, G.P. and Marchant, P.B. (1989) Investigation of predictive techniques for acid mine drainage. Energy, Mines and Resources Canada, CANMET, MEND Report 1.16.1.
Lawrence, R.W. and Scheske, M. (1997) A method to calculate the neutralization potential of mining wastes. Env. Geol., 32, 100-106.
Lawrence, R.W. and Wang, Y. (1997) Determination of Neutralization Potential in the prediction of Acid Rock Drainage. Proc. 4th International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC, 449-464.
Madsen, I.C., Scarlett, N.V.Y., Cranswick, L.M.D. and Lwin, T. (2001) Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 1a to 1h. J. Appl. Cryst., 34, 409-426.
Paktunc, A.D. (1999a) Characterization of mine wastes for the prediction of acid mine drainage. In: Azcue JM (ed) Environmental impacts of mining activities. emphasis on mitigation and remedial measures. Springer, Berlin Heidelberg New York, Chapter 3, 19-40.
Paktunc, A.D. (1999b) Mineralogical constraints on the determination of neutralization potential and prediction of acid mine drainage. Environ. Geol., 39(2), 103-112.
Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst., 2, 65-71.
Scarlett, N.V.Y., Madsen, I.C., Cranswick, L.M.D.,

- Lwin, T., Groleau, E., Stephenson, G., Aylmore, M. and Agron-Olshina, N. (2002) Outcomes of the International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Round Robin on Quantitative Phase Analysis: samples 2, 3, 4, synthetic bauxite, natural granodiorite and pharmaceuticals. *J. Appl. Cryst.*, 35, 383-400.
- Smith, D.K., Johnson Jr. G.G., Scheible, A., Wims, A.M., Johnson, J.L. and Ullman, G. (1987) Quantitative X-ray Powder Diffraction Method Using the Full Diffraction Pattern. *Powder Diffraction*, 2, 73-77.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. and Smith, R.M. (1978) Field and laboratory methods applicable to overburdens and minesoils. US EPA publication: EPA-600/2.78.054.
- Srodon, J., Drits, V.A., McCarty, D.K., Hsieh, J.C.C. and Eberl, D.D. (2001) Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations: *Clays Clay Miner.*, 49, 514-528.
- U.S. Geological Survey, 2003, User's guide to ROC-KJOCK - A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. Open-File Report 03-78. 49p.
-
- 2006년 5월 12일 원고접수, 2006년 6월 21일 게재승인.