

## 달성광산의 폐금속 광석의 용해메커니즘과 하상 침전물의 형성특징

추창오<sup>1,2</sup> · 이진국<sup>2</sup> · 정교철<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 지구환경과학과, <sup>2</sup>하천환경종합기술연구소

### Dissolution Mechanism of Abandoned Metal Ores and Formation of Ochreous Precipitates, Dalseong Mine

Chang Oh Choo<sup>1,2</sup>, Jin Kook Lee<sup>2</sup>, and Gyo-Cheol Jeong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

<sup>2</sup>Ecological River Environment Technology Institute

산성광산배수는 물-암석반응의 총체적인 결과를 반영하기 때문에 수질특성과 더불어 하상에 형성되는 이차적 기원의 침전물과도 밀접한 관련성을 가진다. 이를 위하여 달성광산의 산성광산배수의 수질특성과 바닥침전물, 폐금속광물의 변질특징을 분석하였다. 하상에는 pH 5이상에서 백색의 침전물이 형성되고, pH가 3~4로 낮은 환경에서는 슈베르트마나이트가 형성된다. 수질은 계절에 따라서도 다르게 나타난다. 폐수처리장의 2002년 10월 수질의 경우 2003년 3월 수질보다 pH가 더 낮으며, Al, Zn, Cu의 함량은 더 높다. 반면에 2003년 3월의 수질은 pH변동이 심하며 2002년 10월 수질에 비하여 As와 Cl의 함량도 더 높게 나타난다. 흰색의 침전물에 대한 <sup>27</sup>Al MAS 핵자기공명분석에 따르면 Al은 대부분 팔면체자리에 분포한다. 금속광물들은 반응성이 높은 가장자리나 모서리 부분이 집중적으로 용식되거나, 벽개를 따라 변질 분해된다. 황철석의 용해작용은 특징적으로 에칭홈 또는 모서리 에지부분에서 집중적으로 일어난다.

**주요어** : 산성광산배수, 달성광산, 침전물, 폐금속광물

The formation of acid mine drainage is closely related to water chemistry and ochreous sprecipitates formed at the bottom of creeks because it is initially derived from the possible water-rock interaction in abandoned waste metals at the mine. According to analyses on water, precipitates, and alteration characters of ore metals in Dalseong mine, whitish precipitates formed at pHs above 5 while schwertmannite formed at pH 3~4. Water chemistry vary with seasons. The water chemistry of the treatment site measured in October 2002 is characterized by lower pH, and higher Al, Zn, Cu contents relative to those in March, 2003. In the latter case, As and Cl contents are very high. <sup>27</sup>Al MAS NMR data show the presence of predominant octahedral Al in whitish precipitates. Metal ore minerals dissolve at margins, cleavage, or corner of crystals where reactive sites are potential. Pyrite dissolves, forming etch pits or smooth faces on the edge.

**Key words** : acid mine drainage, dalseong mine, precipitates, ore metals

## 서 론

산성광산배수(acid mine drainage, AMD)가 하천 뿐 아니라 인근의 천부대수층으로 유입되면 지하수시스템에도 악영향을 주게 된다. 또한 폐광산이 아니더라도 철광물을 비롯한 광석광물을 함유하는 퇴적물, 총적층에서도 물-암석 반응이 끊임없이 일어나기 때문에 이들에 포

함되어 있는 유해성분들은 쉽게 주변으로 확산된다. 예를 들면, 세계보건기구(WHO)가 주도한 지난 10년간에 걸친 연구에 따르면, 방글라데시와 인도 서부 벵갈(Bengal)지역의 총적층에는 비소가 음용수 기준이상으로 함유되어 이 일대의 수백만 거주민이 비소에 중독되었음이 밝혀졌는데, 이는 퇴적물내에 함유된 철, 비소광물이 지표나 천부대수층의 산화환경하에서 물-암석반응에

\*Corresponding author: jeong@andong.ac.kr

의하여 용해되어 대수층으로 확산된 경우로서, 인류역사 상 최대의 식수오염 재앙으로 간주되고 있다(Polizzotto, et al., 2002). 산성광산배수의 발생원인과 용출실험, 처분법에 관하여 그동안 국내외에서 수많은 연구가 이루어 졌으나(Choo and Lee, 2002; 이지은 외, 2003; 연규훈 외, 2005; Lee et al., 2005; Malmstrom et al., 2006; 추창오 외, 2007), 현장에 바로 적용할만한 일률적인 대안이 존재하지 않는다는 것이 산성광산배수의 가장 큰 문제점이다. 그 이유는 폐광산마다 구성광물의 특성과 물-암석반응의 정도가 다르기 때문에 이로 인하여 발생하는 산성광산배수의 양상이 다양하기 때문이다. 폐광산으로부터 발생하는 유해 성분은 하천을 통하여 인근으로 쉽게 확산되는데, 산성광산배수의 형성은 일차적으로 황철석을 비롯한 금속광석광물의 용해에 기인한다. 따라서 이같은 황화광물을 함유하고 있는 광석광물의 변질특징을 밝히는 것은 산성광산배수 발생의 근본적인 원인을 규명하는데 중요하다. 산성광산 배수는 금속광석광물이 물, 산소와 반응하면서 용해되어 나온 철, 황, 수소, 수산기 성분이 포함되어 있는데 이들은 수질이 변하면 지표의 하상에서 과포화에 도달하면서 재결정화된다. 그러나 상온상압인 지표환경에서는 하천수가 비교적 빠르게 유동하고 시간에 따라 수질변화가 심하게 때문에 안정하게 결정질을 형성하기 어렵다. 그러므로 이들 대부분은 비정질의 극미립질을 형성하는 것이 일반적이며, 수분이 제거되거나 건조되면 쉽게 과포화되어 재결정화된다. 특히 산성광산배수는 물-암석반응의 총체적인 결과를 반영하기 때문에 수질특성과 아울러 하상에 형성되는 이차적 기원의 침전물질의 특징과도 밀접한 관련성을 가진다.

본 연구에서는 대구광역시 남동부 인근에 소재하는 달성광산의 폐금속 광석의 용해메커니즘과 하상침전물의 형성특징을 다루고자 한다. 달성광산의 유출수의 경우 국내의 대부분의 산성광산배수와는 다른 특징을 보이는 것으로 나타났는데, 슈베르트마이트(schwertmannite)와 같이 하상침전물을 형성하는 특정한 광물의 지구화학적 특징 때문에 하천수의 pH가 다시 제어될 수 있다(Choo and Lee, 2002; 이지은 외, 2003; 추창오 외, 2007).

## 지질 및 산성광산배수 발생환경

### 지질

본 광산의 지질은 백악기 경상누층군 유천층군에 해

당되는 용회암, 집괴암 등의 분출암류와 이들을 후기에 관입한 안산암질암류와 몬조나이트 및 규장질 암맥 등으로 구성된다. 이 지역에서 광범위하게 분포하는 안산암류는 변질을 받지 않은 안산암질암, 프로필리틱 변질작용(propylitization)을 받은 안산암질암, 견운모화-규화된 안산암질암 등으로 구성된다(원종관과 김기태, 1966). 광상발달은 안산암질암 각력구조대에 부존하는 각력광상과 맥상광상으로 구분되며, 주요 산출광물들은 철망간중석, 회중석, 황동석, 자황철석, 섬아연석, 황비철석, 휘창연석, 금속창연, 능철석, 자연금, 석영, 방해석 등이다(원종관과 김기태, 1966; 이진국, 1993). 석영은 화산각력암의 틈새를 따라 침전하여 맥상을 이루는데 절리공간의 중심부를 향하여 성장하는 것이 특징적이다. 달성광산과 그 일대의 안산암 내지 유문암질 화산암은 후기의 프로필리틱 변질작용을 받아 규화되거나 심하게 탈색되어 있다. 이 경우도 황철석이 산점상으로 포함되는 경우가 흔하다.

### 폐금속 광석의 적치

달성광산의 폐석은 주 갱도의 북쪽 사면일대에 광범위하게 적치되어 있다. 하단부는 2개의 매립지의 형태로 복토되어 있으며, 상단부는 산사면에 적치시켜 얇게 복토하였으나 대부분의 폐석은 얇은 표토 아래에 놓이거나, 지표에 그대로 노출되어 있는 상태이다. 현재 적치된 곳에서 가장 흔한 광석광물 또는 맥석광물(gangue mineral)은 황철석이며, 황철석 외에 황동석, 백철석, 방연석, 능철석이 소량 존재한다. 그러나 지금은 달성광산의 주생산 광종이었던 텅스텐 광물을 발견하기 어렵다.

### 산성광산배수의 유출경로와 폐수처리 시설

본 광산의 산성광산배수는 2개 지점을 통하여 배출된다. 즉 남서부에 있는 소규모의 자연하천과 광산갱도로부터 직접 관로를 연결하여 폐수처리장으로 유도한 수로가 그것이다. 달성광산의 경우 1990년 이전까지는 대부분의 폐석을 갱도 하단부 사면과 광산입구에 적치하였는데, 이 때문에 산성광산배수는 주갱도쪽에서부터 상원리 방향으로 남서향하는 자연하천을 통하여 상당량 배출되었다. 현재 이 자연하천의 경우 폐석매립지 하단부에 관로를 매설하여 놓은 관계로 매립지를 통과하여 나온 천부지하수 내지 침투수가 이 관로에 일단 포집된 후에, 이 자연하천의 최상단부로 유입된다. 이렇게 발생된 산성광산배수는 상원리를 지나 신천분류에 합류된다. 이 하천의 유량은 홍수기를 제외하면 평균적으로 일

50~100톤 내외로 적다.

폐수처리장은 광산의 주갱도의 남동부 능선 건너편에 설치되어 있는데, 일 80톤 처리용량기준으로 1996년 12월~1998년 7월 기간에 걸쳐 준공되었다. 그러나 2000년 이후부터는 지구화학적 침전물의 형성과 관리소홀로 성능이 저하되어 처리기능을 전혀 하지 못한 상태에 있다. 가, 최근에 새로 보수공사를 재개한 상태이다.

**연구 방법**

**시료채취**

폐광석을 채취하여 전자현미경 관찰 및 전자현미분석용 시료로 사용하였다. 산성광산배수의 현장수질 측정시 폐수정화시설에서는 처리단계별로 설치된 저장조별로 각각 시료를 채취하였다. 또한, 폐석더미 매립지로부터 발현하여 광산 남서부를 따라 흐르는 자연하천의 경우 50~100 m의 간격으로 현장수질을 측정하고 물시료를 채취하였다. 산성광산배수를 형성하는 하천의 수질은 현장에서 pH, EC, 산화환원전위(Eh), 용존산소(DO), 온도를 측정하였다. 양이온과 음이온의 수질분석을 위하여 현장에서 수동펌프를 이용하여 0.45 µm 멤브레인 필터를 통과시킨 후 1N-HNO<sub>3</sub>으로 처리하여 pH 2 이하로 낮추어 Nalgene폴리에틸렌 용기에 넣고, 음이온분석용 시료는 진공튜브(vacutainer)에 보관한 후, 실험실로 운반하였다. 수계바닥에 형성된 침전물은 거의 비정질 상태이므로 50 ml 실험용 주사기를 이용하여 불순물이 함유되지 않도록 유의하면서 채집하였다. 조사지점의 위치와 시료채취 장소의 특징은 Table 1에 나타난 바와 같다.

**수질분석**

물시료에 용존되어 있는 주요 양이온과 중금속 이온은 유도결합 플라즈마 방출분광기(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES Perkin Elmer optima 4300DV), 음이온은 이온크로마토그래피(Ion Chromatography, IC DIONEX)를 이용하여 분석하였다.

**고체 핵자기공명분석(Solid-State Magic Angle Spin Nclear Magnetic Resonance, <sup>27</sup>Al MAS NMR)**

하천바닥에 흔하게 형성되는 흰색계통의 비정질 알루미늄광물의 분석을 위하여 고체핵자기공명분석을 실시하였다. <sup>27</sup>Al MAS NMR분석은 한국기초과학지원연구원 대구센터의 Bruker Analytische GmbH사의 400 MHz Solid State FT-NMR spectrometer인 DSX 400 MHz model을 사용하였다. 표준 화학적 이동(chemical shift) 0 ppm은 1 mol/l의 AlCl<sub>3</sub> 용액으로 적정하였다.

**주사전자현미경**

**(scanning electron microscope, SEM)**

전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI model S-4200)으로 폐광석과 하상침전물의 형태와 미세조직을 관찰하고, 이에 부착된 에너지 분산 스펙트럼(energy dispersive spectrum, EDS)으로 화학분석을 실시하였다. 본 연구에서는 폐광석과 하상 침전물에 흔히 고농도로 포함되는 황(sulfur, S)의 스펙트럼과의 간섭중첩을 피하기 위하여 시료표면

**Table 1.** GPS coordinates of sampling sites at the Dalseong mine.

	sites	GPS coordinates	colors and characters of precipitates <sup>oo</sup>
Wetland facility	W-1(inlet)	N35°46'28.1"/E128°40'20.2"	white/yellowish brown
	W-2(first pool)	N35°46'27.9"/E128°40'19.1"	brown/dark brown
	W-3(second pool)	N35°46'28.0"/E128°40'18.5"	dark brown
	W-4(third pool)	N35°46'28.6"/E128°40'17.5"	dark brown
	W-5(outlet)	N35°46'28.5"/E128°40'15.3"	yellow/dark brown
fresh stream		N35°46'26.2"/E128°40'11.7"	clean and fresh water
Creek	D-1(upstream)		whitish, light brown
	D-2	N35°46'41.3"/E128°40'14.2"	whitish, light brown
	D-3	N35°46'39.5"/E128°40'12.2"	reddish brown, dark brown
	D-4	N35°46'37.9"/E128°40'12.0"	reddish brown, dark brown
	D-5	N35°46'35.7"/E128°40'10.8"	little precipitates
	D-6	N35°46'34.6"/E128°40'06.3"	No precipitates
	D-7(downstream)		no precipitates <sup>oo</sup>

을 백금(platinum)으로 코팅하여 분석시료를 제작하였다. FE-SEM 관찰시의 가속전압과 전류는 각각 20 kV 및 10 nA 조건이었으며, 사용배율은 최대 35,000배이고 주로 1,000~10,000 범위의 배율에서 관찰을 실시하였다.

## 결과 및 토의

### 산성광산배수의 발생과 폐석의 풍화변질

산성광산배수는 최상류에서는 백색의 침전물이 적색의 침전물을 피복하고 있다(Fig. 1). 극미립질의 백색의 침전물은 유속이 강한 곳에서는 물에 분산되어 희뿌연 탁수를 형성하기도 한다. 이는 입자가 정상적인 크기로 성장하지 못한 상태에서 빠르게 흘러가기 때문이다. 최상류 유입부에서는 계절과 무관하게 거의 흰색 침전물이 형성되어 있으며, 그 하부에는 적색의 침전물이 형성된다. 폐석이 적치된 곳이나, 폐석을 복토한 곳에서는 약간의 비가 오더라도 금방 침출수가 발생하여 흘러나온다.

폐광석적치소 전역에 걸쳐 철산화물이 광범위하게 기존의 폐광석을 피복한다. 이들 금속광물들의 표면은 흔히 검붉게 산화되어 있으며, 미립질의 철수산화물들이 그 표면을 덮기도 한다(Fig. 2). 이는 암적색, 적색을 띠면서 1 mm이하의 비정질의 박막 형태로서 비교적 단단하게 기존의 암석표면과 결합되어 있으나, 금으면 쉽게 떨어져 나온다. 드물지만 석고, 알루미늄( alunogen), 명

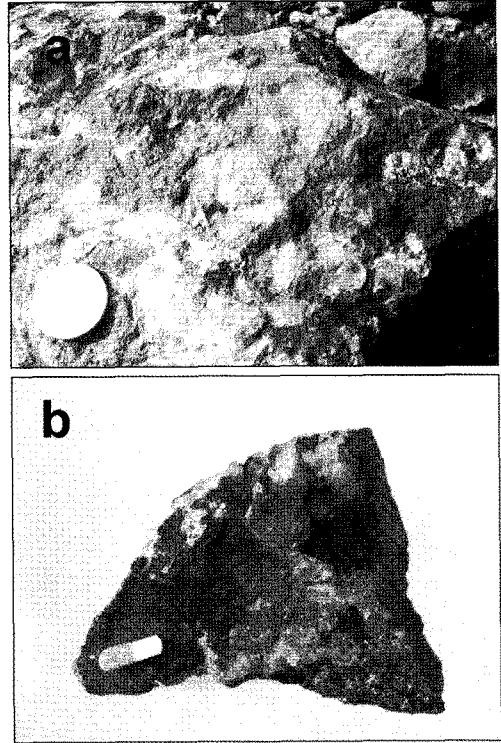


Fig. 2. Alteration of waste metal ores. (a) Brecciated rocks filled with quartz and iron oxides. (b) Oxidation of pyrite(left) and siderite(right) in quartz matrix.

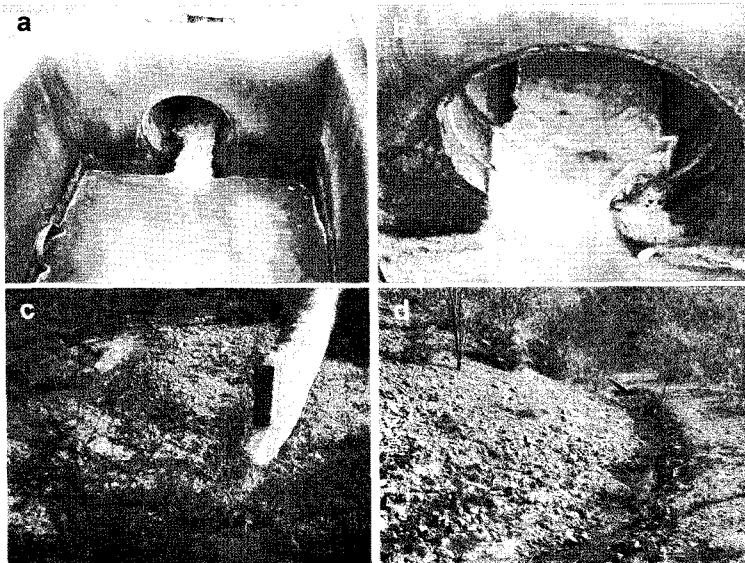


Fig. 1. Occurrence of acid mine drainage at Dalseong mine. (a) Effluent from the inlet at the treatment site(Jan 6, 2005), (b) Effluent from the inlet at the treatment site(Mar. 8, 2003), (c) Effluent from destroyed barrier wall(Oct. 22, 2002), (d) Effluent from waste dump (Nov. 1, 2003).

반석(alunite)과 같은 밝은 색 계통의 광물은 미세분말의 형태로서 암석의 풍화면을 피복하기도 한다. 능철석은 폐석더미에서 쉽게 발견되는데 지표면에 노출되어도 풍화작용에 비교적 강한 특징을 보여 신선한 결정형을 보인다. 황철석은 지표에 노출된 경우 쉽게 풍화변질 작용을 받았으며, 매립된 황철석 덩어리들은 육안으로 관찰 시에 비교적 신선한 표면을 보여준다.

**수리화학적 특징과 침전물의 형성**

자연하천과 폐수처리장으로 유입되는 산성광산배수의 pH는 각각 5.42~5.99, 3.79~5.06 범위로서 산성광산배수 가운데서도 비교적 높은 것이 특징이다(Table 2, 3). 특이한 점은 최상류 유입부에서는 흰색 내지 회갈색의 침전물이 집중적으로 형성된다는 것이다. 산성광산배수는 하천이나 폐수처리장의 중하부로 가면서 점차 pH가 낮

**Table 2.** Water chemistry of the treatment site at Dalseong mine. Ion concentrations as mg/l.

October2002	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5
Si	35.58	28.88	35.78	32.43	33.19
Al	16.29	15.46	16.67	17.26	14.87
Fe	202.70	164.05	151.48	51.93	29.50
Mg	144.00	137.00	143.00	152.00	132.00
Mn	76.28	72.34	76.17	78.51	68.09
Ca	423.00	400.83	422.89	457.50	407.32
K	2.42	2.36	2.34	3.03	5.27
Na	22.46	20.89	18.60	23.04	20.32
As	0.98	1.05	0.92	0.86	0.67
Cd	0.30	0.29	0.30	0.28	0.26
Co	1.54	1.44	1.50	1.45	1.21
Cu	9.68	9.09	9.50	8.15	7.56
Ni	0.17	0.15	0.16	0.17	0.13
Pb	0.06	0.68	0.67	0.67	0.64
Sr	1.53	1.38	1.44	1.58	1.37
Zn	18.74	17.86	18.76	17.57	14.97
Br	1.48	1.41	1.14	1.79	1.62
Cl	1.86	1.26	1.27	1.20	2.02
SO <sub>4</sub>	1692.3	1709.3	1847.5	1716	1627.7
pH	3.79	3.86	3.74	3.56	3.68
EC(μS/cm)	2450	2410	2610	2610	2490
DO	5.00	4.39	4.20	4.80	5.72
T(°C)	14.30	19.60	19.90	15.00	14.50
March 2003	w-1	w-2	w-3	w-4	w-5
Si	33.25	32.54	33.93	37.93	36.23
Al	12.56	12.15	13.03	14.37	15.34
Fe	176.50	155.90	147.80	64.30	48.73
Mg	114.64	116.50	115.75	120.77	125.10
Mn	62.32	63.30	62.45	65.31	67.55
Ca	350.80	358.40	354.30	383.70	399.70
K	2.03	2.36	2.34	3.06	5.04
Na	20.07	20.34	20.22	21.45	23.38
As	5.34	5.77	6.41	5.03	4.81
Cd	0.27	0.28	0.28	0.28	0.27
Co	1.24	1.22	1.23	1.19	1.24
Cr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02
Cu	7.58	7.24	7.19	6.75	6.96
Pb	0.21	0.22	0.22	0.16	0.17
Zn	17.58	17.36	17.21	16.89	17.44
Cl	2.69	2.28	2.34	2.08	2.37

Table 2. Continued.

SO <sub>4</sub>	1791.12	1840.8	1818.8	1712	1645
pH	5.06	3.59	4.45	3.32	3.37
EC(μS/cm)	2130	2220	2250	2350	2240
Eh	325	388	359	568	519
DO	3.5	3.6	3.63	3.1	5.02
T(°C)	11.7	7	7.8	6.5	4.80

Table 3. Variations of water quality at creek(D-site) of Dalseong mine.

	Date	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7
pH	05/2002	5.76	6.37	5.43	5.00	4.69	4.59	4.64
	10/2002	5.44	5.76	4.47	4.07	4.05	4.06	4.01
	11/01/02	5.99	6.18	4.74	4.03	3.84	3.95	4.03
	03/2003	5.42	5.80	4.80	4.73	3.95	4.30	4.30
EC	05/2002	1267	1454	1356	1301	1218	1118	1085
	10/2002	1560	1520	1400	1290	1260	1190	1180
	11/2002	1540	1510	1360	1390	1290	1320	1320
	03/2003	1520	1110	1010	980	930	930	750
Eh	05/2002	229	174	231	280	340	382	340
	10/2002	235	224	287	320	360	370	345
	11/2002	226	185	243	346	364	368	357
	03/2003	190	200	155	205	235	210	255

이지는데, 기존의 연구결과에 따르면 침철석과 슈베르트마나이트가 우세하게 침전된다(Choo and Lee, 2002; 이지은 외, 2003; 추창오 외, 2007). Fig. 3에서 보듯이 침전물에서는 흔히 수직적 단면상에서 서로 다른 종류의 광물로 이루어진 층리구조가 나타난다. 이는 pH와 수질변화가 발생하면 특정한 광물이 우세하게 포화되어 침전함을 지시한다. 층리구조의 최상부에서는 pH가 5 이상의 환경에서 백색의 침전물이 형성되고, pH가 3~4의 낮은 환경에서는 슈베르트마나이트가 형성된다. 그 하부에는 담갈색 내지 연갈색의 침철석이 다량으로 침전한다. 특히 pH가 3~4범위까지 상당히 낮아지면 슈베르트마나이트가 우세하게 형성되는데 이같은 현상은 폐수처리장이나 하천의 중하부로 가면서 더욱 뚜렷해진다.

수질은 계절에 따라서도 다르게 나타난다(Fig. 4). 이는 폐석과 반응하는 주 요소인 강우량과 기온차이에 기인하는 것으로 보인다. 특히 폐수처리장의 10월 수질의 경우 pH가 3월 수질보다 더 낮으며, Al, Zn, Cu의 함량은 더 높다. 반면에 3월의 수질은 pH변동이 심하며 10월 수질에 비하여 As와 Cl의 함량이 더 높게 나타난다. 특히 As는 3월 수질에서 4.81~6.41 mg/l로 높은 반면에 10월 수질에서는 0.67~1.05 mg/l로서 비교적 낮게 나타나 계절간의 차이는 크다. 한편 10월 수질의 pH

변화폭은 작은 반면에 3월 수질의 pH는 하류로 가면서 급감하는 경향을 나타낸다.

산성광산배수가 지표로 유출되는 최상류지점의 바다에 흔히 형성되어 있는 흰색침전물은 알루미늄수산화광물일 가능성이 높지만 대개 비정질로 산출되기 때문에 XRD와 같은 방법으로는 정확한 감정이 어렵다. 주사전자현미경 관찰에 따르면 1 μm 내외의 극미립질의 판상체 내지 엽상체로 나타난다(Fig. 5). SEM-EDS분석에 따르면 흰색의 광물의 화학조성은 atomic% 기준으로 O 84.94, Al 9.47, Si 1.82, S 2.11, Fe 1.66 및 O 67.68 Al 30.66, Si 0.43, Ti 1.06, Fe 0.16 %, 또는 Al 29.24, O 70.76% 등으로 다양하게 나타난다. 한편, 폐수처리장 중단부 및 자연하천 종류에서부터는 적갈색의 슈베르트마나이트와 갈색의 침철석이 혼하게 형성된다. 특히 슈베르트마나이트는 pH가 낮아지면 쉽게 형성되는데, 침철석 위에 피복하는 양상을 보이기도 한다. 이같은 현상은 산성광산배수의 수질이 항상 일정하게 유지되지 않음을 의미한다.

그 외에도 중요한 침전광물인 석고는 폐수처리장의 저류소에서 흔하게 형성된다. 수심이 얇은 곳에서는 증발이 일어남에 따라 쉽게 과포화되므로 석고는 이차적으로 잘 형성된다.

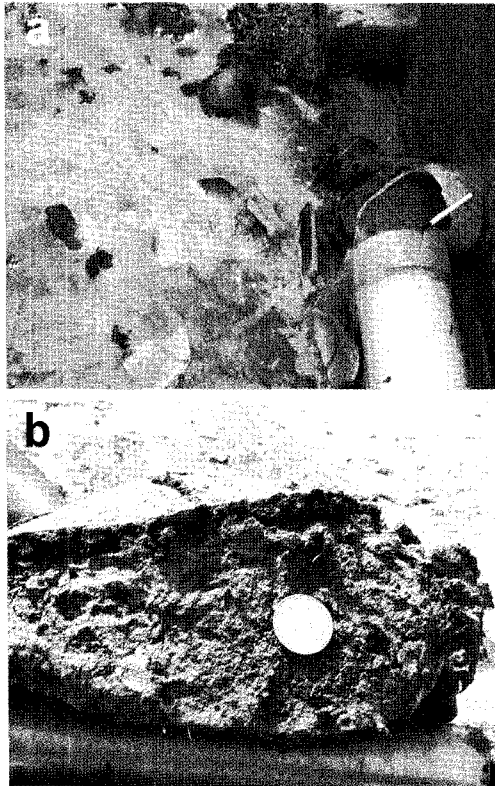


Fig. 3. Precipitate materials of the treatment site. (a) Destroyed pipe, (b) Precipitates with reddish upper layer, brownish middle layer, and dark grey lower layer, respectively.

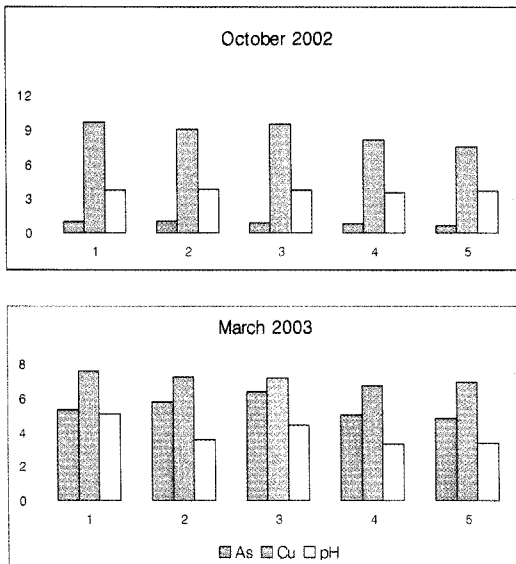


Fig. 4. Chemical variations of acid mine drainage at the treatment site.

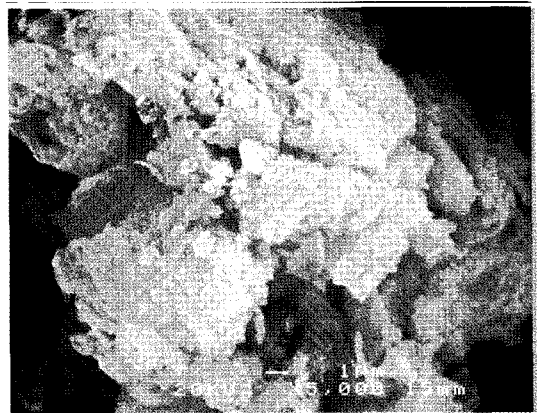


Fig. 5. SEM image of white aluminous precipitates. Flat aggregates are composed of small crystals with nearly 1 μm in size.

### <sup>27</sup>Al MAS NMR에 의한 백색침전물의 특징

사면체 자리의 Al의 경우 50~90 ppm, 팔면체 자리의 Al은 -10~20 ppm 범위에서 나타나기 때문에 사면체자리의 Al과 팔면체자리의 Al을 구분하는데 매우 유용하다(Hiradate, 2004, 2005). 스펙트럼의 선이 대칭적인 것은 <sup>27</sup>Al의 화학적 이동 분포를 의미한다. 흰색 알루미늄광물의 경우 스펙트럼은 2.414 ppm, 백갈색으로서 알루미늄광물과 철수산화물의 혼합물의 경우 스펙트럼은 2.588 ppm 에서 나타나므로 팔면체자리에 알루미늄이 존재한다(Fig. 6). 알루미늄 수산화광물에서 Al이 팔면체자리에 존재하는 경우는 -5~15 ppm범위에서 나타나는 단일 신호가 크게 나타나며, 50 ppm 이상에서의 화학적 이동은 사면체자리에 Al이 존재하기 때문이다(Paris *et al.*, 2007). 대표적인 풍화광물이자 이차광물로서 지표에서 쉽게 형성되는 알루미늄수산화광물로는 깁사이트(gibbsite)를 들 수 있다. 이 광물의 구조화학식은 Al(OH)<sub>3</sub>인데 팔면체자리에 존재하는 Al의 화학적 이동은 10.4~11.5 ppm에서 나타나며, 알루미늄 산화물인 corundum(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 경우 16.0 ppm에서 화학적 이동이 나타난다(Stebbins, 1995). 따라서 달성광산 AMD에 형성되어 있는 흰색침전물은 깁사이트나 알루미늄산화광물과는 다른 알루미늄 광물종인 것으로 확인되었다. 국내 대부분의 AMD의 경우 흰색침전물을 정확한 감정없이 흔히 깁사이트로 간주하는 경향이 있는데, 이 같은 경향은 비정질로 나타나기 때문에 분말시료용 XRD분석으로는 회절선의 강도가 약하고 배경치의 간섭이 심하여 정확한 감정이 어렵기 때문에 비롯된 것이다. <sup>27</sup>Al NMR의 약 50 ppm 부근에서의 약한 shoulder 피크가 포함되는데 이는 사면

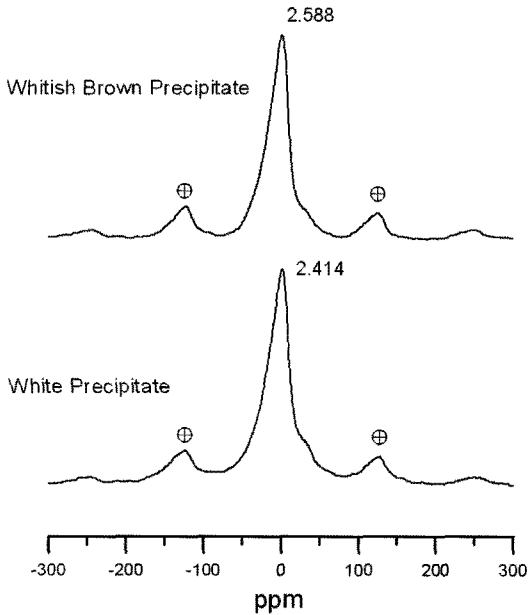


Fig. 6. <sup>27</sup>NMR spectra of whitish precipitates formed at the Dalseong AMD. Circle marks denote side bands.

체자리에서의 AI도 소량 존재함을 지시해 준다. 향후 이것에 관한 정확한 해석을 위하여서는 중첩피크를 분리하여 계산할 필요가 있다. 주 스펙트럼 양쪽에서 대칭적

으로 나타나는 작은 스펙트럼들은 간섭현상에 의해 발생한 부차적 밴드(side band)이다.

**금속광물의 용해**

황철석은 직경 수 cm의 집합체가 흔한데 2~3 mm의 등립질의 자형으로 구성된다. 간혹 5 mm이상의 조립질 입자도 포함된다. 황철석은 풍화도에 따라 신선한 것부터 상당히 변질된 것까지 다양한 유형으로 분포한다. 지표면에 노출된 황철석은 풍화작용을 심하게 받았으며, 적치더미 속에서 묻혀있는 것들은 비교적 신선하다. 이로 볼 때, 급사면에 적치되어 있는 폐석의 풍화심도는 비교적 얇은 편이어서 물-암석반응을 충분히 이루어 지기가 어렵다고 판단된다. 그러나 구릉지 하단부에 복토한 적치장의 경우, 강우가 일단 흡수되면 오랜 시간에 걸쳐 서서히 금속광물이 용해될 수 있다.

전자현미경 관찰에 따르면 주요 금속광물로는 황철석, 유비철석(arsenopyrite), copiaite, 황동석(chalcopyrite), 방연석, 백철석 등이 존재한다. 이들 금속광물은 물과 반응하여 산성광산배수를 발생시키는 주요 광물이 된다. 대부분 반응성이 높은 가장자리나 모서리 부분이 집중적으로 용식되거나, 벽개를 따라 변질분해되는 특징을 보인다(Fig. 7). 황철석의 경우 용해작용은 에칭홀(etch pit)을 형성하거나, 또는 모서리부분의 용해가 대표적이

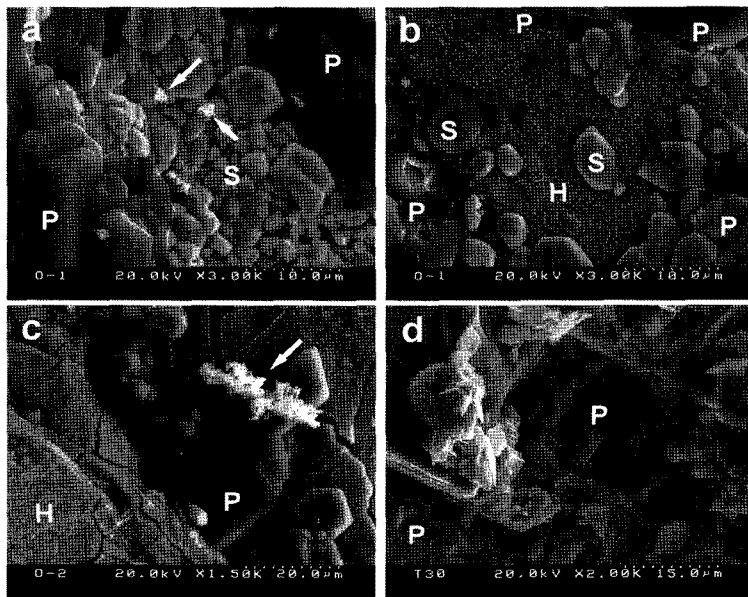


Fig. 7. SEM images of metal ores. (a) Sulfur crystals formed within altered pyrite, (b) Euhedral sulfur crystals and very fine hematite aggregates with pyrite, (c) Hematite aggregates formed on pyrite and iron mineral with irregular form, (d) Pyrite altered along cleavages. H: Hematite, S: Sulfur, P: pyrite.



다. 황철석이 분해되는 곳에서는 황(sulfur)가 자형내지 반자형으로 형성되기도 한다. 유리된 철 성분은 적철석이나 침철석으로서 그 주변에 침전하는데, 이 경우 등립질의 자형의  $\mu\text{m}$ 이하의 미정질이나, 입자의 경계부가 불분명한 타형으로 침전되어 형성된다.

본 광산에서는 맥석광물로서 석영, 능철석, 방해석을 들 수 있는데 특히 방해석의 존재는 미미하다. 탄산염광물로서 가장 흔히 함유되는 광물은 능철석인데, 능철석이 풍화되어 분해되면 철과 탄산이온을 방출하게 된다. 이로 인하여 초기에 형성되는 산성광산배수의 pH에 완충작용(buffering)을 할 수 있다. 그러나 산성광산배수가 형성될 당시, 또는 그 후기에는 미량으로만 존재하는 방해석에 의한 pH 완충효과는 무시할만하다. 따라서 본 광산의 경우 일단 산성광산배수가 발생하면 그 특성이 쉽게 변하기는 어렵다.

## 결 론

본 연구에서는 달성광산의 산성광산배수의 수질특징과 바닥침전물, 폐금속광물의 변질특징을 분석하였다. pH 5이상의 환경에서 백색의 침전물이 잘 형성되고, pH 3-4의 낮은 환경에서는 슈베르트마나이트가 대표적으로 형성된다. 폐수처리장의 10월 수질의 경우 pH가 3월 수질보다 더 낮으며, Al, Zn, Cu의 함량은 더 높다. 반면에 3월의 수질은 pH변동이 심하며 10월 수질에 비하여 As와 Cl의 함량이 더 높게 나타난다. 흰색의 침전물에 대한 핵자기공명분석에 따르면 Al은 대부분 팔면체 자리에 분포한다. 금속광물들은 반응성이 높은 가장자리나 모서리 부분이 집중적으로 용식되거나, 벽개를 따라 변질되는 특징을 보인다. 황철석의 경우 용해작용은 예칭흡이나 모서리부분에서 주로 일어난다.

## 사 사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2002-050-C00017)에 의하여 연구되었다. FE-SEM, NMR, ICP 기기분석은 한국기초과학연구원(KBSI) 대구센터, EPMA는 경북대학교 공동실습관에서 수행되었으며 이에 감사드린다.

## 참 고 문 헌

김영규, 2001, NMR 분광법의 원리와 지구환경과학에의

- 응용, 암석학회지, 10, 233-245.
- 원종관, 김기태, 1966, 달성광산 부근의 지질과 광화작용에 대하여, 지질학회지, 2, 52-68.
- 연규훈, 이평구, 엄승준, 최상훈, 2005, 삼산제일광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도, 자원환경지질, 38, 451-464.
- 이지은, 김영규, 추창오, 2003, 달성 폐광산의 침출수 및 갭내 유출수의 수리지구화학적 특성과 비교. 지질학회지 39, 519-533.
- 이진국, 1993, 경상분지 백악기 화강암류의 광화작용 및 관련된 폐금속광산에 대한 환경지구화학적 연구. 경북대학교 박사논문. 200p.
- 추창오, 이진국, 조현구, 2004, 산화환경하에서 명반석, 슈베르트마나이트의 형성특징과 환경지구화학적 의미: 달성광산. 한국광물학회지, 17, 37-47.
- 추창오, 정교철, 이진국, 2007, 달성폐광산 산성광산배수의 발달특징과 슈베르트마나이트의 역할, 지질공학회지, 17, 187-196.
- 한옥희, 2002, 고체 핵자기 공명(Solid-State NMR)을 이용한 세라믹분석, 세라미스트, 5, 44-51.
- Brown, L. D., Ray, A. S. and Thomas, P. S., 2003,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study of amorphous and paracrystalline opals from Australia, Jour. Non-Cryst. Solids, 332, 242-248.
- 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 Journal, 6, 281-287.
- Hiradate, S., 2004, Speciation of aluminum in soil environments: application of NMR technique. Soil Science and Plant Nutrition, 50, 303-314.
- Hiradate, S., 2005, Structural changes of allophane during purification procedures as determined by solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR, Clays and Clay Minerals, 53, 653-658.
- Lee, P. -K., Kang, M. -J., Choi, S. -H. and Touray, J. -C., Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea, Appl. Geochem., 20, 1687-1703.
- Malmström, M. E., Gleisner, M. and Herbert, R. B., 2006, Element discharge from pyritic mine tailings at limited oxygen availability in column experiments, Appl. Geochem., 21, 184-202.
- Mozgawa, W., Fojud, Z., Handke, M. and Jurga, S., 2001, MAS NMR and FTIR spectra of framework aluminosilicates, Jour. Mol. Structure, 614, 281-287.
- Paris, M., Fritsch, E. and Aguilar Reys, B. O., 2007,  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR study of the destabilization process of a paracrystalline opal from Mexico. Jour. Non-Crystal. Solids, 353, 1650-1656.
- Polizzotto, M. L., Harvey, C. F., Sutton, S. R. and Fendorf, S., Processes conducive to the release and transport of arsenic into aquifers of Bangladesh, PNAS, 102, 18819-18823.
- Stebbins, J. F., 1995, Nuclear magnetic resonance spectroscopy of silicates and oxides in geochemistry and geophysics. In: Ahrens, T.J.(eds.), Handbook of Physical Constants, 303-332.

---

2008년 11월 27일 원고접수, 2008년 12월 19일 게재승인

**추창오**

안동대학교 지구환경과학과/하천환경종합기술연구소  
760-749 경북안동시 송천동 388  
Tel: 054-820-5182  
Fax: 054-822-5467  
E-mail: mordenite@hanmail.net

**이진국**

하천환경종합기술연구소  
706-821 대구광역시 수성구 범어동4동 197-2  
Tel: 053-755-0886  
Fax: 053-755-0887  
E-mail: lee@lumilite.jp

**정교철**

안동대학교 지구환경과학과  
760-749 경북안동시 송천동 388  
Tel: 054-820-5753  
Fax: 054-822-5467  
E-mail: jeong@andong.ac.kr