

## 구룡광산 광미층의 심도변화에 따른 물리·화학적 및 광물학적 특성

문용희<sup>1</sup> · 김정연<sup>2</sup> · 송윤구<sup>3\*</sup> · 문희수<sup>3</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 BK21 지구·대기·천문사업단, <sup>2</sup>한라건설 기술연구소, <sup>3</sup>연세대학교 지구시스템과학과

### Physio-chemical and Mineralogical Characterization of the Tailings in the Guryoung Mining Area

Yonghee Moon<sup>1</sup>, Jeong-Yeon Kim<sup>2</sup>, Yungoo Song<sup>3\*</sup> and Hi-Soo Moon<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Earth-Atmosphere-Astronomy BK21 Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Halla Engineering & Construction Corp. Research & Development Center, Seoul 138-734, Korea

<sup>3</sup>Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea,

This study is focused on characterization of the physio-chemical and mineralogical properties, investigation of their vertical changes in the tailing profile of the Guryoung mining area, classification of the profile into distinct zones, and condition conceptual model of physio-chemical conditions and phases-water relationships controlling the element behaviors in the tailings. The upper part of the groundwater is characterized by the high contents of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SO<sub>3</sub> for whole rock analysis, low pH, and the occurrence of jarosite, schwertmannite and Fe-oxyhydroxide as the secondary mineral phases. The tailing profile can be divided into the covering soil, jarosite zone, Fe-sulfate zone, Fe-oxyhydroxide and gypsum-bearing pyrite zone, calcite-bearing pyrite zone, soil zone, and weathered zone on the based of the geochemical and mineralogical characteristics. The profile can be sampled into the oxidized zone and the carbonate-rich primary zone with the dramatic changes in pH and the secondary mineral phases. The conceptual model proposed for the tailing profile can be summarized that the oxidation of pyrite is the most important reaction controlling the changes in pH, the dissolution of the primary silicates and carbonates, the precipitation of secondary mineral phases, acid-neutralizing, and heavy metal behaviors through the profile.

**Key words** : conceptual model, geochemical, oxidation zone, unoxidation zone, heavy metal

본 연구에서는 구룡광산에 적치된 광미층으로부터 채취된 대표 비교란 코어시료를 대상으로 체계적인 물리·화학적 및 광물학적 특성을 심도별로 정량적으로 파악, 중금속 거동 핵심 영향요소를 기준으로 광미층 수직분대를 시도하고, 이를 기초로 광미층 비포화대-포화대에 걸친 원소 거동과 지화학적 조건과의 상관모델을 제시하고자 한다. 구룡광산의 대상 광미층은 화학적으로 지하수면을 경계로 상부층 구간에서의 낮은 pH(4)와 20wt.% 이상의 높은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SO<sub>3</sub> 함량에 의해 특징지어진다. 물리·화학적 및 광물학적 분석 자료를 고려하여 구룡광산 광미층을 심도증가에 따라 복토층, jarosite zone, Fe-sulfate zone, Fe-oxyhydroxide zone, gypsum-bearing pyrite zone, calcite-bearing pyrite zone, soil zone(광미층 집적 이전 토양층), weathered zone 등 7개분대로 구분할 수 있으며, 새로 생성된 이차광물상의 특성을 고려할 때 지하수면 기준으로 상부층을 산화대(oxidation zone)로, 하부층을 비산화대(unoxidation zone), 혹은 carbonate-rich primary zone으로 크게 구분할 수 있다. 본 연구결과를 기초로 구룡광산 광미층의 물리·화학적 및 광물학적 변화를 지하수면 상부층에서의 황화광물, 특히 황철석의 산화반응이 핵심요소가 되어, 이로 인한 pH 값의 감소, 일차광물의 용해반응 및 원소 용출, 이차광물상 생성, 그리고 생성된 산의 탄산염 및 규산염광물에 의한 산-중화반응 등 일련의 지화학적 반응으로 설명할 수 있다.

**주요어** : 상관모델, 지화학, 산화대, 비산화대, 중금속

\*Corresponding author: yungoo@yonsei.ac.kr

## 1. 서 언

폐광산과 관련된 환경오염 문제의 핵심은 선광 후 남은 광미야적장에서부터 야기되는 산성배수 및 중금속 확산의 방지와 효율적 관리이다. 이는 오염원 추적, 오염물질 확산정도 파악, 확산된 오염물질의 거동예측 등이 선행되어야 효율적으로 수행될 수 있다. 이러한 요소들과 중금속 거동과의 상관성은 오염원인 광미층의 물리·화학적 및 광물학적 특성에 의해서 결정된다. 즉, 광미층의 입도, 공극율 등의 물리적 특성과, 토양 pH, pe, 토양수내 포함되는 황산염( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 철, 알루미늄, 납, 아연, 카드뮴, 망간, 구리 등의 농도, 그리고 광미입자-물 상호반응 등 화학적 조건 등은 중금속을 다량 함유한 광물상의 산화·환원반응과 용해반응, 용해된 중금속의 흡·탈착반응, 새로운 지화학적 환경에 열역학적으로 안정한 새로운 이차 광물상들의 침전반응 등을 유도하게 되며, 이 과정에서 특정 중금속들은 화학적 친화도에 따라 거동에 결정적인 영향을 받게 된다(Al *et al.*, 1997; Bernhard and Luluis, 2000; Blowes and Jambor, 1990; Brown, *et al.*, 1998; Giere *et al.*, 2003; Jambor, 1994; Jurjovec *et al.*, 2002; McGregor *et al.*, 1998; Moon *et al.*, 2003; Stollenwerk, 1994). 따라서 오염원으로 작용하는 광미층의 물리·화학적 및 광물학적 특성 규명은 중금속에 의한 오염도 파악과 오염도 저감방법 결정, 그리고 효율적 관리를 위해서 필수적으로 요구되는 핵심 기초정보이다.

본 연구 대상지역인 경상남도 창원시 소재 구룡광산은 다량의 황철석(pyrite,  $\text{FeS}_2$ )이 포함된 3~8 m 심도의 광미적치장과 폐석더미에서 강수 유입에 의한 중금속 함유 산성 침출수가 지표수 및 지하수를 오염시켜 주변농경지와 하천수로의 확산이 우려되고 있다. 본 연구에서는 구룡광산에 적치된 광미층으로부터 채취된 대표 불교란 코어시료를 대상으로 체계적인 물리·화학적 및 광물학적 특성을 심도별로 정량적으로 파악, 중금속 거동 핵심 영향요소를 기준으로 광미층 수직분대를 시도하고, 이를 기초로 광미층 비포화대-포화대에 걸친 원소 거동과 지화학적 조건과의 상관 모델을 제시하고자 한다. 이러한 기초정보는 다음 단계로 진행될 구룡광산 광미로부터의 중금속 확산예측 연구의 핵심인 지하수계로 유입되는 중금속 양 산출 연구의 효율적 접근방법을 제시할 것이다.

## 2. 연구지역

본 연구지역인 구룡광산은 행정구역상 경상남도 창원시 북면 고암리(위도  $128^\circ 38' 00'' \sim 128^\circ 38' 30''$ , 경도  $35^\circ 17' 30'' \sim 35^\circ 18' 00''$ )에 위치하고 있다. 연구대상지역의 지질은 백악기 경상누층군 안산암질암과 마산암 및 염기성 암맥으로 구성되어 있으며(Fig. 1A), 특히 안산암질암이 광구 전반에 널리 분포되어 있다. 광상은 대부분 열수작용에 의해 안산암질암 내에 NS~N10°W 주향에 70°E~90°EW 경사방향으로 발달된 황철석맥으로 구성되어 있으며, 구성광물로 황철석, 황동석, 석영, 방해석, 녹니석 등이 함유되어 있다(Kim and Oh, 1966). 생산실적으로는 동(Cu) 5,470톤을 생산한 것으로 보고되고 있으며, 현재는 폐광(소멸)상태이다(Min *et al.*, 1998).

광산활동으로 인한 부산물인 폐광석과 광미가 다단계 광미적치장으로 존재하며, 규모는 횡축으로 약 400 m, 폭 약 100 m 정도이며 3~8 m의 심도를 갖는다(Fig. 1B). 구룡광산은 구리를 주광석으로 생산한 광산으로서 광산주변지역은 광산으로부터 배출되는 주 오염물질은 중금속으로 판단된다. 광미적치장으로부터 산성광산배수(acid mine drainage, AMD)가 광미적치장에 접한 소하천으로 유입되어 붉은색의 침전물을 생성하고 있다. 폐석장 표면에는 식생이 전무한 상태이다. 광미적치장의 대부분은 초목으로 피복되어 있으나 일부지역은 광미가 지표에 노출되어 강우에 의한 광미의 유실이 관찰되고 있다(Moon, 2007). 중금속을 많이 함유한 광미 및 산성배수에 의한 주변지역의 토양 및 하천수의 오염이 우려되고 있다.

## 3. 대상시료 및 분석방법

### 3.1. 대상 시료

광미시료의 수직적 특성을 알아보기 위해 토양 불교란 시료 채취 장비를 이용, 광미의 지표부터 암반포화대까지인 0~8 m 구간의 불교란 시료를 채취하였다. 코어시료는 1인치구경으로 1 m씩 채취하며 내려가는 방식으로 실시하였으며, 채취 지점은 Fig. 1B와 같다. 채취된 시료는 현장에서 케이스를 절개, 자연상태로 수분이 함유된 단면시료의 색을 색도측정기(SPAD-503, Minolta Co. Ltd., Japan)를 이용하여 측정할 후, 측정된 색과 육안식별을 통해 총 25개 구간으로 세분하여 시료를 채취하였다. 분류된 시료는 플라스틱 용기에 밀봉하여 냉장 운반하였다. 시료 채취과정 중 현장에서

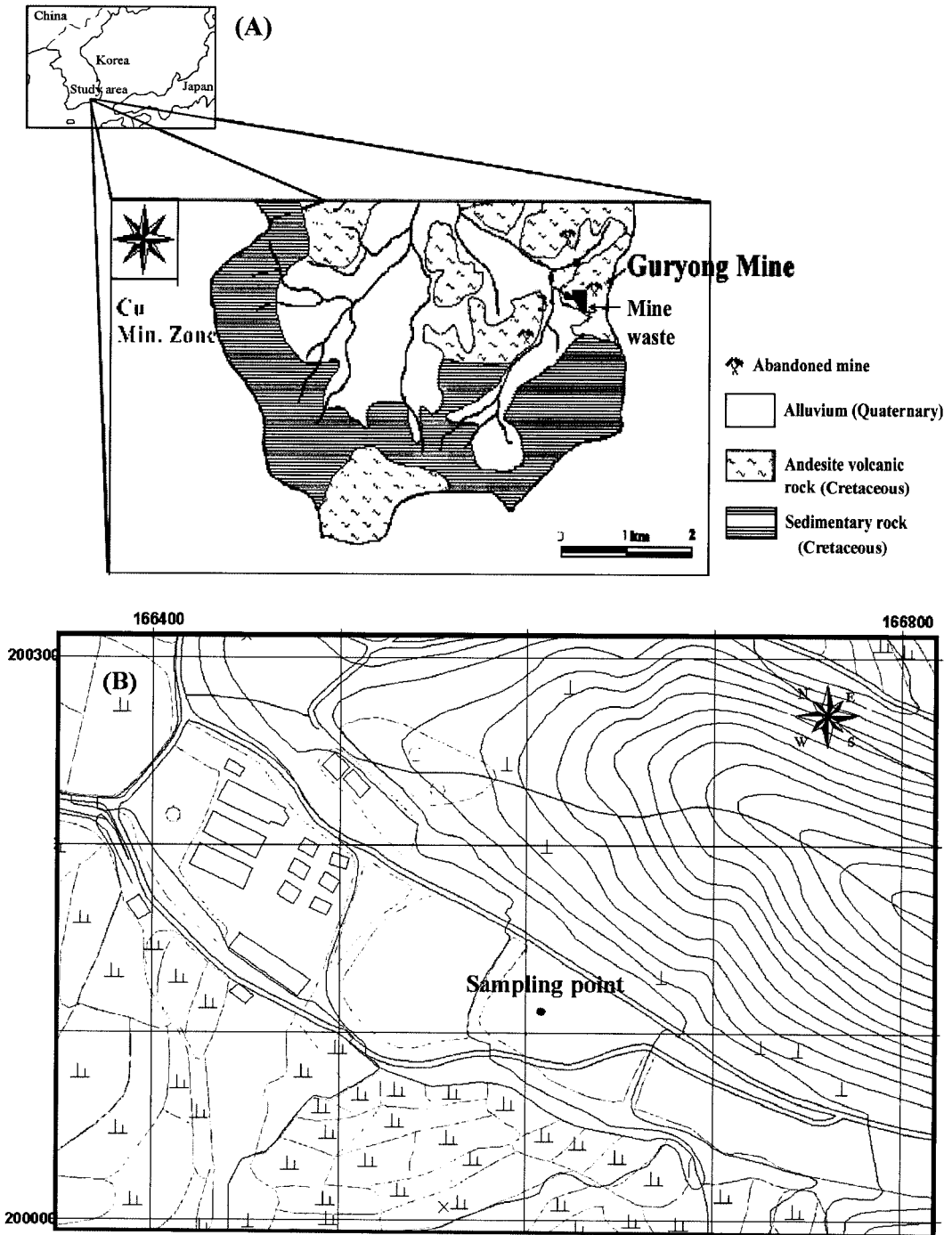


Fig. 1. Simplified geological map, including the location of mine (A) and the map showing the sample location of tailing in the Guryong mine (B).

확인된 지표 약 2.5 m 내외의 지하수면은 주수대수층(perched aquifer)으로 추정된다. 광미 내 수리전도도 값은  $8.72 \times 10^{-5} \text{ cms}^{-1}$  에서  $1.6 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$  까지 분포하

였으며, 광미는 입도분포에 따라 공극수가 대략 0.56에서 0.25값으로 측정되었다(Moon, 2007; Moon *et al.*, 2008).

### 3.2. 분석방법

냉장 보관하여 운반된 총 25개 시료는 40°C 이하 온도에서 건조시킨 후, 10메쉬(2 mm) 이하로 체질하여 시료를 준비하였다. 광미의 입도분석은 광미시료 10 g에 10 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 처리하여 유기물을 제거한 후, 입도분석기(Mastersizer 2000, Malvern Instruments, U.K.)를 이용하여 분석하였다. CEC는 대상시료 1 g에 1M의 NH<sub>4</sub>Cl 용액을 치환시킨 후 치환된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온의 양을 전극을 이용해서 직접 정량하여 결정하였다(Borden and Giese, 2001). 채취시료에 대한 주요원소 및 중금속원소들의 총합량은 포항산업과학연구원(X선 형광분석기(X-ray Fluorescence, XRF, ZSX 100e, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 대상 시료의 특성 상황(S)의 정량분석을 위해, 글라스비드(glass bead)법이 아닌 결착제(Boric Acid(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>))를 적당량 취하여 밀바닥에 깔고 상부에 시료를 얹어 가압 성형 후 분석을 시행하는 분말 시료법을 채택하였다. 시료 내 중금속 용출량을 측정하기 위해 환경부 토양오염공정시험법(2002)에 제시된 0.1N HCl 처리 방법을 따랐으며, 반응용액에 대한 분석은 비색법(colorimetric method, HACH DR/4000U Spectro-photometer)과 한국기초과학지원연구원의 유도결합플라즈마 분석(inductively coupled plasma mass spectrometer, ICP-MS, Elan 6100, Perkin elmer)등을 이용하여 실시하였다. 평형반응 Batch실험은 광미시료와 탈이온화수를 1:10 비율로 혼합하여 24 시간 반응시킨 후 원심분리기로 상등액을 분리하여 pH 및 Eh(770A, Thermo Orion), 그리고 양이온(AAS-6701F, Shimadzu)과 음이온(IC-DX8, Dionex)의 함량을 측정하였다. 측정결과를 이용하여 PHREEQCI (version 2.8, Parkhurst and Appelo, 2002)를 이용하여 침전 가능한 광물상의 포화지수(saturation index, S.I.)를 계산하였다. 구성광물의 정성 및 정량분석은 분말시료로 부정방위(random powder)법을 사용하여 흑연단색화장치가 부착된 X선 회절분석기(X-ray diffraction, MXP-3 system, Mac Science, Japan)로 실시하였다. 분석조건은 Cu-K $\alpha$  단일파장( $\lambda=1.54050\text{\AA}$ ) 타깃을 사용하여 가속전압 및 전류 40 kV/30 mA, 발산슬릿 1 mm, 산란슬릿 1 mm, 수광슬릿 0.15 mm이며, 3~50° 2 $\theta$  구간에서 0.02°/sec(step-scanning)의 주사속도로 측정하였다. 구성광물의 정량분석에는 SIROQUANT Version 2.5 프로그램이 사용되었다(Taylor and Zhu Rui, 1992). 광미층 내 광물상의 변화와 생성된 이차광물 확인 등을 위한 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, JEOL, JSM-

5610LV, Japan) 관찰을 실시하였다. 관찰은 건조된 자연시료의 표면과 연마된 박편을 대상으로 실시하였다. 연마박편의 제작은 Epoxies spurr resin(polysciences, Inc. U.S.A.)에 시료를 적당량 넣고 40°C, 진공상태에서 24시간 동안 굳힌 다음 연마하여 박편을 만들었다.

## 4. 결 과

### 4.1. 광미층의 물리·화학적 특성

시추된 광미에 대한 시료 채취심도, 토양색, 입도분포, 양이온교환능력 및 토양 pH를 Table 1에 정리하였다. 토양색은 상부 0~40cm 구간에서 어두운 갈색(P4/1)을 보이며, 40~175cm 구간은 노란색(2.5YR~7.5Y) 계열이 우세하게 나타난다. 175~570cm 구간은 어두운 녹색-노란색(10G~7.5GY) 계열이, 535~560cm 구간은 어두운 회색(N4/0) 계열에 의해 구분된다. 심도 570cm부터는 다시 노란색(Y) 계열이 우세한 노란색-적색(2.5Y~10YR) 계열이 대부분이다. 시추된 광미시료에 대한 입도는 사질과 실트-점토질이 교호하며 분포하고 있다. 약 240cm 심도에 위치한 지하수면을 기준으로 상부는 실트보다 사질(50.6~78.3%)이 우세하며, 하부로 갈수록 실트(42.5~79.6%)와 점토의 함량이 점점 많아지며, 특히 실트가 우세하게 보이고 있다. 심도 60~250cm 구간의 점토 함량은 2.26~6.83%로 낮으나, 560~570cm 구간에서는 22.11%로 증가하고 있다(Table 1). 토양 pH는 지하수면을 기준으로 상부층은 pH 4 내외의 낮은 값을 보이는 반면, 지하수면부터 pH 6 이상으로 급격히 높아지는 경향을 보인다. CEC 값에서의 수직적 변화 경향은 나타나지 않고, 대체로 4cmol(+)/kg<sup>-1</sup> 내외의 낮은 값을 보인다(Table 1).

대상 광미층 시료에 대한 XRF 총합량분석 결과, 0.1N HCl 추출실험 분석결과, 그리고 평형반응 Batch 실험 분석결과를 Table 2~4에 제시하였다. 금속광상의 광미층을 대상으로 원소들의 수직적 분포 및 거동경향을 파악하고자 주요 원소들의 분석결과(Table 2~4)를 종합하여 Fig. 2에 도시하였다. SiO<sub>2</sub>를 제외하고 가장 함량이 높은 주성분원소인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 그리고 SO<sub>3</sub>는 총합량에서 뚜렷한 차이를 보인다. 특히 pH가 낮은 지하수면 상부구간에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SO<sub>3</sub>는 모두 약 20 wt.% 내외의 높은 함량과 매우 유사한 분포경향을 보이는 반면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 15 wt.% 내외로 지하수면 하부구간보다 낮은 함량을 가지며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SO<sub>3</sub>의 함량도 상반된 분포경향을 나타낸다(Table 2, Fig. 2).

**Table 1.** Physio-chemical properties of the collected samples from the undisturbed core in the Guryong mine tailings.

No.	Depth (cm)	Wet color	Texture (vol.%, <2 mm)			CEC cmol(+)/kg <sup>-1</sup>	pH
			clay	silt	sand		
GS1	0-40	P4/1	21.91	61.31	16.78	12.89	4.57
GS2	40-60	2.5Y4/6	10.47	37.27	52.27	8.86	3.65
GS3	60-66	2.5Y4/2	4.50	30.69	64.82	2.96	3.62
GS4	66-100	2.5YR4/1	4.78	29.21	66.01	3.06	3.89
GS5	100-155	7.5Y4/2	5.67	28.49	65.84	2.58	4.08
GS6	155-175	2.5GY3/1	6.12	32.31	61.57	0.95	4.61
GS7	175-200	7.5Y4/1	1.92	17.20	80.88	0.13	4.42
GS8	200-235	GY4/1	5.21	31.40	63.39	1.10	6.52
GS9	235-250	7.5Y4/2	9.44	61.12	29.44	2.11	6.33
GS10	250-270	7.5GY4/1	6.58	45.35	48.07	1.41	7.03
GS11	270-300	2.5GY4/1	5.08	49.20	45.72	1.38	6.89
GS12	300-440	10G5/1	18.70	68.27	13.04	3.39	7.25
GS13	440-465	7.5GY5/1	5.25	44.86	49.90	2.26	7.33
GS14	465-500	7.5GY4/1	12.69	83.35	3.96	2.74	7.05
GS15	500-535	GY4/1	9.12	40.40	50.47	3.09	6.99
GS16	535-560	N4/0	17.94	81.96	0.10	4.03	7.02
GS17	560-570	7.5GY4/1	19.47	79.21	1.31	4.93	7.15
GS18	570-600	2.5Y4/4	13.78	41.99	44.23	11.49	6.76
GS19	600-630	2.5Y4/3	14.10	40.77	45.13	9.04	6.26
GS20	630-650	10YR4/3	13.25	36.99	49.76	9.72	6.22
GS21	650-670	5YR3/2	11.99	34.95	53.07	9.25	6.15
GS22	670-700	10YR4/2	9.49	24.89	65.62	11.71	6.35
GS23	700-770	10YR4/1	9.53	32.87	57.60	6.78	6.57
GS24	770-780	2.5Y 4/4	7.85	23.79	68.36	6.82	6.41
GS25	780-800	5Y4/9	8.59	45.94	45.47	5.03	4.60

**Table 2.** Total concentration of major elements and heavy metals of the core samples from the Guryong mine.

No.	wt.(%)										(mgKg <sup>-1</sup> )			
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Pb	Zn	Cu
GS1	55.5	1.35	20.60	12.50	0.30	1.50	0.64	0.50	2.99	0.15	0.41	69.6	257.1	254.0
GS2	41.8	1.16	16.80	17.10	0.21	2.17	4.44	1.23	3.57	0.18	8.55	156.9	126.9	141.4
GS3	28.7	0.66	13.20	23.80	0.19	2.37	1.45	0.74	2.21	0.30	24.50	37.1	128.5	258.0
GS4	32.3	0.84	16.30	20.30	0.31	3.19	2.53	0.75	2.88	0.37	19.90	40.8	203.3	525.7
GS5	30.6	0.75	16.30	21.30	0.26	2.94	2.24	0.72	2.69	0.27	21.70	40.8	229.0	573.6
GS6	34.6	0.79	17.50	17.70	0.26	2.76	2.69	0.92	2.69	0.17	19.60	68.7	286.8	769.3
GS7	9.33	0.25	5.58	33.70	0.07	1.09	0.52	0.28	0.67	0.08	47.60	469.7	259.5	403.4
GS8	29.9	0.72	14.70	21.70	0.41	2.86	2.79	0.78	2.66	0.16	21.30	168.0	229.8	304.4
GS9	37.6	0.76	19.00	18.00	0.57	3.02	3.59	0.49	3.84	0.20	12.70	0.0	202.5	437.0
GS10	45.3	0.82	15.30	14.60	0.21	2.17	2.58	0.45	4.18	0.17	11.80	23.2	128.5	219.7
GS11	48.3	0.84	14.70	13.70	0.37	2.07	2.51	0.68	4.17	0.17	10.10	28.8	135.8	151.0
GS12	44.8	0.68	21.80	13.80	0.39	3.68	2.28	0.44	5.54	0.22	5.85	163.4	232.2	730.2
GS13	45.1	1.27	18.80	13.90	0.46	3.65	4.12	0.70	4.18	0.19	5.70	0.0	215.3	226.9
GS14	36.7	1.04	20.40	17.70	0.46	3.84	2.94	0.24	4.33	0.21	11.70	156.0	212.9	457.0
GS15	40.0	0.92	20.90	16.20	0.45	3.68	2.97	0.38	4.51	0.20	9.32	38.1	214.5	497.7
GS16	39.3	0.78	22.00	16.00	0.45	4.05	2.49	0.57	4.75	0.24	9.02	73.3	250.7	740.5
GS17	46.4	0.90	21.10	14.00	0.32	3.00	1.65	0.48	4.74	0.20	4.39	89.1	237.8	483.3
GS18	57.1	1.32	19.30	12.00	0.17	1.32	0.82	0.59	3.65	0.12	0.56	75.2	147.0	250.8
GS19	56.1	1.10	18.50	14.60	0.21	1.50	0.61	0.61	3.70	0.11	0.24	80.8	173.5	151.0
GS20	57.0	1.14	19.40	13.10	0.33	1.61	0.59	0.69	3.26	0.12	0.23	70.6	201.7	163.0
GS21	60.4	1.15	17.40	11.60	0.44	1.56	0.70	0.76	3.36	0.12	0.27	0.0	167.9	157.4
GS22	57.4	0.97	19.00	12.00	0.55	1.49	0.89	0.72	3.69	0.14	0.23	76.1	188.0	124.6
GS23	63.7	0.77	16.40	8.25	0.16	1.49	1.18	1.24	3.66	0.12	0.17	59.4	151.0	90.3
GS24	60.4	0.65	16.30	11.50	0.16	1.08	1.65	1.01	3.86	0.26	0.17	127.2	172.7	95.1
GS25	45.8	1.03	20.80	11.10	0.19	2.61	0.37	1.78	7.23	0.21	8.25	93.8	232.2	67.9

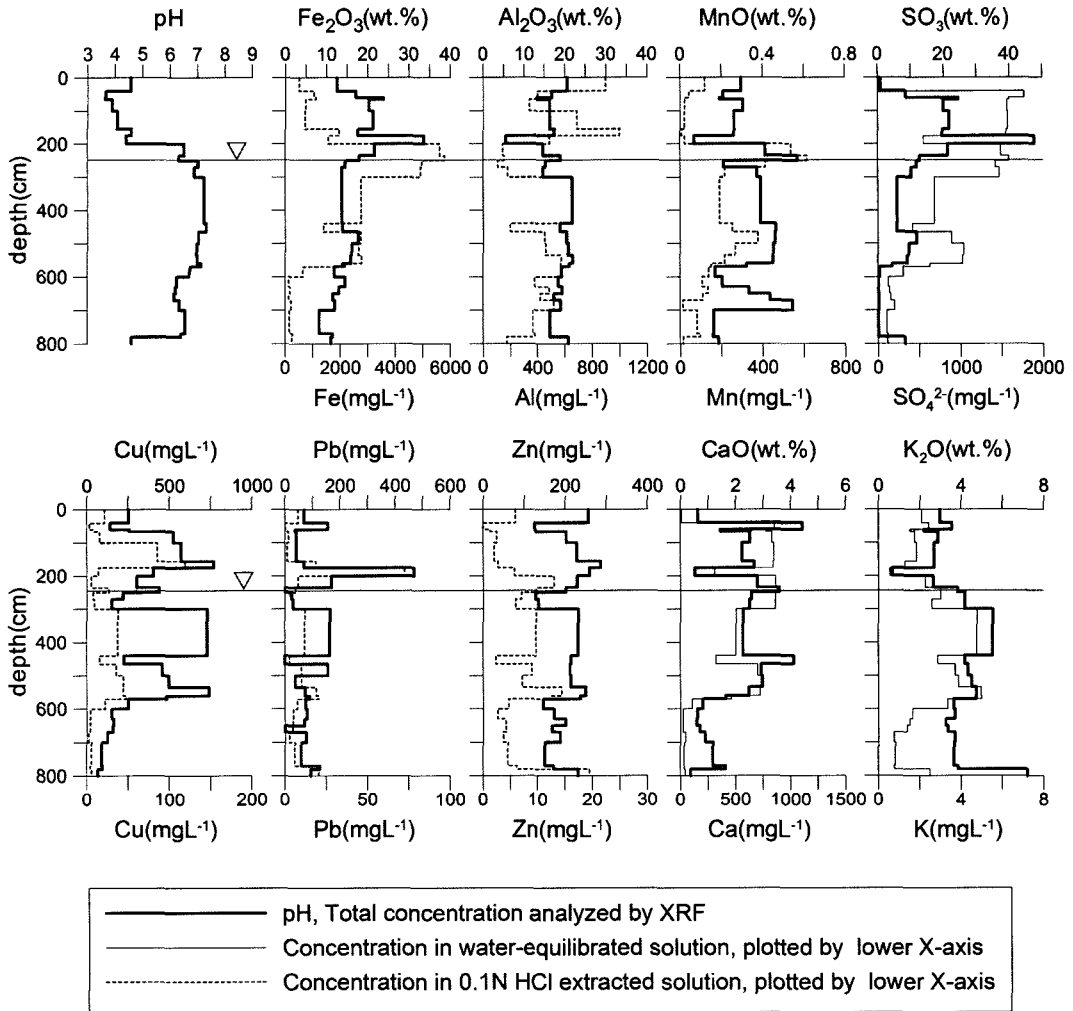


Fig. 2. Diagrams showing the vertical changes in the total, 0.1N HCl extracted, and water-equilibrated concentrations of some representative elements for the core samples.

MnO는 함량은 낮지만, 지하수면 상부구간에서의 분포 경향이  $Al_2O_3$ 와 유사하다. 중금속 중 Cu는 구룡광산의 주 광종으로 Pb, Zn, Cd 보다 높은 함량(상부층에서 약 500 mg/L)을 보이며, 지하수면 상부구간에서의 분포 경향이  $Fe_2O_3$  및  $SO_3$ 와 매우 유사하다. Zn은 Cu와 유사한 경향을 보이는 반면, Pb는 지하수면 상부 일부 구간에서 높은 함량을 나타내는 것 이외에 뚜렷한 분포 특성을 보이지 않는다. CaO와  $K_2O$ 는 지하수면 상부구간에서 상대적으로 약간 낮은 함량분포를 보인다(Fig. 2).

0.1N HCl 추출실험과 평형반응 Batch실험 결과의 분포 특성은 대체로 총함량에 비례하는 것으로 나타난다(Table 3, 4, Fig. 2). 특히 평형반응을 통해 용출된

$SO_4^{2-}$ 는 지하수면 상부구간이 하부구간보다 2배 이상 높은 농도를 갖는다. Fe의 경우 지하수면을 전후로 가장 높은 용출농도(약  $5000\text{mgL}^{-1}$ )를 보인다. 평형반응을 통해 용출된 Ca 및 K의 분포경향은 총함량의 경향과 매우 유사하게 나타난다(Fig. 2).

실내 평형반응 Batch 실험 결과를 이용하여 광미층의 심도별 원소거동에 영향을 미치는 광물상을 파악하기 위해 반응용액 분석결과의 열역학적 계산을 통해 존재 가능성이 높은 광물상에 대한 포화지수(S.I.)를 산정하였다(Table 5). 지하수면 이하에서의 Fe와 Al 함량은 극히 낮아 포화지수 산정이 이루어지지 않았다. Fe와  $SO_4^{2-}$ 의 용출 함량이 높은 지하수면 상부구간에서는 jarosite [ $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ], schwertmannite [ $Fe_8O_8$

**Table 3.** Chemical analysis results of 0.1N HCl extracted concentrations (mgL<sup>-1</sup>) for the core samples from the Guryong mine.

No.	Concentration(mgL <sup>-1</sup> )													
	Fe	Mn	Al	Cu	Pb	Zn	Cd	As	Cr	V	Co	Ni	Ba	Mo
GS1	500	119.0	897.5	21.74	8.05	5.89	0.024	0.109	0.322	1.042	1.894	0.191	59.81	0.003
GS2	1041	43.0	400.0	3.09	0.35	0.02	0.003	0.815	0.003	2.323	0.090	0.498	0.58	0.018
GS3	1102	24.0	442.5	8.72	0.46	1.29	0.004	0.903	1.558	1.205	0.010	0.152	1.26	0.049
GS4	739	21.0	337.5	15.51	2.19	2.47	0.005	1.201	1.324	1.324	0.090	0.259	0.92	0.097
GS5	710	20.0	687.5	85.27	1.37	2.06	0.009	0.810	1.031	1.712	0.030	0.265	1.53	0.065
GS6	1975	7.1	1000.0	119.06	18.70	2.74	0.004	0.583	0.860	2.000	0.100	0.493	1.76	0.081
GS7	158	22.0	490.0	14.14	72.32	5.71	0.075	0.314	0.172	0.768	0.518	0.296	1.87	0.326
GS8	5618	538.0	145.0	5.56	8.02	13.00	0.029	0.435	0.157	0.612	3.843	0.629	1.06	0.053
GS9	5805	615.0	155.0	26.61	6.34	9.74	0.034	0.403	0.462	0.689	7.311	2.610	6.90	0.051
GS10	4982	414.0	107.5	7.76	3.22	6.96	0.025	0.319	0.410	0.702	4.726	1.648	3.03	0.041
GS11	4924	216.0	180.0	9.05	4.36	5.87	0.031	0.532	0.767	0.901	2.610	1.002	0.83	0.087
GS12	2761	190.0	660.0	37.73	11.86	9.74	0.072	1.056	2.624	1.689	0.618	1.220	7.05	0.036
GS13	1384	251.0	197.5	15.74	2.724	2.34	0.022	0.899	1.412	0.802	0.567	0.964	8.23	0.031
GS14	2741	375.0	452.5	35.77	10.11	9.00	0.048	1.056	3.887	1.310	0.690	1.453	6.35	0.025
GS15	2672	265.0	460.0	44.53	9.94	7.10	0.047	1.011	2.711	1.473	0.921	1.307	6.59	0.014
GS16	2791	216.0	575.0	44.06	18.96	14.40	0.067	1.076	2.447	1.673	0.717	1.249	8.67	0.034
GS17	2192	150.0	572.5	47.62	20.41	12.63	0.063	0.977	0.898	2.519	1.309	0.811	17.29	0.014
GS18	654	139.0	577.5	22.01	7.58	4.67	0.049	0.245	0.383	3.935	1.983	0.335	37.55	0.004
GS19	137	107.0	382.5	4.25	5.12	2.64	0.011	0.387	0.197	0.987	1.459	0.158	17.20	0.001
GS20	176	134.0	487.5	3.89	4.79	4.11	0.015	0.347	0.209	0.899	1.284	0.197	22.98	0.001
GS21	136	109.0	422.5	3.96	4.58	4.19	0.026	0.398	0.173	0.881	0.812	0.226	14.45	0.001
GS22	208	13.0	520.0	2.18	2.43	3.62	0.036	0.416	0.183	0.608	0.601	0.263	12.75	0.001
GS23	152	81.0	365.0	5.96	5.97	4.53	0.028	0.457	0.207	1.505	0.913	0.170	13.81	0.011
GS24	257	97.0	380.0	4.36	20.17	6.12	0.007	0.411	0.136	2.149	0.532	0.151	16.27	0.001
GS25	236	14.0	172.5	5.98	20.49	19.43	0.340	1.959	0.178	1.035	2.738	0.807	2.72	0.008

**Table 4.** Chemical analysis results of the solution equilibrated with the samples from the Guryong mine.

No.	pH	Eh	Cation(mgL <sup>-1</sup> )											Anion(mgL <sup>-1</sup> )		
			Ca	Mg	Na	K	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
GS1	4.6	439	5.7	1.37	0.71	2.09	3.34	11.0	0.02	5.13	0.05	0.11	0.17	0.03	44.0	0.0
GS2	3.6	579	639.5	11.5	0.48	2.43	14.6	56.8	0.23	1.60	0.15	0.02	0.12	0.05	1777	0.0
GS3	3.6	618	582.6	5.50	0.21	1.52	30.3	22.3	3.41	0.81	1.70	0.00	0.00	0.00	1591	0.0
GS4	3.9	622	620.4	3.47	0.30	1.76	13.8	11.9	1.36	0.37	2.51	0.03	0.00	0.00	1569	0.0
GS5	4.1	599	635.0	2.64	0.30	1.84	26.6	23.3	0.71	0.28	11.8	0.01	0.01	0.00	1577	0.0
GS6	4.6	510	631.3	1.12	0.26	1.29	22.2	4.07	2.98	0.00	7.77	1.35	0.01	0.01	1556	0.0
GS7	4.4	508	231.5	0.68	2.63	0.54	23.4	1.11	5.50	0.00	1.00	3.40	0.03	0.00	554.8	0.0
GS8	6.5	425	646.9	10.1	0.21	2.26	0.00	0.79	0.05	17.0	0.00	0.02	0.01	0.01	1491	41.0
GS9	6.3	431	656.4	32.1	0.28	3.00	0.00	1.45	0.00	14.2	0.00	0.04	0.00	0.01	1589	23.7
GS10	7.0	386	645.9	24.4	0.21	3.00	0.00	1.00	0.00	6.54	0.00	0.03	0.01	0.00	1427	57.9
GS11	6.9	398	634.4	26.6	0.53	2.58	0.00	1.59	0.00	6.03	0.00	0.00	0.00	0.01	1475	70.2
GS12	7.3	378	251.7	44.9	0.75	4.76	0.00	4.02	0.00	2.37	0.00	0.04	0.00	0.02	684.9	114.6
GS13	7.3	368	160.9	20.5	0.39	2.87	0.00	1.96	0.00	3.12	0.00	0.02	0.00	0.00	418.2	117.8
GS14	7.0	397	349.5	33.3	0.54	3.72	0.00	2.35	0.00	4.34	0.00	0.02	0.00	0.01	887.6	98.5
GS15	6.9	389	377.4	29.8	0.60	3.86	0.00	2.69	0.00	4.84	0.00	0.01	0.00	0.00	1037	80.9
GS16	7.0	400	360.9	43.4	0.51	4.96	0.00	3.00	0.00	4.58	0.00	0.00	0.01	0.02	1027	86.9
GS17	7.1	375	230.3	37.2	0.56	4.99	0.00	3.97	0.00	1.86	0.00	0.04	0.01	0.00	632.4	94.3
GS18	6.8	339	80.4	32.8	0.94	3.35	0.00	5.39	0.00	2.71	0.00	0.02	0.04	0.03	307.0	7.1
GS19	6.3	281	16.9	18.3	0.58	1.64	0.00	7.45	0.00	3.32	0.00	0.05	0.00	0.01	123.7	2.9
GS20	6.2	260	16.4	22.3	0.72	1.50	0.00	7.79	0.00	2.55	0.00	0.09	0.01	0.01	139.8	2.7
GS21	6.2	258	16.0	25.9	0.79	1.38	0.00	8.8	0.10	2.08	0.00	0.01	0.00	0.03	152.0	2.8
GS22	6.4	253	30.6	18.6	1.76	0.74	0.00	11.9	0.15	0.30	0.00	0.05	0.01	0.02	200.2	3.4
GS23	6.6	250	25.5	13.1	1.89	0.81	0.00	10.2	0.07	1.29	0.00	0.02	0.01	0.00	103.8	4.2
GS24	6.4	364	26.9	10.1	2.23	0.76	0.00	15.4	0.13	1.20	0.00	0.02	0.01	0.02	116.2	5.8
GS25	4.6	405	30.7	8.21	1.28	2.50	0.00	10.7	1.20	2.89	0.00	0.04	1.16	0.00	111.6	0.0

**Table 5.** Saturation index for the selected minerals with high potential precipitated as stable phases in the surface environment. The chemical analysis results of the solution equilibrated with the core samples were used for the calculation.

No.	jarosite	schwertmannite	ferrihydroxide	Fe(OH) <sub>3</sub> (amp*)	goethite	gypsum	anhydrite	calcite	rhodochrosite
GS1	-15.8403	-30.8536	-4.049	-4.92	0.971	-2.855	-3.0751	-	-
GS2	-5.0882	-12.996	-2.2015	-3.0725	2.8188	0.033	-0.1866	-	-
GS3	-0.1208	0.8137	-0.4764	-1.3474	4.5438	-0.0344	-0.2541	-	-
GS4	0.3456	3.4949	-0.0743	-0.9453	4.9459	-0.0052	-0.2249	-	-
GS5	-0.3902	2.6928	-0.125	-0.996	4.8952	-0.0072	-0.2268	-	-
GS6	0.1873	7.8109	0.6469	-0.2241	5.6671	-0.0072	-0.2269	-	-
GS7	-0.7935	6.4215	0.4681	-0.4029	5.4882	-0.6281	-0.8481	-	-
GS8	-1.4462	14.2894	1.935	1.064	6.9552	-0.0027	-0.2224	-0.8845	0.062
GS9	-	-	-	-	-	0.0116	-0.208	-1.3155	-0.451
GS10	-	-	-	-	-	-0.0212	-0.2409	-0.2199	0.3046
GS11	-	-	-	-	-	-0.0138	-0.2335	-0.2823	0.2086
GS12	-	-	-	-	-	-0.5354	-0.7553	0.0163	0.4748
GS13	-	-	-	-	-	-0.8129	-1.0329	-0.0122	0.748
GS14	-	-	-	-	-	-0.3448	-0.5646	-0.1482	0.4475
GS15	-	-	-	-	-	-0.2727	-0.4925	-0.2848	0.3329
GS16	-	-	-	-	-	-0.2979	-0.5177	-0.2416	0.3678
GS17	-	-	-	-	-	-0.5804	-0.8003	-0.1906	0.2134
GS18	-	-	-	-	-	-1.1578	-1.3778	-2.0445	-0.9977
GS19	-	-	-	-	-	-2.039	-2.2591	-3.4903	-1.6806
GS20	-	-	-	-	-	-2.0186	-2.2386	-3.5917	-1.883
GS21	-8.0233	-2.0836	-0.1183	-0.9893	4.9017	-2.0082	-2.2282	-3.6599	-2.0241
GS22	-6.6658	2.9535	0.5469	-0.3241	5.567	-1.6358	-1.8559	-3.1231	-2.6484
GS23	-7.2879	3.591	0.7138	-0.1572	5.7338	-1.9193	-2.1394	-2.8419	-1.61
GS24	-2.8147	14.447	2.0241	1.1531	7.0442	-1.8483	-2.0684	-2.8346	-1.6652
GS25	-6.6196	-7.8682	-1.2149	-2.0859	3.8051	-1.8123	-2.0324	-	-

Abbreviations: amp\*; amorphous

(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>) 등의 Fe-sulfate 광물의 포화지수가 거의 0에 매우 근접하고 있으며, 지하수면 전후로는 석고 [gypsum, Ca(SO<sub>4</sub>) · 2H<sub>2</sub>O]와 ferrihydrite[Fe(OH)<sub>3</sub>]의 포화지수가 0에 근접하며, 지하수면 하부구간에서는 방해석[calcite, CaCO<sub>3</sub>]이 평형에 가장 근접하고 있다 (Table 5).

#### 4.2. 광미의 광물학적 특성

대상 광미층 시료에 대한 X선 회절분석결과, 광미의 주요 구성광물은 석영, 황철석, 녹니석, 사장석 및 운모이며, K-장석, 석고, 방해석 및 jarosite 등이 일부 심도구간 시료에서 소량 관찰된다(Fig. 3). 심도별 시료의 각 구성광물에 대한 정량분석 결과를 Table 6에 제시하였다. 특히 광미층 원시료의 주요광물인 황철석과 방해석, 그리고 지표환경에서의 지화학적 반응과정에서 생성된 것으로 생각되는 녹니석, jarosite 및 석고의 수직적 분포경향을 파악하기 위하여 심도별 함량을 Fig. 4에 도시하였다. 또한 jarosite, 방해석 및 석고의 경우, Table 5에 제시된 포화지수를 함께 도시하여 이들 광물상이 다량 함유된 구간에서 열역학적으로도 중요한

영향요소로 작용하는지를 확인하였다.

황철석은 최상부층(0~60cm)을 제외한 지하수면 상층부 구간에서 50% 내외의 높은 함량을 보이고 있는 반면, 지하수면 하층부 구간에서는 20~25%로 상대적으로 낮은 함량을 보인다. 상대적으로 녹니석은 지하수면 상층부에서의 함량(약 20% 이내)이 하층부(약 40%) 보다 뚜렷이 낮게 나타난다. 황철석의 풍화산물인 jarosite는 약 40cm 구간시료에서 소량(약 2%) 확인되는데, 이 구간에서는 황철석이 관찰되지 않는다. 이 구간을 포함한 심도 200cm 이내 구간에서 jarosite 광물의 포화지수가 0에 매우 근접하여 나타나고 있는 것은 jarosite가 지화학적으로도 생성 가능함을 지시한다(Fig. 4). 방해석은 지하수면 하부층 구간에서 약 5% 함유된 것으로 나타난다. 방해석의 경우 광상생성 시에 황화광물과 함께 생성된 일차광물로 이 구간에서 포화지수가 0에 매우 근접하여 나타나고 있는 것은 방해석이 지화학적으로 중요한 역할을 하는 영향요임을 지시한다. 석고는 지하수면 전후로 약 6~11%의 높은 함량을 갖고 있으며, 포화지수 또한 석고의 침전이 지화학적으로 가능한 환경임을 지시한다(Fig. 4).



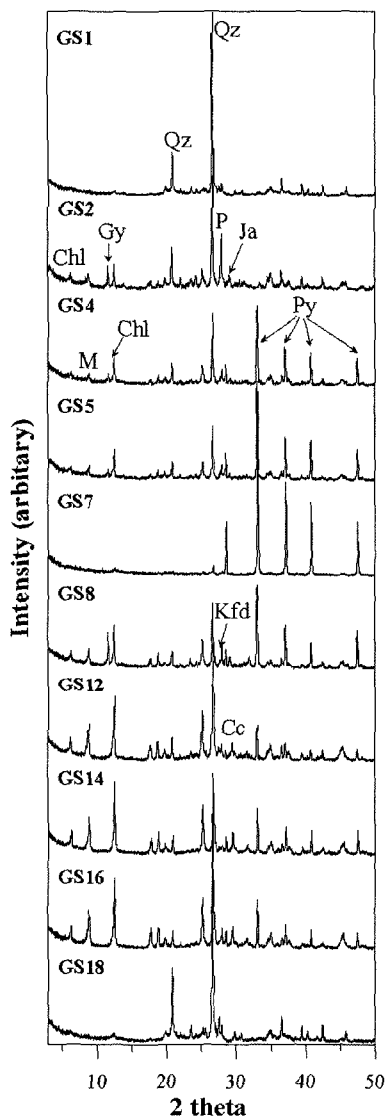


Fig. 3. X-ray diffraction spectra for the representative core samples from the tailing ponds in the Guryong mine. Abbreviations: Qz; quartz, Chl; chlorite, Cc; calcite, Gy; gypsum, Ja; jarosite, Kfd; K-feldspars, M; mica, P; plagioclase, and Py; pyrite.

각 구간 시료에 대한 주사전자현미경 관찰 결과는 X선 회절분석에서 확인이 어려운 소량의 황화광물(황동석, 섬아연석, 방연석) 등 중금속의 기원물질을 확인할 수 있다. 또한 X선 회절분석 결과에서 확인된 jarosite가 동일 시료에서 균질한 능면체 결정으로 관찰되었으며(Fig. 5a and 5b), 하부 약 200cm 구간에서는 X선 회절분석에서는 확인이 힘든 Fe-sulfate 광물인 schwertmannite가 확인되었다(Fig. 5c and 5d). 이 광

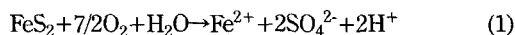
물상이 동일 구간에서 포화지수가 0에 매우 근접한 것과 잘 일치하는 결과이다. 지하수면을 전후로 석고가 상대적 함량이 높은 구간에서는 황철석의 가장자리로 코팅(coating)형태의 Fe-oxyhydroxide[ferrihydrate, 또는 비정질 Fe(OH)<sub>3</sub>](Fig. 5e and 5f)가 관찰되고 있다. 동일구간 시료로 제작된 연마편에 대한 Backscattered electron image(BEI, Fig. 6a) 및 Fe 및 S 원소에 대한 element mapping image에서 잔류 황철석 가장자리로 Fe성분(Fig. 6b and 6c)만이 mapping되는 코팅형태의 Fe-oxyhydroxide 광물상을 뚜렷이 관찰할 수 있다.

## 5. 토 의

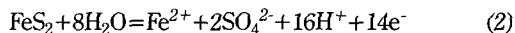
### 5.1. 이차광물의 생성과 지화학적 중요성

대상 광미층의 수직적 특성변화를 종합하면, 지화학적으로는 지하수면을 경계로 상부층 구간에서의 낮은 pH(4)와 20 wt.% 이상의 높은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SO<sub>3</sub> 함량에 의해 특징지어지며, 광물학적으로는 전 광미층에서 관찰되는 일차광물인 황철석 이외에 상부층으로부터 jarosite(XRD)와 schwertmannite 등의 이차광물이 pH가 낮은 지하수면 상부구간에서 관찰되는 것, 지하수면 전후로 pH의 상승과 함께 석고, Fe-oxyhydroxide (SEM-EDS) 등이 이차광물로 관찰되는 것, 그리고 지하수면 하부구간은 중성에 가까운 높은 pH와 함께 일차광물인 방해석이 황철석과 함께 존재하는 것으로 요약할 수 있다.

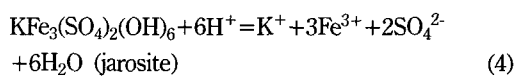
대상 광미층의 상부구간에서 확인되는 Fe-sulfate 광물의 생성은 광미층 내에 가장 풍부한 황화광물인 황철석이 지표환경에 노출되어 일어나는 다음과 같은 산화반응 및 용해반응(Nordstrom, 1982; Blowes and Jambor, 1990)으로부터 시작된다.



또는



위의 반응으로부터 용해되어 나온 Fe<sup>3+</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 높은 활동도(activity)는 지화학적으로 지표환경에서 안정한 광물상인 jarosite 및 schwertmannite 등 Fe-sulfate 광물을 다음의 반응과정을 통해 침전시킨다(Bigham *et al.*, 1996; Parkhurst and Appelo, 2002).



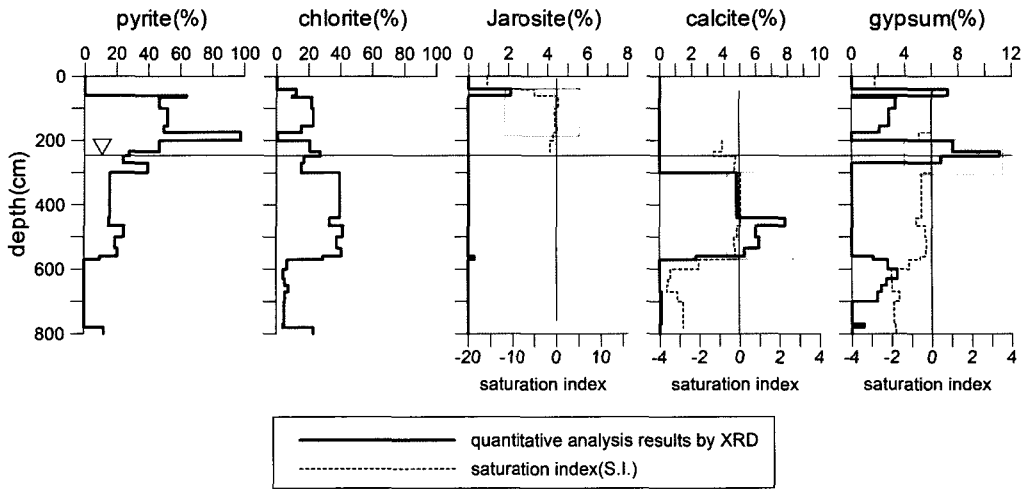
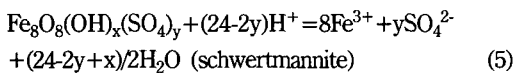


Fig. 4. Diagrams showing the vertical changes in the content of some secondary minerals quantified by XRD results and SIROQUANT method for the core samples. The saturation indexes (S.I.) are also plotted for some minerals. The shaded area indicates the zone chemically equilibrated (S.I.=0) with a specific mineral phase as major component in the sample.

Table 6. Quantitative analysis results (wt.%) using SIROQUANT method for the core samples from the Guryong mine.

No.	quartz	albite	orthoclase	mica	pyrite	chlorite	jarosite	gypsum	calcite
GS1	71.1	8.7	5.5	14.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
GS2	34.4	28.3	0.0	15.8	0.0	12.2	2.1	7.2	0.0
GS3	13.9	9.4	0.0	3.4	63.7	9.6	0.0	0.0	0.0
GS4	15.1	7.0	0.0	5.5	47.0	22.1	0.0	3.3	0.0
GS5	11.7	7.6	0.0	2.9	51.9	23.1	0.0	2.8	0.0
GS6	19.0	12.1	0.0	1.6	49.7	15.5	0.0	2.1	0.0
GS7	1.5	0.0	0.0	0.0	97.8	0.7	0.0	0.0	0.0
GS8	12.3	8.9	0.0	3.6	46.8	20.8	0.0	7.6	0.0
GS9	20.3	7.2	0.0	6.1	28.0	27.3	0.0	11.1	0.0
GS10	39.5	7.5	0.0	5.0	24.2	17.1	0.0	6.7	0.0
GS11	32.3	9.5	0.0	3.3	39.5	15.4	0.0	0.0	0.0
GS12	23.3	6.6	0.0	10.0	15.9	39.4	0.0	0.0	4.8
GS13	24.4	12.6	0.0	7.1	15.1	33.0	0.0	0.0	7.8
GS14	15.8	2.6	0.0	9.1	24.8	41.7	0.0	0.0	6.0
GS15	21.8	5.9	0.0	8.9	19.4	37.8	0.0	0.0	6.2
GS16	15.9	8.0	0.0	9.2	20.8	40.8	0.0	0.0	5.3
GS17	29.5	6.9	12.9	7.4	9.9	29.2	0.3	1.6	2.3
GS18	58.1	11.0	19.7	1.8	0.0	6.7	0.0	2.7	0.0
GS19	61.4	10.5	18.5	1.7	0.0	4.5	0.0	3.4	0.0
GS20	60.2	14.2	15.2	2.4	0.0	5.4	0.0	2.6	0.0
GS21	58.6	14.2	15.7	1.7	0.0	7.6	0.0	2.2	0.0
GS22	64.0	13.1	13.4	2.1	0.0	5.4	0.0	1.9	0.1
GS23	59.4	18.6	16.1	0.9	0.0	4.9	0.0	0.0	0.1
GS24	57.0	15.7	21.0	1.2	0.0	4.2	0.0	0.9	0.0
GS25	4.8	23.8	35.7	0.2	12.3	23.2	0.0	0.0	0.0



여기서, x=5~6, y=1~1.5

일반적으로 jarosite의 형성조건은 pH=2.6 내외의

산성 환경이며, Fe와 S의 비율이 1.5가 이상적인 것으로 알려져 있으며, schwertmannite의 일반적인 형성조건은 pH=2.8~4.5구간이며, Fe와 S의 비율은 4.6에서 8.0이다(Bigham *et al.*, 1996). Jarosite는 주로 규산염 광물 주변에 주로 침전되어 나타나는데, 이는 황철석

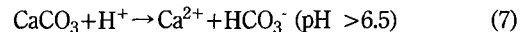
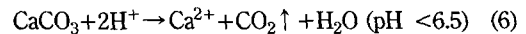
의 산화반응에서 생성되는  $Fe^{3+}$  및  $SO_4^{2-}$  이온뿐 아니라, 산화반응과정에서 생성되는 수소이온( $H^+$ )에 의해 용해되는 규산염 광물로부터 용출된  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  등과 같은 양이온이 jarosite 침전에 필요한 원소들의 활동도를 충족시키는 지화학적 조건이 제공되기 때문이다(Blowes and Jambor, 1990). 대상 광미 시료에서 jarosite가 K-장석( $KAlSi_3O_8$ ) 주변에 주로 분포하고 있는 것, 그리고 이 시료에서 황철석이 관찰되지 않는 것(Table 6, Fig. 3)은 강한 산화작용이 진행되었고, 이로 인한 규산염광물의 용해반응 또한 강하게 일어났음을 지시하며, 따라서 jarosite 생성조건을 충족시켰을 것으로 생각된다. 위와 같은 jarosite가 확인되는 심도 하부로부터 지하수면 상부에 해당하는 시료로부터 확인되는 schwertmannite는 다량의 황철석이 존재하는 것으로 보아 상부층 보다는 산화작용의 진행이 강하지 않았고, 따라서 jarosite 생성에 필요한  $K^+$ 의 공급이 원활하지 않아 jarosite 보다는 schwertmannite 침전 조건을 충족시키는  $Fe^{3+}$  및  $SO_4^{2-}$  이온 활동도가 조성된 것으로 해석할 수 있다. 광미 내 이차광물 생성가능성을 유추하기 위한 실내 평형반응 실험결과로부터 계산된 jarosite와 schwertmannite의 포화지수가 심도 200cm 이내 구간에서 0에 매우 근접하여 나타나고 있는 것을 보여준다(Table 5, Fig. 4). 이 구간에서 이와 같은 Fe-sulfate 광물상의 침전은 지하수면 상부층과 같은 산화반응이 진행되는 구간에서  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  이온 등의 원소거동에 중요한 영향요소임을 지시해 준다.

Fe-sulfate가 관찰되는 심도보다 하부구간으로 지하수면이 위치하는 심도에서는 석고가 상당량(2~11%) 나타나는 것은 상부층 황철석 산화작용으로 용출된  $SO_4^{2-}$  이온 중 jarosite와 schwertmannite 침전 후 일부가 하부로 이동하여 규산염광물로부터 용출되거나, 인위적 중화제로부터 이동된  $Ca^{2+}$  이온과 결합하여 침전 작용이 일어났기 때문으로 해석된다. 석고에 대한 포화지수가 이 구간에서 0에 매우 근접하여 나타나고 있는 것을 볼 수 있다(Table 5, Fig. 4). 석고 침전구간에서는 Fe-sulfate는 관찰되지 않고, 황철석의 가장자리에 침전되는 coating 형태의 Fe-oxyhydroxide 광물인 ferrihydrite, 혹은 비정질  $Fe(OH)_3$  광물이 관찰되는데, 이는  $SO_4^{2-}$  이온 활동도가 Fe-sulfate를 침전시킬 수 있을 만큼 충분하지 않은 환경임을 지시하며, 따라서 상부층보다는 상대적으로 황철석의 산화반응 및 용해반응이 강하게 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이 구간에서 pH의 급격한 증가는 이를 지시하며, 또한 인위적 중화제에 의한 석고의 침전도 산화반응 억제에 일

부 기여했을 것으로 생각된다.

## 5.2. 광미층의 산-중화 반응

대상 광미층의 심도별 pH는 황철석의 산화작용에 의해 Fe-sulfate 광물이 생성되는 지하수면 상부구간에서는 pH 4 내외로 낮으나, 이차광물로 석고와 Fe-oxyhydroxide 광물상이 침전되는 지하수면 인접한 구간부터 급격히 증가하여 pH 6~7의 값을 보인다. 특히, pyrite와 함께 일차광물로 구분되는 방해석이 관찰되는 300cm이하 심도구간에서는 pH 7에 가까운 값을 보인다(Fig. 4). pH의 상승요인은 자연강수 및 인위적인 중화제 유입 등의 외부요인과 대상 광미층 내 구성 광물-물 상호반응에 의한 중화작용(Hounslow, 1995)의 결과로 생각할 수 있다. 구룡광산의 경우, 인위적 중화제 첨가에 의한 석고의 생성과 같은 요인이 pH 중화에 일부 기여를 한 것으로 생각되며, 이와 함께 황철석과 공존하는 방해석, K-장석, 운모, 녹니석 등의 구성광물과 물과의 반응 또한 중요한 pH 상승 요인으로 생각할 수 있다(Alpers and Nordstrom, 1990). 특히 300cm 심도 이하에 일차광물로 존재하는 방해석은 산과의 용해반응속도가 규산염광물보다 빠르기 때문에 중화작용에 기여도가 높을 것으로 판단된다. 방해석의 중화반응은 아래와 같이 두 조건으로 설명된다(Dubrovsky *et al.*, 1984).



평형반응 Batch실험 반응액에서 방해석에 대한 포화지수가 이 구간에서 0에 매우 근접하여 나타나고 있는 것(Table 5, Fig. 4)은 방해석이 이 구간의 지화학적 환경조건을 결정하는 주요 영향요인임을 지시한다.

## 5.3. 심도별 지화학적 환경변화에 따른 분대

앞에서 언급된 구룡광산 광미층의 심도별로 뚜렷이 나타나는 광물상의 특성을 고려하면, 심도 증가에 따라 다음과 같은 분대가 이루어질 수 있다.

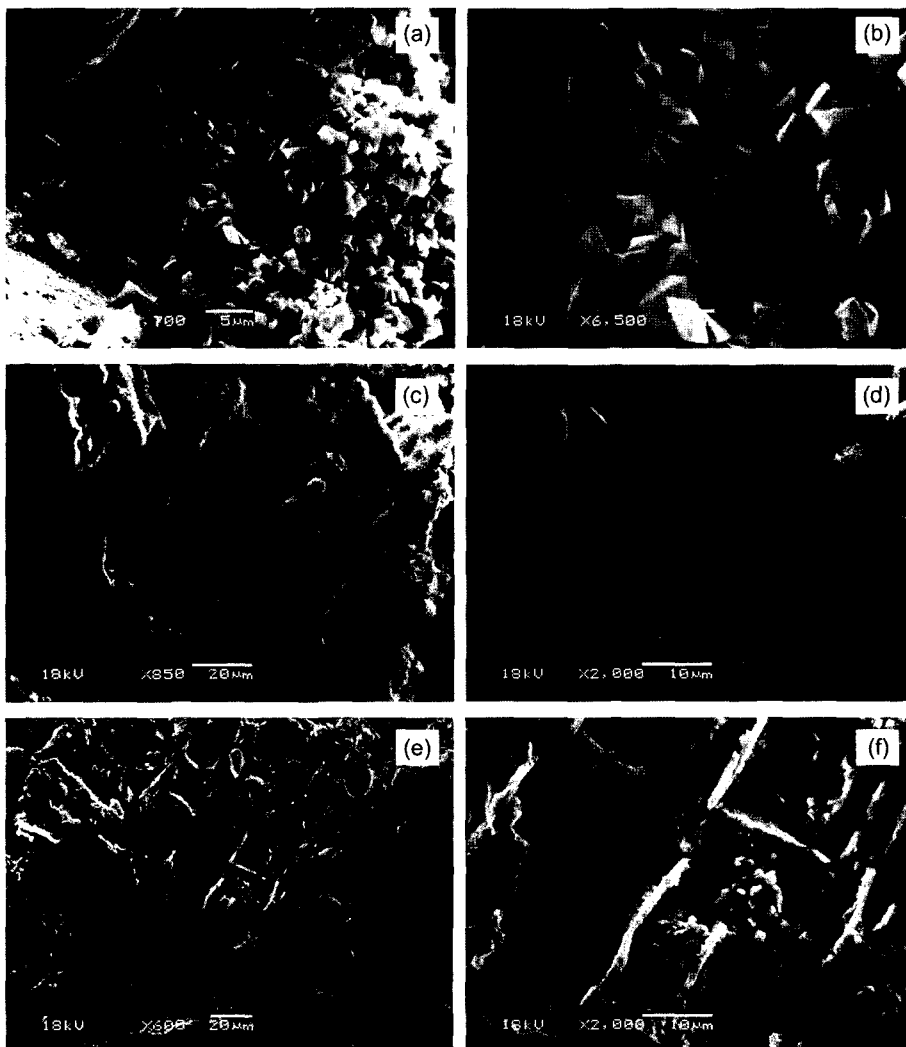
- (1) covering soil(인위적인 복토층)
- (2) jarosite zone
- (3) Fe-sulfate zone
- (4) Fe-oxyhydroxide, gypsum-bearing pyrite zone
- (5) calcite-bearing pyrite zone
- (6) soil zone(광미층 집적 이전 토양층)
- (7) weathered zone

**Table 7.** Equilibrium constants at 25°C, 1 atm used for thermodynamic calculations.

Equilibrium Reactions	logK <sub>n</sub>	Sources
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	13.013	a
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+ = \text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ (jarosite)	-9.21	a
$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y + (24-2y)\text{H}^+ = 8\text{Fe}^{3+} + y\text{SO}_4^{2-} + (24-2y+x)/2\text{H}_2\text{O}^*$ (schwertmannite)	18.0±2.5	b
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (ferrihydrite)	3.62	pK <sub>fh</sub> **=38.4 <sup>a</sup>
	4.02	pK <sub>fh</sub> **=38.0 <sup>c</sup>
$\text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (siderite)	7.555	d
$\text{FeS}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$ (pyrite)	-85.758	d

<sup>a</sup>Parkhurst and Appelo(2002)<sup>b</sup>Bigham *et al.*(1996)<sup>c</sup>assumed value<sup>d</sup>Langmuir(1997)

\*Reaction formula of x=6 and y=1 was used for drawing the pe-pH diagram of Fe-S-K-O-H-CO<sub>2</sub> system in Fig. 6.  
 pK<sub>fh</sub>\*\* is solubility product of ferrihydrite.

**Fig. 5.** Scanning electron microscopic (SEM) images showing typical jarosite (a and b), schwertmannite (c and d), and Fe-oxhydroxide [ferrihydrite, or amorphous Fe(OH)<sub>3</sub>](e and f) from the selected samples among core samples.

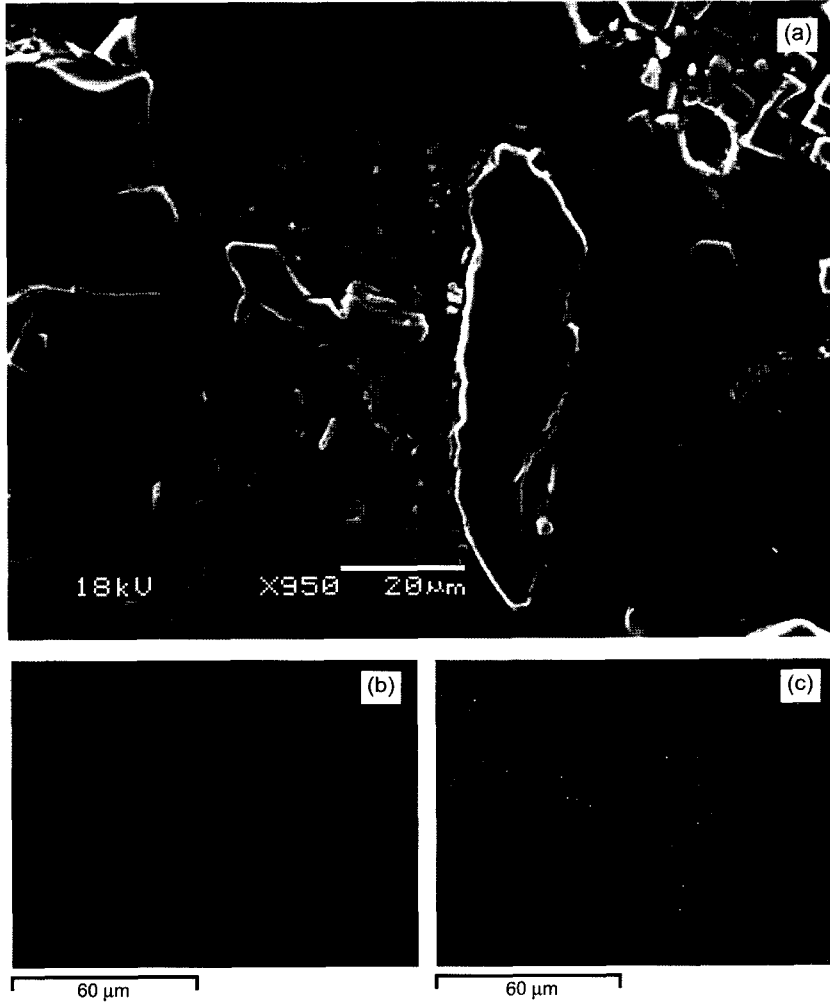
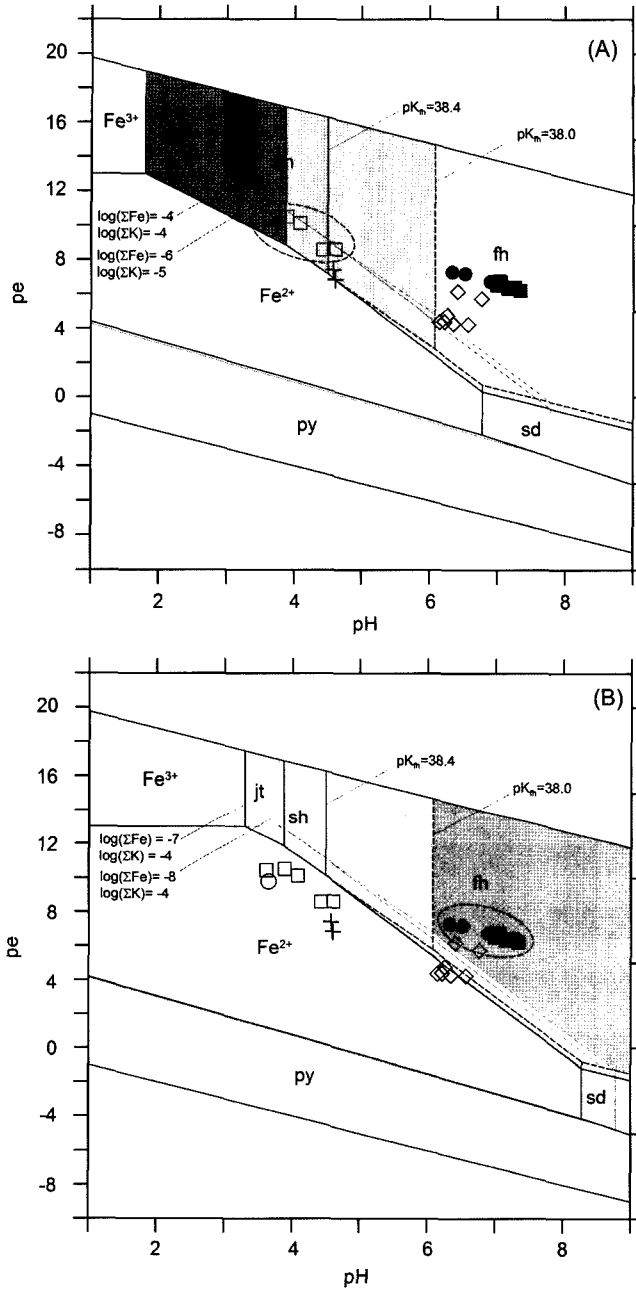


Fig. 6. Backscattered electron images(BEI)(a) and element mapping images of Fe(b) and S(c) for the residual pyrite and Fe-oxhydroxide coating precipitated in the rim of pre-existed pyrite from the representative sample.

광미층 내 광물상의 변화는 심도증가에 따른 물리·화학적 환경을 반영하는 결과이다. 이 같은 분대는 새로 생성된 이차광물상의 특성을 고려할 때 지하수면이 존재하는 240~300cm 심도를 기준으로 상부층을 산화대(oxidized zone)로, 하부층을 비산화대, 혹은 carbonate-rich primary zone으로 크게 구분될 수 있다.

물리·화학적 및 광물학적 결과 특성에 따른 분대결과와 실내 평형반응 실험결과를 기초로 광미층 각 분대별로 황철석의 산화환원반응에 의하여 생성될 수 있는 Fe 광물상의 지화학적 환경조건을 알아보기 위하여 pe-pH 상관도에 25°C에서의 Fe-S-K-O-H-CO<sub>2</sub> system 상평형도를 작성하고, 실험결과를 도시하였다(Fig. 7). 상평형도 작성에 이용된 Fe-광물상의 상평형반응식 및

열역학 자료는 Table 7에 제시하였다.  $\log(\Sigma S) = -2.0$ ,  $P_{CO_2}(\text{분압}) = 10^{-2} \text{atm}$  조건에서  $pK_{fn}(-\log K_{fn}, \text{negative solubility product of ferrihydrite}) = 38.0 \sim 38.4$ ,  $\log(\Sigma Fe) = -4 \sim -8$ ,  $\log(\Sigma K) = -4 \sim -5$  등의 조건별로 상평형도를 작성하였다. Fig. 7A 상평형도는 산화대의 지화학적 조건을 고려하여 작성한 것이다. Fig. 7A의 경우 ferrihydrite의 열역학 자료값에 의하여 많은 영역차이를 보이고 있다.  $pK_{fn}$ 가 38.4일 때 schwertmannite의 영역은 좁혀지지만,  $pK_{fn}$ 가 38.0일 경우 보다 넓은 안정영역을 갖게 된다. jarosite의 평형조건은 Fe농도 및 K농도에 의하여 영향을 받는데, Fe농도 및 K농도가 높을수록 자로사이트의 영역이 넓어지게 된다. Fig. 7A에 평형반응 Batch실험 반응액의 pe, pH값을 도시한



**Fig. 7.** Plots of pH versus pe for the data from the equilibration experiment on the diagrams for Fe-S-K-O-H-CO<sub>2</sub> system at 25°C. Blank means total activities of dissolved phases. Total log activity of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is -2.0 and partial pressure of CO<sub>2</sub> is 10<sup>-2</sup> atm. pK<sub>n</sub> indicates solubility product (-logK<sub>sp</sub>) of ferrihydrite. Thermodynamic data used in the calculation are listed in Table 7. Diagram (A) is adjusted to the condition of oxidized zone, and (B) is to the subsurface condition. Ferrihydrite fields are expanded if higher pK<sub>n</sub> is selected. Abbreviation: fh; ferrihydrite, jt; jarosite, sh; schwertmannite, sd; siderite, py; pyrite, Fe-oxyhydroxide and gypsum-bearing pyrite zone, solid rectangle; calcite-bearing pyrite zone, and open diamond; soil zone.

결과, K농도가 높은 층은 자로사이트 조건에 부합하게 되지만, K농도가 낮은 상부층은 자로사이트보다

schwertmannite의 안정영역에 해당하게 된다(Fig. 7A). 따라서 부분적으로 높은 K농도를 갖는 곳에 국한하여

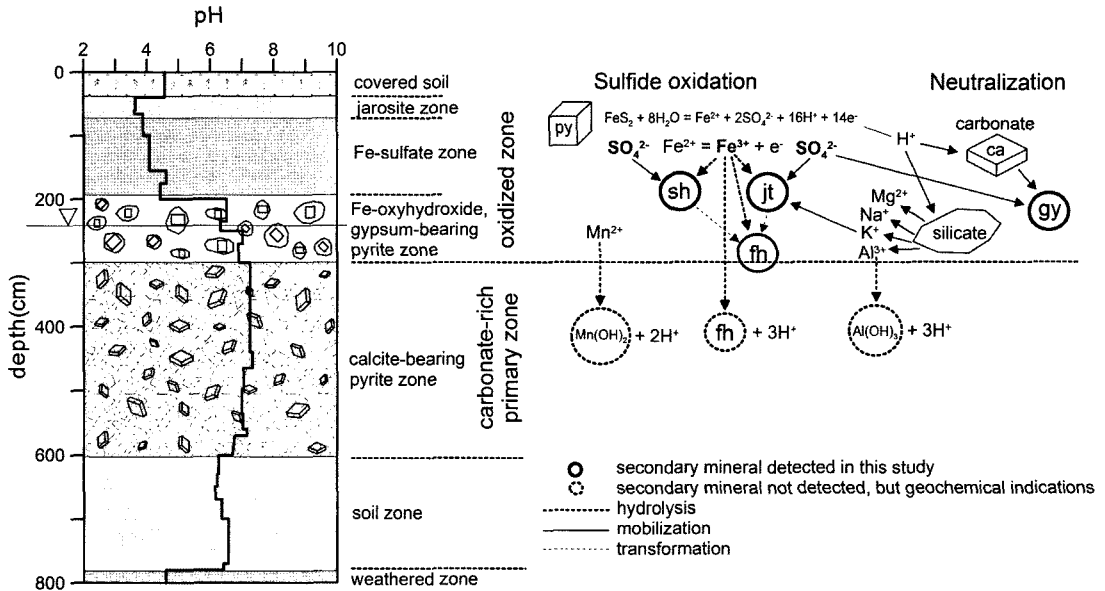


Fig. 8. The proposed conceptual model of physio-chemical conditions and phases-water relationships controlling the element behaviors in the tailings. Abbreviation: fh; ferrihydrite, jt; jarosite, sh; schwertmannite, gy; gypsum, ca; calcite, and py; pyrite.

jarosite가 생성될 수 있으며, 이 조건을 충족하지 못할 경우 schwertmannite의 침전이 가능할 것으로 생각된다. 본 연구에서도 확인된 바와 같이 schwertmannite의 생성여부는 직접적인 주사전자현미경 등 광물학적 분석방법을 통해서 확인이 가능하다. 또한 ferrihydrite의 열역학 값에 따라 ferrihydrite의 안정영역에 도시될 수도 있다. 즉, pH 값의 증가, pe 값의 감소는 schwertmannite의 생성보다는 ferrihydrite의 생성으로 반응이 진행될 수 있으며, 본 연구 대상 시료에서도 확인된다(Fig. 5c and 6). Fig. 7B는 하부층인 비산화대, 혹은 carbonate-rich primary zone의 조건, 즉 지하수대 조건을 고려하여 작성한 것이다. 지하수 포화대에 속하는 광미층의 하부에서는 Fe농도가 낮아 ferrihydrite의 영역이 줄어드는 모습이지만, 그럼에도 불구하고 ferrihydrite의 안정영역에 도시되고 있다(Fig. 7B). 이러한 열역학적 고찰 결과는 지하수면 전후로 나타나는 Fe-oxyhydroxide, gypsum-bearing pyrite zone 형성결과와도 일치한다. 이는 지하수면 상부층은 산화반응에 의해 황화광물로부터 생성된  $SO_4^{2-}$ 의 이동성이 낮아 철황화광물로 침전될 수 있는 물리 화학적 환경이 조성되었지만, 하부층은  $SO_4^{2-}$ 이 고상의 흡착보다는 높은 이동성을 갖고 지하수로 용출되어 Fe-sulfate 광물상으로 침전되기 어렵고(McGregor et al, 1998), 근

본적으로 산화반응의 진행이 강하기 일어나지 않은 지화학적 환경에 기인한 것으로 생각된다.

본 연구결과 제시된 대상단면 시료의 물리·화학적 및 광물학적 특성을 토대로 구룡광산 광미층에서의 지화학적 환경변화 및 이에 따른 광물상 변화의 모델을 Fig. 8에 제시하여 보았다. Fig. 8에서 제시된 것처럼 지하수면 상부층에서의 황화광물, 특히 황철석의 산화반응이 pH 값의 감소, 일차광물의 용해반응 및 원소 용출, 이차광물상 생성, 그리고 생성된 산의 탄산염 및 규산염광물에 의한 중화반응 등 광미층 내에서 일어나는 대부분의 지화학적 반응을 제어하는 핵심요소가 될 것이다. 대상광미층에서 확인된 지하수면을 경계로 한 뚜렷한 광물상의 차이(Fe-sulfate zone과 Fe-oxyhydroxide zone), pe-pH 조건의 뚜렷한 차이 등은 대상지역 지화학적 환경을 설명하기 위한 본 모델의 적절함을 지시해 준다. 대상 광미층에 대한 물리화학적 환경변화 및 광물상의 용해, 침전과정 등을 포함하는 이 같은 지화학적 모델 설정은 광미층 내에 포함된 중금속 등 기타원소의 거동 특성 규명에 필수적으로 적용될 수 있을 것이다.

## 6. 결 론

구룡광산의 대상 광미층에 대한 물리·화학적 및 광

물학적 연구결과를 기초로 광미층의 수직적 특성변화를 종합하면, 지화학적으로는 지하수면을 경계로 상부층 구간에서의 낮은 pH(4)와 20 wt.% 이상의 높은  $Fe_2O_3$  및  $SO_3$  함량에 의해 특징지어지며, 광물학적으로는 전 광미층에서 관찰되는 일차광물인 황철석 이외에 상부층으로부터 jarosite와 schwertmannite 등의 이차광물이 pH가 낮은 지하수면 상부구간에서 관찰되는 것, 지하수면 전후로 pH의 상승과 함께 석고, Fe-oxyhydroxide 등이 이차광물로 관찰되는 것, 그리고 지하수면 하부구간은 중성에 가까운 높은 pH와 함께 일차광물인 방해석이 황철석과 함께 존재하는 것으로 요약할 수 있다. 이러한 특성을 고려하여 구룡광산 광미층을 심도증가에 따라 복토층, jarosite zone, Fe-sulfate zone, Fe-oxyhydroxide, gypsum-bearing pyrite zone, calcite-bearing pyrite zone, soil zone(광미층 집적 이전 토양층), weathered zone 등 7개분대로 구분할 수 있으며, 새로 생성된 이차광물상의 특성을 고려할 때 지하수면이 존재하는 240~300cm 심도를 기준으로 상부층을 산화대(oxidation zone)로, 하부층을 비산화대(unoxidation), 혹은 carbonate-rich primary zone으로 크게 구분할 수 있다.

본 연구결과를 기초로 구룡광산 광미층의 물리·화학적 및 광물학적 변화를 지하수면 상부층에서의 황화광물, 특히 황철석의 산화반응이 핵심요소가 되어, 이로 인한 pH 감소, 일차광물의 용해반응 및 원소 용출, 이차광물상 생성, 그리고 생성된 산의 탄산염 및 규산염 광물에 의한 중화반응 등 일련의 지화학적 반응으로 설명할 수 있다. 이 같은 지화학적 모델 설정은 광미층 내에 포함된 중금속 등 기타원소의 거동 특성 규명에 필수적으로 적용될 수 있을 것이다.

## 사 사

본 연구는 차세대 핵심환경기술개발사업인 환경기술진흥원의 연구비 지원(과제번호 04003-0008-0)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 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. et Cosmochim. Acta*, v.66, p.2353-2366.
- Alpers, C.N. and Nordstrom, D.N. (1990) Stoichiometry of mineral reactions from mass balance computations of acid mine waters, Iron Mountain, California, in *Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada joint meeting eds., Acid mine drainage-designing for closure*. Vancouver, p.23-33.
- Bernhard, D. and Luluis, F. (2000) Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, v.74, p.3-55.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v.60, p.2111-2121.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990) The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Applied Geochemistry*, v.5, p.327-346.
- Brown, J.G., Bassett, R.L. and Glynn, P.D. (1998) Analysis and simulation of reactive transport of metal contaminants in ground water in Pinal Creek Basin, Arizona. *Journal of Hydrology*, v.209, p.225-250.
- Dubrovsky, N.M., Cherry, J.A., Reardon, E.J. and Vivyurka, A.J. (1984) Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district. *Canadian Geotechnical Journal*, v.22, p.110-128.
- Giere R., Sidenko, N.V. and Lazareva, E.V. (2003) The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochemistry*, v.18, p.1347-1359.
- Hounslow, A.H. (1995) *Water quality data*. CRC Press.
- Jambor, J.L. (1994) Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. In: Jambor, J.L., Blowes, D.W. (ed) *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*. Mineralogical Association Canada, Short Course Handbook, v.22, p.59-102.
- Jurjovec, J., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2002) Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailings: A laboratory column experiment. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v.66, p.1511-1523.
- Kim, W.J. and Oh, I.S. (1966) Investigation Report on the Kuryong Copper and Pyrite Mine. Geological Survey of Korea, Bulletin n.9, p.199-216.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario. *Canada Journal of Contaminant Hydrology*, v.33, p.247-271.
- Min, J.S., Jung, Y.W. Lee, H.J., Lee, S.T., Na, H.J. and Chun, C.H. (1998) Study on the Environmental and Safety Problems and their Remediation Around Mining Areas. KIGAM Research Report KR-98(C)-48, p.55-81.
- Moon, Y. (2007) Prediction of heavy metal behaviors and factor controlling oxidation of tailings in an abandoned mine. Ph.D. Dissertation, Yonsei University, Seoul, Korea.
- Moon, Y., Song, Y. and Moon, H.-S. (2008) The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailings in the Guryong mine, Korea. *Environmental Geology* v.53, p.1787-1797.
- Moon, Y., Moon, H.-S., Park, Y.S., Moon, J.-W., Song, Y. and Lee, J.-C. (2003) Mobility of transition metals by



- change of redox condition in dump tailings from the Dukum Mine, Korea. *Economic and Environmental Geology*, v.36, p.285-293.
- Nordstrom, D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. In *Acid Sulphate weathering*, p.37-56. Soil Science Society American.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (2002) *User's Guide to PHREEQCI (version 2.8)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado.
- Stollenwerk, K.G. (1994) Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona. *Applied Geochemistry*, v.9, p.353-369.
- Taylor, J.C. and Zhu Rui (1992) Simultaneous use of observed and calculated standard profiles in quantitative XRD analysis of minerals by the multiphase Rietveld method: the determination of pseudorutile in mineral sands products. *Powder Diffraction*, v.7, p.152-161.

---

2008년 1월 12일 원고접수, 2008년 4월 3일 게재승인.