

주상모사실험을 이용한 구룡광산 광미 내 원소의 이동성

문용희 · 송윤구^{1*} · 문희수¹ · 장용선

농촌진흥청 국립농업과학원, ¹연세대학교 지구시스템학과

Mobility of Metals in Tailings using a Column Experiment from the Guryong Copper Mine

Yonghee Moon, Yungoo Song^{1*}, Hi-Soo Moon¹, and Yong-Seon Zhang

National Institute of Agricultural Science and Technology, Su-won 441-70, Korea

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

The laboratory column experiments were used to transport of metal elements by infiltration-related dispersion and/or diffusion in mine tailing of the Guryong gold mine. The mine tailing shows the neutral pH (for a pore water) and contains quartz, chlorite, pyrite and calcite. Both a non-reactive solute (Cl⁻ of 100 mg L⁻¹) and a reactive solute (1N HCl), were injected continuously through columns. The breakthrough curve in the non-reactive experiment reached at a maximum under 1.5 pore volumes (PV). The longitudinal dispersion (0.607 cm) and hydrodynamic dispersion coefficient (1.96×10⁻⁷ cm² sec⁻¹) were calculated by the slope. In the reactive experiment, the plateau curve was appeared in the pH values of 5.3, 4.5 and 1.7. The releases of metal elements such as Fe, Mn, Al, Cu, Zn, Pb, and Cd were observed to be related to the pH buffering. High concentrations of Mn, Cd and Zn were observed at the first pH plateau (4 PV and pH 5.3), whereas Fe, Cu, Al and Pb were released as the pH decreased to 4.0 or less. The resulting order of metals mobility, based on the effluent water, is Mn=Cd>Zn>Cu>Fe>Al>Pb.

Key words: Breakthrough, Dispersion, Pore volumes, Pyrite

서 언

용질이 매질로 이동 (transport)하는 방법에는 이류 (advection)와 확산 (diffusion)으로 크게 두 가지가 있다. 이류는 이동하는 지하수가 용질을 운반하는 방법 이고, 확산은 용액 내 용해된 이온이나 분자상의 물질들이 고농도에서 저농도로 이동하는 방법이다. 뿐만 아니라 용질이 다공질 매체를 통과하여 이동되는 과정에서 희석되어 농도가 낮아지는 분산 (dispersion)과, 용질의 이동을 지연 (retardation) 시키는 물리·화학적 과정 들도 있다 (Fetter, 1999). 광미 내 금속이온의 이동을 제어하는 메커니즘에 대한 이해는 오염의 복원 및 중금 속의 거동을 예측하는데 중요한 역할을 한다 (Jurjovec et al., 2002). 오염원의 이동과 화학반응은 확산과 이 류에 의한 물리적 이동뿐만 아니라 광물의 침전과 용해, 흡착 그리고 산화-환원과 같은 화학적 진행에 의해 제

어된다 (Blowes and Jambor, 1990; Jambor, 1994; Jurjovec et al., 2002; McGregor et al., 1998; Moon et al., 2003). 특히, 오염원의 이동은 광미의 구성광물에 의해 크게 영향을 받는다 (Stollenwerk, 1994; Brown et al., 1998; Moon et al., 2008a). 예를 들면, 전형 적인 산성광산배수는 탄산염광물과의 반응에 의해 중화 되고, 석고 (gypsum)와 자로사이트 (jarosite) 같은 이 차광물의 침전에 의해 오염원 (contaminated plume) 의 이동이 변경되기도 한다 (Al et al., 1997; Jambor 1994; Moon et al., 2008a and b).

복잡한 지표수와 지하수에서의 산성폐수의 이동과 변 화에 대한 이해는 비용 경제적인 폐광산 복원과 오염원 의 문제를 해결하기 위해 반드시 필요하다. 본 연구지역 인 구룡광산 광미는 산성광산배수를 형성하는 황철석 (pyrite)이 다량 함유된 지역으로 지표면에서 황철석의 산화에 의해 생성된 산성운 (acid plume)이 수평·수직 으로 분산과 확산 등의 이동메커니즘으로 포화대로 이 동한다. 따라서 광미적치장 내 광물의 산화가 거의 진행 되지 않은 대표 시료를 이용하여, 광미의 물리·화학적

접수 : 2010. 4. 1 수리 : 2010. 5. 24

*연락처 : Phone: +82221232671

E-mail: yungoo@yonsei.ac.kr

및 광물학적 특성을 기초로 실내 주상모사 실험 (column test)을 실시하여 광미의 산화진행에 따른 금속이온들의 거동 특성을 규명하고자 하였다.

재료 및 방법

지질 및 광상 구룡광산은 경남 창원시 북면 고압리 일원으로 길이 약 24 km, 폭 약 14 km의 소유역의 상류부에 위치하고 있다. 저지대 내의 방사상으로 발달한 계류들은 월촌리 부근에서 합류 북향하여 12 km 안팎에 있는 낙동강 하류로 유입된다. 광상은 1969년부터 1972년까지 금은동을 채광 했던 곳으로 이 지역의 기반암은 안산암과 염기성 암맥이 발달되어 있고, 유화광맥 속에 광맥이 함유되어 있으며 이에 수반되는 광물로는 유화철이 나타난다 (Kim and Oh, 1966). 이 광산은 가행시기 동안 채굴한 광석을 선광하는 과정에서 생성되는 광미를 선광지 주변에 적치하여 방치하고 있었다 (Fig. 1). 적치된 광미 중에는 많은 양의 황철석이 포함되어 있으며, 황철석의 산화과정에서 산성배수가 발생하여 주변 하천 및 농경지를 오염시키고 있다. 광미시료의 수직적 분포를 알아보기 위하여 토양 시추코어채취 장비를 이용, 1인치구경으로 1 m 씩 채취하며 내려가는 방식으로 실시하였으며, 채취 지점은 Fig. 1과 같다.

재료 컬럼에 사용된 광미시료는 Moon et al. (2008a)에 의해 분류된 광미층 중 calcite-bearing

pyrite zone으로 원광미를 대표할 수 있는 산화가 거의 진행되지 않은 시료를 선별하였다 (Fig. 1). GM1 시료는 지표면에서 수직으로 370–400 cm 구간이며, GM2는 430–500 cm 구간 시료이다. 선별된 시료는 40°C 이하 오븐에서 건조시킨 후, 10메쉬 (2 mm)로 체질하여 이용하였다. 광미의 입도는 입도분석기 (grain size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern)를 이용하여 분석하였으며, 수리전도도는 환경부 흙의 투수시험방법 KS규격 (Report KSF-2322)으로 실내에서 투수측정기를 제작하였다. 일정 시간 당 유출된 유량을 측정하여 Darcy 방정식에서 수리전도도 값을 계산하였으며, 각 시료의 공극률 (porosity)도 실내실험을 통해 계산되었다 (Fetter, 1999). pH는 광미시료와 탈이온화수를 1:5 비율 (International standard method)로 24시간 반응시켜 측정하였다. 채취시료에 대한 주요원소 및 중금속원소들의 총 함량은 X-선 분광기 (X-ray fluorescence, ZNX-100e, Rigaku)를 이용하였다. 시료의 구성광물 분석을 위한 X-선 회절분석기 (X-ray diffraction, MXP-3 system, Mac-Science)의 분석조건은 40 kV 30 mA에서 흑연단색화 장치에 의한 Cu-K α 단일파장 ($\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$)을 사용하였으며, 3~50° 2 θ 구간에서 0.02° 주사간격과 1° min⁻¹ 주사속도로 측정하였다. 구성광물의 함량은 SIROQUANT Version 2.5 프로그램을 이용하여 정량하였다 (Taylor and Zhu Rui, 1992). 본 정량방법으로는 소량으로 존재하는 광물의 동정과 함량에는 다소 오차가 발생할 수 있다.

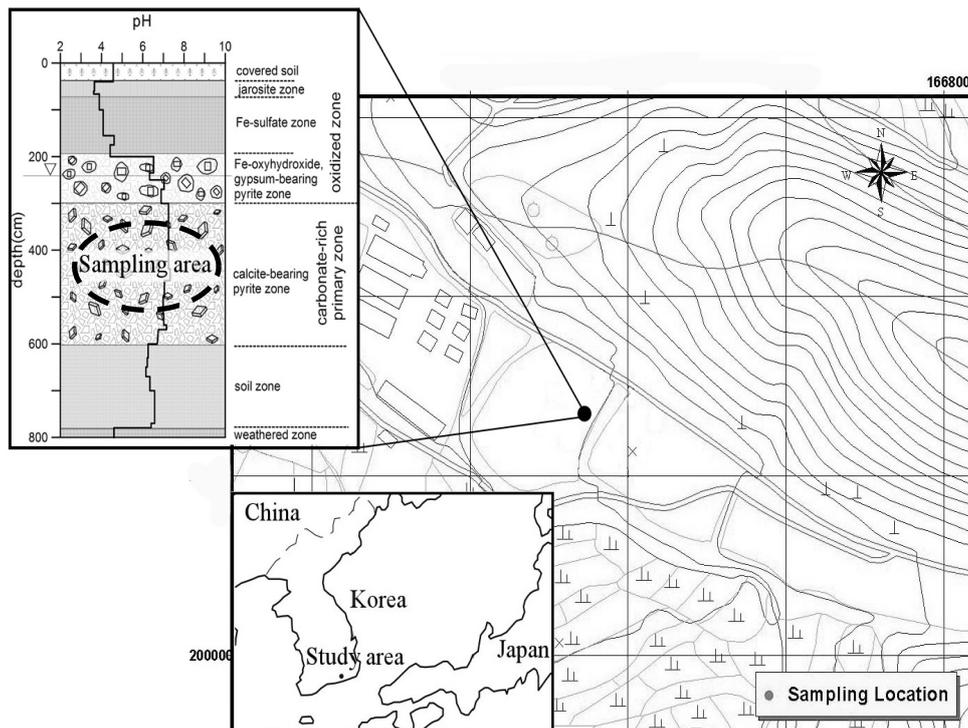


Fig. 1. Schematic diagram showing the location of a tailing sample used for column experiment in this study.

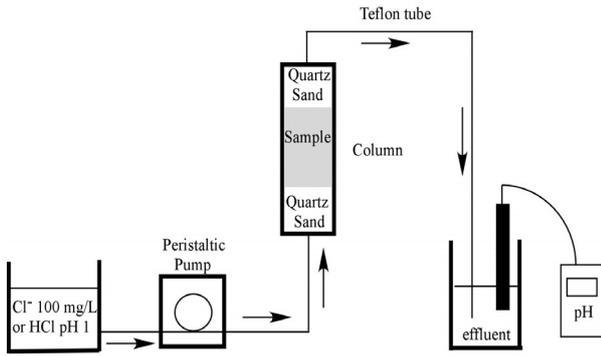


Fig. 2. Schematic diagram of column leaching test equipment with peristaltic pump.

비반응성 컬럼실험 본 연구에 사용된 컬럼은 내경 3.0 cm, 길이 10.0 cm 그리고 부피 70.65 cm³이며, 전체 컬럼에 대해 광미시료와 석영사 (15~20 mesh, Junsei Chemical Co., Ltd, Japan)를 3:4 비율로 충전하였다 (Fig. 2). 컬럼은 실험 이전에 증류수를 이용해 공극이 포화되도록 전처리를 하였다. 연동펌프 (peristaltic pump)를 이용하여 NaCl 표준시약으로 조제한 비반응성 용질 (NaCl 100 mg L⁻¹, Showa Co, Japan)을 0.196 ml min⁻¹의 일정한 유속으로 주입하였다. 용액의 주입방향은 아래에서 위를 향하게 하여 흐름방향 (flow-path)에 따른 차이를 최소화 하였다. 배출되는 용액을 시간별로 정량한 후 이온크로마토그래피 (ion chromatograph, 350 Alltech)를 이용하여 농도를 측정하였다. 실험 종료는 농도이력곡선 (breakthrough curve)이 확인되는 시점 이후로 하였다. 농도이력 곡선으로부터 캐나다인 컬럼실험 분석법인 리파이식 (rifai equation)을 이용해서 해당 광미 토양시료의 중분산지수 (α_L)를 구하였다 (Fetter, 1988).

Table 1. Analysis results of collected samples from deoxygenated core samples in Guryong copper mine tailings.

Physical properties	Sample No.	
	GM1	GM2
Clay (%)	2.28	2.11
Silt (%)	22.20	28.78
Sand (%)	75.51	69.11
Porosity	0.43	0.38
Particle density (g cm ⁻³)	2.988	2.572
Hydraulic conductivity (cm s ⁻¹)	5.97×10 ⁻³	2.93×10 ⁻³
Longitudinal dispersion (α_L , cm)	0.607	0.575
Hydrodynamic dispersion coefficient (D_L , m ² s ⁻¹)	1.96×10 ⁻⁷	1.44×10 ⁻⁷

반응성 컬럼실험 대기에 노출된 구룡광산 광미가 지표수 또는 강우와 반응하여 산성수를 생성 한 후 광미의 하부층으로 유입될 때의 반응 매커니즘을 규명하기 위해 반응성 용출실험 (reactive column test)을 실시하였다. 컬럼은 비반응성과 동일하게 제작되었으며, 컬럼 내 시료에 대해 용해반응을 촉진하기 위해 염산용액 (1N HCl, Showa Co, Japan)을 0.196 ml min⁻¹의 일정한 유속으로 주입한 후 일정 간격으로 시료를 채취하였다. 시료채취 시간은 15 공극부피 (pore volume, PV)까지 실시하였다. 채취된 시료는 즉시 pH를 측정하였고 (6107BN, Thermo Orion), 양이온 분석을 위하여 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 냉장보관 후 기초과학연구원의 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, 138 Ultrace, Jobin Yvon)를 이용하여 농도를 측정하였다.

결 과

재료의 특성규명 컬럼 실험에 사용된 광미시료 GM1과 GM2의 물리·화학적 및 광물학적 특성을 분석한 결과 거의 유사한 값을 보인다 (Table 1, 2, and 3). 입도 분포를 보면, 미사의 함량이 각각 22.20% (GM1), 28.78% (GM2)이고 모래의 함량은 75.51% (GM1) 그리고 69.11% (GM2)로 분포하고 있다. 시료의 GM1의 입자 밀도는 2.988 g cm⁻³이고 GM2는 2.572 g cm⁻³으로 측정되었다. 수리전도도 값은 각각 5.97×10⁻³ cm sec⁻¹, 2.93×10⁻³ cm sec⁻¹이며, 공극률은 각각 0.43 그리고 0.38로 측정되었다. 시료 내 주 구성광물은 석영 (quartz: 12.7 wt.%, 18.8 wt.%), 사장석 (albite: 13.8 wt.%, 7.9 wt.%), 황철석 (pyrite: 36.8 wt.%, 33.3 wt.%) 그리고 녹니석 (chlorite: 24.1 wt.%, 26.6 wt.%)이고, 방해석 (calcite)이 각각 7.7 wt.%와 7.5 wt.%로 정성 및 정량되었다 (Fig. 3, Table 2). 광미시료의 구

Table 2. Minerals quantitative analysis results for samples from Guryong copper mine tailings.

Mineral composition (wt. %)	Sample No.	
	GM1	GM2
Pyrite	36.8	33.3
Chlorite	24.1	26.6
Quartz	12.7	18.8
Albite	13.8	7.9
Calcite	7.7	7.1
Mica	3.6	5.6

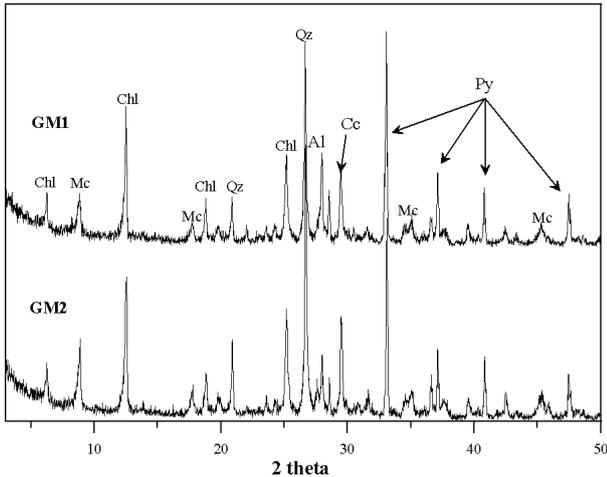


Fig. 3. The major and secondary minerals identified results of GM1 and GM2 samples by X-ray diffraction (Abbreviations: Qz; quartz, Chl; chlorite, Cc; calcite, Mc; mica, Al; albite, and Py; pyrite).

Table 3. Major elemental analysis of samples from Gur-yong copper mine tailings.

Chemical composition	Sample No.	
	GM1	GM2
SiO ₂ (wt.%)	39.5	40.6
Al ₂ O ₃	19.6	19.9
Fe ₂ O ₃	14.0	13.5
SO ₃	10.9	9.83
MgO	3.93	4.08
CaO	4.18	3.75
Na ₂ O	1.11	0.63
K ₂ O	3.43	4.05
MnO	0.35	0.36
<hr/>		
Cu (mg kg ⁻¹)	253	165
Zn	223	164
Pb	48.3	31.6

성성분의 함량은 SiO₂ (39.5 wt.%, 40.6 wt.%)와 Al₂O₃ (19.6 wt.% 19.9 wt.%)가 다량 함유되었고 Fe₂O₃와 SO₃의 함량도 10 wt.% 이상 나타났다. 구리 (Cu), 납 (Pb) 그리고 아연 (Zn)의 함량도 다소 높게 분포하였다 (Table 3).

컬럼 실험 비반응성 컬럼 실험에서 용출된 농도 및 제거된 양은 Fig. 4에 도시하였다. 실험에 사용된 컬럼의 전체 부피 (70.65 cm³)는 시료와 석영사의 비율이 대략 3:4비율이며, 시료의 공극률은 각각 0.43 (GM1), 0.38 (GM2)이고 석영사의 공극률은 0.45이다. 따라서 컬럼 실험을 수행한 대상 시료의 PV는 각각 31.18 cm³ (GM1), 29.67 cm³ (GM2)이다. 분산지수는 비반응성

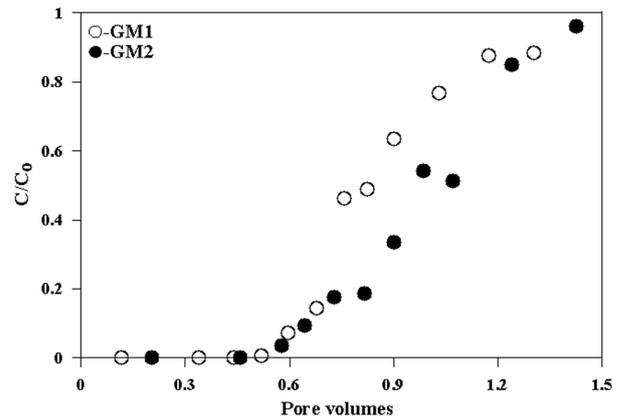


Fig. 4. GM1 and GM2 concentrations of Cl⁻ in column outflow.

컬럼 실험에서 염화이온에 대한 농도이력곡선의 기울기로부터 계산된다 (Fig. 4). 염화이온의 침출농도는 대략 1.5 PV와 0.74 PV에서 평형에 도달하였으며, 초기 주입된 염화이온 농도 (C₀)에 대한 용출된 염화이온 농도 (C)의 비가 0.5일 때의 접선기울기로 종분산 지수 (longitudinal dispersion)와 수리역학적 종분산계수 (hydrodynamic dispersion coefficient)의 계산에 활용하였다. 실험조건에서 컬럼의 길이가 10.0 cm이므로, 이를 리파이식에 대입하여 종분산지수와 수리역학적 종분산계수를 구할 수 있다. 계산에 사용된 리파이식은 다음과 같다.

$$\alpha_L = \frac{L}{4\pi V_0^2 \times \frac{1}{S_0^2}}$$

$$D_L = V \times \alpha_L$$

여기서, D_L=수리역학적 종분산계수, α_L=종분산지수, V₀=C/C₀가 0.5일 때 공극부피 (pore volume, PV), S₀=C/C₀가 0.5일 때 접선 기울기, V=컬럼 내에서의 공극유속, L=컬럼의 길이이다. 위 식으로부터 계산된 비반응성 용질인 염화이온 (Cl⁻)에 의한 종분산지수 (α_L)는 GM1은 0.607 cm이고, 수리 역학적 종분산계수 (D_L)는 1.96×10⁻⁷ m² sec⁻¹이다. GM2는 0.575 cm이고, 1.44×10⁻⁷ m² sec⁻¹이다 (Table 1).

반응성 컬럼실험은 pH 1로 적정된 염산용액과 산화가 거의 진행되지 않은 시료의 반응에 의해 생성된 침출수의 분석 값을 Fig. 5에 도시하였다. 침출수에서 분석된 pH 값은 대략 pH 5.3, 4.5 그리고 1.5인 조건에서 지연곡선 (plateau curve)이 나타났다. pH의 변화에 따른 금속이온들의 용출분포를 살펴보면, 망간과 아연 그리고 카드뮴이 첫 번째 지연곡선인 4 PV이하에서 용출되기 시작하였고, 철과 구리가 두번째 지연곡선에서

용출되었다. 납과 알루미늄은 세번째 지연곡선에서 용출되기 시작했다.

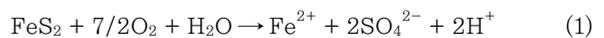
고찰

광미 내 금속이온의 거동 오염된 유체는 다공질 매체를 통해 흐르면서 오염되지 않은 물과 섞이게 된다. 결과적으로 오염물질은 분산과정을 통하여 희석된다. 유체흐름의 유선을 따라서 발생하는 혼합작용을 종분산 (Longitudinal dispersion)이라 하며, 유체 흐름방향에 대하여 직각방향으로 발생하는 분산을 횡분산 (Lateral dispersion)이라 한다 (Fetter, 1999). 따라서 구룡광산 광미 내 오염원이 유입되어 분산되는 속도와 저감능을 계산하기 위해 비반응성 컬럼실험을 실시하였다. 초기 주입된 염화이온 농도에 대한 용출된 염화이온 농도의 비가 0.5일 때의 접선기울기의 값으로 계산된 GM1 시료의 종분산지수는 0.607 cm 이고, 수리 역학적 종분산계수는 $1.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$ 이다. GM2는 0.575 cm 이고, $1.44 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$ 이다 (Table 1).

광미와 반응성 용질간의 침출액을 분석한 결과, pH 5.5, 4.6 and 1.7에서 지연곡선이 관찰되었다. Johnson et al. (2000)과 Jurjovec et al. (2002)의 실내 컬럼 실험 또는 현장실험에서도 이와 같은 pH 지연곡선이 보고된바있다. 이러한 현상은 반응용액과 광미 내 함유된 광물간의 용해와 침전반응에 의한 pH 완충작용에 의한 결과이며 pH에 영향을 가장 많이 받는 중금속 이동도를 제어하기도 한다 (McGregor et al. 1998). pH와 공극 부피 (pore volume, PV)에 따른 금속이온들의 용출 농도를 살펴보면 (Fig. 5), 첫번째 용출군인 망간 (Mn, Maximum 68.9 mg L^{-1})과 카드뮴 (Cd, 0.064 mg L^{-1})은 pH 5.5 이상, 4 PV 이하에서 최대 용출되었으며 pH 4.5 이하에서 용출량이 급격하게 줄어들었다. 아연은 2.5 PV에서 용출되기 시작해서 pH 4.5에서 최대 (3.33 mg L^{-1}) 용출되었으며 10 PV이하에서 용출량이 감소하였다. 용출된 아연의 모 광물이 X-선 회절분석에 의해 확인되지는 않았지만 주사전자현미경 (scanning electronic microscopic, SEM) 및 EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy)에 의해 관찰된 (Moon et al., 2008A) 섬아연석 (sphalerite, ZnS)으로 추정된다. 두번째 용출군에 속하는 철과 구리는 pH 5.5, 6.0 PV에서 용출되기 시작하였다. 구리는 본 연구지역에서 채굴된 자원으로 자연동 또는 황동석 (CuFeS_2)이 광석광물로 존재하는 것으로 Kim and Oh (1966)에 의해 보고되고 있으나, 광미 내에서는 X-선 회절분석에 의해 확인하지 못하였다. 하지만 전암 분석결과에서 구

리 (0.032 wt.%)가 다소 높게 함유된 것을 알 수 있다 (Table 3). 세번째 용출군인 납과 알루미늄은 pH 4이하, 12 PV이상에서 용출되기 시작하였다. 용출된 납의 모광물은 SEM 및 EDS에 의해 관찰된 방연석 (galena, PbS)으로 생각 된다 (Moon et al., 2008a). GM1 컬럼과 GM2 컬럼의 반응성 용출실험 결과는 금속이온의 용출농도에는 다소 차이가 있지만 용출시간과 그래프형태는 거의 유사하다 (Fig. 5). 이러한 결과를 통해 금속이온의 거동순서를 알 수 있다. 또한, 광석광물 내 금속이온들의 용출은 pH의 변화에 따라 단계적으로 쌍으로 이루어져 거동하였다. 망간과 카드뮴이 거동을 같이 하였으며, 철과 구리 그리고 알루미늄과 납이 각각 거동을 같이 하는 것으로 나타났다. Blowes and Jambor (1990)의 보고에 의하면, 퀘벡 Waite Amulet 지역 광미에서는 중금속의 거동순서가 $\text{Zn} > \text{Ni} \geq \text{Co} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 순이었으며, Dubrovsky (1986)는 온타리오 엘리오프 호수근처 광미에서 $\text{Co} = \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ 순으로 이동한다고 보고하였다. 본 연구지역의 반응성 컬럼 실험으로 관찰된 금속이온의 거동을 요약하면 Fig. 5와 같이 $\text{Mn} = \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb}$ 순으로 이동된다는 것을 알 수 있다.

구성광물의 산 중화반응 구룡광산 광미 내 심도별 pH의 변화는 황철석의 산화작용에 의해 산성광산배수가 형성된 상부는 pH 2-4이고 하부로 내려갈수록 pH 6-8로 중화된다 (Moon et al., 2008b). 산성수가 중화되는 경우는 크게 두 가지로 들 수 있다. 첫째는 지류의 유입에 의한 희석이고, 둘째는 광미 내 구성광물과의 반응에 의한 결과이다 (Hounslow, 1995). 본 연구지역은 후자의 영향이 큰 것으로 생각된다. 일반적으로 산성폐수의 중화에 관여하는 광물에는 칼슘과 마그네슘을 포함한 탄산염광물, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄 산화물과 수산화물, 풍화에 약한 규산염광물의 용해에 의해 중화가 가능하다. 카올리나이트, 사장석, 녹니석, 견운모와 같은 규산염광물의 의해 pH의 상승을 유도하며, 특히 녹니석의 용해는 pH 완충작용에 크게 기여한다 (Alpers and Nordstrom, 1990; Brandt et al., 2003). 광미의 정성 및 정량분석결과 (Table 2, Fig. 3), 사장석, 녹니석, 운모, 방해석이 함유되었다. 그리고 산성광산배수를 유발하는 황철석이 다량 함유되었다. 황철석은 아래와 같이 산소 또는 Fe^{3+} 에 의해 분해된다 (Blowes and Jambor, 1990).



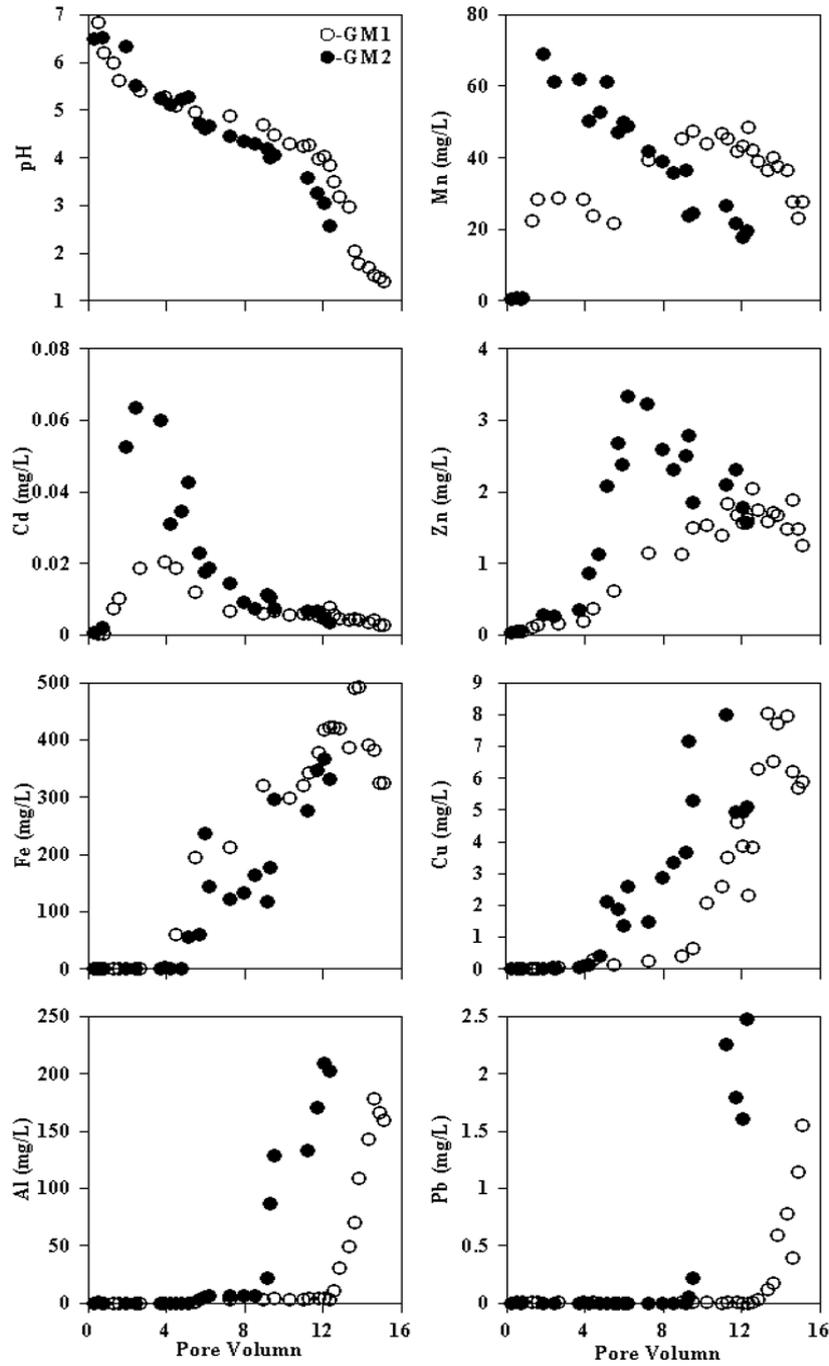
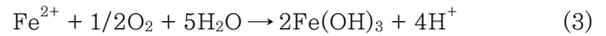


Fig. 5. Measured concentrations of Mn, Fe and Al and those of pH in column outflow GMI (open circles), and GM2 (filled circles).

두번째 반응식은 pH 4 이하의 조건에서 황화광물의 산화반응의 주 과정이며 (Nordstrom, 1982), 이들 두 반응식은 대기산소 농도와 거의 동일한 조건에서 진행된다. 첫번째 반응식에서 Fe^{2+} , SO_4^{2-} 그리고 H^+ 가 1:2:2 비율로 발생된다. 이들 용해이온들은 아래와 같은 반응식과 같이 철수산화물로 침전되거나 철산화물 또는 자로사이트, 적철석 (hematite, Fe_2O_3), 슈베르츠만나이트 (schwertmannit, 이상적인 화학식: $Fe_8O_8(OH)_6SO_4$)와 같은 이차광물로 존재 한다 (Moon et al., 2007).



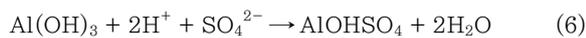
일반적으로 광미 내 황철석의 산화반응은 첫번째와 세번째 방정식의 조합으로 이루어진다. 황철석의 산화에 의해 생성된 SO_4^{2-} 가 구산염광물의 용해에 의해 생성된 Ca 또는 K이온과 결합하여 석고 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 또는 자로사이트 ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) 등의 이차황화광물로 침전되어 고상으로 존재되기도 하지만 상당량의 SO_4^{2-} 가 침출액으로 용출될 것으로 생각된다.

산성 pH를 중화시키는데 가장 영향을 미치는 광미시료 내 구성광물은 방해석이다. 본 연구의 주상모사실험에서도 첫번째 지연곡선이 광미 내 함유된 방해석의 pH 완충작용으로 보인다. 광미 내 산 발생에 따른 광석광물로 함유된 방해석의 중화반응은 아래와 같이 두 조건으로 설명 된다 (Dubrovsky et al., 1984).



광미의 산화작용에 의해 용해된 Ca^{2+} 는 황철석의 산화반응에 의해 생성된 SO_4^{2-} 와 반응하여 이차황화광물인 석고로 침전되었다 (Moon et al., 2008a). 본 연구 지역의 광미 내 산 발생에 따른 중화 메커니즘은 황철석의 산화반응인 첫번째 식과 pH 6.5 이하의 방해석 용해반응식으로 설명된다.

알루미늄규산염광물과 알루미늄수산화물의 용해는 탄산염광물 다음으로 pH 완충작용에 중요한 광물이다. 광미 내 Al_2O_3 의 함량이 약 20wt.%로 다량 함유되어 있으며 컬럼에서 용해된 알루미늄은 pH 4.7 이하에서 H^+ 를 소모하기 위해 용해되고 pH 4.7 이상에서 비정질 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 침전된다. pH 4.7이하에서 용해된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 황철석의 산화에 의해 생성된 황화염과 아래의 반응식과 같이 결합된다 (Stollenwerk, 1994).



Nordstrom (1982)은 pH 5.3 이하의 용액 내 알루미늄의 농도가 AlOHSO_4 광물에 의해 제어됨을 제시하였다. 규산염광물의 풍화가 진행되고 pH가 낮은 18 PV 이후 나타나는 네 번째 지연곡선에서는 침출수에서 알루미늄의 농도가 급격히 증가하였다 (Fig. 5).

결 론

폐광산의 광미에서 발생하는 수계 오염인자인 금속 및 중금속의 거동을 모사하기 위해 실내 주상모사 실험을 수행하였다. 실험을 위해 선택된 구룡 광산 광미시료는 산성광산배수를 발생하는 황철석이 다량 함유되었다. 따라서 컬럼 실험에 사용된 시료는 황철석의 산화가 거의 발생하지 않은 시료를 선별하여 물리·화학적 및 광물학적 분석을 수행하였다.

주상모사 실험에 사용된 시료는 pH가 7.5인 중성이고 황철석과 방해석 (calcite)이 함유되었다. 공극률은

0.43과 0.38이고 사질의 함량이 높다. 비반응성 컬럼 실험 결과, 염소이온에 대한 농도이력곡선의 기울기로부터 계산된 종분산지수 (α_L)는 0.607 cm이고 수리 역학적 종분산계수 (D_L)는 $1.96 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$ 이다. pH와 PV에 따른 금속이온들의 용출농도를 살펴보면, 첫번째 용출균인 망간 (68.9 mg L^{-1})과 카드뮴 (0.064 mg L^{-1})은 pH 5.5 이상이고 4 PV 이하인 조건에서 최대 용출되었으며 pH 4.5이하에서 용출량이 급격하게 줄어들었다. 아연은 2.5 PV에서 용출되기 시작해서 pH 4.5에서 최대 (3.33 mg L^{-1}) 용출되었으며 10 PV 이하에서 감소하였다. 두번째 용출균에 속하는 철과 구리는 pH 5.5이고 6.0 PV에서 용출되기 시작하였다. 세번째 용출균인 납과 알루미늄은 pH 4이하이고 12 PV이상에서 용출되기 시작하였다. 반응성 컬럼 실험의 결과는 구룡광산 광미 내 중금속이 $\text{Mn} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb}$ 순으로 용출된다는 것을 지시하였다. 이러한 광석광물 내 금속이온들의 용출은 pH의 변화에 따라 단계적으로 쌍을 이루며 거동하였다. 망간과 카드뮴이 거동을 같이 하였으며, 철과 구리 그리고 알루미늄과 납이 각각 거동을 같이 하는 것으로 나타났다. 이들 금속이온들의 거동을 제어하는 pH는 광미 내 함유된 광물에 의해 조절되기도 한다.

사 사

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

참 고 문 헌

- Al, T.A., D.W. Blowes, C.J. Martin, L.J. Cabri, and J.L. Jambor. 1997. Aqueous geochemistry and analysis of pyrite surfaces in sulfide-rich mine tailings. *Geochim et Cosmochim Acta*. 61:2353-2366.
- Alpers, C.N. and D.N. Nordstrom. 1990. Stoichiometry of mineral reactions from mass balance computations of acid mine waters, Iron Mountain, California. pp.23-33. In *Geological Association of Canada/Mineralogical Association of Canada joint meeting eds., Acid mine drainage-designing for closure*, Vancouver.
- Blowes, D.W. and J.L. Jambor, 1990. The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada. *Appl. Geochem.* 5:327-346.
- Brandt, F., D. Bosbach, Krawczyk-Barsch, T. Arnold, and G. Bernhard. 2003. Chlorite dissolution in the acid

- pH-range: A combined microscopic and macroscopic approach. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 67:1451-1461.
- Dubrovsky, N.M., J.A. Cherry, E.J. Reardon, and A.J. Vivyurka. 1984. Geochemical evolution of inactive pyritic tailings in the Elliot Lake uranium district. *Can. Geotech. J.* 22:110-128.
- Fetter, C.W. 1999. Contaminant hydrogeology, second edition. p.264-317 Chapter six, Inorganic chemicals in ground water.
- Jambor, J.L. 1994. Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products. p.59-102. In: Jambor J.L., Blowes D.W. (ed) *Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*. Mineralogical Association Canada, Short Course Handbook, v.22.
- Johnson, R.H., D.W. Blowes, W.D. Robertson, and J.L. Jambor. 2000. The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario. *J. Contam. Hydrol.* 41:49-80.
- Jurjovec, J., C.J. Ptacek, and D.W. Blowes. 2002. Acid neutralization mechanisms and metal release in mine tailing: A laboratory column experiment. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 66:1511-1523.
- Kim, W.J. and I.S. Oh. 1966. Investigation Report on the Kuryong Copper and Pyrite Mine. p.199-216 Geological Survey of Korea, Bulletin no.9.
- McGregor, R.G., D.W. Blowes, J.L. Jambor, and W.D. Robertson. 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *J. Contam. Hydrol.* 33:247-271.
- Moon, Y., H.S. Moon, Y.S. Park, J.W. Moon, Y. Song, and J.C. Lee. 2003. Mobility of transition metals by change of redox condition in dump tailings from the Dukum Mine, Korea. *Economic and Environmental Geology.* 36:285-293.
- Moon, Y., J.Y. Kim, Y. Song, and H.S. Moon. 2008a. Physio-chemical and Mineralogical Characterization of the Tailings in the Guryong Mining Area. *Economic and Environmental Geology.* 41:183-199.
- Moon, Y., Y. Song, and H.S. Moon. 2008b. The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailings in the Guryong mine, Korea. *Environmental Geology.* 53:1787-1797.
- Nordstrom, D.K. 1982. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary minerals. p. 37-56. In *Acid Sulphate weathering*, Soil Science Society American.
- Stollemwerk, K.G. 1994. Geochemical interactions between constituents in acidic groundwater and alluvium in an aquifer near Globe, Arizona. *Appl. Geochem.* 9:353-369.
- Taylor, J.C. and Rui Zhu. 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 Diffr.* 7:152-161.