

장군광산 갯내수와 침출수의 지화학적 및 침전물의 특성 연구

Characteristics of Precipitates and Geochemistry of Mine and Leachate Water in Janggun Mine

김 준 영(Jun Yeong Kim)¹ · 장 윤 득(Yun Deug Jang)² · 김 영 훈(Yeong Hun Kim)³ · 김 정 진(Jeong Jin Kim)^{4*}

¹한국시설안전공단

(Korea Infrastructure Safety Corporation)

²경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University)

³안동대학교 환경공학과

(Department of environmental engineering, Andong National University)

⁴안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University)

요약 : 경도 E129° 03' 40", 위도 N36° 51' 19"에 위치한 장군광산은 과거에 갯도채굴을 하였으며 현재에는 갯구와 광미로부터 갯내수와 침출수가 유출되고 있다. 갯내수와 침출수의 pH 값의 범위는 6.81-9.59로 중성내지 약염기성을 나타낸다. 주요 양이온과 음이온의 농도 범위는 Mg (6.70-129.80 mg/L), Ca (289.29-661.02 mg/L), Mn (4.74-14.38 mg/L), SO₄²⁻ (1205.00-2448.69 mg/L) 등이다. 하천 바닥에 침전된 황갈색의 침전물은 결정도가 아주 낮은 2-line 페리하이드라이트(Fe₂O₃ · 0.5 H₂O)로 구성되어 있다. 주사전자현미경 관찰결과 0.1 μm 정도의 구형의 미세입자로 구성되어 있으며 에너지분산분석에 의한 반정량 결과 주 구성원소는 Fe이며 그 외 소량의 Mn, Ca, Si, As 등을 포함하고 있다.

주요어 : 갯구, 갯내수, 침출수, 침전물, 페리하이드라이트

ABSTRACT : The Janggun mine (Longitude E129° 03' 40", Latitude N36° 51' 19") was once operated as an underground mine and recently significant amount of mine and leachate water has been discharged from the mine adits and tailing dumps. Mine and leachate waters are characterized by neutral to weakly basic pH values (6.81-9.59). Major cations and anions have concentrations between 6.70-129.80 mg/L of Mg, 289.29-661.02 mg/L of Ca, 4.74-14.38 mg/L of Mn and 1205.00-2448.69 mg/L of SO₄²⁻. Brownish yellow precipitates that found in the stream bottom consist of poorly crystallized 2-line ferrihydrite (Fe₂O₃ · 0.5 H₂O). Scanning electron microscope (SEM) photographs show that brownish yellow precipitates consisted of micro-sized granular particles of about 0.1 μm in diameter. Semi-quantitative energy dispersive spectrometry (EDS) analyses show that these samples contained mainly Fe with minor Mn, Ca, Si and As.

Key words : mine adit, mine water, leachate, precipitates, ferrihydrite

*Corresponding author: +82-54-820-5038, E-mail: jkim@anu.ac.kr

서 언

20세기로 접어들면서 산업화가 가속됨에 따라 자원 소모량의 증가와 함께 무분별하게 자원을 개발하였으며, 1980년대 후반기에 우리나라의 산업 구조의 변화와 에너지 소비형태의 변화, 광업의 경제성 감소 등으로 인하여 채광 활동이 위축되고 광산 경영의 비합리성으로 인하여 많은 광산들이 휴광 혹은 폐광을 하게 되었다.

폐광산의 주요 오염원 중에서 산성광산배수(Acid Mine Drainage: AMD)는 가장 지속적으로 나타나는 심각한 광해문제의 하나이다. 산성광산배수는 광산지역 오염의 일반적인 형태로, 폐광석과 광미와 같은 황화광물이 포함된 광산폐기물이 산소 및 물과 반응하여 산화되면서 발생한다. 폐광산의 산화환경에서 황철석과 같은 황화광물의 산화작용은 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온 그리고 황이 산화되어 나타나는 황산염과 H^+ 이온이 생성되므로(Kim and Kim, 2003), 산성광산배수는 극도의 낮은 pH를 가지고 높은 SO_4^{2-} 함량, 그리고 Fe, Al, Mn 등의 중금속함량이 높은 것이 특징이다(Sengupta, 1993). 또한 산성광산배수는 일반적으로 방해석(calcite)과 돌로마이트(dolomite)와 같은 탄산염광물이 없거나 부족한 곳에서 발달한다(Brady *et al.*, 1994).

산성광산배수는 하천을 따라 내려가면서 하천의 지구화학적 환경의 변화에 따라 서로 반응하여 적갈색, 황갈색, 흰색의 침전물과 부유물을 생성시켜 미관을 해칠 뿐만 아니라 수질악화, 하천수와 지하수의 이용 제한, 수서 생태계의 파괴 등에 영향을 준다(Michaud, 1995; Kelly, 1988). 산성광산배수 지역에서 생성된 침전물은 금속이온들의 거동에 큰 영향을 미치고, 따라서 이들 침전물에 대한 연구는 산성광산배수에 영향을 받는 수계의 수리화학을 이해하는데 많은 정보를 제공한다(Kim and Chon, 1999).

국내의 경우 산업발전으로 인해 등한시되었던 환경문제가 1960년대 공해방지법을 시초로 하여 환경오염을 규제하는 각종 법률 등이 제정되고 체계화 되었다. 1980년대 이후 산성광산배수에 대해 관심이 고조되면서 이들의 수리지구화학적 연구, 환경오염 조사와 평가, 복구 방안 및 사후 관리에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 산성광산배수의 지구화학적 특성 연구로서 특정지역에서 발생하는 산성 광산수 또는 하상퇴적물의 지구화학적 특성을 규명하기 위한 연구와 광산주변 토양 오염에 관

한 연구가 활발히 진행되었다(Jung, 2003; Hwang *et al.*, 1999; Chon *et al.*, 1998; Song *et al.*, 1997; Ji *et al.*, 1997; Oh *et al.*, 1995; Kim *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 1997; Jung and Lee, 2001). 산성광산배수지역의 철수산화물에 대한 연구는 주로 침전물의 생성과정에 대한 지화학적, 광물학적 및 미생물학적 특성에 대한 연구가 대부분이다(Childs *et al.*, 1982; Milenes *et al.*, 1992; Bigham *et al.*, 1990; Bigham *et al.*, 1992; Howell and Bruce, 1995).

연구지역인 장군광산에는 갭수와 광미 적치장으로부터 유출되는 갭내수와 침출수가 인근 수계 및 토양 환경을 오염시킨다. 또한, 갭내수와 침출수가 흐르는 배수로에는 적갈색의 침전물이 형성되어 미관상 불쾌감을 주고 있다. 본 연구에서는 장군광산에서 배출되는 광산배수와 침전물에 대한 지화학적 및 광물학적 특성을 연구하여 광산배수의 지화학적 변화를 일으키는 요인과 하천 바닥에 생성되는 침전물의 생성과정을 밝히고자 한다.

연구지역 개요

본 연구지역인 장군광산은 경북 봉화군 재산면 갈산리에 소재 장군봉 일대에 위치하고 있으며, 지리 좌표 상으로는 경도 129:03:40.4, 위도 36:51:19.6, TM좌표 X: 383549.914, Y: 374964.035에 위치한다. 연구지역은 태백산맥 중에 있으며 동측에 장군봉(1135 m)과 일월산(1219 m)이 있어 이를 연결하는 표고 900 m의 산능선이 북측에서 동측으로 돌아 남측에 이르러 험준한 급경사(30-40°)의 산악을 이루며 서측에는 비교적 낮은 산들(700-800 m)로 둘러싸여 있다. 수계는 장군봉을 기점으로 하여 동에서 서로 흐르는 소계곡천인 가천이 있으며, 장군광산에서 유출되는 광산배수는 이 소하천을 따라 낙동강 상류로 유입된다.

Fig. 1은 연구지역 일대의 지질도로 북부 소백산 육괴의 주요구성암류에 해당하는 선캄브리아대 편암 및 편마암 복합체(원남층, 동수곡층, 장군석회암층, 두음리층 및 울리층)와 고생대 변성퇴적암류(장산층과 재산층), 그리고 중생대 화강암(춘양화강암) 등이 분포하며, 장군광산은 장군석회암층에 위치한다(Lee and Kim, 1984; Na, 1987; Ahn *et al.*, 1993).

장군광산은 과거 금, 은, 동, 납, 아연을 주 개발 대상으로 하는 광산으로 현재에는 폐광된 상태이

Table 1. Field measurement data and chemical analyses of mine and leachate water from Janggun Mine area

Months	ID	Temp. (°C)	pH	EC (μS/cm)	SO4 (mg/L)	Mg (mg/L)	Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Na (mg/L)	Mn (mg/L)	K (mg/L)	Cd (mg/L)	Ni (mg/L)	Si (mg/L)
April	JG-MW01A	13.3	8.09	2125	1772.02	10.19	0.26	661.02	4.06	0.02	0.55	13.40	9.72	4.98	0.01	0.14	3.66
	JG-MW02A	12.8	9.03	1773	1779.30	8.84	0.25	659.99	2.39	0.03	0.67	15.21	9.08	5.64	0.02	0.23	4.90
	JG-MW03A	12.6	9.33	1742	1796.31	10.30	0.28	521.01	1.15	0.04	0.69	16.28	10.93	5.89	0.03	0.38	5.46
	JG-MW04A	12.5	9.45	1695	1821.69	11.43	0.36	512.98	0.78	0.03	0.58	16.68	13.23	5.88	0.03	0.33	4.99
	JG-MW05A	12.3	9.59	1694	1833.46	11.85	0.39	504.01	0.72	0.06	0.61	15.43	12.77	5.78	0.04	0.52	5.22
	JG-LW06A	10.1	9.23	1250	1200.55	6.70	0.31	330.92	5.15	0.06	0.20	4.76	7.81	8.02	0.10	0.44	6.05
September	JG-MW01S	16.0	6.81	1325	1205.00	62.01	0.14	289.29	1.75	0.01	0.40	10.24	7.97	4.74	0.01	ND	3.35
	JG-MW02S	15.8	7.40	1314	1212.39	63.90	0.14	308.40	0.04	0.01	0.31	10.63	8.26	4.93	0.01	0.05	3.60
	JG-MW03S	15.4	7.69	1320	1220.47	63.02	0.08	300.31	ND	0.01	0.29	10.49	8.33	4.94	0.01	ND	3.43
	JG-MW04S	16.4	7.80	1370	1228.45	63.31	0.08	301.50	ND	0.02	0.28	9.48	8.76	4.73	0.01	0.06	3.76
	JG-MW05S	15.6	7.83	1353	1235.69	62.71	0.07	300.20	ND	0.02	0.26	9.64	8.03	4.77	0.01	0.01	3.25
	JG-LW06S	15.6	7.18	2140	2448.69	129.80	0.18	490.61	8.08	0.03	0.21	7.91	15.01	14.38	0.11	0.07	5.94

JG-MW: mine water, JG-LW: leachate water

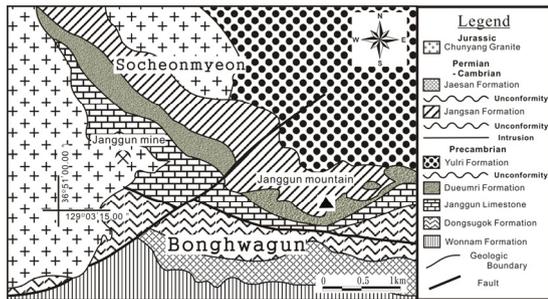


Fig. 1. Geological map of the study area.

지만 채광활동 시기에는 다수의 갱구가 있었던 것으로 기록되어 있지만 본 연구에서 확인된 갱구는 총 3개소이다. 갱구 2개소는 개방된 상태이며, 1개소는 붕괴되어 갱구 입구가 2/3 정도 함몰된 상태이다(Fig. 2A, B). 그중 개방된 갱구 1개소에서 갱내수가 유출되고 있다. 갱구 하부에 광미적치장이 있으며 현재에는 복토 후 아카시아나무를 식재해 놓은 상태이다(Fig. 2C). 광미 적치장으로부터 유출된 침출수는 적치장 하부에 설치한 배수로를 통해 유출되고 있으며, 갱내수에 비해 양이 적지만 배수로의 구배가 완만하여 바닥에는 상당히 많은 양의 침전물이 생성되어있다(Fig. 2D).

연구방법

시료 채취 및 준비

침출수와 갱내수 시료는 각각 4월, 9월에 채수하였으며, 수질시료 채수 지점과 동일한 곳의 바닥에서 침전물 시료를 채취하였다. 시료 약 25 m 간격으로 채취를 하였으며, 갱내수와 침출수는 현장에서 pH, 온도, 전기전도도(EC) 등을 휴대용 측정기(HANNA HI9828)로 측정하였다. 채취한 수질시료는 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 여과한 다음 100 mL 채수병에 담아 아이스박스에 보관 후 실험실로 옮겼으며, 분석 때까지 냉장고의 온도를 4°C로 유지시켜 보관하였다. 시료번호 1-5는 갱



Fig. 2. Photographs of main AMD occurrence of Janggun mine area. (A and B) Collapsed and open mine adit. (C) Tailings planted with acacia. (D) Brownish yellow precipitates in waterway.

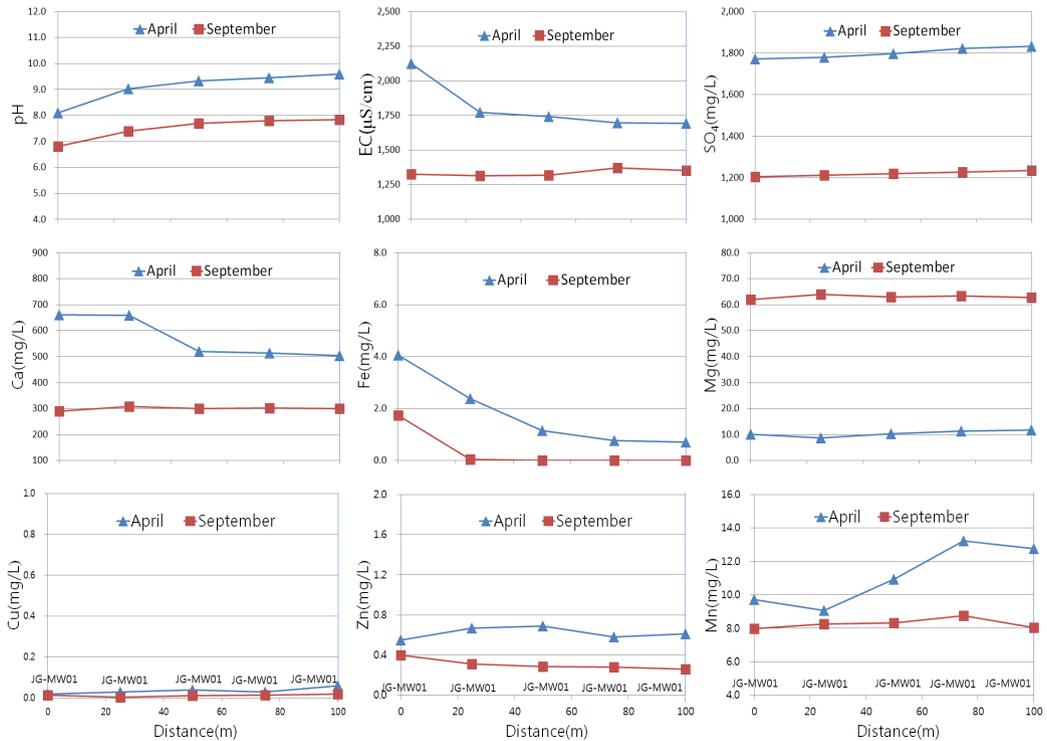


Fig. 3. Variations of pH, EC, SO₄, and cations with distance from mine adit.

내수이며, 시료번호 6은 침출수이다. 갯내수와 침출수의 계절적 변화를 관찰하기 위하여 4월과 9월에 동일한 지점에서 채수를 실시하였다. 수질시료에 대한 채수 지점과 특징을 Table 1에 나타내었다.

갯내수가 흐르는 배수로 바닥의 침전물은 약 1 mm 정도의 얇은 두께이지만 침출수가 흐르는 배수로 바닥의 약 3 cm로 두껍게 나타나는 것이 특징이다. 이는 갯내수가 흐르는 배수로는 경사가 급해 유속이 빠른 반면, 침출수가 흐르는 배수로의 경사는 완만하여 유속이 느리기 때문이다.

광미 시료는 침출수가 유출되는 광미 적치장 상부에서 채취하였으며, 풍건시킨 후 실험에 사용하였다.

분석방법

장군광산에서 채취한 침전물과 광미의 광물 특성을 알아보기 위해 Rigaku사의 D/max 2,000을 이용하여 X-선회절분석(scanning time 1 sec, 2θ 3-80°, step 0.02, CuKα)과 포항가속기연구소의 8C2 빔라인 고해상도분말회절분석(scanning time

1 sec, step 0.02, 2θ 5-120°, λ=1.5490)으로 실험하였다. 미세구조와 형태, 구성성분의 정성 및 반정량 분석을 위해 주사전자현미경(JEOL-JSM-6300 SEM & EDS) 관찰을 실시하였다.

갯내수와 침출수에 포함된 양이온의 정량분석은 Spectro사의 Flame Modula S와 Varian사의 SpectraAA 220FS를 이용하였다. 음이온은 Dionex사의 DX-600을 이용하여 분석하였다.

연구 결과 및 토의

갯내수 및 침출수의 특성

갯내수의 온도는 각각 4월에 12.3-13.3℃, 9월에 15.4-16.0℃로 기온변화에 따라 크게 변하지 않는 지하수와 비슷한 특성을 나타낸다. 광미 적치장 하부에서 유출되는 침출수는 4월에 10.1℃, 9월에 15.6℃로 기온의 영향을 크게 받지 않아 갯내수와 마찬가지로 지하수와 비슷한 특성을 보이고 있다.

Fig. 3은 갯내수의 거리에 따른 pH, EC, SO₄²⁻ 및 양이온의 변화를 나타낸 것이다. pH는 갯내수

의 경우 4월에 8.09-9.59, 9월에 6.81-7.83으로 광산배수의 특성을 나타내지 않는다. 갯입구로부터 거리에 따른 갯내수의 pH 변화는 수로를 따라 하류로 내려갈수록 점점 증가하는 경향을 보인다. 갯내수의 전기전도도(EC)는 4월에 2125 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로, 9월에 1325 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 4월보다 9월에 더 낮지만 자연 하천수보다 약 10배 이상 높은 값을 나타낸다. 4월에는 갯내수가 유출되는 입구에서 2125 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 가장 높고 하류로 내려갈수록 점점 낮아져 침출수와 만나기 전 지점에서는 1694 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 갯구로부터 떨어질수록 낮아진다. 이는 갯내수가 하류로 이동하면서 pH가 8.09에서 9.59로 증가되면서 이 범위에서 생성되는 용존 성분이 갯내수로부터 침전물로 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 9월에는 pH 6.81-7.83으로 이 pH 범위에서는 갯내수로부터 용존 성분이 고상으로 제거되지 않았기 때문에 갯입구와 하류의 전기전도도는 거의 비슷한 값을 나타내는 것으로 판단된다.

SO_4^{2-} 는 갯내수의 경우 1205.00-1821.69 mg/L 범위이며 4월보다 9월 낮지만 갯구로부터 거리가 멀어짐에 따라 증가하는 경향을 보인다. 침출수는 4월에 1200.55 mg/L, 9월에는 갯내수의 2배 이상인 2448.69 mg/L로 상당히 높은 값을 나타낸다. 갯내수와 침출수에서 높은 농도값을 나타내는 양이온은 Mg, Ca, Mn, Na, K, Si, Fe이다. 갯내수의 Mg는 4월에 8.84-11.85 mg/L, 9월에 62.01-63.90 mg/L로 4월과 9월의 농도차가 아주 크지만 갯구로부터 거리에 따른 변화는 거의 없다. Ca는 4월에 504.01-661.02 mg/L, 9월에 289.29-300.31 mg/L로 아주 높지만, Mg와 다르게 4월에 더 높은 값을 나타낸다. 갯구로부터 거리가 멀어짐에 따라 4월에는 감소하는 경향을 보이지만, 9월에는 약간 증가하지만 큰 변화는 없다. Zn은 4월에 4.98-5.89 mg/L, 9월에 0.26-0.40으로 9월이 훨씬 낮은 값을 나타낸다. 갯내수의 거리에 따른 Zn의 농도변화는 거의 나타나지 않는다. Mn은 4월에 9.08-13.23 mg/L, 9월에 7.97-8.03 mg/L로, 9월보다 4월에 더 높은 값을 나타낸다. 4월과 9월 모두 갯구로부터 거리가 멀어짐에 따라 농도가 증가하는 경향을 보인다. Na는 4월에 13.40-15.43 mg/L, 9월에 10.24-9.64 mg/L의 범위이며, 4월에는 갯구로부터 거리가 멀어짐에 따라 높아지지만, 9월에는 그 반대 경향을 보인다. K은 4월에 4.98-5.78 mg/L, 9월에 4.74-4.77 mg/L의 범위이며, 4월에는 거리가 멀어짐에 따라 증가하지만 9월에는 큰 차이를 나

타내지는 않는다. Si는 4월에 0.01-0.10 mg/L, 9월에 3.25-3.76 mg/L로 거리에 따른 변화는 거의 나타나지 않는다. Fe는 4월에 9.08-13.23 mg/L, 9월에 0-1.75 mg/L의 범위이며 거리에 따른 농도 변화는 거의 없다. 그 외 양이온 Al, Ni, Cd는 0.01-0.58 mg/L 범위로 아주 낮은 값을 나타낸다.

장군광산 갯내수의 pH 값이 대부분의 금속광산에서 유출되는 갯내수보다 높은 값을 나타내는 것은 pH 값이 높은 4월이 9월보다 훨씬 높은 Ca 농도인 것으로 보아 장군석회암의 영향 때문인 것으로 판단된다. 갯내수에서 갯구로부터 거리에 따라 증가하는 성분은 4월에 Fe, Cu, Mn, Zn이다. 이들 금속 수산화물은 금속의 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 pH 9.0-10.0 범위에서는 용해도가 증가한다 (Lewis, 2010). 장군광산의 경우 4월의 갯내수 pH는 갯입구에서 pH 8.09이지만 거리에 따라 증가하여 약 100 m에서 pH 9.23으로 대부분의 금속 수산화물의 용해도가 증가하는 범위에 속한다. 따라서 거리가 증가함에 따라 이들 금속의 농도가 증가한 것으로 판단된다. 8월에는 거리에 따른 금속의 농도 변화가 거의 없으며 이때의 pH 값은 6.81-7.83 범위이다. 갯내수에서 거리에 따른 변화를 나타내는 항목은 pH, EC, Ca, Fe, Mn으로 EC는 4월에 거리에 따라 감소하고 9월에는 큰 변화가 없다. 이와 유사한 변화를 나타내는 것은 Ca로 EC 값은 주로 Ca의 농도와 관련이 있는 것으로 판단된다. 장군광산 갯내수의 pH는 일반적으로 폐광산에서 유출되는 갯내수와 다르게 4월에 8.09-9.23, 9월에 6.81-7.83로 상당히 높은 값을 나타낸다. 산성광산배수 지역에서는 오염원으로부터 거리에 따라 pH 값이 증가하는 경향을 보이는데 이는 주변의 비오염 하천수의 유입이나 모암의 영향 때문이다(Rose and Elliott, 2000; Kim and Kim, 2003; Webb and Sasowsky, 1994). 장군광산 갯내수가 유출되는 지역의 암석이 석회암이기 때문에 갯내수의 pH가 높은 것은 모암인 석회암의 영향인 것으로 판단된다. 또한 Ca의 함량도 pH가 높은 4월이 9월보다 높은 농도를 나타내는 것도 석회암의 영향이라는 증거가 될 수 있다.

침출수의 pH는 4월에 9.23, 9월에 7.18로 갯내수보다 낮은 값을 나타내지만 중성에서 약염기성의 특징을 보인다. 또한 갯내수와 비슷하게 4월에 채수한 시료가 9월보다 더 높은 pH 값을 나타낸다. 전기전도도는 4월에 1250 $\mu\text{s}/\text{cm}$, 9월에 2140 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 으로 일반 하천수에 비해 약 10-20배 높은

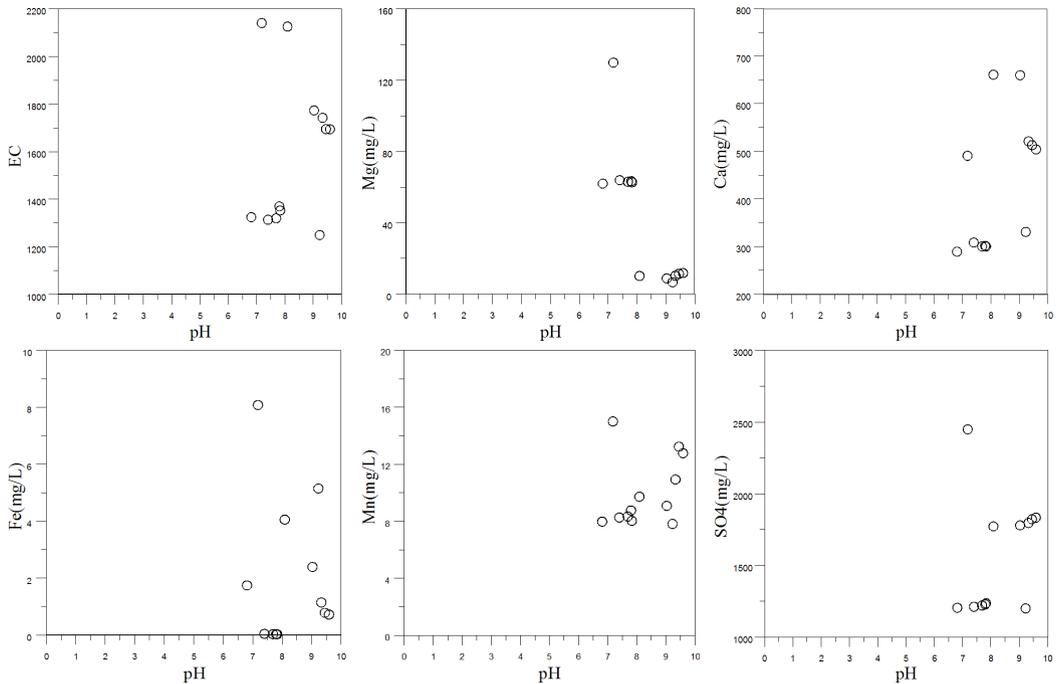


Fig. 4. Variations of EC and cation contents of mine and leachate water with pH.

값을 보인다. 또한 계절별 특징은 갱내수와 다르게 4월보다 9월에 더 높은 전기전도도 값을 보인다. 침출수의 SO_4^{2-} 농도는 황화광물의 산화에 의해 생성되는 것으로 우기 시 용존 산소의 농도가 높은 빗물이 광미로 침투하여 광미내의 황화광물과 반응이 용이하여 9월이 4월보다 높은 값을 나타내는 것으로 판단된다. Mg는 4월에 6.71 mg/L, 9월에 129.80 mg/L로 4월보다 9월에 농도가 약 20배로 상당히 높은 값을 나타낸다. Ca는 4월에 330.92 mg/L, 9월에 490.61 mg/L로 9월에 높다. Zn의 농도는 4월과 9월에 각각 8.02와 0.21 mg/L로 갱내수와 마찬가지로 4월이 높으며 Mn은 4월에 7.81 mg/L, 9월에 15.01 mg/L 값을 나타낸다. Na는 4월에 6.05 mg/L, 9월에 7.91 mg/L, K는 4월에 0.44 mg/L, 9월에 14.38 mg/L, Si는 4월에 0.10 mg/L, 9월에 5.94 mg/L의 값을 보인다. 그외 Al, Ni, Cu, Cd 값은 0.01-0.39 mg/L로 낮은 농도 값을 보인다.

장군광산의 갱내수와 침출수의 pH 범위는 6.81-9.23로 상당히 높은 값을 나타낸다. 이 범위에서 pH변화에 따른 용존 이온과의 관계는 전기전도도와 Ca를 제외하고 뚜렷한 상관성을 나타내지 않는다(Fig. 4). Ca의 경우 모암인 석회암으로부터

용해되어 갱내수에 부가되고 이때 pH를 증가시키는 결과를 가져온 것으로 판단되기 때문에 pH 변화에 따른 Ca의 증가보다는 석회암의 용해에 의해 pH 값이 높아지고 Ca의 농도가 증가한 것으로 생각할 수 있다. 전기전도도는 Ca의 농도 변화에 기인한 것으로 판단된다.

침전물의 광물학적 특성

장군광산에서 유출되는 광산배수는 갱내수와 광미 적치장에서 생성되는 침출수로 구분할 수 있다. 갱내수와 침출수는 계절적요인과 주변 환경적 요인에 따라 유출량과 배수에 용해되어 있는 성분의 농도 차이가 크게 변화한다. 갱내수와 침출수가 흐르는 배수로에는 광산배수의 지화학적 특성변화에 의해 용해 성분이 배수로 바닥에 침전되어 다양한 침전물을 형성시킨다. 갱내수와 침출수가 흐르는 배수로 바닥에 갈색, 적갈색을 띠며 침전되어 있는 침전물은 갱내수 배수로 입구 쪽 바닥에는 경사가 완만해 약 1 cm의 두께로 침전물이 형성되어 있으며, 하류로 이동할수록 경사가 급해 유속이 빠르기 때문에 약 1 mm의 두께로 형성되어 있다. 그리고 침출수 배수로는 약 3 cm의 두께로 침전물이

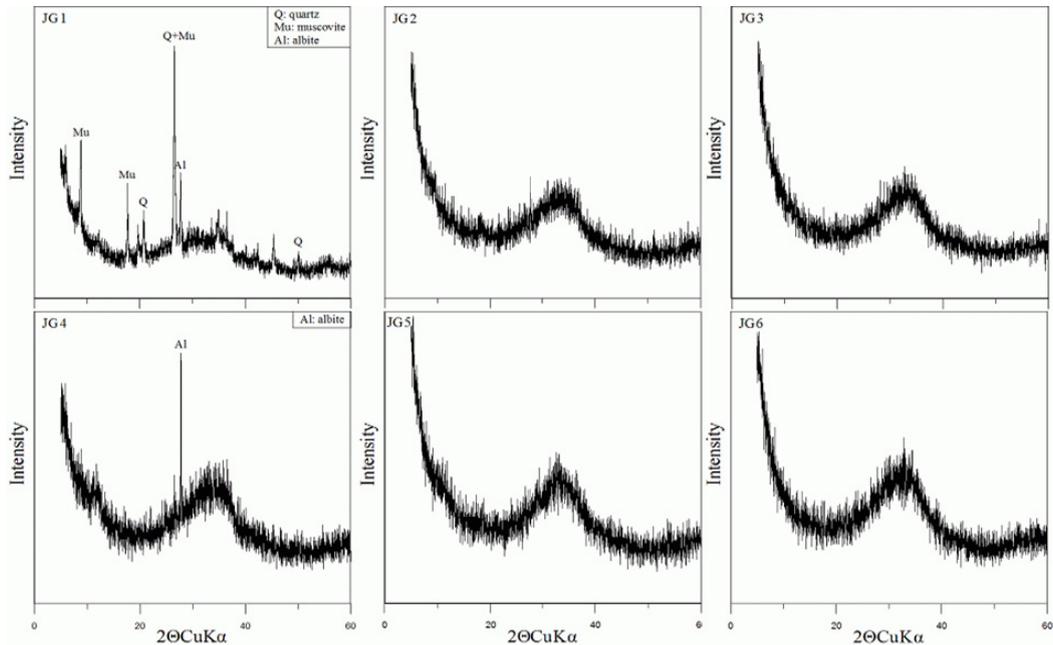


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of brownish yellow precipitates. Precipitates consist of 2-line ferrihydrite and small amounts of quartz, mica and albite.

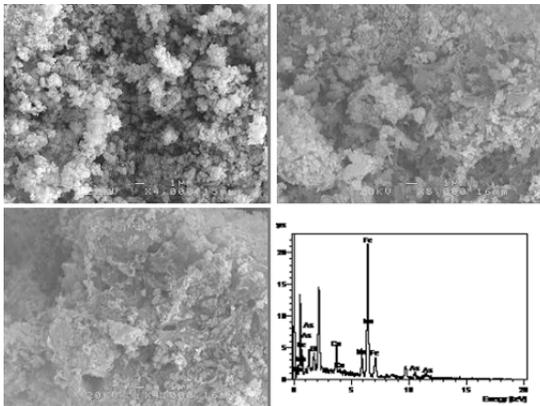


Fig. 6. SEM Micrographs and EDS pattern of brownish yellow precipitates on the waterway bottom. Brownish yellow precipitates shows spherical form and cluster with a size of smaller than 0.1 μm .

형성되어 있다.

갯내수와 침출수로부터 형성되는 침전물들은 모두 갈색 내지 적갈색을 띠고 있으며, X-선 회절분석결과 주 구성광물은 2-line 페리하이드라이트(2-line ferrihydrite)이며 그 외 석영과 장석, 운모 등의 불순물을 포함하고 있다(Fig. 5).

산성광산배수 지역에서 나타나는 Fe 화합물은 비결정의 철수산화물($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 페리하이드라이트(ferrihydrite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8 \text{H}_2\text{O}$ or $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 슈워트마나이트(schwertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$), 자로사이트(jarosite, $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), 침철석(goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$), 멜란터라이트(melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 코피아파이트(copiapite, $\text{Fe}^2\text{Fe}^3_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$) 등을 포함한다(Winland *et al.*, 1991; Bigham *et al.*, 1996; Yu, 1996). 산성광산배수지역은 pH와 철 이온의 농도에 의해 2차광물이 다양하게 형성될 수 있다. pH가 비교적 높은 6.5에서 페리하이드라이트($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 침철석($\alpha\text{-FeOOH}$)이 혼합되어 나타나고, pH가 4.5-6.5 사이에서는 페리하이드라이트($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 슈워트마나이트($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)가 나타나며, pH가 2.8-4.5인 경우 슈워트마나이트($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)가 나타난다(Bigham *et al.*, 1996). 그리고 pH가 3 이하인 경우 자로사이트($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)가 우세하게 나타난다(Schwertmann and Carlson, 2005).

장군광산 주변 하천 침전물에 대한 주사전자현미경을 관찰한 결과 0.1 μm 이하 크기의 포도상을 이루고 있으며, 판상의 결정이 완곡상으로 불규칙

하게 휘어있는 형태도 관찰할 수 있다(Fig. 6). 에너지분산분석 결과 주 구성성분은 Fe이며 Mn, As 등이 소량 포함하고 있다. 따라서 Fe의 주 구성성분인 페리하이드라이트가 침전되면서 Mn, As 등과 공침한 것으로 판단된다.

페리하이드라이트는 토양, 저수지, 배수로 바닥과 같은 낮은 온도의 표면환경에서 흔한 철산화광물이다(Schwertmann and Taylor, 1989). 페리하이드라이트는 환경지질학에서 중요하다. 왜냐하면 광산폐기물 환경에서 일반적으로 발생하고, 흡착 또는 유기화합물과 다양한 이온의 결합으로 공침물을 형성하기 때문이다(Jambor and Dutrizac, 1998).

2-line 페리하이드라이트가 침전되는 pH 범위는 5.3-6.9로 산성광산배수의 지하화학적 환경에 따라 6-line 혹은 2-line 페리하이드라이트가 생성될 수 있다(Dold, 2003; Liua *et al.*, 2010; Kim and Kim, 2003). 장군광산의 갭내수 pH는 4월에 8.09-9.23, 9월에 6.81-7.83로 현재까지의 연구결과에 의한 페리하이드라이트가 침전되는 pH 범위보다 높다. 그러나 광산배수가 흐르는 바닥에 페리하이드라이트가 침전된 것은 광산배수 생성 초기의 pH가 페리하이드라이트 생성 범위에 속했을 것으로 추정할 수 있다. 산성광산배수에서 침전되는 철수산화물은 초기에는 결정도가 낮은 2-line 페리하이드라이트가 생성되지만 시간이 지남에 따라 6-line 페리하이드라이트나 침철석으로 변할 수 있다(Bigham and Schwertmann, 1996; Ryu *et al.*, 2014). 따라서 장군광산 갭내수와 침출수에서 침전되는 2-line 페리하이드라이트는 산성광산배수 생성 초기에 침전된 것으로 판단된다.

결 론

장군광산 갭내수의 pH 값은 6.81에서 9.59의 범위를 나타내며, 침출수는 4월에 9.23, 9월에 7.18으로 중성 내지 약염기성을 나타낸다. 전기전도도(EC) 값은 4월에는 갭내수가 침출수보다 더 높으며, 9월에는 침출수가 더 높게 나타난다. 갭내수의 전기전도도는 1,325 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 에서 2,125 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 나타내며, 침출수는 4월에 1,250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 9월에 2,140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 나타난다. 또한 갭내수와 침출수 모두 Mg, Ca, Mn, Fe, SO_4 이온들의 함량이 높게 나타나는 것이 특징이다. 장군광산 갭내수의 pH 값이 대부분의 금속광산에서 유출되는 갭내수보다 높은 값을 나타내는 것은 pH 값이 높은 4월

이 9월보다 훨씬 높은 Ca 농도인 것으로 보아 장군석회암의 영향 때문인 것으로 판단된다. 4월에 갭구로 부터 거리에 Fe, Cu, Mn, Zn의 농도가 증가하는 것은 거리에 따라 pH가 증가하여 금속 수산화물의 용해도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 갭내수와 침출수가 유출되는 배수로 바닥에 형성되어 있는 침전물은 2-line 페리하이드라이트로 1 μm 이하의 크기로 포도상을 이루고 있으며, 주 구성성분은 Fe로 구성되어 있고, Mn, Ca, Si, As 등이 소량 함유되어 있다. 이는 침전물이 형성될 때 Fe-수산화물이 생성될 때 공침한 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 환경부(환경산업기술원)의 토양·지하수오염 방지기술개발사업(GAIA Project, No. 2013000550008)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ahn, K.S., Jeong, H.H., and Lee, H.K. (1993) Prograde Reaction Series in Metapelites around the Janggun Mine. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 26, 473-487 (in Korean with English abstract).
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., and Pfab, G. (1996) Influence of pH on mineral speciation in a bio-reactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 11, 845-849.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L., and Murad, E. (1992) Mineralogy of precipitates formed by the biogeochemical oxidation of Fe(II) in mine drainage. In Skinner, H.C. and Fitzpatrick, R.W. (ed), *Biomining processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, CATENA SUPPLEMENT 21-A Cooperating. *Journal of the International Society of Soil Science*, 219-232.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carson, L., and Murad, E. (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2758.
- Bowell, R.J. and Bruce, I. (1995) Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10, 237-250.
- Brady, K.B.C., Perry, E.F., Beam, R.L., Bisko, D.C., Gardner, M.D., and Tarantino, J.M. (1994)

- Evaluation of acid-base accounting to predict the quality of drainage at surface coal mines in Pennsylvania. Pittsburgh, USA, U.S. Bureau of Mines Special Publication SP 06A, 138-147
- Childs, C.W., Downes, C.J., and Wells, N. (1982) Hydrous Iron Oxide Minerals with Short Range Order Deposited in a Spring/Stream System, Tongariro National Park, New Zealand. *Australian Journal of Soil Research*, 20, 119-129.
- Chon, H.T., Kim, J.Y., and Choi, S.Y. (1998) Evaluation of Heavy Metal Contamination in Geochemical Environment around the Abandoned Coal Mine -With special reference to geochemical environment around the Imgok Creek in the Gangreung Coal Field-. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 31, 499-508 (in Korean with English abstract).
- Dold, B. (2003) Dissolution kinetics of schwertmannite and ferrihydrite in oxidized mine samples and their detection by differential X-ray diffraction (DXRD). *Applied Geochemistry*, 18, 1531-1540.
- Hwang, C.K., Kim, K.W., and Lee, H.K. (1999) Investigation of Trace Element Contamination in Stream Sediments in the Chungnam Coal Mine Area Using Geostatistical Approach. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 32, 63-72 (in Korean with English abstract).
- Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1998) Occurrence and constitution of nature and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Review*, 98, 2549-2585.
- Ji, S.W., Kim, S.J., and Lee, J.B. (1997) Speciation and Adsorption of Heavy Metals in Streams in the Vicinity of the Youngdong Coal Mine. *Journal of Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 34, 326-335
- Jung, Y.J. and Lee, S.H. (2001) Potential Contamination of Soil and Groundwater from the Residual Mine Tailings in the Restored Abandoned Mine Area : Shihung Mine Area. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 34, 461-470 (in Korean with English abstract).
- Jung, M.C. (2003) Environmental Assessment for Acid Mine Drainage by Past Coal Mining Activities in the Youngwol, Jungseon and Pyungchang areas, Korea. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 36, 111-121 (in Korean with English abstract).
- Kelly, M. (1988) *Mining and the freshwater environment*, Elsevier Applied Science, London and New York, 231
- Kim, J.J. and Kim, S.J. (2003) Environmental, mineralogical, and genetic characterization of ochreous and white precipitates from acid mine drainages in Taebaeg, Korea. *Environmental Science and Technology*, 37, 2120-2126.
- Kim, S.T., Yoon, Y.H., Park, J.A., and Shim, U.S. (1999) Analysis of mine tailings, field soils, and paddy soils around Jingok abandoned mine. *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 4, 175-183 (in Korean with English abstract).
- Kim, J.Y. and Chon, H.T. (1999) Chemical form of Fe-precipitates from the Imgok Creek affected by acid mine drainage in the Gangreung Coal Field. *Journal of Korean Society of Mineral and Energy Resources Engineers*, 36, 150-158 (in Korean with English abstract).
- Lee, D.K., Chung, D.Y., and Lee, K.S. (1997) Heavy Metal Distribution Patterns and Its Effect on Paddy Soils and Stream around Gubong Mine. *Journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 2, 69-80 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.M. and Kim, H.S. (1984) Metamorphic Studies on the so-called Yulri and Weonnam Groups in the Mt. Taebaeg Area. *Journal of Geological Society of Korea*, 20, 169-188 (in Korean with English abstract).
- Lewis, A.E. (2010) Review of metal sulphide precipitation, *Hydrometallurgy*, 104, 222-234.
- Liua, H., Maa, M., Qina, O., Yanga, L., and Wei Y. (2010) Studies on the controllable transformation of ferrihydrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 183, 2045-2050.
- Michaud, L.H. (1995) Recent technology related to the treatment of acid drainage, *Earth Miner. Science*, 63, 53-55.
- Milnes, A.R., Fitzpatrick, R.W., Self, P.G., Fordham, A.W., and McClure, S.G. (1992) Natural iron precipitates in a mine retention pond near Jabiru, Northern Territory, Australia. In Skinner, H.C. and Fitzpatrick, R.W. (ed), *Biomining processes of iron and manganese: modern and ancient environments*, Catena-A Cooperating Journal of the International Society of Soil Science, 233-261.
- Na, K.C. (1987) Metamorphic complexes of Sobaeksan Massif (or Ryeongnam Massif). In *Geology of Korea*(ed. Lee D.S.). Geological Society of Korea, Kyohaksa, Seoul, 34-45.

- Oh, D.G., Kim, J.Y., and Chon, H.T. (1995) Geochemistry of Acid Mine Water and Stream Sediment around the Donghae Coal Mine. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 28, 213-220 (in Korean with English abstract).
- Rose, S. and Elliott, W.C. (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 15, 27-34.
- Ryu, C.S., Kim, Y.H., and Kim, J.J. (2014) Evaluation of Purification Efficiency of Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage and Characterization of Precipitates in Ilwal coal mine.
- Schwertmann, U. and Carlson, L. (2005) The pH-dependent transformation of schwertmannite to goethite at 25°C. *Clay minerals*, 40, 63-66.
- Schwertmann, U. and Taylor, R.M. (1989) Iron oxide. In *Minerals in Soil Environments*, 2nd, 8, 379-438
- Sengupta, M. (1993) *Environmental impacts of mining: Monitoring, restoration, and control*, Lewis Publishers, London, 494
- Song, S.H., Min, E.S., Kim, M.H., and Lee, H.K. (1997) Pollution by Acid Mine Drainages from the Daeseong Coal Mine in Keumsan. *Journal of Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 30, 105-116 (in Korean with English abstract).
- Webb, J.A. and Sasowsky, I.D. (1994) The interaction of acid mine drainage with a carbonate terrain: evidence from the Obey river, north-central Tennessee. *J. Hydrol.* 161, 327-346.
- Winland, R.L., Traina, S.J., and Bigham, J.M. (1991) Chemical composition of ochreous precipitates from Ohio coal mine drainage. *Journal of Environmental Quality*, 20, 452-460.
- Yu, J. (1996) Precipitation of Fe and Al compounds from the acid mine water in the Dogyae area, Korea: A qualitative measure of equilibrium modeling applicability and neutralization capacity. *Aquatic Geochemistry*, 1, 81-105

접수일(2014년 8월 22일), 수정일(1차 : 2014년 9월 4일),
게재확정일(2014년 9월 11일), 책임편집위원 : 노 열