

동해탄광 주변 산성광산폐수와 하상퇴적물의 지구화학

오대균* · 김정엽** · 진효택**

Geochemistry of Acid Mine Water and Stream Sediment around the Donghae Coal Mine

Dae Gyun Oh*, Jung Youp Kim** and Hyo Taek Chon**

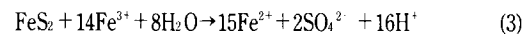
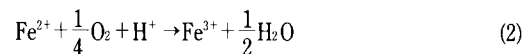
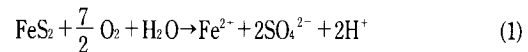
ABSTRACT: Geochemistry of stream water and sediment collected in the vicinity of the Donghae coal mine in the Samchuk coalfield were investigated in order to evaluate the environmental impacts of acid mine drainage. The pH of stream water ranges from 2.85(at 2 km away from the mine) to 7.92(at uncontaminated tributary). The main cation and anion species in the upper streams are Ca^{2+} and SO_4^{2-} , respectively. The level of pH and the amount of HCO_3^- in stream water increase to the downstream and where uncontaminated small tributaries are joining, and in the area covered with limestone. From the results of thermodynamic calculation, the main forms of iron in stream water are estimated as Fe^{2+} and FeSO_4^0 , and most of them could be precipitated as $\text{FeO}(\text{OH})$ with increase of pH. The white precipitates in stream sediments particularly found around the coal mine are proved to be $\text{Al}(\text{OH})_3$ by XRD and XRF analysis. As a result of investigation for seasonal variation of AMD, the level of pH decreased and conductivity increased in dry season.

서 론

국내 석탄광은 수십 년 이상 가행되어 왔고, 탄광의 가행에 따른 갱내수와 폐광후의 침출수가 방류되어 탄광지역의 수계는 지속적으로 오염되어 왔다. 특히 최근 대규모 폐광 이후 관리소홀로 인하여 지하 석탄광과 폐탄 더미로부터 나오는 산성광산폐수(acid mine drainage, AMD)문제는 심각하게 대두되기 시작하였다. 석탄광산폐수에 대한 연구는 국외에서는 이미 인공습지대(wetland)를 통한 처리방안에 관한 연구까지 수행되고 있지만(Eger *et al.*, 1994; Hellier *et al.*, 1994) 국내에서는 기초연구가 일부 수행되었을 뿐이다(건설부, 1988; 정영욱, Thornton, 1994). 본 연구에서는 삼척탄전 내의 폐탄광인 동해탄광을 대상으로 현장에서 하천수의 pH, Eh, 전기전도도와 하천수, 하상퇴적물 및 침전물의 화학조성을 측정하였다. 특히 각종 유독성원소들의 분산을 조사함으로써 폐탄광 주변 지역의 오염수준과 범위를 밝히고자 하였으며 아울러 산성광산폐수의 처리에 이용될 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

산성광산폐수의 생성에 대한 일반적인 고찰

석탄의 수반광물중 대표적 황화광물인 황철석(FeS_2)의 산화와 이에 따라 acidity가 석탄광을 통해 흐르는 물로 유출되는 일련의 반응식은 다음과 같다.



Fe^{2+} 은 초기에 황철석의 단순한 분해나 산소에 의한 황철석의 산화(반응식 (1))에 의해서 생성된다. 일단 이러한 반응이 시작되면, Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 으로 산화되고(반응식 (2)), Fe^{3+} 은 다시 황철석에 의해서 환원되어(반응식 (3)) 다시 Fe^{2+} 과 acidity를 만들게 된다.

황철석을 산화시키는 산화제로는 산소와 Fe^{3+} 이 있다. Fe^{3+} 에 의한 황철석의 산화는 그 반응속도가 산소의 분압에 크게 영향을 받지 않으며 매우 빠르다(반응식 (3)). 반면에 Fe^{3+} 이 없는 상태에서 단순히 산소에 의한 황철석의 산화(반응식 (1))는 매우 반응이 느리다. 따라서 반응초기에는 산소가 주된 산화제로 작용하지만 하천수중에 Fe^{3+} 이 생성되면서 Fe^{3+} 이

*에너지관리공단 에너지자원기술개발 지원센터(R & D Management Center for Energy and Resources, Seoul 137-060, Korea)
**서울대학교 자원공학과 (Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

주된 산화제로 작용한다.

반응식 (2)는 3가철에 의한 황철석의 산화(반응식 (3))에 비해 그 반응속도가 매우 느리다. 따라서 반응식 (2)는 황철석이 산화되는 일련의 반응식에서 그 반응속도를 결정짓는 단계라 할 수 있다. 그러나, 미생물이 Fe^{2+} 의 산화에 촉매역할을 하기 때문에 현장에서 실제로 관측되는 Fe^{2+} 의 산화는 이론식에 비해 매우 빠르다. 실제로 최적의 상태에서 미생물에 의한 Fe^{2+} 의 산화는 약 10^6 배 이상 빨라진다. pH가 4.5 미만이면 Fe^{2+} 의 산화되는 속도가 느려지지만 pH가 3.5 미만일 때에 최적의 활동을 하는 *thiobacillus ferrooxidans*가 촉매역할을 하여 Fe^{2+} 의 산화를 촉진하는 것으로 알려져 있다(Manahan, 1979; Sengupta, 1993).

연구지역의 지형 및 지질

본 연구의 대상지역인 동해탄광(1990년 폐광)은 강원도 태백시 소도동 함백산 남단에 자리잡고 있으며 함백산대단층 서부에 위치한 삼척탄전 서부지역의 남동쪽에 위치하고 있다. 이 일대의 지형은 북부의 함백산(1573 m) 정상울 기점으로 남쪽으로 점차 낮아진다. 함백산 정상부에서는 남동쪽으로 두개의 작은 하천이 시작되어 지도상의(Fig. 1) 남동쪽에서 합류되며 태백시 쪽으로 흘러들어가 낙동강의 상류가 된다.

삼척탄전 일대의 지질계통은 고생대의 대석회암층군과 평안계 및 중생대 백악기의 제 지층으로 이루어져 있다. 평안계의 지층은 석탄기의 만항층과 금천층, 페름기의 장성층,

함백산층, 도사곡층, 고한층, 트라이아스기의 동고층의 순으로 구성되어 있다.

평안계의 지층중 장성층은 우리나라의 주요 함탄층으로 2~3매의 탄층이 협재한다. 그중 주가해대상 탄층은 장성층 상단에서 40~60 m하부에 부존되는 중탄층이며 중탄층 하위 약 20~40 m에 협재되는 하탄층도 본격적인 가해대상탄층이 되고 있다. 중탄층의 상반은 일반적으로 식물화석이 풍부한 흑색셰일이 대부분이고 하반은 회색 내지 암회색을 띠는 중립 및 조립질의 사암인 것이 특징적이다. 하탄층의 상반 및 하반에는 유화철 결핵체를 함유한 흑색 셰일층이 협재되어 있음이 일반적이다. 백악기의 제 지층은 주로 역암으로 구성된 적각리층과 화산암류의 석영반암, 유문암, 응회암인 홍전층으로 이루어져 있으며 고생대 제 지층을 부정합으로 덮고 있다(대한광업진흥공사, 1990; 대한지질학회, 1962; 자원개발연구소, 1979).

연구지역의 지질은 북쪽에서 남쪽으로 함백산층, 장성층, 금천층, 만항층이 나타나며 그 하부에 대석회암층이 놓여있다. 지도상의 남서부인 어평일대에는 백악기 화강암질암이 관입되어 있으며 약간의 염기성 암맥이 산재하고 있다(Fig. 1).

시료채취 및 화학분석

본 연구에서는 1994년 4월 14일~15일의 이틀간에 걸쳐 하천수를 14개 지점에서, 하상퇴적물을 12개 지점에서 채취하였으며 산성광산폐수의 계절적 변화양상을 관찰하기 위

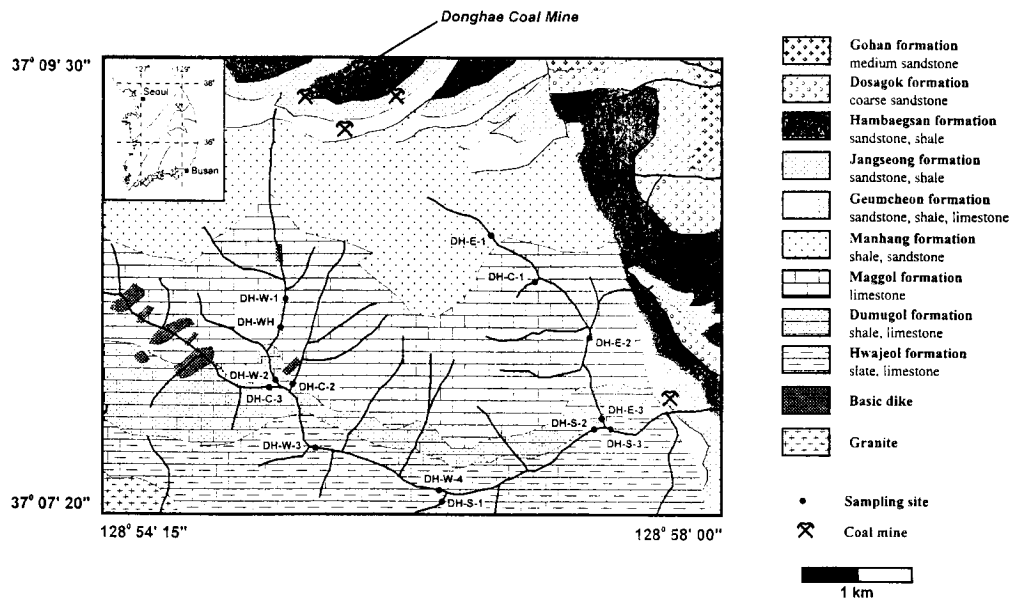


Fig. 1. Geologic map in the vicinity of the Donghae coal mine and the location of sampling sites.

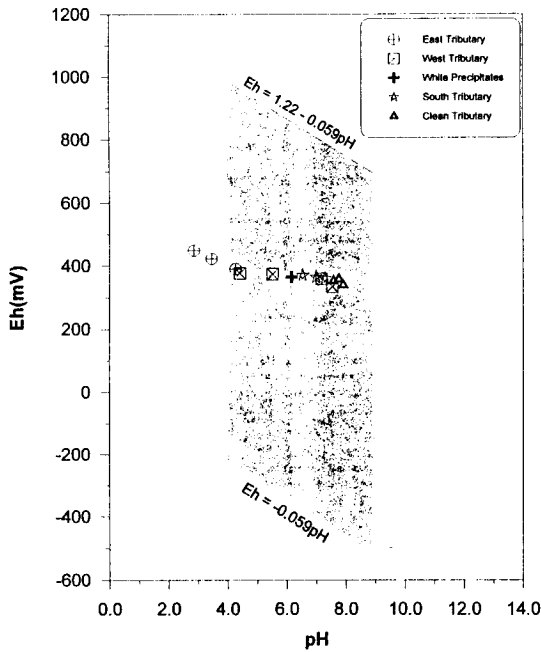


Fig. 2. Eh-pH relationships of stream water samples. Shaded area represents the limit of pH-Eh in surficial environments.

하여 10월 9일 4개 지점의 하천수에 대하여 2차 측정을 실시하였다. 함백산 정상을 기점으로 양편의 지류를 각각 동쪽지류(DH-E), 서쪽지류(DH-W)라 명명하였으며 어평부근에서 흘러들어오는 지류가 서쪽지류, 동쪽지류와 합류되어 태백시쪽으로 흘러들어가는 것을 남쪽지류(DH-S)라 하였다. 또한 동쪽지류와 서쪽지류에서 오염되지 않은 지류가 유입되는 경우에는 오염되지 않은 지류(DH-C)로 명명하였다. 또한 서쪽지류중 지하로부터 용출되며 하얀색 침전물을 보이는 곳은 서쪽지류와 독립시켜 DH-WH로 명명하였다.

하천수는 각 시료마다 양이온 분석용, 음이온 분석용을 구분하여 채취하였으며, 양이온 분석용 시료에는 질산을 가하여 pH를 2이하로 조정하였으며 모든 시료는 0.45 μm의 Nitrocellulose Membrane Filter를 이용하여 부유물질을 제거하였다. 수소이온농도(pH), 산화-환원 전위(Eh), 온도와 전기전도도는 현장에서 측정하였다. 하천수중 Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe(total), Mg, Mn, Pb, Si, Sr, Zn를 ICP-AES로 분석하였으며, K, Na, Ni는 원자흡광분광분석기로 분석하였다. 음이온 중 HCO₃⁻은 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합시약을 지시약으로 중화 적정하였고, Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻은 이온크로마토그래피로 분석하였다.

하상퇴적물은 건조시킨 뒤 80 mesh 입도의 시료 250 mg에 4 ml의 HNO₃ 용액과 1 ml의 HClO₄ 용액을 넣어 분해시킨 후 시약이 모두 증발하도록 24시간(50°C에서 3시간, 150°C에서

3시간, 180°C에서 18시간)동안 건조하였다. 여기에 5M HCl 2 ml를 넣어 용탈시킨 후 탈이온수 8 ml를 가해 총 10 ml로 정량화 시켰다. 이 용액으로는 Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Zn를 ICP-AES로 분석하였다. 하상퇴적물중의 As, Sb, Bi의 분석을 위해 Pyrex 비이커에 시료 250 mg과 saturated magnesium nitrate 1 ml, 70% HNO₃ 1 ml를 넣은 뒤 고온로에서 450°C로 6시간동안 가열하였다. 상온으로 냉각한 뒤 HCl 5 ml를 첨가하고 점착필름으로 비이커를 봉하여 rocking machine에서 overnight 시켰다. 그 다음 0.2% KI 5 ml를 첨가하여 hydride generator가 설치된 ICP를 이용하여 분석하였다.

분석결과 및 해석

시료 채취시 현장에서 측정된 하천수의 특성과 실험실에서 측정된 하천수 및 하상퇴적물 중의 원소함량은 각각 Table 1, Table 2와 같다.

이 지역 하천수는 DH-E-1에서 pH가 최저 2.85로서 산성광산폐수로서의 특징을 현저하게 나타내고 있다(Fig. 2). 동쪽지류와 서쪽지류 모두 하류로 흘러감에 따라 pH가 점차 상승하는 경향을 보이지만 동쪽지류는 남쪽지류와 합류되기 직전(DH-E-3)의 pH가 4.27인 반면 서쪽지류는 남쪽지류와 합류되기 직전(DH-W-4)의 pH가 7.19로서 두 지류간에 큰 차이를 보이고 있다.

동쪽지류에 비해 서쪽지류에서 pH가 더 크게 상승하는 원인으로는 첫째, HCO₃⁻을 다량 함유한 오염되지 않은 지류의 유입으로 하천수가 자연정화되고 있기 때문이다. 특히 서쪽지류에서는 pH 5.53의 DH-W-2가 다량의 HCO₃⁻을 함유한 DH-C-2, DH-C-3과 합류된 뒤인 DH-W-3에서 pH가 7.56으로 상승하며, 하천수중 원소들의 함량도 큰 변화를 보이고 있다(Fig. 3). 하천수에 HCO₃⁻을 공급할 수 있는 물질로는 CaCO₃가 대표적인데 DH-C-2와 DH-C-3의 하상퇴적물중에 다량의 Ca가 존재하며 DH-W-3 이후 하상퇴적물중의 Ca가 증가하는 경향을 보이는 점으로 보아(Fig. 4) DH-C-2와 DH-C-3은 인근 지역의 모암인 석회암과의 반응을 통해 다량의 HCO₃⁻을 함유한 뒤 산성광산폐수와 합류되면서 하천수를 중화시키는 것으로 추정된다. DH-W-4에서는 DH-W-3에 비해 pH가 약간 떨어지는 경향을 보이나 이는 DH-W-3이 pH 7.92와 7.60의 DH-C-2와 DH-C-3의 지류가 합류될 때 하천수가 충분히 혼합되지 못한 상황에서 pH가 측정되었기 때문으로 판단된다. 동쪽지류에도 DH-C-1의 오염되지 않은 지류가 있지만 유량이 매우 적어서 pH의 상승에는 거의 영향을 주고 있지 못하였다.

서쪽지류에서 pH가 현격히 상승하는 두번째 원인으로는 동쪽지류에서와 서쪽지류에서의 모암의 차이이다. 동쪽지류

Table 1. pH, Eh, temperature, conductivity and analytical concentration(mg/l) of ions in water samples around the Donghae coal mine.

site	DH-E-1	DH-E-2	DH-E-3	DH-W-1	DH-W-2	DH-W-3	DH-W-4	DH-WH	DH-S-1	DH-S-2	DH-S-3	DH-C-1	DH-C-2	DH-C-3
pH	2.85	3.45	4.27	4.42	5.53	7.56	7.19	6.18	7.31	7.01	6.55	7.78	7.92	7.60
Eh (mV)	448.8	422.5	389.9	376.5	373.2	333.3	358.2	364.1	359.7	363.1	368.4	357.3	338.3	351.5
Temperature(°C)	9.3	10.4	6.2	4.5	9.4	9.1	7.6	8.2	9.1	6.6	7.2	6.6	7.2	7.3
Conductivity(μ S/cm)	915	674	573	580	448	294	273	561	116	198	242	233	207	153
HCO ₃	0.0	0.0	0.0	2.3	5.8	56.7	72.9	50.9	45.1	63.6	37.0	131.9	127.2	42.8
Br	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cl	1.1	1.6	1.7	6.5	6.4	10.0	3.4	3.4	3.5	4.2	3.9	2.6	2.3	1.3
F	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
NO ₃	2.4	3.7	4.9	0.0	2.8	7.1	10.1	1.7	16.3	14.3	13.2	3.3	3.5	4.3
PO ₄	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SO ₄	511.0	435.7	278.0	394.2	251.8	99.5	68.2	307.5	6.5	41.4	88.7	7.3	5.5	3.0
Al	22.25	11.13	15.02	10.51	2.76	1.84	1.66	3.32	0.62	1.26	1.45	1.33	1.38	0.98
As	0.18	0.18	0.14	0.16	0.06	0.05	0.04	0.13	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Ba	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	47.89	56.97	58.24	80.75	72.90	50.75	46.89	92.91	19.47	36.02	39.95	38.44	40.54	29.80
Cr	0.06	0.06	0.05	0.05	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.07	0.06	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	12.55	4.97	2.22	0.38	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
K	0.84	0.95	1.01	0.63	0.49	0.60	0.67	0.49	0.70	0.67	0.70	0.33	0.46	0.63
Mg	15.64	11.17	14.73	16.12	11.74	7.58	6.12	16.02	1.56	3.87	5.39	7.93	5.14	2.91
Mn	2.59	1.52	1.84	1.22	0.79	0.27	0.11	0.49	0.00	0.03	0.25	0.00	0.00	0.00
Na	1.23	1.38	1.55	1.39	1.15	1.03	1.07	1.19	1.20	1.19	1.29	0.69	0.92	0.84
Ni	0.24	0.21	0.18	0.13	0.09	0.05	0.04	0.07	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00
Pb	0.08	0.05	0.08	0.16	0.08	0.04	0.08	0.14	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
Si	6.13	5.71	5.03	5.11	2.88	1.50	1.09	2.21	1.09	1.00	1.64	0.15	0.20	1.84
Sr	11.82	8.34	10.62	19.63	13.75	7.49	5.17	16.68	1.86	4.26	5.29	2.89	4.74	3.32
Zn	0.48	0.42	0.36	0.25	0.14	0.01	0.00	0.10	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00

n.d. : not determined

Table 2. Chemical composition of stream sediment collected around the Donghae coal mine.

	DH-E-1	DH-E-2	DH-E-3	DH-W-1	DH-W-2	DH-W-3	DH-W-4	DH-WH	DH-S-2	DH-S-3	DH-C-2	DH-C-3
Al	2.64	2.36	3.01	6.15	5.63	5.44	5.18	9.02	8.74	8.62	5.55	4.59
Fe	10.25	18.91	20.92	14.74	5.77	3.79	3.33	3.17	4.15	4.98	2.84	3.06
Mn	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.09	0.09	0.05	0.18	0.21	0.07	0.06
Ca	0.05	0.08	0.08	0.06	0.19	0.63	1.30	0.19	3.78	4.79	3.66	1.99
Mg	0.17	0.12	0.13	0.08	0.26	0.59	0.47	0.20	0.42	0.38	1.09	0.85
Sr	35	15	9	16	43	46	52	44	54	53	97	47
Ba	86	55	45	46	126	150	159	120	127	122	140	106
Cu	54	96	119	142	86	73	73	179	122	130	46	47
Zn	75	97	111	114	221	224	270	268	843	941	98	90
P	153	238	285	280	181	173	161	302	288	311	153	181
As	30.4	18.4	21.6	16.0	19.6	25.2	19.6	21.6	19.6	21.6	32.8	51.6
Sb	1.06	3.44	3.13	0.91	1.72	2.16	1.42	1.93	1.44	1.38	2.25	3.16
Bi	0.32	0.58	0.77	0.41	0.56	0.36	0.50	0.42	0.39	0.84	0.61	0.78

(unit : wt.% for major elements, wt.ppm for minor and trace elements)

와 서쪽지류의 모암은 지질도상으로는 모두 막골석회암층이 대부분을 이루고 있지만 동쪽지류와 서쪽지류 각각에서 채취한 막골석회암층에 대한 현미경관찰과 XRD 및 XRF 분석결과(Table 3) 동쪽지류의 석회암은 주구성광물이 돌로마

이트인 반면 서쪽지류의 석회암은 방해석으로 나타났다. 일반적으로 돌로마이트는 방해석에 비해 산과 반응하지 않으며 하천수중에 잘 용해되지 않는다. 따라서 서쪽지류에서는 산성광산폐수가 하류로 흘러감에 따라 하천바닥의 방해석질

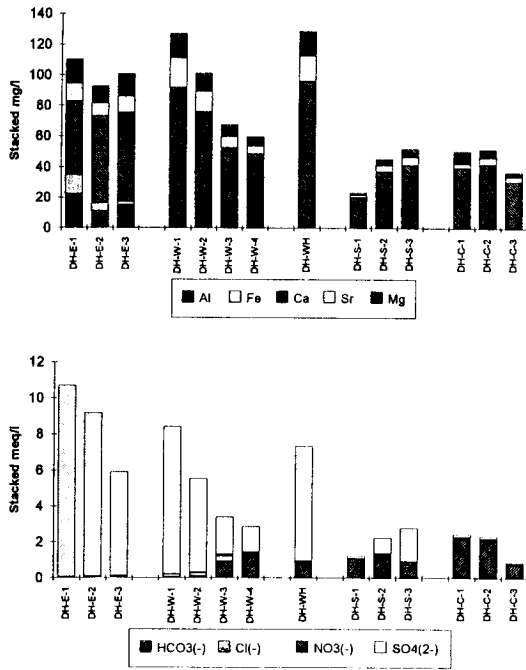


Fig. 3. Analytical concentration of ions in stream water.

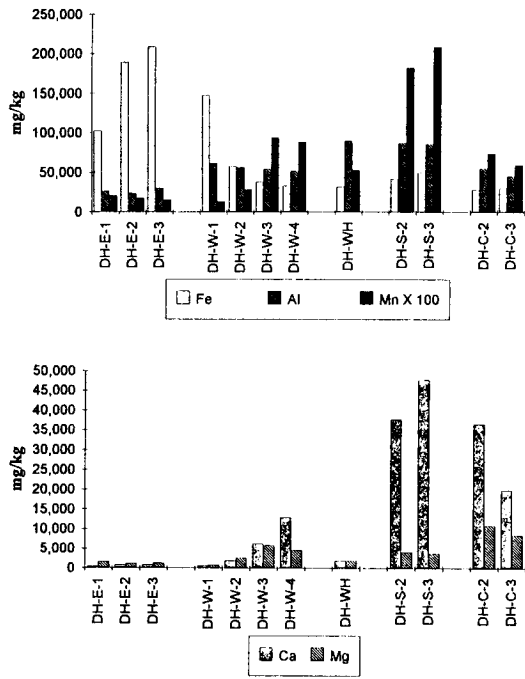


Fig. 4. Content of Fe, Al, Mn, Ca and Mg in stream sediments.

석회암과 반응하면서 중화반응을 일으키는 반면 동쪽지류에서는 이와같은 중화반응이 잘 일어나지 않기 때문에 서

Table 3. Chemical composition of white precipitates, limestone and shale.

	West Tributary White Precipitates	West Tributary Limestone	East Tributary Limestone	East Tributary Shale
SiO ₂	9.97	8.11	4.00	62.51
TiO ₂	0.13	0.01	0.00	0.47
Al ₂ O ₃	50.12	1.45	0.52	19.14
Fe ₂ O ₃	1.14	0.46	0.13	5.22
MnO	0.01	0.01	0.00	0.01
MgO	0.45	0.82	21.71	0.74
CaO	0.49	47.58	27.40	0.35
Na ₂ O	1.68	0.65	0.19	2.29
K ₂ O	0.36	0.70	0.20	4.65
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.01	0.09
L.O.I.	35.64	40.19	45.82	4.52
Sulfur	4.28			

(unit : wt.%)

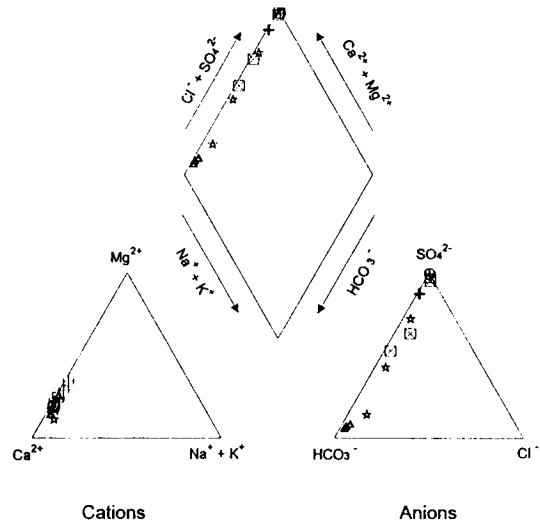


Fig. 5. Ion percentages of total equivalent per liter on the Piper's diagram. Symbols are the same as in Fig. 2.

쪽지류에서 pH가 현저하게 상승한 것으로 판단된다. 또한 동쪽지류의 하류인 두무골층과 막골층의 경계부에서 채취된 암석은 현미경관찰과 XRD, XRF분석결과(Table 3) 세일로 나타나 동쪽지류에서 pH의 상승이 잘 되지 않는 현상을 부가하여 설명해준다. 두 지류의 하천수는 모두 Ca²⁺와 SO₄²⁻을 주로 함유하고 있으나 서쪽지류에서는 하류로 흘러감에 따라 pH가 상승되며 HCO₃⁻이 증가하는 경향을 보여주고 있다(Fig. 3). 이러한 경향은 Piper diagram에서 보다 명확히 파악된다. 본 지역에서 채취된 하천수를 Piper diagram에 도시하여 본 결과(Fig. 5) 모든 시료는 양이온계에서 Ca-Mg계로 구분된다. 이는 이 지역의 주된 모암인 대석회암류의 석회암과 물이

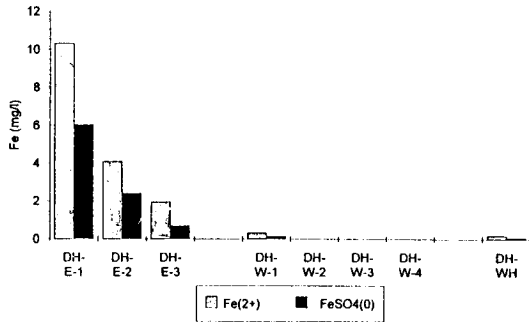


Fig. 6. Metal speciation of Fe in stream water.

반응한 결과로 설명된다. 양이온계에서는 시료간의 구분이 명확하지 않지만 음이온계에서는 시료의 변화가 뚜렷이 관찰된다. 동쪽지류에서 채취된 3개의 시료는 모두 SO_4^{2-} 계에 몰려있지만 서쪽지류는 SO_4^{2-} 계에서 점차 HCO_3^- 계로 이동하는 모습을 보여준다. 반면 남쪽지류는 서쪽지류, 동쪽지류와 합류하면서 점차 HCO_3^{2-} 계에서 SO_4^{2-} 계로 이동하는 경향을 보인다.

하천수중의 중금속원소 함량은 As 0.18 mg/l, Cr 0.06 mg/l, Cu 0.07 mg/l, Ni 0.24 mg/l, Pb 0.16 mg/l, Zn 0.48 mg/l까지 나타나 As는 USEPA 식수기준치(MCLs, Maximum Contaminant Levels; Fetter, 1994)의 3.6배, Ni 2.4배, Pb 10.7배로 나타났다. 그러나 이러한 대부분의 중금속원소들은 하천수의 pH가 상승함에 따라 침전되어 감소하는 경향을 보여준다. As는 국내 탄광에서 산출되는 유비철석(arsenopyrite)과 같은 황화광물로부터 유입된 것으로 추정되는데 하상퇴적물중에는 최대 51.6 mg/kg이 측정되었다. 그러나 최대값이 측정된 위치는 DH-C-3으로 산성광산폐수의 직접적인 영향을 받는 지점이 아니라서 본 지점에서 측정된 As 함량은 산성광산폐수가 아닌 다른 근원에서 기원하였을 것으로 판단된다. DH-C-3에서 측정된 높은 As 함량의 원인으로는 본 지류의 상류에 다량 분포하는 염기성암맥(Fig. 1)에 의한 가능성과 다량의 유기물질에 의해 과잉량이 흡착되었을 가능성이 있으나 정확하게 판단하기는 힘들다.

하천수에 대하여 WATEQ4를 이용하여 열역학적 분석을 수행한 결과 하천수중에 존재하는 Fe 성분은 대부분 Fe^{2+} 과 $FeSO_4^0$ 형태로 존재하고 있었다(Fig. 5). Fe^{3+} 은 거의 존재하지 않는 것으로 나타났는데, 이는 Fe^{3+} 이 Fe^{2+} 에서 산화되는 속도가 다른 반응에 비해 느리기 때문에 산화된 후 즉시 아래의 반응식 (4), (5)에 따라 $FeO(OH)_2$ 나 $Fe(OH)_3$ 의 형태로 침전되기 때문으로 추정된다.

반응식 (6)에 의해 하천수중의 H^+ 이 감소하므로 르샤틀리에의 법칙에 따라 반응 (4)와 (5)가 오른쪽 방향으로 일어

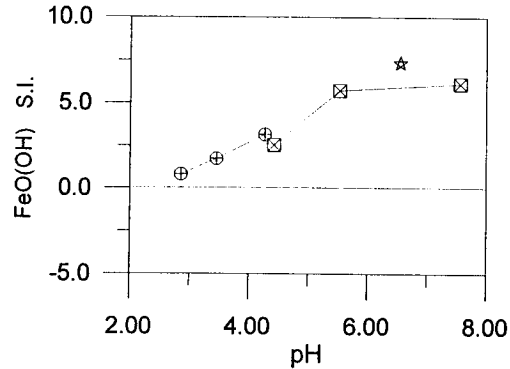
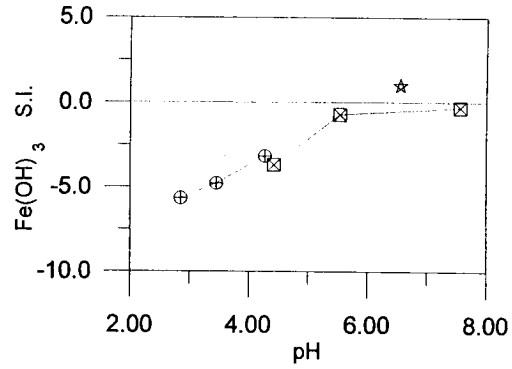
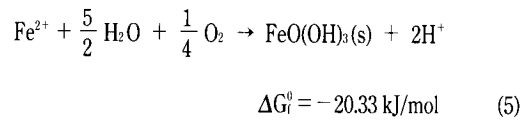
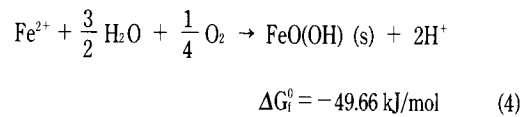
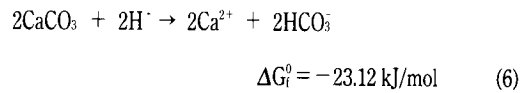


Fig. 7. $Fe(OH)_3$ and $FeO(OH)$ saturation indices of stream water plotted against pH. Symbols are the same as in Fig. 2.

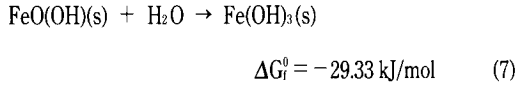


하천수중의 H^+ 은 주변 모암의 방해석과 다음과 같이 반응한다.



나면서 하천수중의 Fe^{2+} 을 침전시킨다. WATEQ4 분석결과 $FeO(OH)$ 와 $Fe(OH)_3$ 의 포화지수는 모두 하류로 흘러감에 따라 증가하는 경향과 함께 서쪽지류가 동쪽지류에 비해 높은 경향을 보여준다(Fig. 6). 그러나 $FeO(OH)$ 가 DH-E-1보다 약간 상류에서 포화되기 시작하여 전구간에서 포화된 것에 비해 $Fe(OH)_3$ 는 동쪽지류, 서쪽지류 모두에서 포화되지 않은

것으로 나타나 산성광산폐수에서 침전되는 철산화물은 일반적으로 보고되고 있는 Fe(OH)₃보다는 FeO(OH)일 가능성을 보였다. 반응식 (4)와 (5)를 하나로 합치면 다음과 같다.



즉, 열역학적으로 FeO(OH)는 Fe(OH)₃보다 더욱 안정한 형태로서 철침전물이 FeO(OH)일 가능성을 더욱 높여주고 있다. 철산화물의 산출상태를 알고자 동쪽지류와 서쪽지류의 하상퇴적물에 대하여 XRD분석을 실시하였으나 비정질상태이기 때문에 판단할 수 없었다. 이상의 결과를 하천수와 하상퇴적물 중에 함유된 Fe성분과 비교해보면 동쪽지류에서는 하천수중의 Fe성분이 하류로 감에 따라 감소하는데 이는 침전되어 하상퇴적물중의 Fe성분이 점차 증가하는 모습으로 나타난다. 이러한 결과는 WATEQ4 분석결과 DH-E-1지점 부근에서 FeO(OH)의 형태로 침전되기 시작하는 결과와 일치한다. 반면 서쪽지류에서는 하천수중의 Fe와 하상퇴적물중의 Fe 모두 감소하는 경향을 보이는데 이는 WATEQ4 분석결과 하천수중의 Fe가 침전되기 시작하는 지점이 DH-W-1보다 상류에 존재하기 때문에 이미 대부분의 Fe성분이 침전되었기 때문으로 사료된다. 동쪽지류중 최하류지점인 DH-E-3과 서쪽지류중 최상류지점인 DH-W-1은 pH, Eh, 원소들의 함량이 대부분 비슷한 경향을 보이는데, 이에 따라 서쪽지류의 DH-W-1보다 상류지점에서는 동쪽지류와 비슷한 경향을 보일 것으로 추정된다.

산성광산폐수에서 특이하게 나타나는 흰색 침전물은 DH-WH에서 관측되었다. 본 침전물을 XRD를 이용하여 분석한 결과 alunite와 gypsum이 존재하는 것으로 나타났으나 전반적으로 비정질인 관계로 명확한 패턴을 보여주지 못했다. 침전물의 화학조성을 알아보기 위하여 XRF분석을 실시한 결과(Table 3) LOI 35.64%, Al₂O₃ 50.14%로서 Al 침전물로 판단된다. Al이 침전될 때 SO₄²⁻과 함께 alunite (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆)의 형태로 침전할 가능성이 있으므로 CHNS분석을 실시하여 황함량을 측정하였다. 측정결과(Table 3) 황 4.28%로 침전물은 alunite보다는 Al(OH)₃가 더 가능성이 있음을 보인다. WATEQ4를 이용한 열역학적 분석결과(Fig. 7) DH-

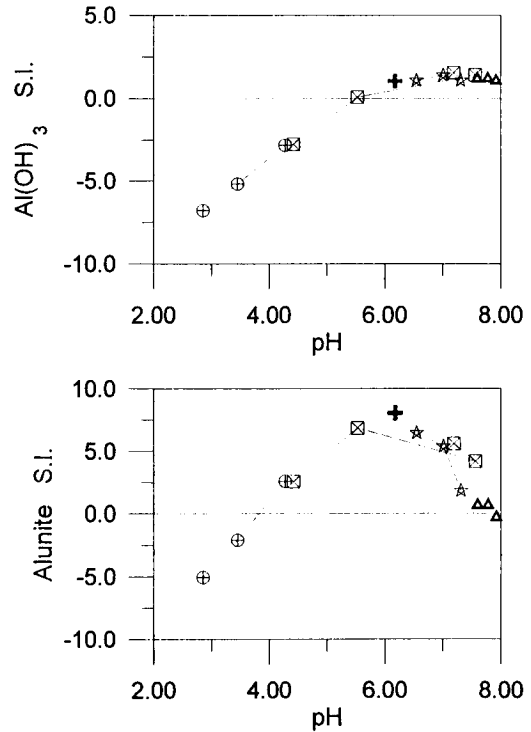


Fig. 8. Al(OH)₃ and alunite saturation indices of stream water plotted against pH. Symbols are the same as in Fig. 2.

WH에서는 alunite와 Al(OH)₃ 모두 포화지수가 0 이상의 값을 보여 두가지 모두 가능성을 보였다. 그러나, 동쪽지류와 서쪽지류 전체를 볼 때 alunite가 동쪽지류 DH-E-2와 DH-E-3사이 이후에서 포화되고 서쪽지류 전체에서 포화된 상태인 반면, Al(OH)₃는 동쪽지류에서는 포화되지 않은 상태이고 서쪽지류의 DH-W-2의 하류부분에서 포화된 것으로 나타났다. 이러한 결과는 현장에서 흰색 침전물이 동쪽지류에서는 나타나지 않고 서쪽지류의 DH-WH이후에 나타나는 현상과 하상퇴적물에 대한 화학분석결과 전반적으로 서쪽지류가 동쪽지류에 비해 높은 수준의 Al함량이 측정된 사실에 바탕할 때 흰색침전물은 alunite보다는 Al(OH)₃로 판단된다.

산성광산폐수중의 Fe, Al, Mn의 함량을 하상퇴적물중의 함량과 비교해보면 이들 원소들은 모두 pH가 상승함에 따라

Table 4. Seasonal variation of acid mine drainage around the Donghae coal mine.

	DH-E-1		DH-W-1		DH-W-3		DH-WH	
Sampling date	94/04/14	94/10/09	94/04/15	94/10/09	94/04/15	94/10/09	94/04/15	94/10/09
pH	2.85	2.88	4.42	3.70	7.56	5.03	6.18	6.05
Eh(mV)	448.8	234.8	376.5	350.9	333.3	436.5	364.1	385.3
Temperature(°C)	9.3	15.4	4.5	10.0	9.1	14.2	8.2	12.4
Conductivity(μs/cm)	915	2340	580	1136	294	733	561	920

침전되는 경향을 명확히 보여주는데, Fe가 pH 4부근에서, Al이 pH 5부근에서, Mn이 pH 7~8부근에서 침전되어 각각 붉은색, 흰색, 검은색의 침전물을 발생시키는 것으로 나타난다.

산성광산폐수의 계절적 변화양상을 관찰하기 위하여 94년 10월 9일 4개지점의 재측정결과(Table 4) 94년 여름의 가뭄으로 인한 전체적인 유량 감소로 pH의 전반적인 하락과, 전기전도도의 상승을 나타내었다. 특히 서쪽지류에서는 94년 4월 14~15일의 1차 측정시에 pH를 많이 상승시켜 주었던 DH-W-2와 DH-W-3의 지류가 2차 측정시에 거의 전천이 되어 pH가 크게 하락하였으며 전기전도도는 전체적으로 약 2배정도로 증가하는 경향을 보여 오염이 더욱 심해진 양상을 보였다. DH-E-1에서 채수한 하천수에 대하여 acidity를 측정할 결과 1,260 mg CaCO₃/l로 나타나 Hellier등(1994)에 의하면 인공습지대 보다는 환경공학적 처리방법(conventional treatment)이 더 경제적인 것으로 나타났다. 그러나 이러한 결정은 미국 현지의 자료에 의한 것으로 국내 사정과의 차이점이 있을 수 있으므로 앞으로 국내 현실에 맞는 경제성 평가에 관한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 또한 처리시설을 건설할 경우에는 계절적 변화에 따른 유량변화와 이에 따른 pH 및 용존물질의 변화양상을 약 1년정도 지속적으로 관찰한 뒤 이러한 자료를 바탕으로 하여 처리시설 건설에 착수하여야 할 것으로 판단된다.

결 론

1. 폐광된 동해탄광 일대의 하천은 탄층에 함유되어 있는 황철석의 산화에 의해 하천수의 pH는 동쪽지류에서는 2.85~4.27, 서쪽지류에서는 4.42~7.56으로 동쪽지류가 서쪽지류에 비해 산성광산폐수로서의 특성을 현저히 나타내고 있다.
2. 동해탄광 일대 하상퇴적물중의 Fe는 동쪽지류에서는 하류로 갈수록 점차 증가하는 경향을, 서쪽지류에서는 하류로 갈수록 점차 감소하는 경향을 보인다. 이는 동쪽지류가 Fe성분이 침전되는 환경임을 의미하며 서쪽지류는 이미 Fe의 침전이 상당부분 상류에서 발생했음을 의미한다.
3. 산성광산폐수는 HCO₃⁻를 다량 함유한 오염되지 않은 지류와 합류되고, 석회암과 반응하면서 pH가 상승되며 이에 따라 Fe, Al, Mn이 차례로 침전된다.
4. WATEQ4를 이용한 열역학적 분석결과 이 지역 하천수

중의 Fe는 주로 Fe²⁺과 FeSO₄⁰의 형태로 존재하며 pH가 상승함에 따라 Fe(OH)₃보다는 FeO(OH)의 형태로 침전할 가능성이 보였다.

5. 산성광산폐수에서 특징적으로 나타나는 흰색침전물은 Al(OH)₃로 판단된다.

6. 산성광산폐수의 계절적 변화를 관찰한 결과 갈수기에는 유량감소에 따라 pH가 감소하고, 전기전도도가 증가하는 경향을 보였다.

사 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 '93 신진연구인력장려금으로 수행되었으며 아울러 화학분석에 협조하여준 전략광물자원연구소센터에 감사드립니다.

참고문헌

- 건설부 (1988) 太白 鑛山地域 炭鑛廢水 處理 시스템 開發, 119p.
 대한광업진흥공사 (1976) 한국의 광상 : 석탄편. 제7호, 360p.
 대한광업진흥공사 (1990) 탄산지질 및 시추조사보고. 제14호, 323p.
 대한지질학회 (1962) 태백산지구지질도
 자원개발연구소 (1979) 삼척탄산지질도
 정영욱, Thornton, I. (1994) 강원도 상동지역 옥동천의 광산 산성수 및 하상퇴적물의 중금속 오염. 자원환경지질, v.27, p.101-113.
 정창희 (1969) 강원도 삼척탄전의 층서 및 고생물(I). 지질학회지, v.5, p.13-56.
 Eger, P., Wagner, J.R., Kassa, Z. and Melchert, G.D. (1994) Metal removal in wetland treatment systems. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, p.80-88
 Fetter, C.W. (1994) Applied hydrogeology(3rd ed.). Macmillian College Publishing Company, Inc., 691p.
 Hellier, W.W., Giovannitti, E.F. and Slack, P.T. (1994) Best proportional judgement analysis for constructed wetlands as a best available technology for the treatment of post-mining groundwater seeps. International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the 3rd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, p.60-69.
 Manahan, S.E. (1979) Environmental chemistry. Willard Grant Press, 490p.
 Sengupta, M. (1993) Environmental impacts of mining; monitoring, restoration, and control. Lewis Publishers, 494p.

1995년 5월 1일 원고접수