

## 태백 동해광산일대의 물 광물의 반응에 의한 산성광산배수의 지구화학적 특성 변화

김정진\* · 김수진

서울대학교 지구환경과학부

### Variations in Geochemical characteristics of the Acid Mine Drainages due to Mineral-Water Interactions in Donghae Mine Area in Taebaek, Korea

Jeong-Jin Kim\* and Soo-Jin Kim

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

There are several abandoned coal mines around Donghae mine area in the Taebaek coal field. Two major creeks, Soro and Sanae, are contaminated with the colored precipitates formed from the coal mine drainages. Bed rocks of the study area consist of limestone, shale, and sandstone. Limestone consisted mainly of calcite and dolomite, and shale of quartz, pyrophyllite and chlorite, and sandstone of quartz and illite. Coal coal spoil dumps composed mainly of pyrite and chlorite. The oxidative dissolution of sulfide minerals leads to acid mine drainage and adds the metal ions in the stream water. The ion concentrations of Fe, Ca, Mg, Al, Si, SO<sub>4</sub> in the stream polluted by AMD are generally higher than those in the unpolluted stream water. High concentrations of Ca and Mg, Al and Si can be resulted from dissolution of carbonate minerals such as calcite, dolomite and aluminosilicates such as chlorite, pyrophyllite. Although the Fe, Al, Si, SO<sub>4</sub> contents are considerably high in the acid water released from the mine adits, they become decreased downstream due to dilution of unpolluted water and precipitation of oxide/hydroxide and sulfate minerals on the bottom of stream.

**Key words** : coal mines, pyrite, AMD, aluminosilicates, oxide/hydroxide

태백지역 동해광산 일대는 여러 개의 폐광된 탄광들이 있다. 연구지역에는 소로천과 사내천의 두 개의 하천이 있으며 산성광산배수의 유입으로 인하여 하천의 바닥에 적갈색, 황갈색 및 흰색의 침전물이 형성된다. 동해탄광 주위의 암석은 크게 석회암, 사암, 셰일로 구분된다. 산성광산배수의 근원이 되는 폐석은 주로 황철석과 녹니석으로 구성되며, 석회암은 방해석과 약간의 플로마이트, 사암은 석영과 일라이트, 셰일은 엽납석과 석영, 녹니석을 포함한다. 산성광산배수가 유입되는 하천은 Fe, Ca, Mg, Al, Si, SO<sub>4</sub> 등이 비 오염하천 보다 높게 나타난다. 산성광산배수 지역에서 높은 함량을 나타내는 Ca는 방해석, Mg, Al Si는 주로 녹니석, 엽납석과 같은 알루미늄규산염 광물에 의해, Fe와 SO<sub>4</sub>는 황철석의 산화에 의해 하천수에 부가된 것으로 추정된다. 초기 침출수나 상류지역 하천수의 Fe, Al, Si, SO<sub>4</sub>의 함량이 높게 나타나지만 하류로 갈수록 낮아지는 경향이 있다. 이것은 비 오염하천수의 유입에 의한 희석효과와 하천수의 지구화학적 환경 변화에 따라 하천의 바닥에 산화/수산화물이나 황산염광물로 침전되기 때문인 것으로 추정된다.

**주요어** : 탄광, 황철석, 산성광산배수, 알루미늄규산염, 산화/수산화물

### 1. 서 언

연구지역인 백백시 소도동 일대에는 동해탄광을 비롯하여 삼경탄광, 한영탄광, 남일탄광, 덕용탄광, 풍산탄광, 삼장탄광, 태극탄광이 사내골과 소로골의 두 하

천의 최상류지역에 분포하고 있다(Fig. 1). 이 탄광들은 1989년부터 1992년까지 석탄산업합리화사업의 시행으로 모두 폐광한 상태이며 채광시 버려진 폐석들은 산사면에 정지작업만 한 후 그대로 방치된 상태로 있다. 이들 폐석은 다량의 황철석, 석영, 녹니석, 일라이트(illite), 엽납석을 포함하고 있다.

연구지역의 사내천과 소로천에 흐르는 하천수는 강

\*Corresponding author: kjjkjj@snu.ac.kr

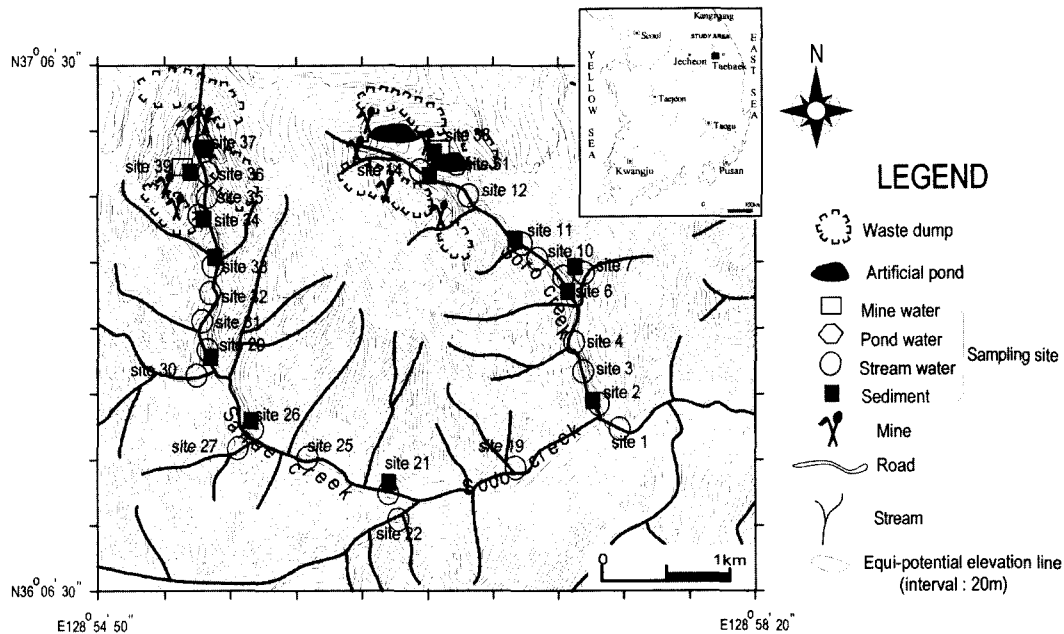


Fig. 1. Hydrological system and sampling sites in the Donghae mine area.

한 산성을 나타낼 뿐만 아니라 다량의 Al, Ca, SO<sub>4</sub>, Fe, Si, Mg, Mn을 포함하고 있는 전형적인 산성광산 배수이다. 이들은 하천을 따라 내려가면서 하천의 지구화학적 환경의 변화에 따라 서로 반응하여 철산화/수산화물의 침전으로 인한 갈색(brownish yellow), 적갈색(reddish brown)을 보이며, 알루미늄수산화물의 침전에 의해 흰색(white)을 띤다. 산성광산배수(Acid Mine Drainage: AMD)는 채광지역의 갱내 혹은 폐석더미로부터 나오는 침출수로 황화광물의 산화작용에 의해 생성되며, 낮은 pH, 다량의 금속이온과 황산이온을 포함하고있는 것이 특징이다(Sengupta, 1993). 산성광산배수 지역에는 적갈색, 황갈색, 흰색의 침전물과 부유물을 생성시켜 미관을 해칠 뿐만 아니라 수질 악화, 하천수와 지하수의 이용 제한, 수서 생태계의 파괴 등에 영향을 준다(Michaud, 1995; Kelly, 1988). 국내의 경우 1980년대 이후 산성광산배수에 대해 관심을 갖게 되었고 특히 산성광산배수의 지구화학적 특성 연구(오대균 등, 1995; 유재영, 1995; 김진범 등, 1996; 지상우 등, 1997; 허봉, 유재영, 1998)는 상당히 진척된 상태이다.

연구지역의 모암은 약간의 돌로마이트를 포함한 석회암과 사암, 셰일 등으로 이루어져 있다. 산성광산배수지역에서 하천수 내의 금속이온 함량은 주위의 모암에 큰 영향을 받을 수 있다. 특히 낮은 pH 환경 하에

서는 다량의 금속 이온들이 모암으로부터 용출되어 하천수에 부가될 수 있다.

이 연구의 목적은 연구지역의 모암과 산성광산배수와의 반응에 의해 하천에 부가될 수 있는 성분을 추론해 보고, 이를 실제 하천에 존재하는 성분과 비교해 보고자한다.

## 2. 지 질

연구 지역의 지질은 고생대 조선누층군과 이를 부정합으로 덮고있는 평안누층군의 퇴적암으로 이루어져 있다. 조선누층군은 백색내지 회색의 석회암으로 구성된 풍촌석회암층, 세일과 갈색을 띠는 석회암으로 구성된 화질층, 동점규암층, 두무골층, 막골석회암층 등으로 석회암이 우세한 퇴적암층이다. 평안누층군은 만항층, 금천층, 장성층, 함백산층으로 구분된다(Fig. 2).

만항층은 오르도비스기 석회암을 부정합으로 덮으며 금천층에 의하여 정합적으로 덮여 있다. 기저부에는 백색, 담녹색 내지 백색 회색, 잡색을 띤 조립사암이나 역질 조립 사암이 우세하며 곳에 따라 기저부에 규질 역을 가진 기저 역암층이 얇게 분포하는 곳도 있다. 만항층에는 전체적으로 사암과 셰일이 1조를 이루는 운회층이 발달되어 있으며 하부에는 사암층이 우세하고 상부로 갈수록 셰일층이 증가한다. 금천층은 만항

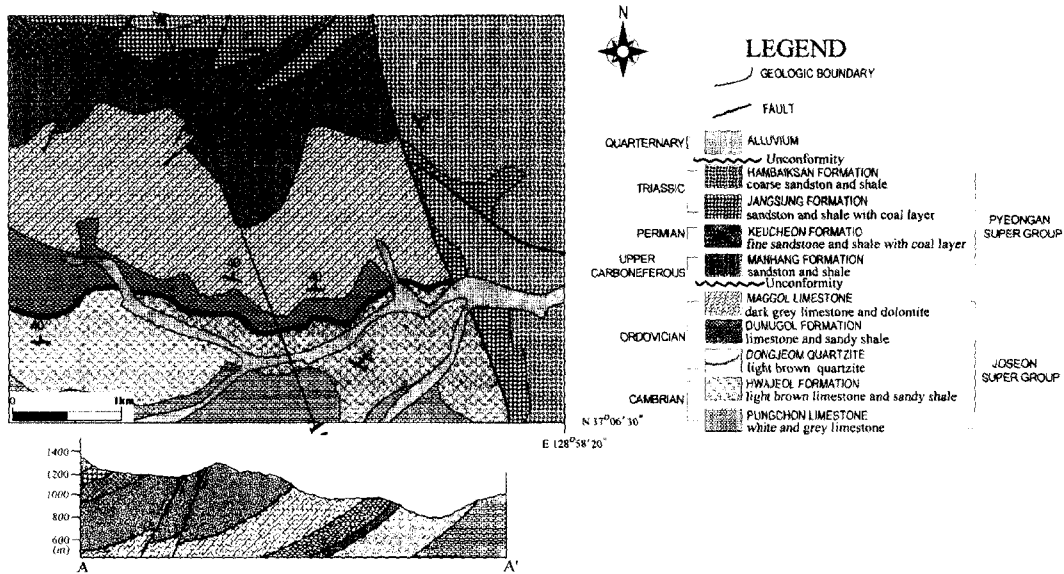


Fig. 2. Geological map and cross section of the study area.

층을 정합으로 덮으며, 장성층에 의하여 부정합으로 덮여 있다. 주로 흑회색 세립 사암과 셰일의 호층대로 구성되어 있으며 석회암과 50 cm이하의 얇은 석탄층이 협재되기도 한다. 장성층은 암회색 내지 흑색의 사암과 셰일의 호층으로 되어 있으며, 셰일 중에는 2~3매의 석탄층이 협재되어 있다. 함백산층은 유백색 조립사암과 얇은 회색 셰일의 호층으로 이루어져 있으며 국부적으로 조립 사암 중에 원마도가 좋은 역이 산재한다. 전반적으로 상향 세립화하는 사암체의 조합층이며 관상 또는 곡상 사층리와 점이층리가 발달되어 있다.

### 3. 연구 방법

이 연구를 위하여 1999년 11월부터 2000년 10월까지 1개월 간격으로 하천수와 침전물 시료를 채취하였다. 시료채취 지점은 거리와 채수 조건을 고려하여 결정하였다. 하천수 시료를 채수하기 전, 현장에서 pH, 온도, 전기전도도(EC) 등을 휴대용 Orion1230 pH측정기로 측정하였다. 분석용 시료는 현장에서 0.45 μm membrane filter를 이용해서 filtering을 했다. 물시료는 500 ml를 채수하여 200 ml를 250 ml 멸균 처리된 polyethylene 병에 담았으며 양이온 분석용 시료는 HNO<sub>3</sub>을 한두 방울 떨어뜨려 pH 1-2정도로 낮추었다. 채수한 모든 시료는 아이스박스에 얼음을 채운 후 보

관하여 실험실로 운반하였다. 운반한 하천수 시료는 분석을 할 때까지 4°C로 냉장 보관하였다. 하천수의 화학적 특성을 알아보기 위하여 양이온은 유도쌍극자플라즈마분광분석(ICP-AES), 음이온은 이온크로마토그래피(IC)를 이용하여 분석하였다.

산성광산배수가 흐르는 하천 주위의 모암과 하천 바닥의 침전물을 구성하고 있는 광물들을 감정하기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였다. 분석조건은 모암의 경우 CoKα선을 이용하여 1/min(연속)로 측정하였으며 하천 침전물시료의 경우 철 성분과 비정질에 가깝다는 것을 고려하여 3~70°, 10sec(scanning time)/0.05°(20step)으로 분석하였다. 또한 하천수의 과포화 시 침전 가능한 성분을 알아보기 위하여 증발잔류물에 대한 X선 회절분석을 실시하였으며, 분석조건은 CuKα선을 이용하여 3~70°, 1°/min(연속)로 측정하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 산성광산배수의 지구화학적 특성

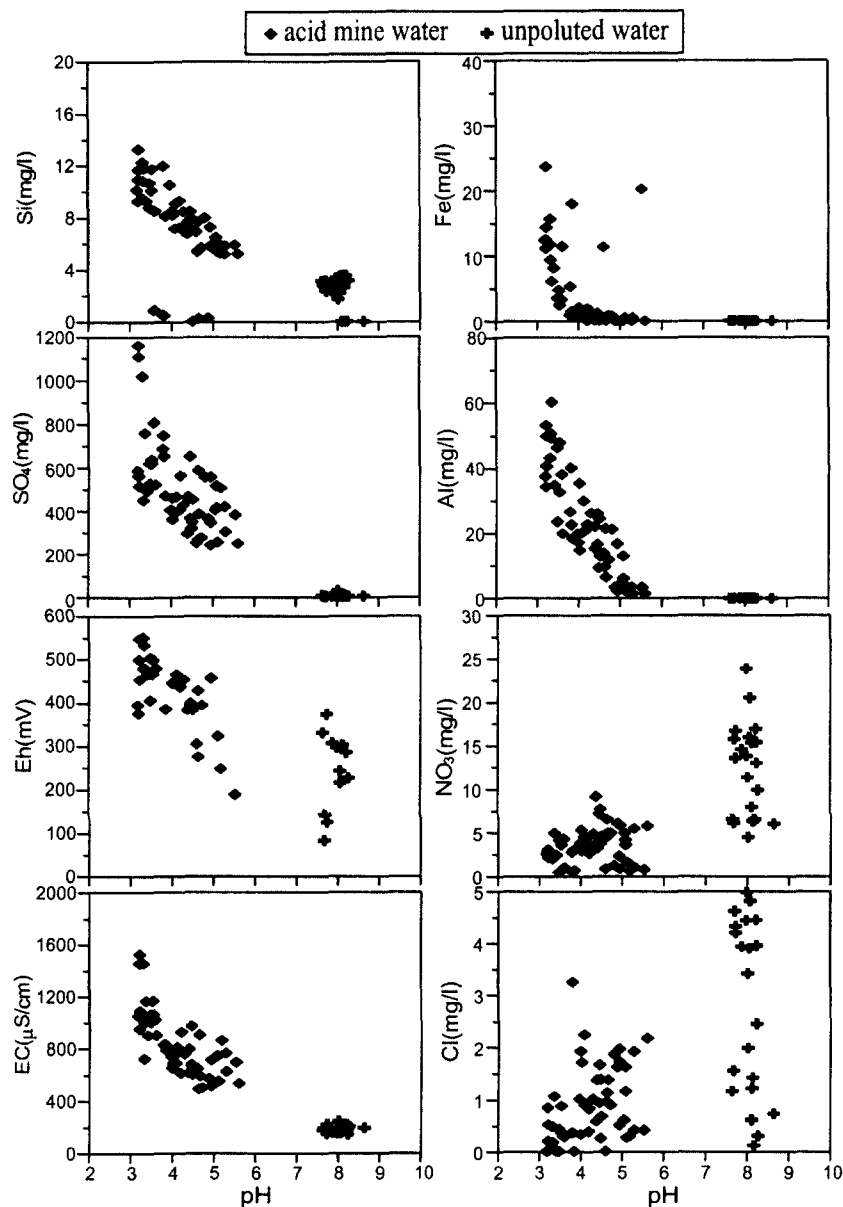
Table 1은 연구지역 하천수에 대한 야외측정값 및 분석값을 나타낸 것이다. 태백지역의 강수량은 6, 7, 8, 9월에 집중된다(Table 2). 강수량의 변화에 따라 하천수의 지구화학적 특성의 큰 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4는 pH 변화에 따른 산성배수가 유입되는 오염하천과 유입되지 않는 비 오염 하

Table 1. Field measurement data and chemical compositions of the acidic and unpolluted water samples collected from the study area.

Sample	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Al (mg/l)	Si (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	Co (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	
acidic water																		
W0433	8.9	8.02	507	0.97	1.24	231.28	1.13	19.15	0.13	2.83	1.58	79.24	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	
W0502	15.5	5.60	535	2.18	5.82	249.75	1.86	21.44	1.55	5.22	2.37	68.58	1.62	0.00	0.01	0.00	0.16	
W0533	15.9	7.93	506	0.84	1.08	233.20	1.05	22.34	0.35	0.06	2.88	59.82	0.75	0.00	0.03	0.02	0.09	
W0602	20.7	4.88	574	1.63	6.11	364.80	1.88	21.40	3.39	0.30	2.29	75.89	1.46	0.00	0.01	0.07	0.16	
W0611	19.2	3.79	833	0.37	2.84	686.50	1.74	27.23	26.55	0.57	2.84	84.27	3.23	0.06	0.06	0.05	0.37	
W0702	21.7	4.45	392	1.67	7.15	365.30	1.95	25.80	16.55	6.95	0.94	85.52	2.11	0.23	0.04	0.02	0.28	
W0712	22.4	3.48	504	0.44	4.15	620.90	1.75	32.81	46.21	10.67	1.08	96.14	3.92	3.52	0.09	0.05	0.50	
W0739	23.6	5.30	629	0.50	N.D	108.60	1.45	15.20	0.06	3.07	0.53	80.73	0.69	1.10	0.00	0.00	0.02	
W0802	17.7	4.38	618	0.60	9.21	296.70	1.46	21.61	22.10	6.75	0.68	64.25	1.81	0.56	0.03	0.03	0.24	
W0821	17.8	8.15	312	2.23	13.58	47.87	1.21	8.57	0.12	2.55	0.31	47.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W0839	12.1	6.96	476	0.32	N.D	124.70	1.28	14.85	0.01	3.16	0.41	72.88	0.69	4.79	0.00	0.00	0.00	
W0907	14.2	5.74	380	0.91	4.75	177.90	1.23	16.99	0.34	3.88	0.48	51.88	0.81	0.00	0.00	0.00	0.12	
W0937	12.6	3.48	1007	0.01	0.48	529.20	1.23	36.30	23.66	8.80	1.02	83.55	3.38	48.44	0.09	0.02	0.75	
W1006	11.8	3.53	1170	0.89	3.66	637.80	1.75	44.81	32.71	10.10	2.12	128.45	4.79	4.72	0.12	0.03	0.75	
W1007	11.7	4.49	953	0.84	4.23	696.10	1.77	39.33	24.68	8.17	1.82	116.32	3.59	0.01	0.07	0.02	0.54	
W1033	11.1	5.53	700	0.43	0.79	381.00	1.39	25.65	3.39	5.90	1.06	92.25	1.90	20.22	0.02	0.00	0.28	
W1038	12.8	4.67	1609	0.47	2.32	1286.00	1.88	92.58	9.66	7.38	3.19	168.01	9.07	147.49	0.23	0.00	1.48	
W1106	11.5	4.14	684	1.40	3.03	441.65	1.56	33.75	23.35	8.44	3.01	110.17	3.98	5.84	0.08	0.04	0.48	
W1121	9.7	8.31	341	2.43	5.62	86.18	1.12	9.31	0.17	2.28	1.05	53.59	0.21	0.06	0.00	0.01	0.00	
W1133	11.8	7.04	531	1.83	0.57	268.14	1.22	19.51	0.25	4.69	1.93	77.51	1.52	12.45	0.01	0.01	0.20	
unpolluted water																		
W0430	7.3	8.17	190	0.13	6.60	15.00	0.96	5.01	0.02	2.68	0.74	32.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W0527	13.0	8.22	185	2.45	15.39	7.71	0.73	2.20	0.12	0.04	1.16	27.70	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	
W0530	13.5	8.13	180	1.43	6.33	8.23	0.95	5.22	0.15	0.05	1.00	25.42	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	
W0622	15.2	8.23	148	3.95	12.98	6.31	1.71	2.62	0.00	0.00	1.04	24.63	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	
W0627	15.8	8.11	193	0.62	15.32	6.69	0.97	1.73	0.01	0.00	0.83	35.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	
W0730	18.5	8.12	206	1.22	7.99	7.16	1.09	5.05	0.03	3.57	0.41	36.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W0822	14.2	8.06	159	3.90	15.97	6.64	1.62	3.18	0.00	2.19	0.46	25.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W0930	13.1	7.64	186	1.17	6.62	10.65	1.15	4.76	0.00	3.15	0.38	34.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W01027	9.0	7.73	229	4.32	16.66	8.67	1.10	2.15	0.00	3.18	0.42	40.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
W1122	9.7	8.32	203	4.48	15.07	8.41	1.44	2.66	0.08	2.21	0.74	25.53	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	

**Table 2.** Monthly total precipitations in the Taebaek area. (unit: mm)

Years	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
1999	3.3	6.4	78.2	119.5	115.5	179.5	147.5	435.4	462.5	87.0	25.0	6.6
2000	34.4	2.2	16.3	53.5	80.5	115.5	99.5	290.5	469.0	18.5	26.5	3.0



**Fig. 3.** Variations of EC, Eh, and ion concentration against pH in acid mine water and unpolluted stream water from the study area.

천수에 대한 각 성분들의 변화를 나타낸 것이다.

**pH** : 황철석과 물의 반응에 의해 생성된 산성광산배수는 극히 낮은 pH값을 갖는다. 따라서 하천의 pH

변화에 따른 원소들의 농도변화는 하천의 오염정도를 나타낼 수 있다. 동해광산일대에서 산성광산배수에 의해 오염된 하천의 pH 3~6 정도를 나타내며, 오염되

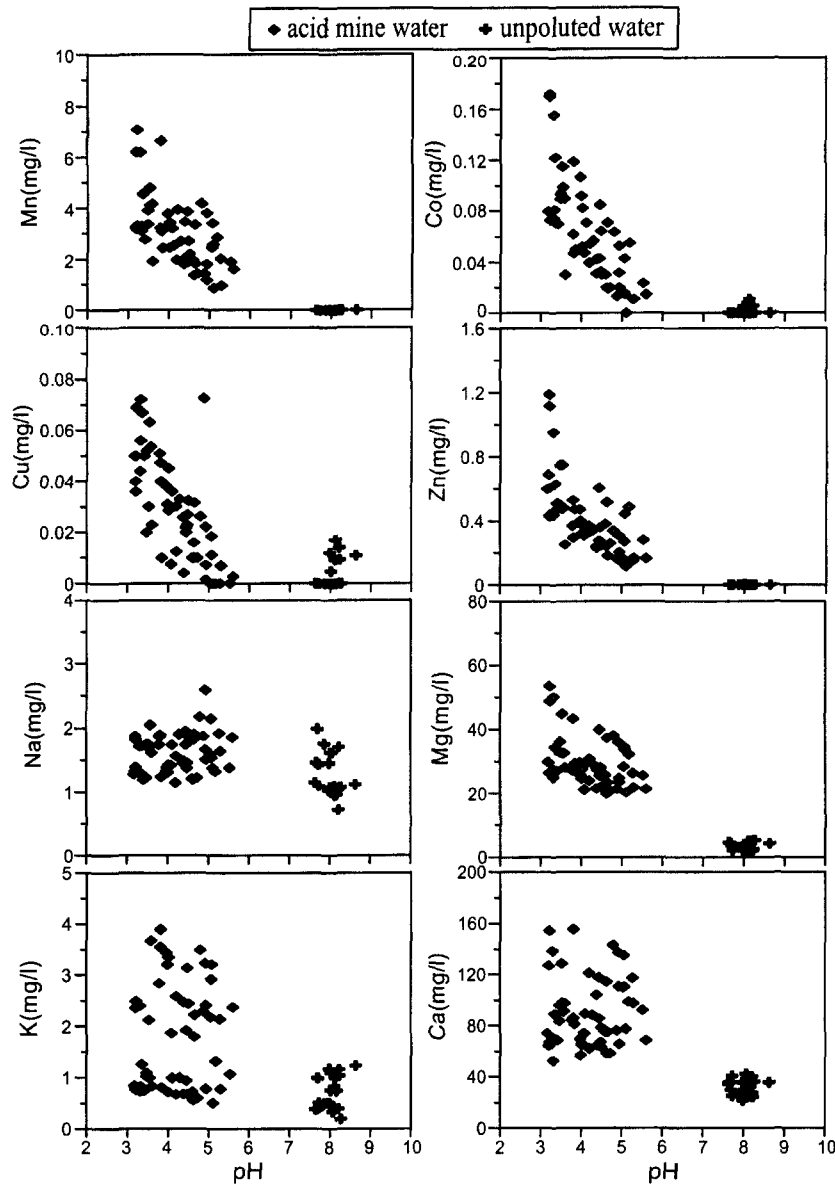


Fig. 4. Variations of cation concentration against pH in acid mine water and unpolluted stream water.

지 않은 지류는 pH 7~8 정도의 값은 나타낸다. 계절에 따라 pH값의 차이를 나타내는 데 이것은 폐석더미를 통과한 침출수의 양에 따라 다르게 나타난다. 강수량이 많은 7, 8, 9월에는 침출수의 양도 많지만 강수에 의한 희석효과에 더 크기 때문에 pH는 높게 나타난다. 4, 5월에는 비록 강수량이 적으나 pH가 높게 나타나는 것은 폐석더미를 통과해온 침출수의 양이 적기 때문이다. 10, 11월이 가장 높게 나타나는 것은 우

기에 폐석더미로 침투한 빗물이 폐석더미내의 황화광물과 반응한 후 하천으로 유입되기 때문이다. 따라서 하천수의 pH 변화는 강수량과 가장 큰 연관성이 있다.

EC: 오염지역에서는 400~1600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 높게, 비 오염지역에서 150~250  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 낮게 나타난다. EC(전기전도도) 값이 크다는 것은 순수한 물에 비해 그 만큼 용존 물질의 양이 많다는 것을 지시하며, 따라서 오염정도가 더 심하다는 것을 의미한다. 그러므

로 EC 값은 산성광산배수지역에서 오염의 척도로서 사용이 가능하다.

**NO<sub>3</sub>**: 오염된 하천에서는 0~10 mg/l로 낮게 나타나며, 비 오염지역에서는 5~25 mg/l로 넓은 범위에서 그 값이 변한다. 하천의 상류에서 하류로 갈수록 증가하는 것은 상류지역에는 민거나 경작지가 없기 때문에 하천에 NO<sub>3</sub> 부가시켜 줄 수 있는 기원이 존재하지 않기 때문이다. 민거나 경작지가 있는 하천의 중류지역부터 그 값이 급격히 증가하는 것은 좋은 증거가 된다. 따라서 비 오염지역과 하천의 중·하류지역 하천수의 NO<sub>3</sub>는 민가 또는 경작지에서 배출되는 질산성 질소의 영향 때문인 것으로 볼 수 있다.

**Si**: 오염지역에서 4~15 mg/l로 높게, 비 오염지역에서는 0~4 mg/l 정도로 오염지역과 비 오염 지역의 함량차이가 비교적 크게 나타난다. 이것은 pH가 낮은 산성광산배수와 모암의 반응에 의해 하천으로 부가된 것으로 추정할 수 있다. 연구에 의하면 용액이 산성일 경우 광물 용해도는 수소 이온 활동도(hydrogen ion activity)에 비례하여 증가하게 된다(Stumm and Wieland, 1990; Stillings and Brantley, 1995). 동해광산 일대의 모암은 주로 퇴적암으로 석회암, 셰일, 사암 등으로 이루어져있다. 이들 암석과 산성광산배수의 반응에 의해 Si 성분을 하천으로 부가시킬 수 있는 광물은 장석, 운모, 점토광물 등과 같은 규산염광물이다.

**Fe**: 오염된 하천에서 0~25 mg/l로 넓은 범위에서 변하지만 비 오염하천에는 거의 존재하지 않는다. 오염된 하천에서 pH가 증가함에 따라 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 pH가 증가함에 따라 하천 바닥에 철 산화/수산화물로 침전되기 때문이다. 황철석의 산화작용에 의해 황산이온과 2가와 3가 철이 생성되고 2가 철은 다시 산화작용에 의해 3가 철로 되어 철 산화/수산화물이나 철 황산염광물을 형성한다. 연구에 의하면 산성광산배수 지역에서는 pH 조건과 용존이온의 종류에 따라 다양한 2차 광물이 생성되어 하천 바닥에 침전된다(Barnes and Romberger, 1968; Clark and Crawshaw, 1979; Bigham *et al.*, 1996).

**SO<sub>4</sub>**: 오염된 하천에서는 200~1200 mg/l로 넓은 범위에서 변하며 비 오염지역의 0~20 mg/l에 비해 아주 높게 나타난다. SO<sub>4</sub>는 황철석과 물의 반응에 의해 생성되며 하천의 pH가 증가하면 급격히 감소하는 경향을 보인다. SO<sub>4</sub>의 값이 pH의 증가에 따라 감소하는 것은 Fe 나 Al과 같은 성분과 결합하여 Fe, Al-황산염광물로 하천 바닥에 침전되기 때문이기도 하나 주로 지류에 의한 희석효과 때문이다(Glay, 1996; Yu and

Heo, 2001). 하천의 바닥에 침전되는 철황산염광물은 주로 schwertmannite(Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>)로 황갈색을 띠고, Al은 Al-황산염광물로 흰색의 침전물을 형성한다. 산성광산배수 지역에서 pH가 증가함에 따라 Al, Fe, SO<sub>4</sub>를 주 구성성분으로 하는 비정질의 배사알루미나이트와 유사한 광물이 침전된다(Nordstrom, 1982).

**Al**: 오염지역에서 5~60 mg/l로 넓은 범위, 비 오염지역에는 0~1 mg/l의 아주 낮은 값을 나타낸다. Al의 값은 pH가 증가함에 따라 급격히 감소하는 경향을 보여주는데 이것은 Al(OH)<sub>3</sub>, Al-황산염광물과 같은 비정질의 흰색침전물을 형성하기 때문이다. 산성광산배수 지역에서 pH가 낮은 환경에서 암석으로부터 용출된 Al은 Al<sup>3+</sup>로 존재하다가 pH가 증가하면 AlOHSO<sub>4</sub>나 Al(OH)<sub>3</sub>등과 같은 Al-황산염이나 수산화광물로 하천의 바닥에 침전된다(Sullivan *et al.*, 1988). X-선회절분석 결과 모암인 셰일과 폐석시료에는 다량의 엽납석, 일라이트, 녹니석 등과 같은 점토광물을 포함하고 있으며, 산성광산배수지역에서 Al의 기원은 이 광물들로부터 유래된 것으로 추정된다.

**Na**: 오염지역에는 1~2.5 mg/l, 비 오염지역은 1.8~2.2 mg/l로 큰 차이를 보이지 않을 뿐 아니라 pH 변화에 따라서는 큰 차이를 나타내지 않는다. 이것은 산성광산배수로 오염된 하천일지라도 주변의 모암으로부터 Na성분이 부가되지 않는다는 것을 의미한다.

**Mg**: 오염 지역의 하천에서 20~60 mg/l의 값을 나타내고 pH가 증가할수록 약간 감소하는 경향을 보여준다. 비 오염지역의 하천에서 낮은 값을 나타내는 것으로 보아 Mg는 모암과 산성광산배수의 반응에 의해 하천으로 부가된 것으로 볼 수 있다. 모암 중에서 Mg 성분을 부가시킬 수 있는 광물로는 석회암내의 돌로마이트와 폐석의 주 구성광물인 녹니석으로부터 유래된 것으로 추정할 수 있다. 그러나 X-선 회절분석결과 석회암내의 돌로마이트는 아주 미량으로 존재하기 때문에 폐석에 다량 포함된 녹니석의 용해작용에 의해 Mg가 하천수로 부가되었을 가능성이 훨씬 더 크다. 녹니석의 용해 속도 pH 5에서  $3 \times 10^{-13} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 의 값을 갖는다(May *et al.*, 1995).

**K**: 오염지역은 0.5~4 mg/l이며 비 오염지역은 0.2~1.5 mg/l로 K의 함량은 큰 차이를 나타내지 않는다. 따라서 Na와 마찬가지로 K도 모암과 산성광산배수와의 반응에 의해 하천으로 부가되지 않았다는 것을 의미한다.

**Mn**: 오염지역의 경우 1~7 mg/l의 값을 나타내며 pH가 증가할수록 감소하는 경향을 보여준다. Chapman

et al.(1983)은 산성광산배수 지역에서 금속이온의 변화를 추적, 침전, 회석작용으로 설명하였으며, 특히 하천의 하류로 내려갈수록 Cd, Mn, Zn의 함량 감소는 주변의 비 오염하천으로부터 유입되는 유입수에 의한 회석작용으로 해석하였다.

**Co, Cu, Zn :** 비 오염 하천에서는 거의 감지되지 않으며, 오염된 하천수일지라도 1 mg/l 이하로 비교적 낮은 값을 나타낸다.

#### 4.2. 하천 침전물의 특징

하천수의 하천 바닥에 침전되는 침전물의 종류는 하천수의 지구화학적 특성에 따라 다르게 나타난다. 하천바닥 침전물의 특성을 좌우하는 가장 큰 요인은 pH 변화이다. pH가 증가함에 따라 하천수 내의 Fe, Zn, Mn, SO<sub>4</sub>, Al, Si 등은 급격한 감소현상을 나타내는데(Fig. 3, 4) 이것은 pH가 증가함에 따라 고상으로 하천수 내에 부유하거나 바닥에 침전되어 하천수로부터 제거되기 때문인 것으로 추정할 수 있다. Al, Fe, Mn, SO<sub>4</sub> 등과 같은 성분들이 pH 변화에 따라 하천의 바닥에 침전될 수 있는 광물은 이 성분과 결합되어 생성된 산화/수산화 광물과 황산염광물로 추정할 수 있

다. 그러나 X-선회절분석 결과 Fe와 Al은 산화/수산화 광물과 황산염광물로 침전된다는 것이 밝혀졌으나 Zn, Mn, Si 성분과 결합한 산화/수산화 광물과 황산염광물은 회절선이 검출되지 않았다.

하천 바닥 침전물의 종류는 크게 3가지로 구분할 수 있다(Fig. 5). 주 구성광물이 슈워트마나이트(schwertmannite)인 황갈색의 침전물은 하천수의 pH가 4.5이하인 곳에서 침전된다. 계절에 따라 침전되는 위치가 변화하지만 주로 소로천의 중·상류와 사내천의 상류 지역의 하천 바닥에 침전이 된다. 주 구성광물이 페리하이드라이트(ferrihydrite)인 적갈색의 침전물은 하천수의 pH 5.5 이상 지점인 사내천의 중·상류지역에 침전된다. 하천의 바닥에 흰색으로 침전되는 광물은 주로 알루미늄-황산염광물(Al-sulfate)이며 하천수의 pH가 5.5~6.6 정도인 사내천과 소로천의 중·하류지역에 침전된다. X-선 회절선이 미약하고 넓게 나타나기 때문에 정확한 광물감정을 할 수 없지만 150°C로 가열할 경우 12.5Å 회절선이 7.90Å으로 이동할 뿐만 아니라 강도가 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있으며 400°C로 가열할 경우 그 회절선이 소멸한다. 4.56Å의 회절선은 150°C에서 4.43Å으로 이동하며 400°C에서는 배사알루미나이트(basaluminite: Al<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)10·5H<sub>2</sub>O) 회절선인 3.67Å으로 된다(Fig. 6). 따라서 흰색

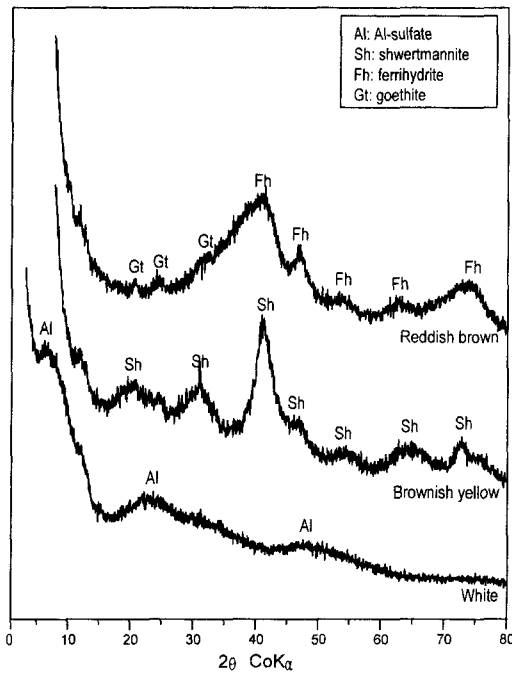


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of white (Al-sulfate), brownish yellow (schwertmannite), and reddish brown precipitates (ferrihydrite) from the stream bottom.

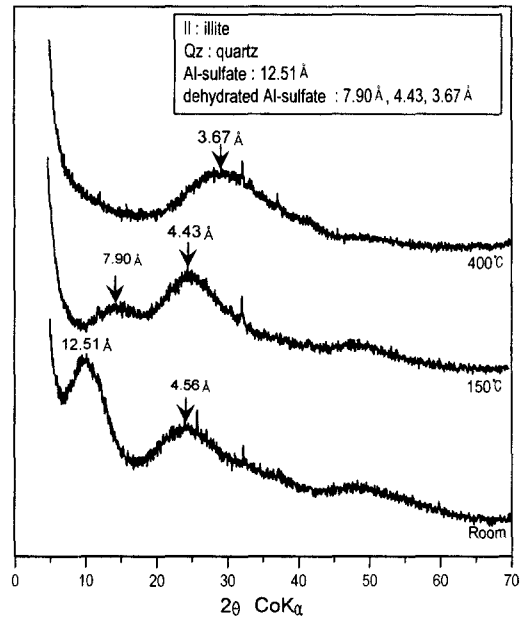


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the white precipitate (Al-sulfate) heated at give temperatures for 3 hours.



의 침전물은 하이드로베사알루미나이트(hydrobasaluminite  $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36H_2O$ )일 가능성이 크다. 연구 지역 하천바닥 침전물은 적갈색, 황갈색, 흰색으로 나타나며, 이는 강수량에 따른 폐석더미를 통과한 침출수와 오염되지 않은 하천수의 유입량의 변화로 인한 하천수의 pH의 변화에 따라 침전물의 종류가 변화

하기 때문이다.

4.3. 광물-산성광산배수의 반응에 의한 원소의 부가

연구지역의 모암은 사암, 셰일 석회암 등이 주로 분포하고 있다. Fig. 7은 연구지역 일대의 모암과 폐석에 대한 X-선회절분석 결과이다. 사암의 주 구성광물은 석

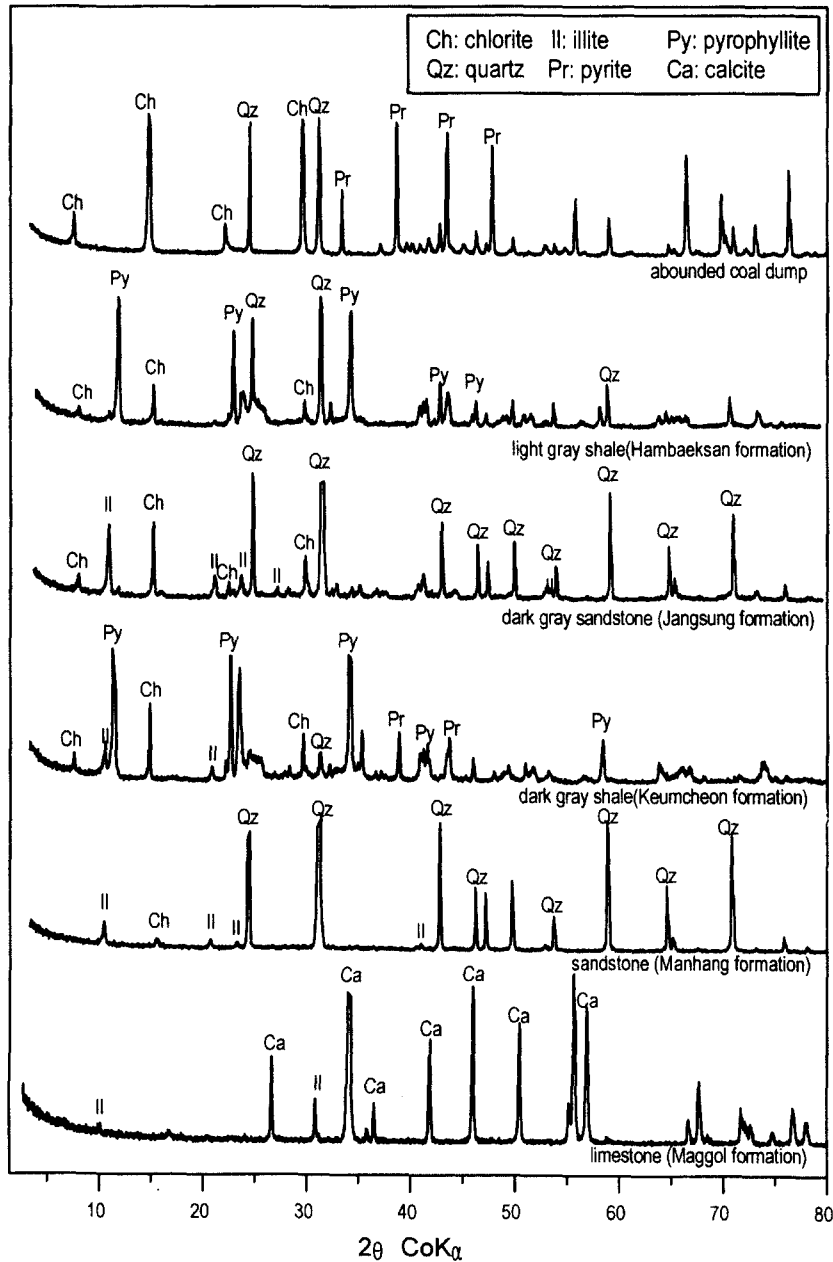
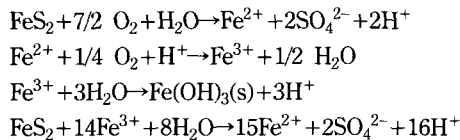


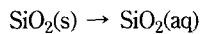
Fig. 7. X-ray powder diffraction patterns of coal dump and bed rock around Donghae min in the study area.

영, 녹니석, 일라이트이며, 세일은 대부분 석영과 엽납석이며 약간의 녹니석을 포함하고 있다. 석회암은 주로 방해석으로 구성되어 있으나 약간의 돌로마이트와 일라이트를 포함하고 있다. 광산주위에 버려진 폐석은 다량의 황철석과 녹니석을 포함하고 있다. 연구지역에서 산성광산배수에 의해 오염된 하천은 비 오염 하천보다 EC, Si, Fe, SO<sub>4</sub>, Al 등과 중금속성분의 함량이 높게 나타난다. 산성광산배수 지역의 하천에서 이들 성분이 높게 나타날 수 있는 것은 모암내의 광물과 산성광산배수의 반응에 의해 모암내의 성분이 용해되어 하천수에 부가되기 때문이다. 따라서 하천에 부가될 수 있는 성분들을 주로 모암을 구성하고 있는 성분으로 볼 수 있다.

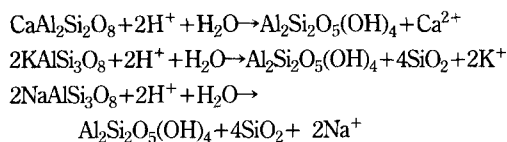
**황철석(FeS<sub>2</sub>):** 광산지역의 하천에 강한 산성을 띠게 하고 철 산화/수산화물을 침전시키는 가장 큰 영향을 미치는 것은 황철석이다. 이 황철석은 다음과 같은 반응식에 의해 산화되어 물의 pH를 낮추게 된다 (Stumm and Morgan, 1981; Singer and Stumm, 1970).



**석영(SiO<sub>2</sub>):** 석영은 석회암을 제외한 사암과 세일의 주 구성광물로 하천수에 Si 성분을 부가하게 된다.

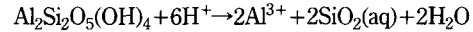


**장석류 :** 석회암을 제외한 대부분의 암석에는 장석이 존재하지만 본 연구지역의 모암에는 장석류가 거의 존재하지 않는다. 장석의 풍화작용에 의해 하천에 부가될 수 있는 성분은 Ca, K, Na 등이다. 그러나 Ca의 경우 산성광산배수가 유입되는 하천이 비 오염 하천 보다 높게 나타나지만 K와 Na는 비슷한 경향을 나타낸다. 장석의 풍화작용에 의해 생성된 2차 광물인 점토광물에 의해 하천수에 Al이 부가될 수 있다. 규산염 광물중 정장석과 사장석의 풍화작용은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



장석의 반응 시 카올리나이트와 같은 점토광물의 생

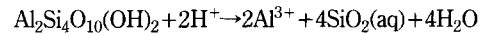
성과 알칼리 원소인 Ca, K, Na를 방출한다. 장석의 풍화작용에 의해 생성된 카올리나이트는 산성광산배수와 반응하여 하천수에 Al을 부과할 수 있다.



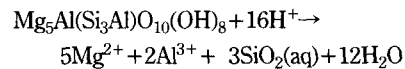
그러나 연구지역에서 비 오염지역의 하천과 비교했을 때 K와 Na의 값은 큰 차이를 나타내지 않는다. 이것은 Al이 장석의 풍화작용에 의해 생성된 점토광물에 의해 하천수에 부가된 것이 아니라 세일의 주 구성광물인 엽납석과 폐석의 주 구성광물인 녹니석으로부터 유래되었을 가능성이 크다.

**점토광물 :** 연구 지역에서 모암내에 존재하는 알루미늄 노실리케이트 광물은 엽납석, 일라이트, 녹니석 등으로 산성광산배수와 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Holland and Powell, 1998).

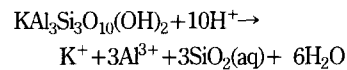
엽납석(pyrophyllite)



녹니석(chlorite)

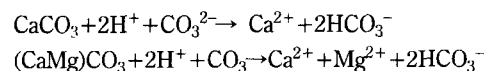


일라이트(illite)



위의 반응식에서 일라이트의 반응생성물은 Al<sup>3+</sup>과 K<sup>+</sup>로서 일라이트의 반응생성물에서부터 Al<sup>3+</sup>이 부가되었다면 동시에 K<sup>+</sup>성분도 하천수에 부하 되어야한다. 그러나 연구지역에서의 K<sup>+</sup>값은 비 오염지역의 값과 유사하게 나타나는 것으로 보아 일라이트와 반응에 의해 Al<sup>3+</sup>이 부가된 것이 아니라 엽납석과 녹니석에 의해 하천수에 Al<sup>3+</sup>이 부가된 것으로 볼 수 있다. 또한 녹니석의 경우 Mg를 하천수에 부가할 수 있다.

**석회암내의 방해석과 돌로마이트 :** 석회암 내의 방해석과 돌로마이트는 강한 산성을 띠고 있는 산성광산배수와 쉽게 반응하여 Ca와 Mg를 하천수에 부가할 수 있다.



Ca<sup>2+</sup>는 하천의 하류지역으로 갈수록 큰 변화를 나타내지 않고 Mg<sup>2+</sup> 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 이

것은 하천바닥에 침전물을 형성시키는 성분과는 다르게 Ca는 침전물을 형성시키지 않기 때문인 것으로 추정된다. 실제로 연구지역 하천 바닥에 침전물에서는  $Ca^{2+}$ 와 결합된 광물들은 거의 나타나지 않는다.

## 5. 결 언

연구지역의 모암은 방해석과 약간의 돌로마이트를 포함한 석회암, 석영과 일라이트로 구성된 사암, 석영, 엽납석, 녹니석을 포함한 셰일로 크게 구분되며, 산성광산배수의 근원이 되는 폐석은 황철석과 녹니석이 주 구성광물이다. 산성광산배수가 유입되는 하천이 비 오염하천에 비해 높게 나타나는 성분은 Fe, Ca, Mg, Al, Si,  $SO_4$  등이며, pH가 증가함에 따라 감소하는 성분은 Fe, Al, Si,  $SO_4$  등이다.

태백지역 동해 탄광일대의 모암과 하상 침전물에 대한 X-선회절분석, 하천수에 대한 야외에서의 pH, EC 측정, ICP, IC분석 등을 근거로 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 모암 중 석회암은 대부분 방해석으로 구성되어 있으며 약간의 돌로마이트를 포함하고 있다. 방해석은 강한 산성을 나타내는 산성배수에 쉽게 용해될 수 있으며 그 결과 하천수는 높은 Ca함량을 나타낸다. 탄광주위에 버려진 폐석의 주 구성광물은 황철석과 석영, 녹니석 등으로 황철석과 물의 반응에 의해 생성된 산성광산배수는 다시 석영, 녹니석과 반응에 의해 Al, Mg, Si를 하천수에 부가시켜 이들 성분의 함량이 높게 나타난다. 셰일의 주 구성광물인 엽납석 또한 하천수에 Al을 부가시키는 주 요인인 것으로 추정된다.

2. 하천의 하류로 갈수록 감소하는 성분은 Fe,  $SO_4$ , Al, Si, Mg 등이다. 이 성분은 하천수의 지구화학적 특성 특히 pH의 변화에 따라 그 용해도의 감소에 따른 하천바닥에 산화/수산화광물, 황산염광물 등으로 침전된 결과 하천수로부터 제거되거나 회석효과에 의한 것으로 추정된다.

3. 하천수의 지구화학적 특성에 따라 하천의 바닥에는 적갈색, 황갈색, 흰색의 침전물이 형성된다. 적갈색은 주로 페리하이드라이트와 침철석, 황갈색은 슈위트 마나이트로 구성되어 있다. 흰색은 Al-sulfate로 거의 비정질에 가까워 정확하게 광물감정을 할 수 없으나 가열 X-선회절분석결과 그 회절선의 하이드로베사알루미나이트(hydrobasaluminite:  $Al_4(SO_4)(OH)_{10} \cdot 12-36(H_2O)$ ) 가능성이 크다.

## 참고문헌

- 김진범, 전상호, 김휘중 (1996) 광산배수 수용하천의 중금속이온 평형에 관한 연구. 자원환경지질, 29권, p. 733-738.
- 오대균, 김정엽, 전효택 (1995) 동해탄광 주변 산성광산배수와 하상퇴적물의 지구화학. 자원환경지질, 28권, p. 213-220.
- 유재영 (1995) 광산 배수의 산성화 및 그에 따른 환경문제. 대한지질학회 및 대한자원환경지질학회 제11회 공동학술경연회발표논문집, p. 32-55.
- 지상우, 김선준, 안지현 (1997) 문경 단봉탄광 폐석장 유출수의 조성변화. 지하수환경학회지, 4권, p. 169-174.
- 허봉, 유재영 (1998) 강원도 강릉시 강동면에 분포하는 폐탄광으로부터의 배수에 의한 암곡천 및 동해의 오염. 지하수환경학회지, 5권, p. 44-55.
- Barnes, H.L. and Romberger, S.B. (1968) The chemical aspects of acid mine drainage. *Journal of the Water pollution control Federation*, v. 40, p. 371-384.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carison, L. and Murad, E. (1996) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 54, p. 2741-2758.
- Chapman, B.M., Jones, D.R. and Jung, R.F. (1983) Processes controlling metal ion attenuation in AMD streams. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1957-1973.
- Clark, C.J. and Crawshaw, D.H. (1979) A study into the treat ability of wchreous mine-water discharges. *Water pollution control*, v. 78, p. 446-462.
- Gray, N.F. (1996) Field assessment of acid mine drainage contamination in surface and groundwater. *Environ. Geol.*, v. 27, 358-361.
- Holland, T. and Powell, R. (1998) An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *Jour. Met. Geol.*, v. 16, p. 309-343.
- Kelly, M. (1988). *Mining and the freshwater environment*. Elsevier Applied Science, London and New York. 231p.
- May, H.M., Acker J.G., Smyth J.R., Bricker O.P., Dyar M. D. (1995) Aqueous dissolution of low-iron chlorite in dilute acid solutions at 25°C *Clay Minerals Soc. Prog. Abstr.*, v. 32, p. 88.
- Michaud, L.H. (1995) Recent technology related to the treatment of acid drainage. *Earth Miner. Sci.*, v. 63, p. 53-55.
- Nordstrom, D.K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In *Kittrick, J.A., Fanning, D.S. and Hossner, L.R. (eds) Acid sulfate weathering. SSSA special Publication No. 10*, p. 37-56.
- Sengupta, M. (1993) *Environmental impacts of mining: monitoring, restoration, and control*. Lewis Publishers, London 494p.
- Singer, P.C. and Stumm, W. (1970) Acid mine drainage: the rate-determining step. *Science*, v. 167, p. 1121-1123.
- Stillings, L.L. and Brantley S.L. (1995) Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* v. 56 p. 593-611.

- Stumm, W. and Wieland E. (1990) Dissolution of oxide and silicate minerals: rates depend on surface speciation. In: Stumm, W. (ed), Aquatic Chemical Kinetics. Wiley, New York, p. 367-400.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1981) Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Equilibria in Natural Water. John Wiley & Sons, New York, 780p.
- Sullivan, P. J., Yelton, J. L. and Reddy, K. J. (1988) Iron sulfide oxidation and the chemistry of acid generation. Environ. Geol. Water Sci., v. 11, p. 289-295.
- Yu, J. Y. and Heo, B. (2001) Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok creek, Korea. Applied Geochem., v. 16, p. 1041-1053.

---

2002년 1월 4일 원고접수, 2002년 2월 21일 게재승인.