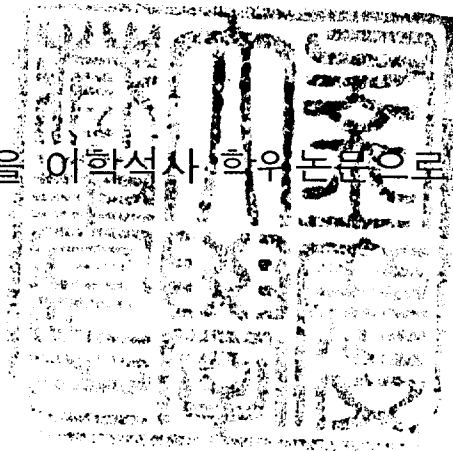


이 학 석 사 학 위 논 문

동래 납석 광산의 풍화작용에 수반되는 환경지질학적 문제

지도교수 박맹언

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함



1998년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

성 규 열

1998. 5. 22

성규열의 이학석사 학위논문을 인준함

1997년 12월 일

주 심 이학박사 정 상 용

위 원 이학박사 송 용 선

위 원 이학박사 박 맹 언

대학원장 이학박사 이 강 호



차 례

List of Figures	i
List of Tables	iv
ABSTRACT	v
1. 서언	1
2. 지질환경	3
2-1. 지질개요	3
2-2. 남석광상	5
3. 지표수의 화학조성	8
3-1. 산성광산배수의 형성	8
3-2. 수질오염	12
4. 토양 및 하상퇴적물 오염	19
5. 물-암석 상호반응 모델링	26
5-1. 열역학적 계산	27
5-2. 모델링 결과	29
6. 토의	40
7. 결론	44
8. 참고문헌	47
요약	54
감사의 글	56

List of Figures

Figure 1. General geology of the studied area. A: Chonbusan Mine; B: Juchon Mine; C: Buktongnae Mine; D: Junggwan Mine; E: Yongchon Mine; F: Tongnae Mine; G: Imgi Mine; H: Ilgwang Mine (after Lee and Kang, 1964; Son et al., 1978).

..... 4

Figure 2. The pH variation with the distance from Tongnae Ppyrophyllite Mine (U: upstream; D: downstream; Q: pyrophyllite quarry).

..... 9

Figure 3. Sampling site of the studied area. R1 to R7: rock samples of the mine area; S1 to S4: soil samples of the mine area; 1 to 19: water and sediment samples in the stream.

..... 13

Figure 4. Diagram with variation ranges and mean values each of heavy metals in the stream water (open square: 30th May, 1996; close square: 5th Oct., 1996; open circle: 9th Aug., 1997; close circle: 30th Sept., 1997).

..... 16

Figure 5. Diagram with variation ranges and mean values each of anions in the stream water (open circle: 30th May, 1996; close circle: 30th Sept., 1997).

..... 17

Figure 6. Diagram with variation ranges and mean values each of heavy metals in the host rock (open circle) & the soils (close circle).

..... 23

Figure 7. Diagram for variation ranges and mean values each of heavy metals in the stream sediments.

..... 24

Figure 8. Diagram showing the flow of data and information for the program SOLVEQ and CHILLER.

..... 28

Figure 9. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of anions of aqueous component species as a function of log added grams.

..... 33

Figure 10. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of cations of aqueous component species as a function of log added grams.

..... 34

Figure 11. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of heavy metals of aqueous component species as a function of log added grams.

..... 36

Figure 12. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C.
Abundance of weathering products as a function of log added grams.

..... 37

List of Tables

Table 1. Concentration of heavy metals and anions of the acid mine drainage and the stream water (unit in ppm; *: unit in ppb)

..... 14

Table 2. Concentration of heavy metals in the host rocks, the soils and the stream sediments (unit in ppm)

..... 20

Table 3. Heavy metals and trace elements analyses for sulfidation zone of Tongnae Pyrophyllite Mine (unit in ppm)

..... 21

Table 4. Chemical composition of initial (rain water) and final (ground water) reacted water used for water-rock interaction simulation (unit in total moles)

..... 31

Table 5. Composition of the reactant rock (unit in wt. %)

..... 32

Table 6. Equilibrium constant (K) of derived species (solid phases) used for water-rock interaction simulation

..... 39

Table 7. Common primary and secondary minerals in soils (after Donald L. Sparks, 1995)

..... 43

Environmental Geological Problems from the Weathering of Tongnae Pyrophyllite Mine

Kyu-Youl Sung

*Department of Applied Geology, Graduate School,
Pukyong National University*

ABSTRACT

In the southeastern part of the Korea Peninsula, there are many pyrophyllite(Napseok) deposits caused by the hydrothermal alteration of Cretaceous volcanic rocks. These deposits contain a large amount of sulfide minerals (mostly pyrite). The pyrite can react to form sulfuric acid (H_2SO_4) when exposed to water and oxygen. This sulfuric acid leads to acid mine drainage (below AMD) through a several steps of hydrolysis and oxidation. AMD impacts stream and river ecosystems in several ways: through acidity; ferric ion precipitation; oxygen depletion, and the release of heavy metals associated with Napseok mining such as aluminum, zinc, and manganese.

It shows that the pH of stream water is from 6.2 to 7.2 in the upstream of Tongnae Pyrophyllite Mine. This means that the general pH of the stream water decreases to 2.07 because of the AMD leached directly through the mineralized zone with low buffering capacity. Despite being largely diluted with the stream water caused by the non-mineralized zone, the strong acidic drainage originated from pyrophyllite deposits impacts as far as approximately 10km of downstream.

In the soil near the mine, the quantity of Pb and Zn is about twice as rich as that of the host rock, which means AMD with large amount of

soluble heavy metals is enriched in the soil sediments by the interaction of the soil such as surface adsorption, cation exchange while passing the soil layers. The concentrations of heavy metals in the stream sediments are several times as rich as those of soil.

As a result of modeling water-rock interaction, SO_4^{2-} seems to change with correlation of H^+ activity through the reaction, but HCO_3^- remains in the fixed concentration from initial to final reaction. As the reaction is processing, the concentration of the cations has a variety of transition caused by change of the concentration such as precipitation or dissolution of the derived species according to the pH.

According to the transition of the concentration of heavy metals by the numerical reactions, the concentration of Al and Mn are caused by the precipitation of the derived species. It becomes different in the solution, but Zn, Cu, Pb, Hg, and As are non-correlated with the precipitation of the derived species. As a result of modeling, it shows that the derived species are precipitated in gibbsite, Fe-oxides, Mn-oxides, kaolinite, and amorphous silica order.

List of Tables

Table 1. Concentration of heavy metals and anions of the acid mine drainage and the stream water (unit in ppm; *: unit in ppb)

..... 14

Table 2. Concentration of heavy metals in the host rocks, the soils and the stream sediments (unit in ppm)

..... 20

Table 3. Heavy metals and trace elements analyses for sulfidation zone of Tongnae Pyrophyllite Mine (unit in ppm)

..... 21

Table 4. Chemical composition of initial (rain water) and final (ground water) reacted water used for water-rock interaction simulation (unit in total moles)

..... 31

Table 5. Composition of the reactant rock (unit in wt. %)

..... 32

Table 6. Equilibrium constant (K) of derived species (solid phases) used for water-rock interaction simulation

..... 39

Table 7. Common primary and secondary minerals in soils (after Donald L. Sparks, 1995)

..... 43

1. 서언

지질조건 특성에 의해서 발생하는 환경문제 중에는 산사태와 지반침하 등 지질재해 외에도 토양의 중금속 오염과 산성화, 광산지역의 산성배수, 중금속 농도가 높은 지하수의 형성 및 자연 방사능의 한계초과와 같은 것들이 있다. 이러한 지질조건 특수성에 기인한 환경문제 중 대표적인 것이 휴·폐광산에서 유출되는 산성광산배수(Acid Mine Drainage)로서 최근에 심각한 환경문제로 대두되고 있다(Al et al., 1997; Rose, 1997; Choi and West, 1996; Broshears, 1996; 김경웅 등, 1996; 이무성 등, 1996; 심연식, 1996; 정명채, 1996; 김경웅 등, 1995; 나춘기와 전서령, 1995; 오대균 등, 1995; 이무성 등, 1995; 임재명, 1995; Cheong and Thornton, 1994; Gray et al., 1994; Sullivan et al., 1988). 산성배수는 낮은 pH로 인하여 철, 망간, 마그네슘, 칼슘을 비롯한 납, 아연, 구리, 비소 및 카드뮴 등과 같은 금속을 용해하여 다량의 중금속을 함유함으로써 오염원으로부터 비오염지대로의 확산을 유발하고, 그 결과 수계나 토양에 심각한 환경오염을 야기시킨다.

한반도 동남부 지역은 화산암류의 열수변질작용에 의해 형성된 납석광상이 광역적으로 분포하며, 이들 납석광상내에는 광범위한 황화광염대가 형성되어 있다. 황화광물 중 가장 흔한 광물인 황철석(FeS_2)은 물이나 대기 중에 노출되면 화학적 풍화에 의해 쉽게 산화되어 황산(H_2SO_4)을 형성한다. 이 후 황산은 몇 단계의 산화반응과 가수분해반응을 거쳐 산성배수를 형성한다. 납석광상의 광석이나 모암은 산에 대한 낮은 완충능력(buffering capacity)으로 인해 금속광상에서와는 달리 강산성의 산성광산배수가 쉽게 중화되지 않는 특성을 가진다(박맹언, 1994).

부산광역시 회동수원지 상류지역은 납석광화대로서 동래납석광산을 비롯하여 임기, 북동래, 유광, 정관, 천불산 등 많은 납석광산이 분포한다. 이들 납석광상에는 다량의 황화광물이 수반되며, 풍화작용에 의해 중금속 함량이 높은 토양과 산성광산배수를 형성함에도 불구하고 현재까지 그 현황에 대한 연구가 거의 전무한 상태이다(박맹언, 1996).

연구지역인 동래납석광산은 경남 양산 철마면과 웅상면 및 동면에 걸쳐 분포되어 있으며, 부산시에서 북쪽으로 약 16km, 울산시에서 남쪽으로 약 30km 정도에 위치한다. 광상은 표고 30~200m 사이에 주로 분포하며, 노천 채굴로서 개발되었다. 휴광 후 복원작업이 일부 실시되었으나, 강우로 인해 표토층이 많이 유실되었으며 상부는 지표에 노출된 상태이다.

본 연구는 풍화작용에 의한 지질환경특성에 따른 오염문제를 규명하기 위하여 동래납석광산에서 회동수원지 상류지점까지의 하천수, 하상퇴적물, 토양 및 암석시료를 채취하여 수질 및 토양오염 현황을 파악하고, 중금속 분포와 분산특성을 검토하였다. 또한, 납석광상의 풍화에 따른 지구화학적 진화경로를 정량적으로 해석하기 위하여 미국 오레곤 대학의 Reed 교수에 의해 개발된 열역학 수치모델링 프로그램 CHILLER, SOLVEQ 및 열역학 자료 SOLTHERM 데이터를 수정·보완하여 이용하였다.

본 연구는 납석광상의 풍화작용으로 인한 산성광산배수의 발생현황과 이에 기인한 수질 및 토양 오염, 생성 메커니즘 및 중금속의 분산특성 등을 연구함으로써 산성배수의 처리기술의 설정에 필요한 기초자료를 제시하고, 물-암석 상호반응 모델링을 통하여 지질환경의 특성에 기인한 산성용액의 지구화학적 진화양상과 물-암석 상호반응에 의해 형성되는 오염원의 예측 및 평가를 위한 적용성을 체계화하고자 한다.

2. 지질환경

2-1. 지질개요

연구지역은 경상누층군의 하양층군에 속하는 대양동층을 기저로 이들 퇴적암층을 분출·피복 또는 관입한 유천층군의 화산암류 및 후기 백악기 불국사 심성 관입암(이민성과 강필중, 1964; 장기홍, 1977)이 분포한다(Figure 1).

부산지역 일대에 분포하는 백악기 화산암류는 현무암, 현무암질 안산암, 안산암, 데사이트, 유문암 및 무제아라이트로 구분되고, 구성광물은 사장석, 휘석, 자철석, 각섬석, 감람석, 인회석 등이며, 부구성광물은 녹염석, 방해석, 녹니석 등이 있다(김진섭, 1990). 안산암질 암석은 연구지역에서 가장 넓게 분포되어 있으며, 암갈색 내지 암회색을 띤다. 조직은 세립질, 반상조직 및 비현정질로서 사장석 및 소량의 각섬석이 반정을 형성한다(손치무 등, 1978). 유문암질 암석은 주사산 안산암의 상위층에 관입 및 피복되어 산출되며, 유문암질 용결응회암은 안산암질 암류의 상위층에 피복되어, 동래, 임기, 철마, 유광, 천불산, 김해 광산 등에 분포한다(상기남, 1992). 유문암질 암석은 유상구조를 띠며, 반상조직을 보여주는 석영, 정장석 및 사장석 등으로 구성된다(손치무 등, 1978).

불국사 화강암류는 납석광상 부근의 유문암질 용결응회암을 관입하며, 흑운모 화강암, 화강섬록암 등으로 구분된다. 화강섬록암은 녹회색의 암색을 띠고 무반정의 세립질로서 균질하다. 산출양상은 괴상으로 흑운모 화강암체 부근에서는 중립질로 되는 경향을 나타내고 있다. 흑운모 화강암은 불국사 화강암의 최종 분화체로, 각섬석 함량이 감소됨에 따라 흑운모가 증가하는 양상을 보인다. 흑운모 화강암은 중립질 조직으로 석영, 장석, 흑운모 등은 육안으로 식별이 가능하며, 안산암 또는 혼펠스의 포획암을 가지는 경우도 있다.

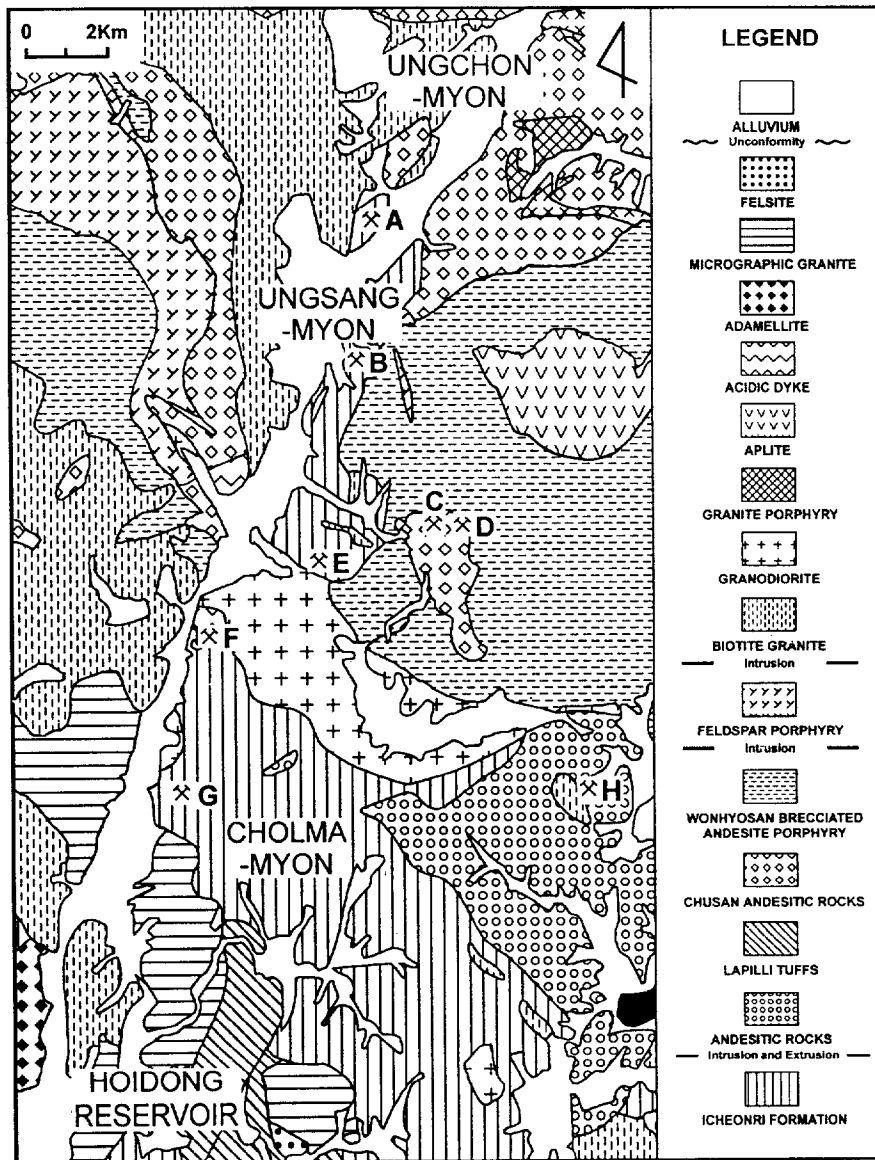


Figure 1. General geology of the studied area. A: Chonbusan Mine; B: Juchon Mine; C: Bukdongnae Mine; D: Junggwon Mine; E: Yongchon Mine; F: Tongnae Mine; G: Imgi Mine; H: Ilgwang Mine (after Lee and Kang, 1964; Son et al., 1978).

2-2. 납석광상

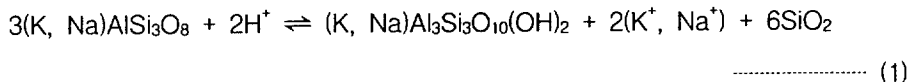
국내 주요 납석광상은 백악기 안산암류와 유문암을 모암으로 배태된 열수변질 기원의 광상으로, 건운모형, 고령토형 및 엽납석형으로 구분되며(상기남, 1964), 전라남도 서남부 및 경상북도 일대와 동래, 양산, 밀양, 김해 등에 밀집되어 분포한다(광산시추조사보고, 1987; 비금속광물특성조사보고서, 1987). 전남지역의 광상은 유문암질응회암 중에 층상, 렌즈상 및 괴상으로 배태되며, 고령토, 엽납석, 건운모와 함께 명반석이 산출되고, 광화작용은 화산활동에 관련된 것으로 연구된 바 있다(문희수, 1975; 문희수 등, 1991). 경상남도 동남부는 안산암류와 유문암류를 모암으로 하는 건운모형과 엽납석형으로 구조규제를 받으며 괴상 또는 렌즈상으로 납석광상이 분포한다(상기남, 1992). 상기남(1992)은 광상의 산상을 규명하기 위하여 변질작용으로 생성된 원암의 조직, 광석광물 변질작용의 관계를 광체 중심에서 외측으로 납석-고령토가 수반되는 곳을 부광대, 석영-고령토-납석이 수반되는 곳을 강변질대, 원암조직이 반이상 차지하는 곳을 변질대로 야외에서 구분하였으며, 광상모암은 유문암질 용결응회암으로 관입된 흑운모 화강암에 의한 열수변질작용에 의해서 생성된 것으로 보고하였다.

광상의 주요 광물은 납석, 고령토, 건운모 등으로 구성되어 있으며, 수반광물로서는 봉산염광물인 전기석, 듀모오르티에라트, 알루미늄질 점토광물로서는 디카이트, 다이아스포아, 스토라이트, 홍주석, 강옥 등과 금속광물, 방연석, 휘수연석 등 고온성 광물로 구성되어 있다(상기남, 1992). 광석의 화학조성은 일반적으로 $\text{SiO}_2=45.10\sim74.81\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=20.25\sim36.90\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.12\sim1.45\%$, $\text{CaO}=0.03\sim0.11\%$, $\text{MgO}=0.02\sim0.09\%$, $\text{K}_2\text{O}=0.04\sim10.74\%$, $\text{Na}_2\text{O}=0.15\sim0.46\%$ 를 보인다.

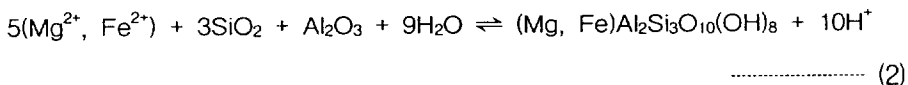
납석화 작용은 열수용액 통로의 중심부에서 현저히 염기의 용탈을 발생시켜 규화대, 광화대를 형성시키며 모암에서 염기를 용출한 열수용액은 점차 산성도를 감소시키면서 열수용액 통로의 외측 모암에 침투하여 악변질대를 형성시킨다. 납석광화대의 주성분원소 함량을 이용한 판별분석에 의

하면, 변질대들 사이에서는 Na_2O 와 CaO 가 상당히 용탈되어 있으며, K_2O 는 건운모대에만 부화되어 있다(정영욱과 전효택, 1989). 이는 변질작용시 Ca , Na 는 용출되는 반면, 건운모 변질대에서 K 는 이탈되지 않기 때문이다. 이 창섭(1986), 오대균 등(1992)은 안산암질암이 인근의 화강암류와 관련된 열수용액에 의해 알칼리 이온/ H^+ 의 활동도 비가 낮은 환경에서 변질되어 납석광상을 형성한 것으로 보고하였다. 상승하는 열수용액 중의 알칼리 이온/ H^+ 비는 알칼리 장석이 안정하게 존재하기에는 너무 낮아 장석이 분해되어 건운모가 형성되며, 계속 반응이 진행되면서 건운모대의 외측에 점토대가 형성된다. 광화작용에 따른 화학성분의 변화는 H^+ 이온의 증가와 K^+ , Na^+ , Fe^{2+} 이온의 감소로 특징지워진다.

박맹언 등(1992)은 유문암과 열수간의 반응(열수변질작용)에 의한 건운모 광상 형성의 성인을 규명하기 위해 열역학 데이터를 이용한 수치모델링을 실시하였다. pH의 변화는 용액 내의 H_2CO_3 과 H_2S 의 해리에 의한 H^+ 농도에 지배되나 pH 완충광물(buffer mineral)인 건운모의 침전에 따라 변화한다. 건운모는 열수와 유문암의 반응시 알칼리 이온의 해리와 수소 이온의 교대작용에 의해 생성되었으며,



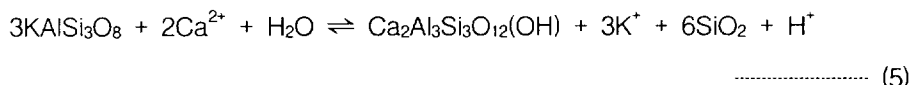
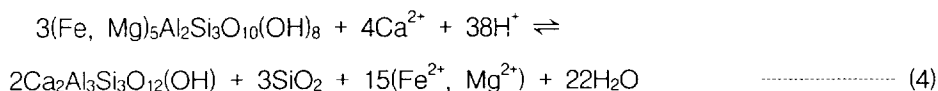
이 때, pH는 장석-운모-석영 평형에 의해 완충된다. 녹니석은 열수-유문암의 반응과정에서 초기의 낮은 pH 조건에서 해리된 Fe^{2+} 와 Mg^{2+} 이온이 후기에 암석 내의 SiO_2 와 Al_2O_3 와 결합함으로써 침전된다.



미사장석은 H^+ 이온의 활동도가 감소되면서 열수반응에 의해 해리된 SiO_2 가 건운모와 반응하여 침전되며,



녹염석은 후기에 Ca^{++} 의 농도가 증가되면서 녹니석, 미사장석을 부분적으로 대체하여 침전된다.



유화광물인 황철석은 타 성분원소의 소모에 따라 전체 용액 내에 유황종 (H_2S)의 농도가 상대적으로 증가되면서 침전되며, Fe-녹니석의 침전으로 Fe^{2+} 의 농도가 감소되면서 후기에는 정출량이 감소한다.



양산일대의 납석광화대는 양산도폭의 동남부에 발달하며, 그 형태는 일반적으로 렌즈상으로 거의 남북방향으로 연장성 있게 발달되어 있다(이민성과 강필중, 1964). 동래납석광산 주변의 지질은 중생대 백악기의 안산암질암 및 흑운모 화강암으로 구성된다(광산시추조사보고, 1987). 광상은 안산암질암이 열수변질작용을 받아 생성된 납석광상으로, 광구 동남부 지역에서 N60W~EW 주향 및 15~25° 정도로 북경사되는 판상절리를 따라 부존되는 판상 광체이나, 부분적으로는 급경사되는 주상절리를 따라 2차적으로 부화되어 고품위 납석 및 고령토광상이 급경사(70° 내외)로 대상으로 부존하기도 한다. 고품위 대상광체 인접부에서는 황철광화작용을 받아 암흑갈색부가 역시 대상으로 발달되기도 한다. 광체를 구성하는 주구성광물은 캐오리나이트(kaolinite), 엽납석, 일라이트(illite), 석영, 명반석 등이다.

3. 지표수의 화학조성

물의 화학조성은 이온교환평형반응(ion-exchange equilibria), 증발에 의한 화합물의 침전, 혼합과 희석, 영양원소(nutrient elements)의 흡수와 재순환, 대기가스와와의 교환반응, 각종 폐기물의 방출 등에 의해 변화된다(Faure, 1991). 지표수의 화학조성은 지질환경학적 요인을 비롯하여 생활하수, 산업 폐수 및 농경지에서 기원된 물 등의 유출로 인해 매우 다양하게 지배되며, 일차적으로 물 속에 용해되어 있는 광물에 의해 좌우된다.

하천수의 화학조성은 기후와 배수분지(drainage basin)의 수리학적 조건, 표토와 하부 기반암의 광물조성, 그리고 도시하수, 산업 및 농업 폐기물, 도시 쓰레기 매립장과 광산폐석더미로부터의 침출수 등을 포함한 인류기원적인 입력(input)에 의해 다양한 변화를 가진다. 또한 하천수의 화학조성은 물의 근원인 계절의 변화에도 영향을 받으며, surface runoff로서 기원된 물과 지하대수층으로부터 유출된 물은 하천 내에서 다양한 비율로 혼합된다. 갈수기 동안, 하천은 일차적으로 배수분지의 지질에 따른 화학조성을 가진 지하수를 운반하며, 우기 동안 또는 폭풍 후에는 surface runoff가 우세하다. 일반적으로 하천이 범람했을 때는 천수가 우세한 성분이고, 하천이 상실되는 물이 아니라는 조건의 낮은 유량에서는 지하수가 우세하다.

납석광산의 상류지역의 하천수(비광화대에서 형성)의 pH는 6.2~7.2로서 일반적인 하천수의 pH 값을 나타내나, 납석광산에 가까워질수록 pH는 점차 감소하여 납석광화대를 통과해 직접 용출되는 산성광산배수의 경우 최하 2.07까지 감소되어 타지역에 비해 강산성의 광산배수를 형성한다(Figure 2). 납석광산기원의 강산성배수는 하류로 이동함에 따라 주변 비광화대에서 기원된 하천수(수~수십 배의 유량)의 유입으로 인해 상당히 희석됨에도 불구하고 하류 약 10km까지 그 영향을 미치고 있다.

3-1. 산성광산배수의 발생

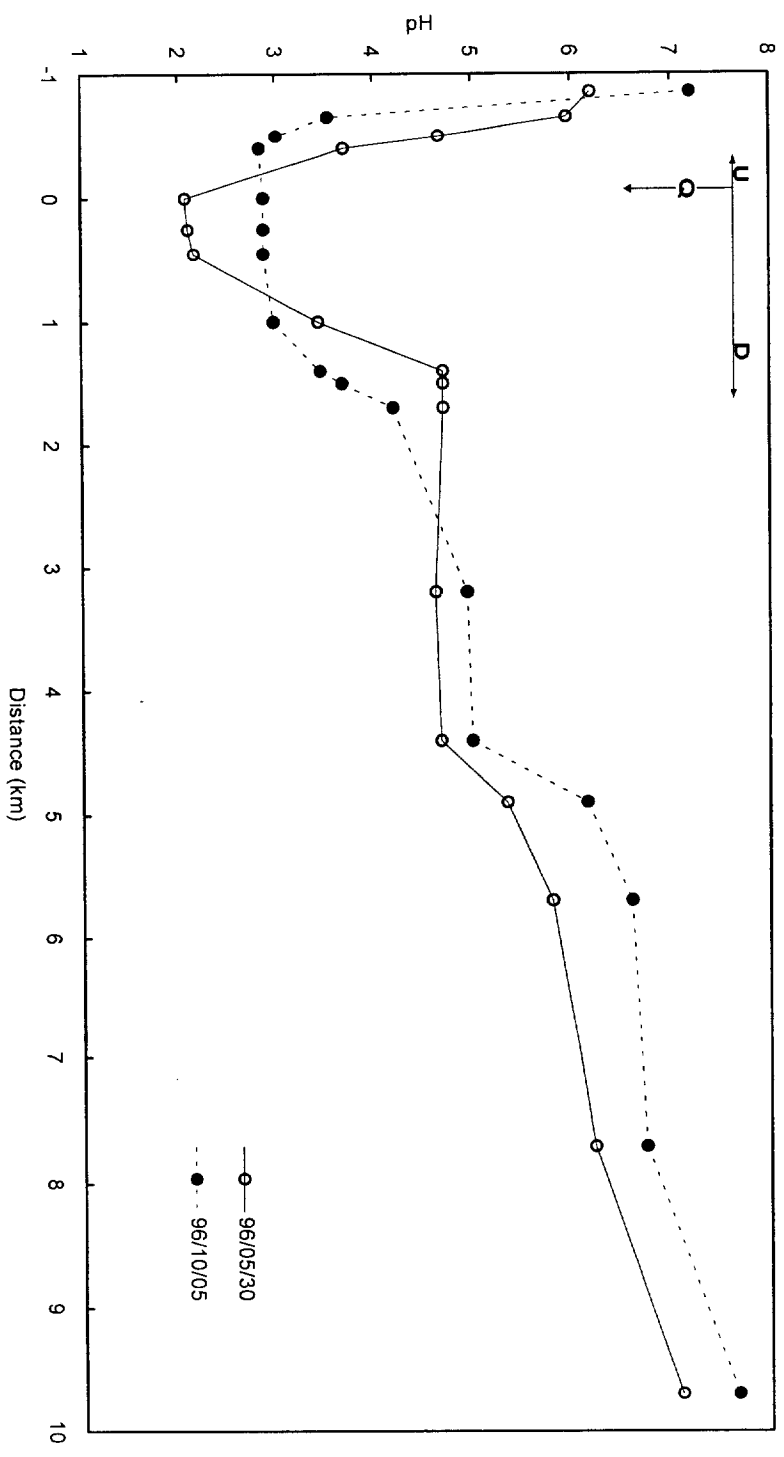
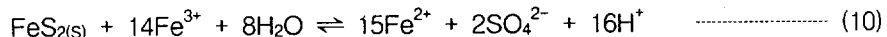
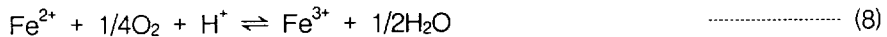


Figure 2. The pH variation with the distance from Tongnae mine (U: upstream; D: downstream; Q: pyrophyllite quarry).

산성광산배수(Acid Mine Drainage)는 가행 중이거나 휴광 또는 폐광된 광산에서 유출되는 물로서, pH가 6.0 미만이고 총산도가 총알칼리도를 초과하는 물을 의미한다(Code of Federal Regulation, 1986). 또한 인위적이거나 지질현상(터널공사, 도로의 절개부, 산사태 등)으로 인해 황철석 등의 황화광물이 지표에 노출되면 산성수를 형성한다. 산성광산배수는 황철석(FeS_2)을 비롯한 황화광물이 대기 중에 노출되면 가속화된 산화반응(풍화반응)에 의해 발생된다. 일반적으로 황철석의 산화작용으로부터 발생한 산성광산배수는 낮은 pH와 함께, 철, 황산염 및 금속이온의 농도가 높으며, 철수산화물($\text{Fe}(\text{OH})_3$) 및 철산화물의 침전을 야기시킨다.

대표적 황화광물인 황철석의 산화에 기인한 산성광산배수의 생성기원은 Stumm과 Morgan (1981)에 의해 두 가지 산화반응 모델과 가수분해반응으로서 다음과 같이 제시되었다.



상기의 반응은 산의 발생이 포화와 비포화 상태에서 모두 발생할 수 있음을 시사한다. 황철석의 풍화에 의한 산화물의 생성은 대기의 산소와 2가의 철에 기인한다. 환원환경에서 생성된 황철석은 외부에서 유입된 산소(산화제)에 의해 용해되어 Fe^{2+} 와 SO_4^{2-} 를 형성하여 산도를 증가시키며, pH 값의 변화에 따라 2차 광물의 형성에 영향을 미친다. 이러한 일차적 반응 이후의 산발생은 환경조건에 의해 결정된다.

2가 철의 산화는 3가 철에 의한 황철석의 산화보다 매우 느리다. 3가 철의 가수분해에 의해 산도는 증가하나, 침출수는 여전히 알칼리 상태이다. 황철석 주위의 pH가 2.5까지 내려가면 철의 가수분해는 느려지게 되고, 3가 철이 용액 속에 남게 된다. 이 후 3가 철에 의한 황철석의 산화작용이 가속화된다. 이러한 일련의 황철석에 대한 산화 및 가수분해반응이 산성광산배수를 수계로 배출하는 기원이 된다.

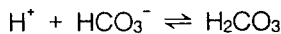
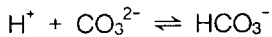
Sullivan 등(1987)은 저용출산화평형 조건(low leaching oxidizing equilibrium conditions)에서 알루미늄과 철의 화학을 다음과 같이 결정하였다.

1) pH 6.0 이하에서 염기성의 철 황산염 고상(solid phase)은 Fe^{3+} 의 용해도(solubility)를 조절하고, 염기성의 알루미늄 황산염 고상은 Al^{3+} 의 용해도를 조절한다.

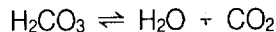
2) 비정질의 철과 알루미늄 산화물은 pH 6.0 이상에서 Fe^{3+} 와 Al^{3+} 의 용해도를 각각 조절한다.

상기 내용으로 볼 때, 반응식 (9)는 낮은 pH의 산성광산배수환경에서 Fe^{3+} 의 활동도(activity)를 조절할 수 없으며, 저용출환경(low leaching environments)에서는 Fe^{3+} 와 Al^{3+} 의 활동도는 pH와 SO_4^{2-} 의 활동도에 따른 두 개의 다른 고상에 의해 결정됨을 지시한다. Fe^{3+} 와 Al^{3+} 의 농도는 산성환경에서 가수분해와 2차 광물의 형성이 pH의 평형을 결정함을 보여준다.

산성광산배수는 탄산염 이온과 중탄산염 이온을 중화시켜 탄산(H_2CO_3)을 형성함으로써 물의 완충능력(buffering ability)을 감소시킨다.



일단 산성광산폐수에 노출되어 영향을 받은 탄산염 완충계(carbonate buffering system)는 pH의 변화를 조절할 수 없게 된다. 모든 탄산염 이온과 중탄산염 이온이 탄산으로 전환된 곳에서 완충계는 pH 4.2 이하에서 완전히 파괴된다. 탄산은 즉시 물과 이산화탄소로 분해된다.



특히, 납석광상은 다른 금속광상 또는 비금속광상의 모암과는 달리 산에 대한 낮은 완충능력을 가진다. 낮은 Na^+ , K^+/H^+ 비를 갖는 열수용액에 의한 일련의 광화(변질)작용은 알칼리 이온의 해리와 수소 이온의 교대작용을 통하여 현저한 염기의 용탈을 야기시키며(반응식 (1)~(5)), 이 후의 산성용액(산성광산배수 포함)에 대한 완충능력을 상실하게 된다. 납석광화대의 산성용액에 대한 낮은 완충능력으로 인해, 납석광화대는 타지역(금속광상 또는 비금속광상)보다 산도가 높은 용액을 발생시킨다.

3-2. 수질오염

납석광화대의 풍화작용에 수반되는 토양, 하상퇴적물 및 하천수(용출수 포함)의 오염현황을 파악하기 위하여 광산주변의 단일수계로부터 회동수원지 상류까지 시료를 채취하였다(Figure 3). 1996년 5월 30일에 암석 시료 4개, 토양 시료 4개, 하상퇴적물 시료 6개, 물 시료 20개를 채취하였으며, 1996년 10월 5일에는 하상퇴적물 시료 11개와 물 시료 18개를 채취하였다. 1997년 8월 9일과 9월 30일에는 물 시료만 각각 11개와 8개를 채취하였다. 물 시료는 현장에서 pH를 측정하고, 부유물질은 $0.45\mu\text{m}$ 여과지를 이용하여 현장에서 여과한 후, 양이온 측정용 시료는 산화 및 침전과 흡착을 방지하기 위하여 염산을 가해 pH를 2이하로 유지하여 5°C 이하의 저온에서 분석 전까지 운반·보관하였다. 위와 같은 방법으로 처리한 시료용액은 양이온 및 중금속은 ICP-AES, 음이온은 IC를 이용하여 화학분석을 실시하였다.

납석광산의 수계를 따라 회동수원지 상류지점까지 채취한 물 시료의 pH와 화학조성은 Table 1과 같다. 하천수내 중금속의 함량은 시료채취 시기에 따라 다소 차이가 있으나, $\text{Al}=0.2\sim 430\text{ppm}$, $\text{Zn}=0.02\sim 10.27\text{ppm}$, $\text{Cu}=2\sim 1663\text{ppm}$, $\text{Cd}=2\sim 816\text{ppm}$, $\text{Pb}=1\sim 1096\text{ppm}$, $\text{Mn}=0.013\sim 213.8\text{ppm}$ 이다(Figure 4). 납석광화대에서 직접 유출되는 산성배수는 대부분의 중금속이 수질환경보전법(1996)에 의한 먹는 샘물 수질기준($\text{Al}<0.02\text{ppm}$, $\text{Cd}<0.01\text{ppm}$, $\text{Pb}<0.1\text{ppm}$, $\text{Zn}<1\text{ppm}$, $\text{Cu}<1\text{ppm}$, $\text{Mn}<0.3\text{ppm}$)의 수~수 백 배를 초과하고 있다. 이들 중금속은 거리와 중금속 종류에 따라 다양한 감소율을 보이거나 전반적으로 광산으로부터 멀어질수록 감소하는 양상을 나타낸다(박맹언과 김근수, 1998). 일반적으로, 오염원으로부터 유입된 원소들의 거리별 함량감소는 각 원소의 지구화화적인 특성에 따라 주변지류의 혼입에 의한 희석작용과 물리·화학적 환경변화(pH, Eh 및 온도 등)에 의해 지배된다(김옥배와 나춘기, 1987; 나춘기와 전서령, 1995; 이무성 등, 1996).

하천수내 음이온의 평균조성은 $\text{SO}_4^{2-}=449.95\sim 828.25\text{ppm}$, $\text{F}^{-}=14.61\sim 15.50\text{ppm}$, $\text{Cl}^{-}=10.09\sim 89.96\text{ppm}$, $\text{NO}_3^{3-}=2.03\sim 7.69\text{ppm}$ 이다(Figure 5). 음이온 중

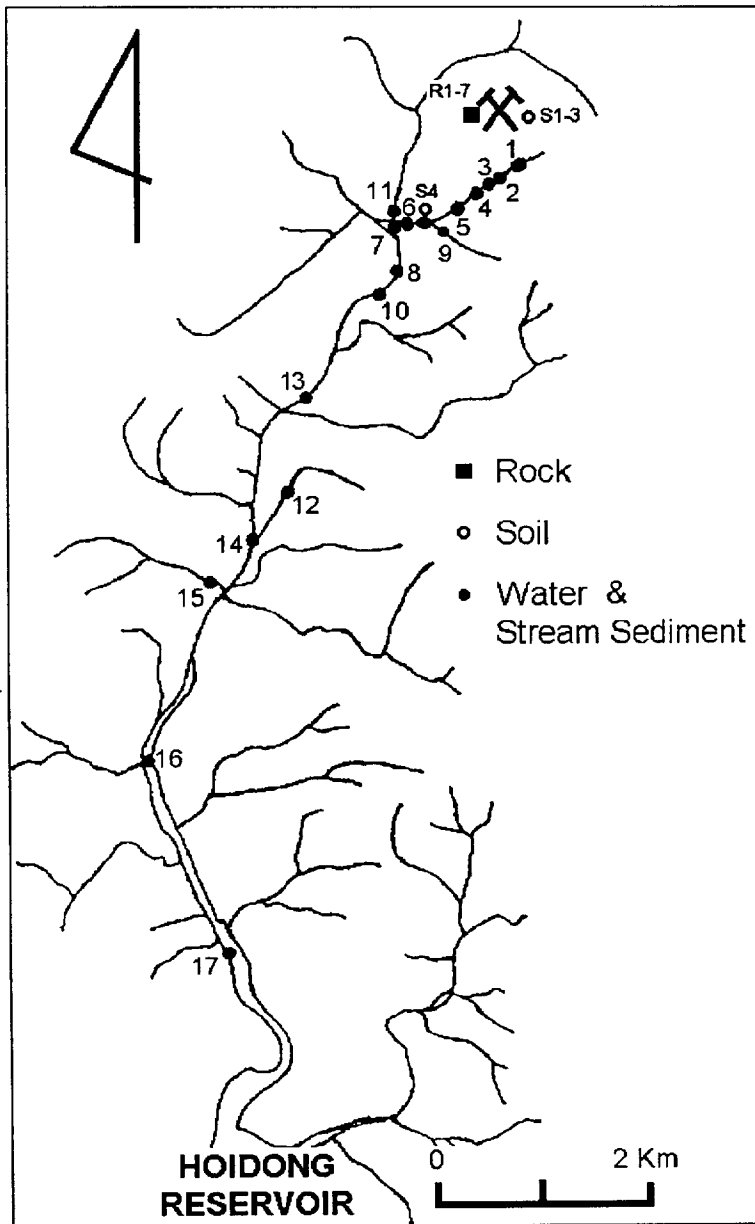


Figure 3. Sampling site of the studied area. R1 to R7: rock samples of the mine area; S1 to S4: soil samples of the mine area; 1 to 19: water and sediment samples in stream.

Table 1. Concentration of heavy metals and anions of acid mine drainage and steram water (unit in ppm; *: unit in ppb)

Samp. No.	pH	Al	Cd*	Pb*	Zn	Cr*	Cu*	Mn	SO ₄ ²⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ³⁻
M-01	3.44	162	na	na	1.8	300	na	23	1133	40	8.1	1.1
M-02	4.71	8.5	na	na	0.11	20	na	1.4	90.8	2.2	12.8	14.5
M-03	4.71	7.3	na	na	0.11	20	na	1.4	88.6	2.5	13.8	14.1
M-04	2.16	430	na	na	5.1	870	na	59	3378	100	5.2	1.1
M-05	2.07	2	na	na	3	460	na	41	1518	53	4.2	0.8
M-06	3.70	15	na	na	0.19	20	na	2	136	1.9	3.3	1.1
M-07	4.67	0.5	na	na	0.02	nd	na	0.19	27.9	0.4	3.6	1.2
M-08	5.96	nd	na	na	nd	nd	na	nd	4	0.1	3.2	0.9
M-09	6.20	nd	na	na	nd	nd	na	nd	3.9	nd	3.2	1.1
M-10	4.63	2.4	na	na	0.08	20	na	0.98	8.1	0.1	8.4	8.6
M-11	4.68	1.3	na	na	0.08	10	na	0.82	75.8	1.2	12.3	14.5
M-12	5.35	1.1	na	na	0.07	10	na	0.78	75	1.1	11.9	14.1
M-13	5.80	0.7	na	na	0.06	10	na	0.62	75.5	0.9	15.3	16.2
M-14	6.24	0.2	na	na	0.06	10	na	0.37	72	0.9	15.6	16.9
M-15	7.09	nd	na	na	nd	10	na	nd	62.7	0.2	30.4	9.1
O-01	7.20	na	20	5	0.01	1	10	na	na	na	na	na
O-02	3.54	na	77	120	1.214	nd	61	na	na	na	na	na
O-03	3.71	na	54	84	0.825	nd	42	na	na	na	na	na
O-04	2.84	na	565	1096	10.27	190	794	na	na	na	na	na
O-05	2.90	na	144	235	2.139	20	204	na	na	na	na	na
O-06	2.88	na	525	959	8.26	130	789	na	na	na	na	na
O-07	2.88	na	518	907	8.26	120	822	na	na	na	na	na
O-08	2.87	na	816	1017	9.78	180	1305	na	na	na	na	na
O-09	2.98	na	341	494	4.443	70	575	na	na	na	na	na
O-10	6.79	na	nd	7	0.009	1	8	na	na	na	na	na
O-11	3.46	na	88	116	1.168	10	155	na	na	na	na	na
O-12	6.94	na	nd	1	0.006	nd	4	na	na	na	na	na
O-13	3.68	na	33	84	0.708	nd	999	na	na	na	na	na
O-14	4.95	na	nd	24	0.095	nd	6	na	na	na	na	na
O-15	6.60	na	nd	10	0.016	4	2	na	na	na	na	na
O-16	8.19	na	nd	4	0.011	nd	4	na	na	na	na	na
O-17	6.74	na	nd	4	0.016	6	2	na	na	na	na	na
O-18	7.66	na	nd	9	0.007	nd	5	na	na	na	na	na

Table 1. Continued

A-01	6.85	na	2	nd	0.003	nd	2	0.013	na	na	na	na
A-02	3.69	na	16	nd	1.309	nd	493	11.77	na	na	na	na
A-03	5.53	na	2	nd	0.018	nd	3	0.138	na	na	na	na
A-04	5.22	na	2	nd	0.032	nd	4	0.239	na	na	na	na
A-05	3.38	na	167	nd	11.72	nd	1663	213.8	na	na	na	na
A-06	4.21	na	6	nd	0.309	nd	17	3.963	na	na	na	na
A-07	3.83	na	13	nd	0.949	nd	171	11.97	na	na	na	na
A-08	3.75	na	46	nd	4.677	nd	985	64.6	na	na	na	na
A-09	3.93	na	8	nd	0.62	nd	107	7.85	na	na	na	na
A-10	3.93	na	7	nd	0.583	nd	100	7.45	na	na	na	na
A-11	5.5	na	2	nd	0.048	nd	2	0.326	na	na	na	na
S-01	6.3	0.71	4	18	0.169	nd	19	2.568	827.31	1.148	577.3	nd
S-02	7.12	0.369	2	30	0.608	nd	nd	0.013	2.548	0.077	3.201	0.997
S-03	6.5	0.355	2	22	0.212	nd	nd	0.024	6.637	1.232	6.269	1.006
S-04	2.96	na	127	23	9.151	29	1070	95.47	na	na	na	na
S-05	3.81	44.22	11	21	0.817	1	70	9.70	379.28	9.478	6.52	0.86
S-06	3.08	na	5	23	3.785	18	614	33.91	2918.7	57.74	14.15	0.83
S-07	3.3	164	24	31	2.004	9	304	18.99	1421.3	33.38	12.58	1.01
S-08	4.04	27.72	8	33	0.556	1	62	3.695	241.92	5.42	9.76	9.51

na: not analyzed, nd: not detected

M-01~15: sampled in 30th May, 1996

O-01~18: sampled in 5th Oct., 1996

A-01~11: sampled in 9th Aug., 1997

S-01~08: sampled in 30th Sept., 1997

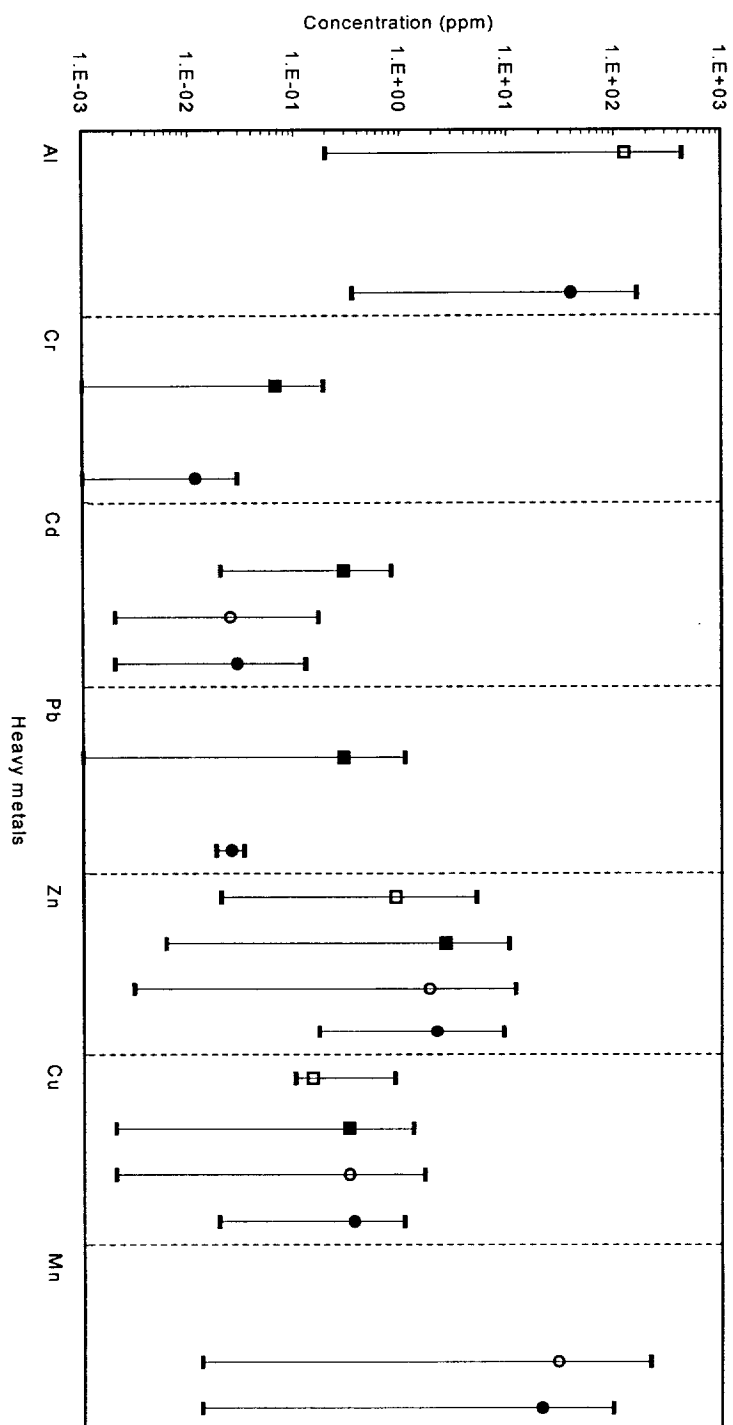


Figure 4. Diagram with variation ranges and mean values each of heavy metals in stream water (open square: 30th May, 1996; close square: 5th Oct., 1996; open circle: 9th Aug., 1997; close circle: 30th Sept., 1997).

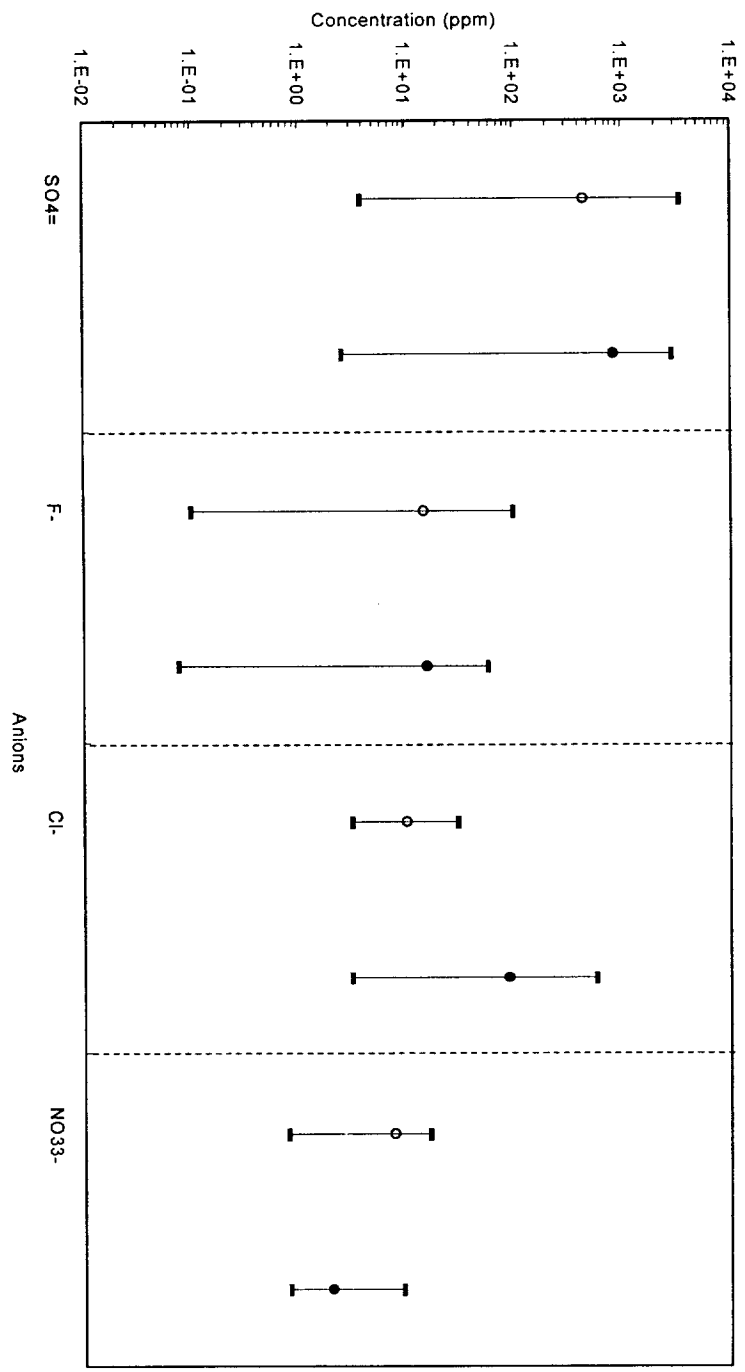


Figure 5. Diagram with variation ranges and mean values each of anions in stream water (open circle: 30th May, 1996; close circle: 30th Sept., 1997).

SO_4^{2-} 와 F^- 는 pH 값이 증가함에 따라 감소하나, Cl^- 와 NO_3^{3-} 는 납석광산에서 멀어지고, 타기원의 하천수가 혼합됨에 따라 증가하는 양상을 나타낸다. Cl^- 와 NO_3^{3-} 의 증가는 타기원 하천수 중 인간활동(하폐수, 축산폐수 등)에 기인한 인위적인 오염원의 혼합에 기인된 것으로 추정된다.

4. 토양 및 하상퇴적물 오염

납석광화대의 풍화작용으로 인한 토양 및 하상퇴적물의 오염현황과 중금속의 분산특성을 파악하기 위하여 모암, 토양 및 하상퇴적물에 대한 화학분석을 실시하였다(Table 2). 토양과 하상퇴적물은 대나무삽을 이용하여 B층(상부 15~30cm)에서 채취하였으며, 비닐봉지에 담아 실험실로 운반 후, 통풍이 잘 되고 직사광선이 닿지 않는 장소에서 자연건조시켰다. 중금속 분석용 시료는 80 mesh 표준체를 통과한 시료를 사용하였으며, 혼합산($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$)에 의한 완전용해법으로 처리한 후 ICP-AES를 이용하여 중금속에 대한 화학분석을 실시하였다.

납석의 화학조성은 모암인 안산암에 비해 성인적 특성으로 인하여 낮은 중금속 함량을 나타내나, 납석광화대의 열수변질작용에 의한 납석광화작용이 수반되는 과정에서 모암으로부터 용출된 금속이온과 유황의 반응에 의해 형성된 황화광염대는 높은 중금속 함량을 나타낸다(Table 3).

화학적 풍화의 가장 중요한 결과는 토양의 형성이다. 토양의 형성은 O, A, E, B, C 및 R의 문자로 구분되는 층위(horizon)라 불리는 층을 형성하는 것이 특징적이다(Foth, 1984). O층은 일차적으로 유기물과 함께 약간의 광물질로 구성된다. A층은 광물 입자와 잘게 쪼개진 유기물이 혼합된 층이며, E층은 용해되지 않은 광물 입자로 이루어진다. 일반적으로 A와 E층은 하부로 이동하는 물에 의해 가용성 물질이 제거되는 토양층이다. B층은 상부의 A와 E층에서 용해된 Fe, Al, Mn 등의 점토광물, 산화물(oxides) 및 수화물(hydroxides)이 부화되는 층이다. 용해된 Fe, Al, Mn 등은 유기 복합체를 형성하여 하부층으로 이동되고, 박테리아의 분해(decomposition)와 흡착(adsorption)작용에 의해 B층에 중금속이 부화된다(Drever, 1982). C층은 기반암의 풍화산물인 사프로라이트(saprolite) 또는 물(alluvium), 얼음(till)에 의해 운반되거나 화산활동(tuff)에 의해 퇴적된 퇴적물(sediment)로 구성되며, 토양형성 과정(soil-forming processes)에 거의 영향을 받지 않은 층이다. R층은 C층의 하부층으로 풍화되지 않은 기반암으로 구성된다. 토양단면(soil

Table 2. Concentraion of heavy metals in host rocks, soils and stream sediments (unit in ppm)

Sample No.		Cr	Cd	Pb	Zn	Cu	Mn
Host Rocks	R-1	39.937	10.216	63.574	120.507	15.789	28.792
	R-2	28.822	12.280	96.000	125.138	81.654	92.147
	R-3	22.892	3.661	62.965	160.487	32.556	18.890
Soils	S-1	38.560	2.060	159.850	154.393	8.575	na
	S-2	8.970	0.490	155.450	291.142	40.423	na
	S-3	20.400	17.620	138.700	107.212	35.272	na
	S-4	27.630	11.520	171.090	296.736	35.648	na
Stream Sediments	SS I -1	27.150	52.160	314.040	455.513	17.473	na
	SS I -2	33.910	7.070	173.980	198.636	40.386	na
	SS I -3	19.560	6.410	153.020	153.293	90.320	na
	SS I -4	19.510	3.140	180.630	179.748	57.210	na
	SS I -5	22.120	3.520	97.680	128.567	nd	na
	SS I -6	19.330	11.410	162.480	168.417	15.705	na
	SS II-01	33.332	14.390	124.776	454.691	195.853	2730.902
	SS II-02	41.717	8.777	84.495	232.120	34.097	1132.390
	SS II-03	34.609	10.117	95.724	319.997	43.170	1765.247
	SS II-04	41.847	12.098	115.469	218.134	25.090	2551.328
	SS II-05	34.263	21.830	92.680	285.207	87.176	3758.471
	SS II-06	39.422	16.459	93.183	227.957	25.723	3089.682
	SS II-07	39.128	13.597	90.483	243.815	29.639	2934.578
	SS II-08	30.949	7.244	80.696	425.486	999.066	950.924
	SS II-09	41.949	10.209	93.188	389.493	83.414	1223.637

na: not analyzed, nd: not detected

Table 3. Heavy metals and trace elements analyses for sulfidation zone of Tongnae pyrophyllite Mine (unit in ppm)

Sample NO.	Au	As	Sb	Hg	Ba	Cu	Pb	Zn
Dp-1	nd	15	5	0.005	120	50	5	10
Dp-2	nd	40	8	0.025	430	25	5	10
Dp-3	nd	42	5	0.015	610	45	10	35
Dp-4	0.032	44	5	0.035	180	40	5	10

profile)의 크기는 온도, 강수량(기후), 식생, pH와 O₂의 농도, 시간, 지형, 기반암의 성분 등 환경적인 변수에 의해 좌우된다.

장기간에 걸친 황화광염대의 풍화작용에 의해 유리된 가용성 중금속은 광산주변의 토양에 농집되며, 광화대 지역의 토양의 중금속 함량이 높은 것은 납석광산의 황화광염대의 풍화에 의한 토양오염이 야기되었음을 시사한다. 동래납석광산 주변지역의 토양 중의 평균 중금속 함량은 Cr=8.970~38.560ppm, Cd=0.490~17.620ppm, Pb=138.700~159.850ppm, Zn=107.212~296.736ppm, Cu=8.575~40.423ppm이다(Figure 6). 동래납석광산 지역의 토양은 토양환경보전법(1996)의 기준과 대비할 때, Cd이 토양오염대책기준(농경지; 4ppm)을 최대 4배 이상 초과하고 있으며, Pb은 토양오염우려기준(농경지; 100ppm)을 1.5배 이상 초과하고 있다.

Pb과 Zn은 모암에 비하여 약 2배 정도 부화된 것으로 나타나는데, 이는 가용성 중금속을 다량 함유한 산성광산배수가 토양층을 통과할 때 표면흡착, 양이온교환반응 등의 토양과의 상호반응에 의해 토양층 내에 부화되는 것으로 여겨진다.

하상퇴적물 중의 평균 중금속 함량은 Cr=19.330~41.949ppm, Cd=3.140~3.140ppm, Pb=80.696~314.040ppm, Zn=153.293~455.513ppm, Cu=17.473~999.066ppm, Mn=950.924~3089.682ppm으로 광산주변의 토양에 비해 Cd가 최대 5배 이상, Pb가 3배 이상, Zn과 Cu가 각각 2배, 30배 이상 부화되어 있다(Figure 7). 하상퇴적물에 대한 오염기준은 없으나, 토양환경보전법에 적용하면 역시 Cd이 오염대책기준을 최대 13배까지 초과하고 있으며, Pb과 Cu(농경지; 50ppm)가 오염우려기준을 초과하고 있다.

고농도의 중금속을 함유한 산성광산배수는 비오염지대에서 발달한 pH가 높은 지표수와 만나게 되면, 회석작용에 의해 pH가 증가함에 따라 용해도의 감소로 인해 철산화물 또는 망간산화물 등을 형성하게 된다. 이 후 토양층에서와 마찬가지로 표면흡착, 양이온교환반응 등의 산화물 및 하상퇴적물과의 상호반응에 의해 다량의 중금속이 하상퇴적물 내에 부화된다 (Sparks, 1995; Liang and McCarthy, 1995; Liu et al., 1995; Appelo and

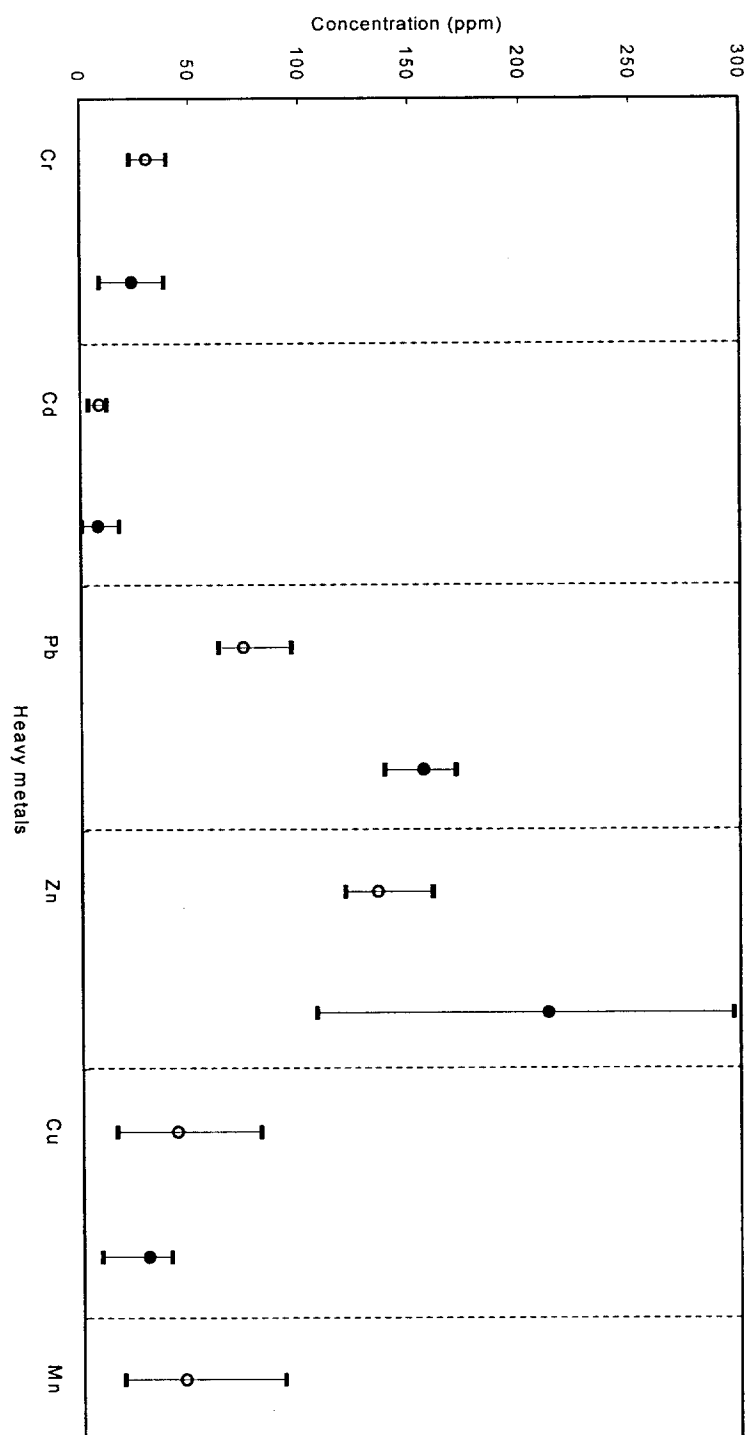


Figure 6. Diagram with variation ranges and mean values each of heavy metals in host rock (open circle) & soils (close circle).

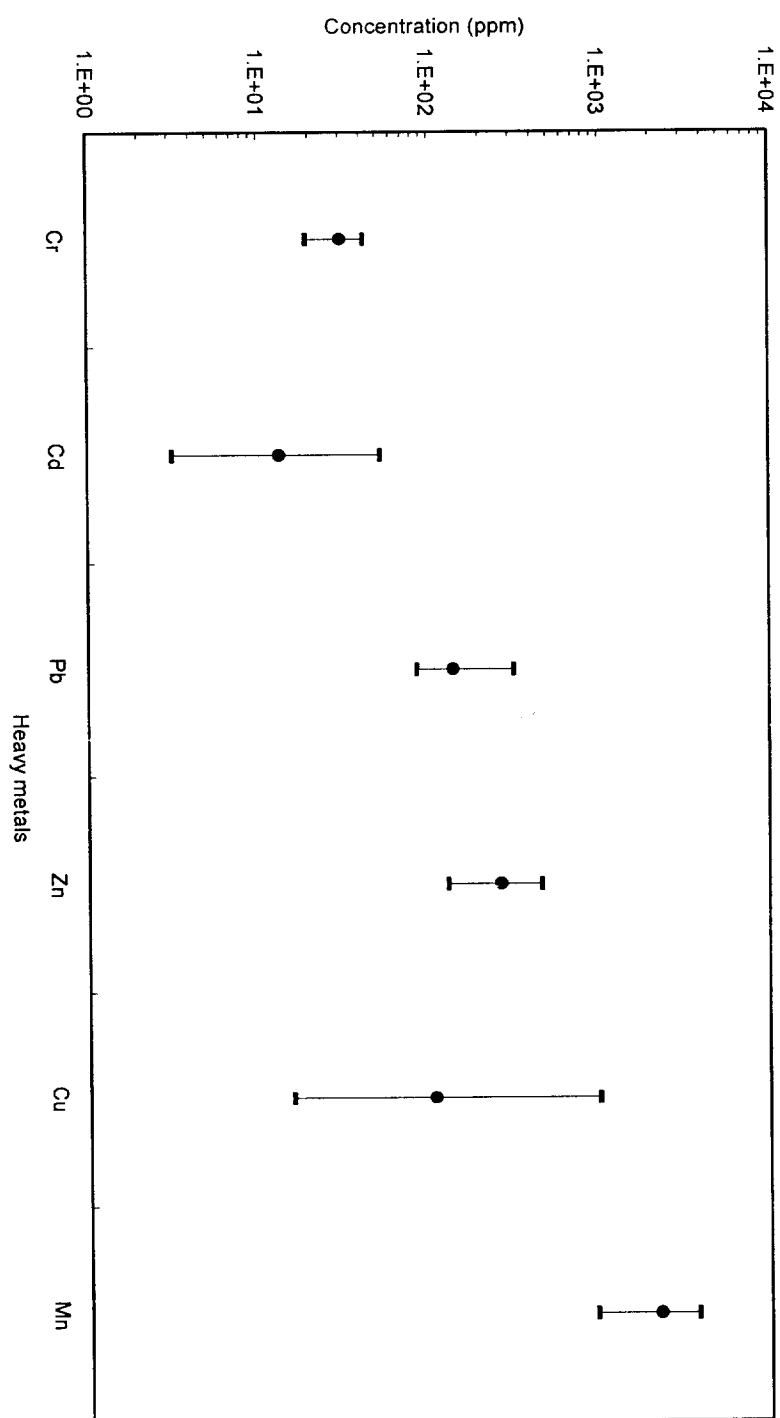


Figure 7. Diagram with variation ranges and mean values each of heavy metals in stream sediments.

Postma, 1993; Stumm and Morgan, 1981). 이는 납석광화대로부터의 오염이 수계에 의해 보다 넓은 지역으로 확산되고 있음을 시사한다. 이러한 중금속 함량이 높은 하상퇴적물은 수계를 따라 하부로 이동함에 있어서 수계의 화학적 환경과 물리적 조건 등의 변화에 의해 재용출되어 2차 오염원으로 작용할 수 있다.

5. 물-암석 상호반응 모델링

지각 내에서 진행되는 지구화학적 과정은 광물, 기체 및 수용액간의 상호반응이라는 관점에서 이해될 수 있다(Reed, 1982). 그러므로, 온도, 압력, 화학조성의 변화에 따른 불균질한 조성을 갖는 광물, 기체 및 수용액간의 평형특성을 열역학 데이터를 이용하여 계산함으로써 지각내의 반응특성을 파악할 수 있다(Spycher and Reed, 1991, 1989). 온도, 압력, 화학조성을 임의의 간격으로 평형계산(열역학적 수치모델링)을 실시하여 계산의 결과를 연결·해석함으로써 물리·화학적 조건의 변화에 따른 반응특성을 규명할 수 있다.

국내에서 진행된 물-암석 상호반응에 대한 연구는 물의 화학조성으로부터 광물의 용해와 생성환경을 열역학적 평형관계로 해석하는데 활용하고 있으며(김진범 등, 1996; 정찬호 등, 1995; 이수재와 김수진, 1994; 정찬호 등, 1994), 지구화학적 수치모델링을 이용한 물-암석 상호반응에 따른 지구화학적 진화경로와 모암의 용해 및 이차광물의 생성을 정량적으로 해석한 연구(정찬호 등, 1997; Koh et al., 1996; 박맹언 등, 1992; 박맹언 등, 1991; 최인식, 1990)는 미비한 실정이다. 국내에서 열역학 데이터를 이용한 지구화학적 수치모델링 연구는 광포만 집수유역 내에 분포하는 점토광물의 성인에 관한 연구(박맹언 등, 1988), 유문암-열수 반응에 따른 유광 견운모형 납석광상에 대한 수치모델링 연구(박맹언 등, 1992)와 경남 의창 모암 규제금·은 광화작용의 지구화학 모델링(박맹언, 1992)과 최근 방사성 폐기물 처분장 선정과 관련하여 풍화반응에 따른 물-암석 상호반응에 대한 수치모델링 연구(정찬호 등, 1997; Koh et al., 1996) 등이 있으며, 점점 관심이 증대되고 있는 상황이다.

본 연구에서는 Reed(1989)에 의해 개발된 열역학적 수치모델링을 위한 프로그램 SOLVEQ, CHILLER 및 SOLTHERM 데이터 파일을 본 연구(납석-강우 상호반응 수치모델링)에 적합하도록 재구성하여 사용하였다. 프로그램 SOLVEQ는 수용액상만이 존재하는 다성분계의 평형계산을 위해, CHILLER

는 고체상, 기체상 및 수용액상이 공존하는 다성분계의 계산을 위해 이용되었다.

5-1. 열역학적 계산

프로그램 SOLVEQ와 CHILLER는 일차적으로 관심이 되는 수용액상(강우, 지하수, 해수, 열수 등)을 프로그램에서 미리 정해진 성분(components)으로 표현하여야 한다. 각 성분은 계(system)를 표현할 수 있는 최소의 이온과 분자로 이루어지며, 하나의 성분이 다른 성분에 의해 표현될 수 없다. 현재 SOLVEQ와 CHILLER에서 사용되는 성분은 37종으로서 주로 H^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HS^- , CO_3^{2-} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} 등의 비금속 및 금속 이온과 SiO_2 , H_2O 등의 전하를 띠지 않는 분자와 유기물 등으로 구성된다. 그 외 화학종은 이상의 성분을 결합하여 표현된다. 프로그램 SOLVEQ와 CHILLER에서 성분간의 결합(물-암석 상호반응)에 의해 생성될 수 있는 2차 생성물(derived species)은 25~300°C까지의 수용액상에 존재하는 이온 168종, 광물 159종 및 기체 12종이다.

SOLVEQ와 CHILLER는 주어진 성분, 양 및 계산조건에 의해 음이온과 양이온의 전기적 부하를 계산하여 음이온종과 양이온종의 총부하값이 일치하도록 성분의 양 및 종류를 평형계산한다. 이어서 질량작용방정식(Mass-action equation) 및 질량보존방정식(Mass-balance equation)을 이용하여 주어진 조건(온도, 압력, 수용액상의 농도 등)에서 열역학적으로 안정한 이온 및 2차 생성물(광물, 기체 등)의 양을 계산한다. 이상의 계산을 위한 각종 열역학적 데이터는 SOLTHERM 데이터 파일에 수록되어 있다.

SOLVEQ와 CHILLER를 이용하여 수치모델링을 수행하고자 할 때, 필요한 정보와 출력되는 정보 및 계산순서는 Figure 8과 같다. SOLVEQ를 운영하기 위해서는 입력 데이터 파일 SOLRUN이 필요하며, SOLRUN은 연구의 대상이 되는 수용액내의 성분과 양 및 SOLVEQ가 계산을 수행하기 위한 각종 정보가 미리 정해진 형식에 따라 표현되어 한다. 특히 수용액상을 구

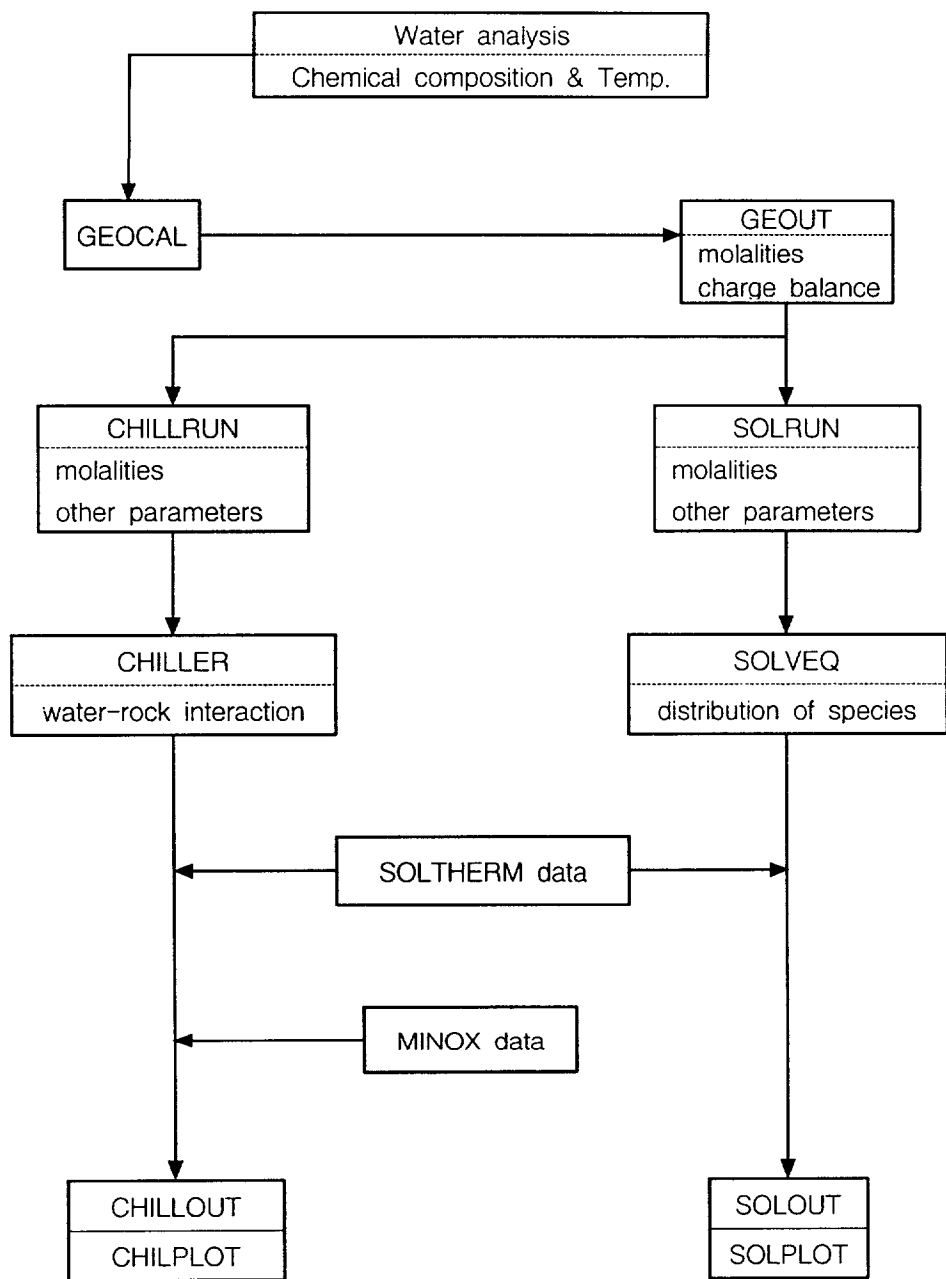


Figure 8. Diagram showing the flow of data and information for the program SOLVEQ and CHILLER.

성하는 성분 및 양은 SOLVEQ와 CHILLER에서 정해놓은 성분과 형식에 따라 표현되어야 한다. 입력된 정보에 의해 SOLVEQ는 주어진 조건에 따라 수용액상에서의 다성분 평형계산을 수행한 후 출력 데이터 파일 SOLOUT과 SOLPLOT이 출력된다. SOLOUT은 주어진 조건(온도, 압력 및 화학조성 등)에서 SOLVEQ에 의해 수행된 각종 계산결과, 즉 주어진 조건에서 평형상태로 존재하는 각종 광물, 기체 및 이온종들의 종류와 양(총 몰수, 몰랄농도, ppm 농도 등)이 수록되어 있으며, SOLPLOT는 계산의 결과를 그래프로 표현하기 위해 생성되는 파일이다.

CHILLER에서는 최초 입력되는 데이터 파일은 CHILLRUN이 되고, 출력되는 계산결과는 CHILLOUT와 CHILPLOT가 된다.

SOLTHERM 데이터 파일은 SOLVEQ와 CHILLER를 수행하기 위한 모든 열역학 데이터들이 수록되어 있다. 이 데이터 파일은 수용액상, 가스와 광물 등에 대한 모든 열역학 데이터를 포함하고 있다. 이 파일은 주석부, 활동도 계수(activity coefficient), 성분종(component species), 2차 생성물(수용액상), 가스, 광물 및 그 외 추가적인 자료 등의 7가지 부분으로 구성되어 있다.

5-2. 모델링 결과

납석-강우(물-암석) 상호반응(풍화반응)으로 인한 산성광산배수의 특성을 파악하고, 정량적으로 해석하기 위하여 프로그램 CHILLER를 이용하여 다 성분 평형계산을 실시하였다. 계산은 납석을 강우에 단계적으로 적정반응(titration reaction)을 시켰으며, 각각의 단계가 완전한 화학적 평형상태에 도달할 수 있도록 연속적으로 실행하였다. 각 반응광물의 적정단계에서, 하나의 반응광물이 용액 내에서 포화될 때, 그 광물의 적정은 중지되나 다른 광물종의 적정은 지속되는 조건으로 실행하였다. 예를 들면, 일단 고령토가 생성되기 시작하면 더 이상 고령토의 적정이 수반되지 않고, 포화된 용액 내에서는 용해되지 않는다. 따라서, 각 단계별 반응 종결 후 고령토의 계산된 함량은 납석의 풍화작용에 의한 것이다.

강우 성분(Sugawara, 1967)은 본 연구에 적합하도록 SOLVEQ를 이용하여 수정·보완하였으며(Table 4), 모암의 성분은 동래납석광산(비금속광물특성조사보고서, 1987) 일대에 분포하는 납석광화대의 대표성분을 이용하였다(Table 5). 지하심부로 내려갈수록 물/암석비는 감소하게 되므로, 강우1000g에 납석성분을 초기 0.001g부터 21g까지 단계적으로 증가되도록 반응시켰다. 계산의 결과는 강우와 납석의 반응비에 대비한 음이온종, 양이온종 및 중금속의 molality와 2차 생성광물의 생성량(g)으로 나타내었다(Figure 9, 10, 11, 12). 그림의 좌측에서 우측으로 갈수록 물/암석(강우/납석)비가 감소되며, 이는 반응의 진행을 의미한다.

Figure 9는 수치반응의 진행에 따른 pH의 변화와 밀접한 관계를 가지는 음이온 SO_4^{2-} 와 HCO_3^- 의 변화양상을 보여준다. SO_4^{2-} 는 반응이 진행됨에 따라 수소이온의 활동도와 상호연관성을 가지며 변화하는 양상을 보여준다. HCO_3^- 는 반응초기에서부터 종결까지 거의 일정한 농도를 유지함을 보여준다. 이는 납석-강우 상호반응(풍화반응)에 있어서 수소이온의 활동도 조절은 탄산염과의 반응보다는 황산염과의 반응이 더 지배적임을 시사한다.

Figure 10은 납석-강우 상호반응에 있어서 반응초기부터 종결까지 양이온의 변화양상을 도시한 것이다. 반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 용해, 2차 생성물의 침전 및 용해 등에 따른 농도변화에 의해 다양한 변화양상을 보여준다. Ca^{2+} 와 Na^+ 는 최초 수용액(강수) 내에 존재하던 농도가 그대로 유지됨을 보여 준다. 이는 납석으로부터의 용해반응이 없음을 의미함과 동시에 Ca^{2+} 와 Na^+ 이온의 포화에 의한 2차 생성물의 침전이 발생하지 않음을 의미하기도 한다. $\text{SiO}_{2(aq)}$ 는 반응 초기에는 지속적인 증가양상을 보이나, 비정질 실리카(amorphous silica)의 침전이 발생하면서 그 농도가 유지됨을 보여 준다. 이는 수용액상의 실리카가 포화에 의해 비정질 실리카로의 침전이 발생함에 있어서 포화된 모든 양이 비정질 실리카로 침전됨을 의미한다. K^+ 와 Mg^{2+} 는 반응의 초기에는 최초의 농도를 유지하나, pH가 5이하로 낮아지면서 용

Table 4. Chemical composition of initial (rain water) and final (ground water) reacted water used for water-rock interaction simulation (unit in total moles)

	Initial	Final
pH	5.7	2.0
Cl ⁻	0.1008E-03	0.1008E-03
SO ₄ ²⁻	0.1561E-04	0.5010E-02
HCO ₃ ⁻	0.1561E-04	0.2119E-02
SiO _{2(aq)}	0.1000E-09	0.8168E-02
Al ³⁺	0.9999E-10	0.2313E-02
Ca ⁺⁺	0.2419E-04	0.2419E-04
Mg ²⁺	0.1480E-04	0.7985E-04
Fe ²⁺	0.9999E-10	0.2497E-02
K ⁺	0.6649E-05	0.1627E-03
Na ⁺	0.4784E-04	0.4784E-04
Mn ²⁺	0.9999E-10	0.7024E-03
Zn ²⁺	0.9999E-12	0.1994E-06
Cu ⁺	0.9999E-12	0.6288E-06
Pb ²⁺	0.9999E-11	0.2797E-07
Hg ²⁺	0.1706E-11	0.1166E-10
As ³⁺	0.1680E-11	0.4699E-06

Table 5. Composition of reactant rock (unit in wt. %)

Composition	Amount
Pyrite (FeS_2)	30.00
Quartz (SiO_2)	30.00
Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$)	15.00
Pyrophyllite ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)	10.00
Illite ($\text{KA}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)	10.00
Manganese (Mn)	4.989
Copper (Cu)	0.4000E-02
Arsenic (As)	0.1625E-02
Zinc (Zn)	0.3525E-02
Lead (Pb)	0.6250E-03
Mercury (Hg)	0.2000E-04

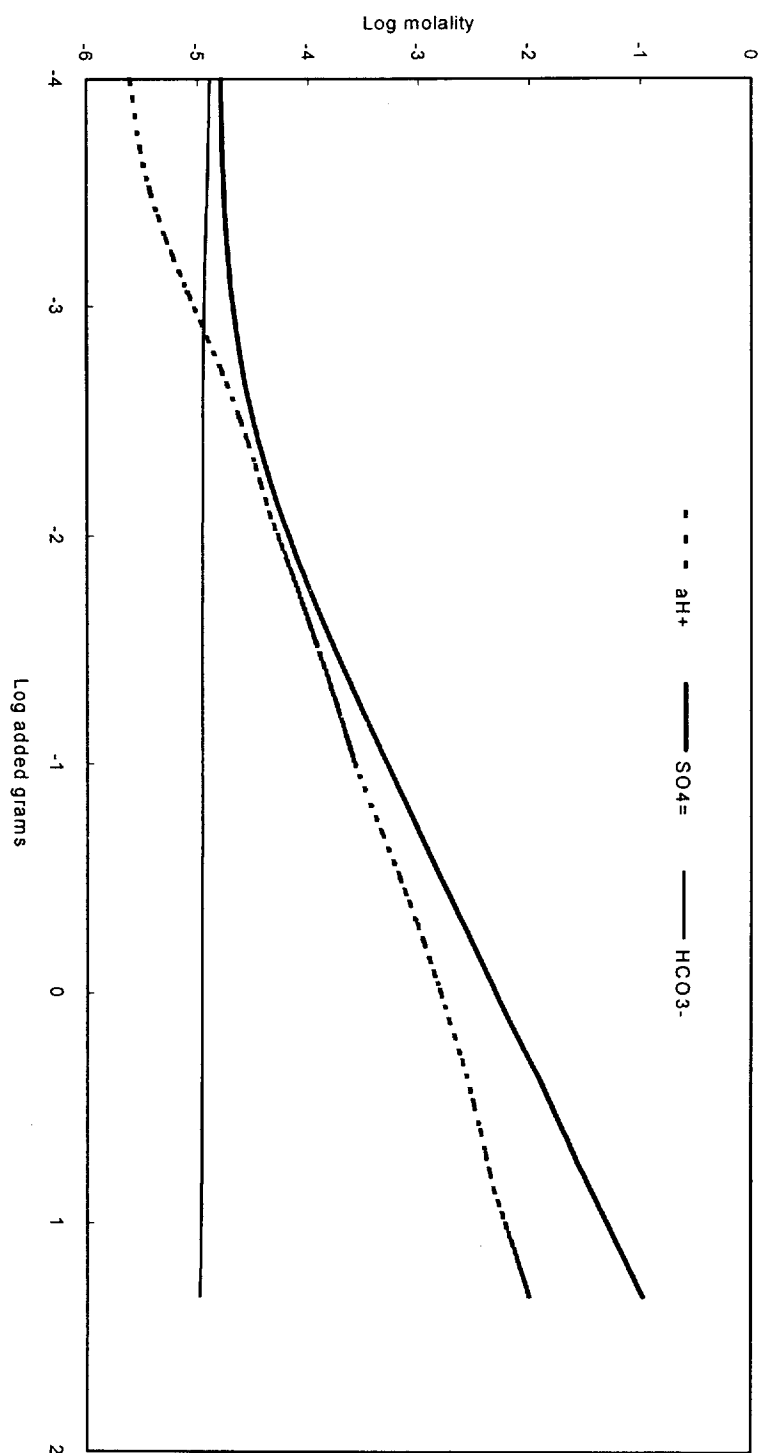


Figure 9. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of anions of aqueous component species as a function of log added grams.

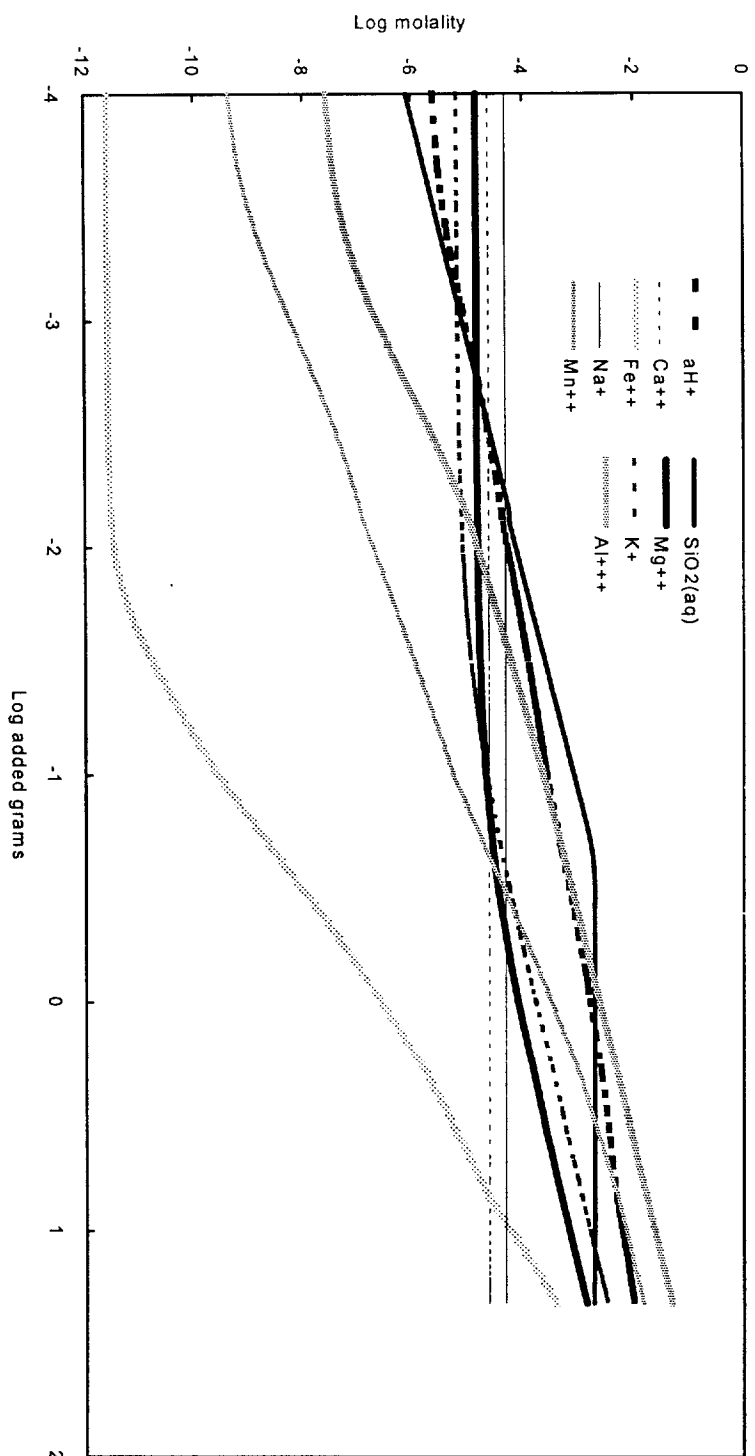
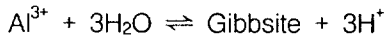


Figure 10. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of cations of aqueous component species as a function of log added grams.

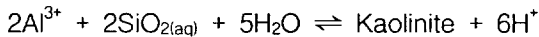
해도가 증가하여 수용액내 농도가 증가한다. 한편, Al^{3+} , Mn^{2+} 와 Fe^{3+} 는 반응이 진행됨에 따라 2차 생성물의 침전(깁사이트, 캐오리나이트, 망간산화물, 철산화물)에 관여함에도 불구하고 지속적인 증가양상을 보여준다. 이는 모암의 광물조성과 관련하여 pH가 감소함에 따라 용해도가 증가하여 수용액 내에 이들 원소들이 과포화(super-saturation)되어 있음을 의미한다.

반응에 따른 중금속 농도의 변화는 Figure 11에 도시하였다. Al과 Mn의 농도는 앞에서 언급한 바와 같이 2차 생성물의 침전과 관련하여 수용액내의 농도가 변한다. 그러나, 2차 생성물의 침전에 관여하지 않는 다른 원소(Zn, Cu, Pb, Hg, As)들은 반응이 진행됨(pH가 감소하므로 용해도가 증가함)에 따라 지속적인 증가양상을 보여준다.

모델링 결과에서 반응이 진행됨에 따라 깁사이트, 철산화물, 망간산화물, 캐오리나이트, 비정질 실리카의 순으로 2차 생성물이 침전됨을 보여준다(Figure 12). 반응 초기 납석으로부터 기원된 다량의 알루미늄은 가수분해반응을 통하여 깁사이트를 형성한다.



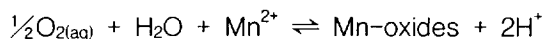
초기에 생성된 깁사이트는 이후의 지속적인 H^+ 의 방출로 인하여 pH가 4.5로 감소함에 따라 pH 변화에 따른 안정도(solubility)의 변화로 인해 수용액상으로 재용해된다. 깁사이트의 침전량이 감소함에 따라 보다 낮은 pH 환경에서 안정한 광물인 캐오리나이트의 침전이 발생한다.



H^+ 의 활동도의 지속적인 증가로 인하여 pH가 3.5로 감소함에 따라, 캐오리나이트 역시 수용액상으로 재용해된다. 반응이 계속 진행됨에 따라 Al을 함유하는 2차 생성물의 침전이 발생하지 않으므로, 수용액내 Al의 농도는 지속적으로 증가하게 된다. 캐오리나이트의 재용해와 함께 보다 산성인 환경에서 안정적인 비정질 실리카의 침전이 야기된다.



망간산화물은 반응이 진행됨에 따라 침전량이 지속적으로 증가하나,



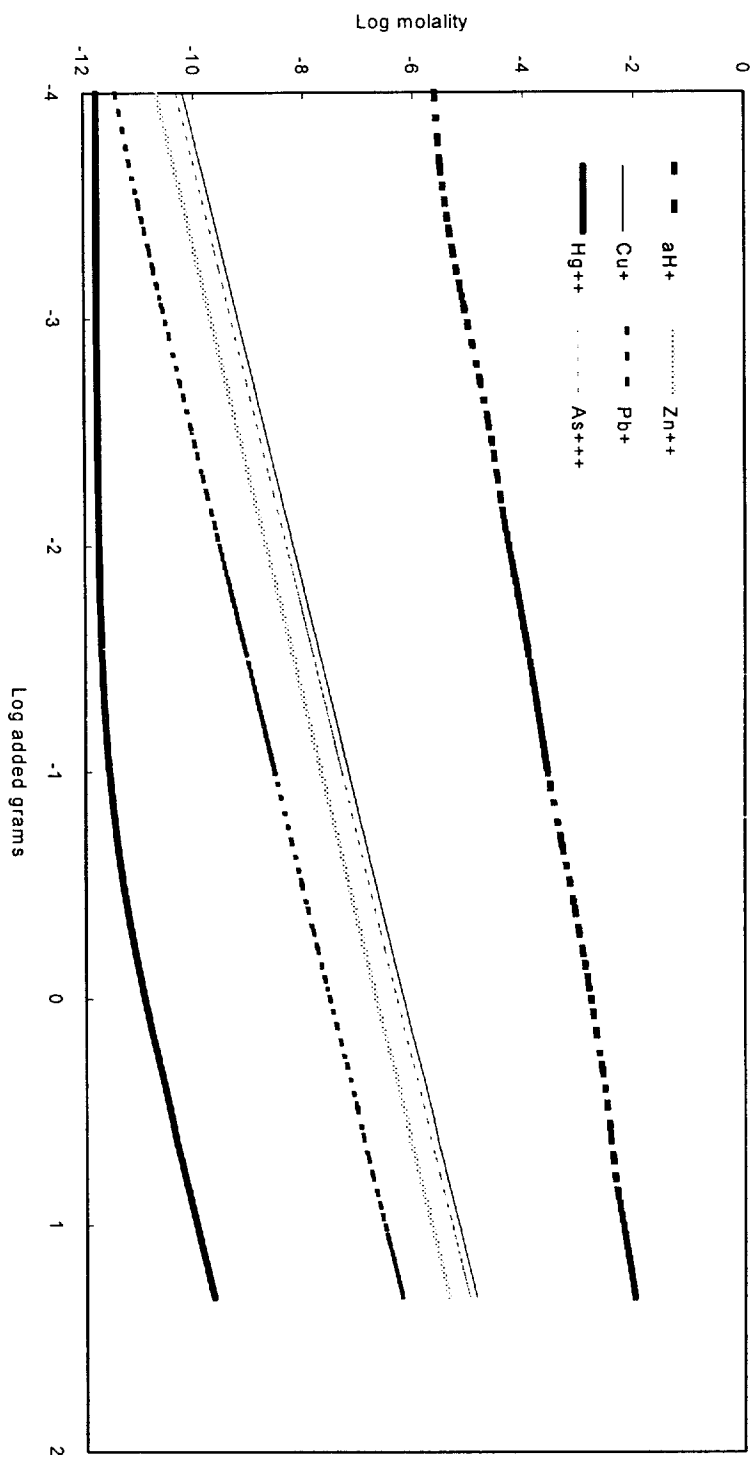


Figure 11. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Aqueous molality of heavy metals of aqueous component species as a function of log added grams.

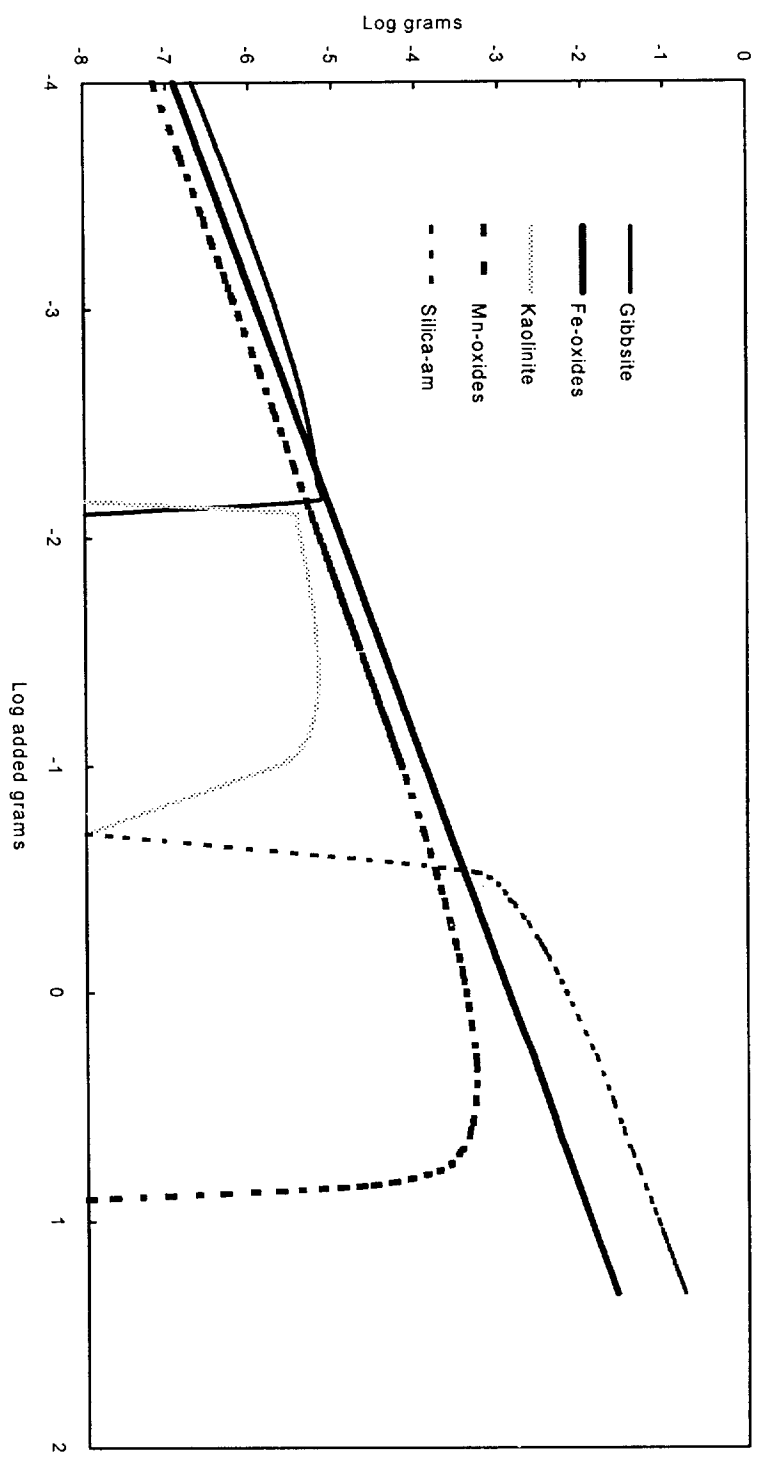
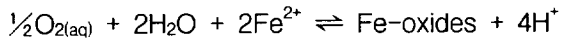


Figure 12. Result of calculated rain water-pyrophyllite interaction at 25°C. Abundance of weathering products as a function of log added grams.

pH가 2.5로 감소함에 따라 용해도 증가로 인하여 침전량이 급격히 감소하면서 수용액내로 재용해된다. 황철석의 용해에 기인한 Fe^{2+} 이온은 산화반응과 가수분해반응의 단계를 거치면서 철산화물의 침전을 야기시킨다. 반응의 초기부터 발생한 철산화물의 침전은 반응 종말까지 지속적으로 증가하는 양상을 보인다.



본 연구에 사용된 2차 생성광물의 평형상수(K) 값은 Table 6과 같으며, 이들 광물들의 침전량은 납석-강우의 상호반응에 따른 pH의 변화와 금속 이온들의 농도변화에 의해 지배된다.

Table 6. Equilibrium constant (K) of derived species (solid phases) used for water-rock interaction simulation (after Spycher and Reed, 1991)

Minerals	Chemical formula	log $K_{25^\circ\text{C}}$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$	7.960
Fe-oxides	Fe_2O_3	17.654
Mn-oxides	MnO_2	0.013
Kaolinite	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	7.429
Amorphous Silica	$\text{SiO}_{2(\text{aq})}$	-2.714

6. 토의

지하수 및 지표수의 화학조성은 기후, 지형 및 지질, 특히 기반암의 종류 등의 복합적 요인에 따라 결정되는 것으로 알려져 있다. 외국에서는 이미 1960년대 초부터 기반암의 종류에 따른 지하수 및 지표수의 화학조성 특성에 대한 연구가 진행되어 왔다(Berner and Berner, 1987; Garrels, 1967; Garrels and Mackenzie, 1967; Feth et al., 1964; Livingstone, 1963). 최근 국내에서도 기반암의 종류에 따른 풍화반응 특성에 관한 연구가 관심의 대상이 되고 있다(정찬호 등, 1997; Koh et al., 1996; 정찬호 등, 1995; 김수진 등, 1994; 유재영 등, 1994; 정찬호 등, 1994).

풍화반응에서 생물활동에 의한 영향을 무시한다면, 지표수 기원에 대한 반응식은 다음과 같이 표현될 수 있다(Drever, 1988).

$$\text{암석} + \text{대기에 의한 입력} = \text{변질된 암석} + \text{용액}$$

여기서 대기에 의한 입력(atmospheric input)은 물, 이산화탄소, 산소 및 물속에 용해되어 있는 각종 성분종이 포함된다. 대부분의 자연수에 있어서, 강우로부터 생성된 물질의 양은 암석과의 상호반응에 의해 생성된 물질의 양과 비교해 볼 때 매우 적은 양이다. Garrels and Mackenzie(1967)은 Sierra Nevada 지역의 샘플의 화학조성을 이용한 노름(norm) 계산을 통하여, 지표수의 화학조성이 기반암의 풍화에 의해 지배됨을 확인하였다. 암석과의 상호반응으로 생성된 물의 화학조성은 각각의 풍화반응의 결과를 반영한다.

세계 주요 강들의 주요 이온들의 농도를 비교해 보면, 대부분의 강들은 Ca^{2+} 와 HCO_3^- 가 우세하다(Faure, 1991). 이러한 이온들은 일차적으로 풍화에 노출된 암석내의 방해석과 장석의 용해에 기인한다. 그러나, 연구지역의 경우 광화작용시기에 상승하는 열수용액(강산)에 의해 상당한 염기의 용탈이 있었기 때문에, 모델링 결과에 의하면 황철석의 산화와 광화(변질)작용의 산물인 납석, 캐오리나이트, 일라이트 등의 용해로 인해 Fe^{2+} 와 Al^{3+} 의 농도가 더 우세하다(Table 4). 또한 황철석의 용해로 인하여 HCO_3^- 보다

SO_4^{2-} 가 더 우세하다. 세계 모든 강들이 $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 를 나타내며, 대부분이 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 인 반면에 연구지역은 납석광화대의 생성환경으로 인하여 $\text{K}^+ > \text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ 를 보인다.

연구지역 하천수, 토양 및 하상퇴적물의 중금속 분포양상을 비교해 볼 때(Figure 4, 6, 7), 납석광화대 모암의 중금속 분포양상과 일치함을 알 수 있다. 이는 풍화작용에 수반되어 형성되는 하천수, 토양, 및 하상퇴적물의 화학조성이 그 지역의 지질특성을 반영함을 보여주는 좋은 증거가 될 것이다. 납석광화대의 풍화에 기인한 산성배수는 산에 대한 낮은 완충능력으로 인해 강산성의 배수를 형성하며, H^+ 활동도 증가에 따른 용해도의 증가로 인하여 다량의 중금속을 함유하게 된다. 납석광화대의 풍화에 있어서 H^+ 이온의 주공급원은 황철석의 산화에 기인하나, 모델링 결과에서 보여지듯이 2차 생성물의 침전에서 유래된 H^+ 이온도 산성배수의 H^+ 활동도를 증가시키는 역할을 할 수 있다.

황철석의 산화와 2차 생성물의 침전과 관련하여 증가된 용해도는 납석광화대 내의 가용성 중금속을 유리시켜 수용액(산성광산배수) 내에 그 농도를 증가시킬 것이다. 이들 중금속 이온 중 2차 생성물의 침전에 관여하지 않는 중금속 이온들은 모델링 결과에서 볼 수 있는 것처럼 지하수 내에서 그 농도가 지속적으로 증가할 것이다. 이러한 고농도의 중금속을 함유한 산성배수가 지하수계를 통하여 다른 타기원의 지하수와 만나거나 지표로 노출되어 지표수와 만나면 지하수 및 지표수의 중금속 함량이 높아지는 원인이 된다. 또한 회석작용에 의해 용해도가 감소하여 2차 생성물을 형성하거나 직접 토양에 흡착되면 토양오염 및 하상퇴적물의 오염을 초래하게 된다.

야외에서 pH가 낮은 강산성의 용출수(탁도가 매우 양호함)를 $0.45\mu\text{m}$ 여과지로 여과시키면 여과지에 붉은 침전물(철산화물)이 걸러지는데, 이는 철산화물이 낮은 pH 환경에서도 고상으로도 안정함을 보여주는 좋은 예라 할 수 있으며, 반응 종말까지 철산화물이 침전됨을 보여주는 모델링 결과가 야외현상과 일치함을 보여주는 좋은 증거라 할 수 있을 것이다. Broshears 등(1996)은 산성광산배수가 혼입되는 하천의 현장관찰에서 pH가 3.5인 산성

환경에서도 철산화물의 침전이 발생함을 보고하였다.

토양을 구성하는 1차 광물(primary minerals)과 2차 광물(secondary minerals)은 모암과 강우의 반응에 의해 지배된다(Sparks, 1995). 납석-강우 상호 반응 모델링 결과에 의해 생성된 2차 생성물은 모두가 실험을 통하여 확인되었으며, Sparks(1995)에 의해 보고된 토양을 구성하는 2차 광물에 포함된다(Table 7). 이러한 결과는 모델링 결과가 야외 현상과 잘 일치됨을 알 수 있다.

Table 7. Common primary and secondary minerals in soils^a (after Donald L. Sparks, 1995)

Name	Chemical formula
Primary minerals	
Quartz	SiO_2
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Biotite	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
Feldspars	
Orthoclase	KAlSi_3O_8
Microcline	KAlSi_3O_8
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Amphiboles	
Tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Pyroxenes	
Enstatite	MgSiO_3
Diopside	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
Rhodonite	MnSiO_3
Olivine	$(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
Epidote	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Tourmaline	$(\text{Na,Ca})(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Li,Mg})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_4$
Zircon	ZrSiO_4
Rutile	TiO_2
Secondary minerals	
Clay minerals	
Kaolinite	$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Montmorillonite	$\text{M}_x(\text{Al,Fe}^{2+},\text{Mg})_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (M=interlayer metal cation)
Vermiculite	$(\text{Al,Mg,Fe}^{3+})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Chlorite	$[\text{Al}(\text{OH})_6](\text{Al,Mg})_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH,F})_4$
Allophane	$\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Imogolite	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Goethite	FeOOH
Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Ferrihydrite	$\text{Fe}_{10}\text{O}_{15} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Bohemite	$\gamma\text{-AlOOH}$
Gibbsite	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Pyrolusite	$\beta\text{-MnO}_2$
Birnessite	$\delta\text{-MnO}_2$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Calcite	CaCO_3
Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

^a Adapted from Mineralogy: Concepts, Descriptions, Determinations by Berry, Mason, and Dietrich. Copyright © 1959 by W. H. Freeman and Company and Hurlbut, C. S., Jr., and Klein, C. (1977). "Manual of Mineralogy" 19th ed. Copyright © 1977 John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

7. 결론

납석광화대(변질대)는 낮은 Na^+ , K^+/H^+ 비를 갖는 열수용액에 의한 일련의 광화(변질)작용의 산물로서 생성과정의 특성상 산성용액(산성광산배수 포함)에 대한 완충능력이 매우 낮다. 그 결과 황화광물을 수반하는 납석광화대는 산도가 높은 산성광산배수를 발생시킨다. 납석광화대의 토양과 하상 퇴적물 및 하천수의 중금속 분포양상은 모암의 중금속 분포양상과 일치하며, 이는 풍화작용에 수반되어 형성되는 토양, 하상퇴적물 및 하천수의 수질이 그 지역의 지질특성을 반영함을 보여주는 좋은 증거이다. 납석광상의 풍화작용에 수반되는 환경지질학적 문제를 규명하기 위한 자연수, 토양, 하상퇴적물의 화학조성과 물-암석 상호반응 모델링 결과는 다음과 같다.

1. 납석광산의 상류지역의 하천수의 pH는 6.2~7.2로서 일반적인 하천수의 pH 값을 나타내며, 납석광산에 가까워질수록 납석광화대에서 직접 용출되는 산성광산배수의 영향으로 최하 2.07까지 감소된다. 납석광상 기원의 강산성배수는 하류로 이동함에 따라 주변 비광화대에서 기원된 다량의 하천수의 유입으로 인해 상당히 희석됨에도 불구하고 하류 약 10km까지 그 영향을 미친다.
2. 하천수내 중금속의 함량은 시료채취 시기에 따라 다소 차이가 있으나, $\text{Al}=0.2\sim 430\text{ppm}$, $\text{Zn}=0.02\sim 10.27\text{ppm}$, $\text{Cu}=2\sim 1663\text{ppm}$, $\text{Cd}=2\sim 816\text{ppm}$, $\text{Pb}=1\sim 1096\text{ppm}$, $\text{Mn}=0.013\sim 213.8\text{ppm}$ 이다. 납석광화대에서 직접 용출되는 산성배수는 먹는 샘물 수질기준을 Al이 최대 2150배 이상, Zn이 10배 이상, Cu가 1.5배 이상, Cd가 80배 이상, Pb와 Mn이 각각 10배, 710배 이상 초과하고 있다.
3. 장기간에 걸친 황화광염대의 풍화에 의해 유리된 가용성 중금속은 광산주변의 토양에 농집되어, Cd는 토양오염대책기준을 최대 4배 이상,

Pb는 토양오염우려기준을 1.5배 이상 초과하고 있다. 광산 주변부의 토양에 있어서 Pb와 Zn은 모암에 비하여 약 2배 정도 부화된 것으로 나타나며, 이는 가용성 중금속을 다량 함유한 산성광산배수가 토양층을 통과할 때 표면흡착, 양이온교환반응 등의 토양과의 상호반응에 의해 토양층 내에 부화되기 때문이다.

4. 하상퇴적물 중의 중금속 함량은 광산주변의 토양에 비해 Cd가 최대 5배 이상, Pb가 3배 이상, Zn과 Cu가 각각 2배, 30배 이상 부화되어 있다. 고농도의 중금속을 함유한 산성광산배수는 비오염지대에서 발달한 pH가 높은 지표수와 혼합되면, 희석작용에 의해 pH가 증가함에 따라 용해도가 감소되어 철산화물 또는 망간산화물 등의 산화물을 형성한다. 이 후 토양층에서와 마찬가지로 표면흡착, 양이온교환반응 등의 산화물 및 하상퇴적물과의 상호반응에 의해 다량의 중금속이 하상퇴적물 내에 부화된다. 이러한 중금속 함량이 높은 하상퇴적물은 수계를 따라 하부로 이동함에 따라 보다 넓은 지역으로 확산되고, 수계의 화학적 환경과 물리적 조건 등의 변화에 의해 재용출되어 2차 오염원으로 작용한다.
5. 물-암석 상호반응 모델링 결과, 물/암석비가 변화함에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 용해, 2차 생성물의 침전 및 용해 등에 따른 농도변화에 의해 다양한 변화양상을 보여준다. SO_4^{2-} 는 반응이 진행됨에 따라 수소이온의 활동도와 상호연관성을 가지며 변화하는 양상을 보이나, HCO_3^- 는 반응초기부터 종결까지 거의 일정한 농도를 유지함을 보여준다. 이는 납석-강우 상호반응(풍화반응)에 있어서 수소이온의 활동도 조절은 탄산염과의 반응보다는 황산염과의 반응이 더 지배적임을 시사한다.
6. 수치반응에 따른 중금속 농도의 변화에 있어서, Al과 Mn의 농도는 2

차 생성물의 침전과 관련하여 수용액내의 농도가 변화하나, 2차 생성물의 침전에 관여하지 않는 Zn, Cu, Pb, Hg, As 등은 반응이 진행됨(pH가 감소하므로 용해도가 증가함)에 따라 지속적인 증가양상을 보여준다. 이들 원소들은 지하수계가 다른 타기원의 지하수 또는 노출되어 지표수와 혼합되면 중금속의 농도를 증가시키며, 또한 회석작용에 의해 용해도가 감소되어 2차 생성물을 형성하거나 직접 토양에 흡착되어 토양오염을 초래한다.

7. 모델링 결과, 물/암석비가 변화함에 따라 김사이트, 철산화물, 망간산화물, 캐오리나이트, 비정질 실리카의 순으로 2차 생성물이 침전됨을 보여준다.
8. 모델링에 의해 생성된 2차 생성물은 모두 실험을 통하여 확인되었으며, Sparks(1995)에 의해 보고된 토양을 구성하는 2차 광물에 포함된다. 이러한 결과는 모델링 결과가 야외현상과 잘 일치하는 좋은 증거이다.

8. 참고문헌

- 김경웅, 백성희, 이현구, 1995, 유구-광주 금은광화대지역에서의 토양 및 농작물의 중금속오염, 자원환경지질, 제28권, p. 389~394.
- 김경웅, 홍영국, 김택남, 1996, 달성광산 주변지역에서의 중금속오염과 이의 처리방법, 자원환경지질, 제29권, p. 57~63.
- 김상현, 전호택, 1993, 삼보 연-아연-중정석 광산 주변 하상 퇴적물에서의 중금속 오염 연구, 광산지질, 제26권, p. 217~226.
- 김수진, 이민성, 김원사, 이수재, 1994, 서울지역의 자연환경 변화에 대한 연구: 남산 화강암 풍화에 관한 환경 광물학적 연구, 지질학회지, 제30권, p. 284~296.
- 김옥배, 나춘기, 1987, 금속광상의 탐사를 위한 자연수 지구화학 탐사법의 개발에 관한 연구, 광산학회지, 제24권, p. 225~266.
- 김진범, 전상호, 김휘중, 1996, 광산배수 수용하천의 중금속이온 평형에 관한 연구, 자원환경지질, 제29권, p. 733~738.
- 김진섭, 1990, 경상분지 동남부 일대에 분포하는 백악기 화산암류에 대한 암석학적 연구, 지질학회지, 제26권, p. 53~62.
- 나춘기, 전서령, 1995, 모악 금·은광산에 방치된 폐석이 주변 수계 및 생태계에 미치는 환경적 영향, 자원환경지질, 제28권, p. 221~229.
- 대한광업진흥공사, 1987, 광상시추조사보고, 제10호.
- 대한광업진흥공사, 1987, 비금속광물특성조사보고서(고령토, 납석 편).
- 박기화, 오민수, 박노영, 1987, 창기 납석 광상에서의 금속광화작용에 대한 연구, KR 89-2A-1, p. 315~341.
- 박맹언, 송용선, 김희준, 김대철, 백인성, 정상용, 송시태, 1988, 광포만 집수 유역내에 분포하는 점토광물의 성인에 관한 연구, 한국수산학회지, 제2권, p. 259~268.
- 박맹언, 1991, 하동지역 회장암 모암의 금·은 광상 성인과 열수변질작용 특성에 관한 연구, 한국과학재단 연구보고서, 34p.

- 박맹언, 1992, 경남 의창지역 모암규제 금 · 은 광화작용의 지구화학적 모델링, 한국학술진흥재단 연구보고서, 36p.
- 박맹언, 최인식, 김진섭, 1992, 유문암-열수 반응과 유광 견운모 광상의 성인, 광산지질, 제25권, p. 225~232.
- 박맹언, 1994, 납석 광산 산성 배수의 기원. (미발간)
- 박맹언, 1996, 납석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류 지역, 한국토양환경학회 부산·경남지부 결성 및 토양환경 세미나, p.109~117.
- 박맹언, 김근수, 1998, 납석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류지역, 한국환경과학회지, 제7권, p. 1~8. (인쇄중)
- 상기남, 1986, 한반도 남부지역의 고령토-납석광상 생성기구, 광산지질, 제19권 특별호, p. 43~52.
- 상기남, 1992, 영남지역 고령토-납석 광상의 성인 연구, 광산지질, 제25권, p. 101~114.
- 손치무, 이상만, 김영기, 김상욱, 김형식, 1978, 동래·월래도폭, 자원개발연구소.
- 심연식, 1996, 소도천 유역의 폐탄광 유출수 정화방안, 대한자원지질학회 추계학술여행 학술발표회, p. 48~63.
- 오대균, 김정엽, 전효택, 1995, 동해탄광 주변 산성광산폐수와 하상퇴적물의 지구화학, 자원환경지질, 제28권, p. 213~220.
- 유재영, 최인규, 김형수, 1994, 춘천 지역의 기반암 종류에 따른 지표수의 지구화학적 특성, 지질학회지, 제30권, p. 307~324.
- 이무성, 나춘기, 이미숙, 김옥배, 김문영, 1995, 침전반응법으로 합성한 수산아파타이트 분말의 중금속 흡착 특성 및 폐수중의 유해 금속 제거제로서의 응용성, 자원환경지질, 제28권, p. 231~241.
- 이무성, 전서령, 나춘기, 정재일, 1996, 동진 금 · 은 · 동 광산 주변에 방치된 폐석의 환경적 영향, 자원환경지질, 제29권, p. 45~55.

- 이민성, 강필중, 1964, 양산도폭, 국립지질조사소.
- 이수재, 김수진, 1994, 남산 화강암의 풍화 및 광물-물 반응에 관한 연구, 한국광물학회지, 제7권, p. 40~48.
- 이창섭, 1986, 경남양산, 유광납석광상의 성인에 관한 연구, 부산대학교 석사학위 논문, 61p.
- 임재명, 조용진, 한동준, 1995, 금속광산 광재의 물성 및 침출특성, 한국폐기물학회, 제12권, p. 534~543.
- 장기홍, 1977, 경상분지내 상부중생계의 층서퇴적 및 지구조, 지질학회지, 제13권, p. 76~90.
- 정명채, 1996, 달성 Cu-W 광산 주변 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염, 자원환경지질, 제29권, p. 305~313.
- 정영욱, 전효택, 1989, 경남 양산 및 밀양지역 납석광상의 지구화학적 연구, 광산지질, 제22권, p. 341~354.
- 정찬호, 김수진, 고용권, 1994, 편마암 열극에서의 물-암석 상호반응에 의한 점토광물 생성, 한국광물학회지, 제7권, p. 49~61.
- 정찬호, 고용권, 김수진, 김천수, 1995, 삼광광산 편마암에서의 수리지구화학 및 물-암석 상화반응, 지질학회지, 제31권, p. 91~105.
- 정찬호, 김천수, 김통권, 김수진, 1997, 편마암-물 반응계에서 지하수의 지하학적 진화 및 이차광물 생성에 관한 반응경로 모델링, 한국광물학회지, 제10권, p. 33~44.
- 지정만, 1962, 납석광상의 성인, 서울대학교 대학원 석사학위 논문.
- 최인식, 1990, 하동 상촌광상의 금 광화작용 성인에 관한 연구, 부산수산대학교 석사학위논문, 55p.
- 환경부, 1996, 토양환경보전업무 편람, 358p.
- 환경부, 1996, 수질환경보전법, 수질보전국.
- 황호승, 전효택, 1995, 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리, 자원환경지질, 제28권, p. 455~467.
- Berner, E. K., and R. A. Berner, 1987, The Global Water Cycle,

- Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 397p.
- C. A. J. Appelo and D. Postma, 1993, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A. A. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536p.
- Code of Federal Regulations, 1986, Chapter 30, Section 701.5, Office of the Federal Register, National Archives and Records Administration, Washington D.C., 622p.
- Donald L. Sparks, 1995, *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Inc., California, 267p.
- Feth, J. H., C. E. Roberson, and W. L. Polzer, 1964, Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada, U.S. Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1535-I.
- Foth, H. D., 1984, *Fundamentals of Soil Science*, 7th ed., John Wiley & Sons, New York, 435p.
- Garrels, R. M., 1967, Genesis of some Ground Waters from Igneous Rocks, In P. H. Abelson (Ed.), *Researches in Geochemistry*, John Wiley & Sons, New York, 663p.
- Garrels, R. M., and F. T. Mackenzie, 1967, Origin of the Chemical Compositions of some Springs and Lakes, *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., Vol. 67, p. 222~242.
- Gunter Faure, 1991, *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*, Macmillan Publishing Company, a division of Macmillan, Inc., New York, 626p.
- James I. Drever, 1982, *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 437p.
- Jingyi Liu, Hongxiao Tang, Yuhuan Lin and Meizhou Mao, 1995, Assessment of Metal Contaminants Dispersed in the Aquatic Environment, In Herbert E. Allen, Chin P. Huang, George W. Bailey

- and Alan R. Bowers (Ed.), Metal speciation and Contamination of soil, Lewis Publishers, USA, 358p.
- Jonh E. Gray, Mark F. Coolbaugh, Geoffrey S. Plumlee, and William W. Atkinson, 1994, Environmental Geology of the Summitville Mine, Colorado, Economic Geology, Vol. 89, p. 2006~2014.
- Jung-Chan Choi and Terry R. West, 1996, Field Experiment on Iron and Aluminum Removal from Acid Mine Drainage Using an Apatite Drain System, Korea Society of Economic & Environmental Geology, Vol. 29, p. 313~323.
- Livingstone, D. A., 1963, Chemical Composition of Rivers and Lakes, In M. Fleischer (Ed.), Data of Geochemistry 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440p.
- Liyuan Liang and John F. McCarthy, 1995, Colloidal Transport of Metal Contaminants in Groundwater, In Herbert E. Allen, Chin P. Huang, George W. Bailey and Alan R. Bowers (Ed.), Metal speciation and Contamination of soil, Lewis Publishers, USA, 358p.
- Patrick J. Sullivan, Jenmife L. Yelton, and K. J. Reddy, 1988, Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation, Environ. Geol. Water Sci., Vol. 11, p. 289~295.
- Mark H. Reed, 1982, Calculation of Multicomponent Chemical Equilibria and Reaction Processes in Systems Involving Minerals, Gasses and Aqueous Phase, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 46, p. 513~529.
- Robert E. Broshears, Robert L. Runkel, Briant A. Kimball, Diane M. Mcknight, and Kenneth E. Bencala, 1996, Reactive Solute Transport in an Acidic Stream: Experimental pH Increase and Simulation of Controls on pH, Aluminum, and Iron, Environ. Sci. Technol., Vol. 30, p. 3016~3024.
- Seth Rose and A. Mohamad Ghazi, 1997, Release of Sorbed Sulfate from

- Iron Oxyhydroxides Precipitated from Acid Mine Drainage Associated with Coal Mining, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 31, p. 2136~2140.
- Spycher, N. F. and Reed, M. H., 1989, Evolution of a Broadlands-type Epithermal Ore Fluid along Alternative P-T Paths: Implications for the Transport and Deposition of Base, Precious, and Volatile Metals, *Economic Geology*, Vol. 84, p. 329~359.
- Spycher, N. F. and Reed, M. H., 1991, Soltherm Data Base for Program Solveq, Minsolv, Chiller, Geocal and Kcal (Personal Communication).
- Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981, *Aquatic Chemistry : An Introduction Emphasizing Equilibria in Natural Waters*, John Wiley & Sons, New York, 780p.
- Sugawara, K., 1967, Migration of Elements through Phases of the Hydrosphere and Atmosphere, *Chemistry of the Earth's Crust*, Vol. 2, p. 501~510.
- T. A. Al, 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. Cosmochim. Acta*, Vol. 61, p. 2353~2366.
- Y. K. Koh, C. S. Kim, C. H. Jeong, D. S. Bae, and M. E. Park, 1996, Hydrogeochemistry in Chungyang Area, Korea, *International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste*, Conference Proceedings, Canadian Nuclear Society, p. 103~112.
- Yong-Kook Hong, L. Filipek and Hyun-Joon Na, 1996, Conceptual Design of Constructed Wetlands to Treat Acid Mine Drainage from the Dalsung W-Cu Mine, Korea, *Korea Society of Economic & Environmental Geology*, Vol. 29, p. 65~75.
- Young Wook Cheong and Iain Thornton, 1994, Acid Mine Drainage and Heavy Metal Contamination of Stream Sediments in the Okdongcheon Stream, Sangdong Area, South Korea, *Korea Society of Economic &*

Environmental Geology, Vol. 27, p. 101 ~ 113.

요 약

한반도 동남부 지역에는 백악기 화산암류의 열수변질작용에 의해 생성된 납석광상이 광역적으로 분포한다. 이들 광상은 많은 양의 황화광물(대부분 황철석)을 포함한다. 황철석은 물과 산소에 노출되면 황산(H_2SO_4)을 형성하고, 황산은 몇 단계의 산화반응과 가수분해를 거쳐 산성광산배수(acid mine drainage)를 형성한다. 산성광산배수는 산도, 3가 철의 침전, 산소의 소모 그리고 탄광 및 알루미늄, 아연, 망간 등과 같은 금속광산과 관련된 중금속의 방출 등을 통하여 하천과 강의 생태계에 영향을 미친다.

납석광산의 상류지역의 하천수의 pH는 6.2~7.2로서 일반적인 하천수의 pH 값을 나타내나, 납석광산에 가까워질수록 pH는 점차 감소하여 납석광화대를 통과해 직접 용출되는 산성광산배수의 경우 낮은 완충능력으로 인해 최하 2.07까지 감소된다. 납석광상기원의 강산성배수는 하류로 이동함에 따라 주변 비광화대에서 발달한 하천수(수~수 십배의 유량)의 유입으로 인해 상당히 희석됨에도 불구하고 하류 약 10km까지 그 영향을 미친다.

광산 주변부의 토양에 있어서 Pb와 Zn은 모암에 비하여 약 2배 정도 부화된 것으로 나타나는데, 이는 가용성 중금속을 다량 함유한 산성광산배수가 토양층을 통과할 때 표면흡착, 양이온교환반응 등의 토양과의 상호반응에 의해 토양층 내에 부화되는 것으로 여겨진다. 하상퇴적물 중의 중금속 함량은 토양에 비해 수~수 십배 이상으로 부화되어 있다.

물-암석 상호반응 모델링 결과, SO_4^{2-} 는 반응이 진행됨에 따라 수소이온의 활동도와 상호연관성을 가지며 변화하는 양상을 보이나, HCO_3^- 는 반응 초기부터 종결까지 거의 일정한 농도를 유지함을 보여준다. 반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 용해, 2차 생성물의 침전 및 용해 등에 따른 농도변화에 의해 다양한 변화양상을 보여준다.

반응에 따른 중금속 농도의 변화에 있어서, Al과 Mn의 농도는 2차 생성물의 침전과 관련하여 수용액내의 농도가 변화하나, 2차 생성물의 침전에

관여하지 않는 Zn, Cu, Pb, Hg, As 등은 반응이 진행됨(pH가 감소하므로 용해도가 증가함)에 따라 지속적인 증가양상을 보여준다. 모델링 결과에서 반응이 진행됨에 따라 킵사이트, 철산화물, 망간산화물, 캐오리나이트, 비정질 실리카의 순으로 2차 생성물이 침전됨을 보여준다.

감사의 글

먼저 논문의 기초부터 완성까지 아낌없는 지도편달을 해 주신 박맹언 선생님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 또한 대학원 생활의 여러 면에서 많은 지도를 해 주시고 심사를 맡아주신 정상용 선생님과 송용선 선생님을 비롯한 학과 선생님들께도 감사의 말씀을 드립니다.

야외지질조사와 실험에 많은 도움을 주신 김근수 박사님과 분석에 많은 도움을 주신 전북대학교의 오창환 교수님, 원자력연구소의 고용권 박사님 그리고 전략광물자원연구소의 최인식 선배님께도 감사드립니다. 그리고 학교 생활에 많은 도움을 준 여러 선배님들과 후배들에게도 감사드리며, 어려울 때 위로를 아끼지 않았던 동기들에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 이 논문이 있기까지 항상 보살펴 주시고 힘이 되어 주신 부모님과 가족들에게 감사드립니다.