



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010年 8月
석사학위논문

화순 폐탄광의 산성광산배수와
침전물에 대한 지구화학적 및
생물학적 변화

조선대학교 대학원

자원공학과

홍 영 의

화순 폐탄광의 산성광산배수와 침전물에 대한 지구화학적 및 생물학적 변화

- Geochemistry and biological variation for acid mine drainage in
abandoned Hwa-sun coal mine, Korea -

2010 년 8 월

조선대학교 대학원

자원공학과

홍 영 의

화순 폐탄광의 산성광산배수와 침전물에 대한 지구화학적 및 생물학적 변화

지도교수 박 천 영

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함.

2010 년 4 월

조선대학교 대학원

자원공학과

홍 영 의

홍영의의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교수 박 영 석 印

위 원 조선대학교 교수 한 오 형 印

위 원 조선대학교 교수 박 천 영 印

2010 년 5월

조선대학교 대학원

목 차

List of tables	1
List of figures	2
Abstract	4
1. 서 론	1
2. 연구지역의 지형 및 지질	3
3. 시료채취 및 분석	4
3.1 시료채취 및 처리	4
3.2 시료분석	10
4. 결과 및 고찰	11
4.1 광산배수의 지구화학적 변화	11
4.2 침전물의 화학작용	26
4.3 철 및 황산화 박테리아	27
4.4 pH-Eh Diagram	38
4.5 포화지수(S.I.)	45
4.6 수질유형 Piper Diagram	54
4.7 XRD	56
5. 결 론	58
6. REFERENCES	59

List of Tables

Table 1	Physical and chemical constituent for acid mine drainage in abandoned Hwasun coal mine.	14
Table 2	Physical and chemical constituent for acid mine drainage in abandoned Hwasun coal mine.	16
Table 3	Chemical composition for the precipitates in abandoned Hwasun coal mine	18
Table 4	Chemical composition for the precipitates in abandoned Hwasun coal mine	19
Table 5	Saturation index of acid mine drainage in the hwa-sun coal mine ·	46
Table 6	Saturation index of acid mine drainage in the hwa-sun coal mine. ·	47

List of Figures

Fig. 1 Sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine	5
Fig. 2 Potograph showing of the sampling sites in the H8	6
Fig. 3 Potograph showing of the sampling sites in the H7.	7
Fig. 4 Potograph showing of the sampling sites in the H6.	8
Fig. 5 Potograph showing of the sampling sites in the H17.	9
Fig. 6 Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine	21
Fig. 7 Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine	22
Fig. 8 Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine	23
Fig. 9 Variation for the constituents of acid mine drainage with pH in abandoned Hwa-sun coal mine	23
Fig. 10 Variation for the constituents of acid mine drainage with pH in abandoned Hwa-sun coal mine	24
Fig. 11 Scanning electron microscopy of <i>Acidthiobacillus</i> spp. from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage	29
Fig. 12 Scanning electron microscopy of <i>Leptospirillum</i> spp. and <i>Acidthiobacillus</i> spp. from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage	30
Fig. 13 Scanning electron microscopy of <i>Leptothrix</i> spp. and diatom from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage 1 and 2 point are the positions of EDS analysis. Note tube-like and hallow sheath structure that precipitated with fine grain of the Fe oxide crust. ..	31
Fig. 14 Scanning electron microscopy of <i>Gallionella ferruginea</i> from the	

	abandoned Hwa-sun coal mine drainage	34
Fig. 15	canning electron microscopy of <i>Gallionella ferruginea</i> from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage. 1 and 2 point are the positions of EDS analysis. Note twisted stalks that coated with fine grain size particles of iron.	35
Fig. 16	Scanning electron microscopy of microorganism from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(H10 sampling site).	36
Fig. 17	Scanning electron microscopy of microorganism from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(H10 sampling site).	37
Fig. 18	Scatter diagram for the content pH and the Eh of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine	43
Fig. 19	Scatter diagram for the content pH and the Eh of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine	44
Fig. 20	Scatter diagram for the content Al and the saturation index (amorphous of Al(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Al(OH) ₄ , Al ⁺³ and gibbsite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine.	48
Fig. 21	Scatter diagram for the content Fe and the saturation index(amorphous of Fe(OH) ₃ , goethite and hematite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine.	49
Fig. 22	Scatter diagram for the content Fe and the saturation index(amorphous of Al(OH) ₃) and gibbsite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine	50
Fig. 23	Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine	50
Fig. 24	Variation for the Al or Al ₂ O ₃ of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine.....	52
Fig. 25	variation or correlation for the S or SO ₄ of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine.	53

Fig. 26 Trilinear plot of acid mine drainage on Piper diagram showing typical water types in Hwa-sun coal mine.55

Fig. 27 X-ray powder diffraction patterns for precipitates in abandoned Hwa-sun coal mine57

Abstract

–Geochemistry and biological Variation for acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine, Korea–

By Hong, young-ui

Advisor : Prof. Park Cheon-Young

Department of Resource Engineering

Graduate School of Chosun University

Acid mine drainage growing *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*-like, *Leptothrix* and *Gallionella ferruginea* in the abandoned Hwa-sun coal mine shows pH vary from 4.30 to 8.46, Fe between 0.04 and 19.69 mg/l, Mn between 0.11 and 4.39 mg/l, SO₄ between 82.13 and 1675.54 mg/l. The saturation index of acid mine drainage were supersaturation with respect to amorphous Fe(OH)₃, goethite and hematite. In XRD analysis, the goethite, kaolinite and quartz were identified in the yellow and white colored precipitation. The nano-size of cylinder shaped particles were adhered on the surface of *Thiobacillus* and these particles may be nucleus of the initial goethite. The curved and vibrioid-shaped morphology of bacteria may be *Leptospirillum*-like microbe in this acid mine drainage. The *Leptothrix* were observed of empty tube-like filaments structure which was plenty of encrusted with Fe particles and the *Gallionella* were easy identified in acid mine drainage with their distinctive structure of twisted stalk with micro-framboid material by SEM.

1. 서론

현재 우리나라 급속한 산업화에 따른 환경오염문제가 대두됨에 따라 대중들이 환경오염에 관심을 가지기 시작했다. 그 중에서도 대중들이 쉽게 생각하지 않는 폐광지역의 갭내폐수, 광미, 폐석 등은 수계나 바람의 의하여 주변지역으로 이동하여 토양이나 수질을 악화시키는 대표적인 중금속 오염이다. 이러한 광산주변의 오염은 자연적으로 오랜 시간에 걸쳐 정화되기도 하지만, 지속적인 유입과 관리소홀로 인하여 자연정화 한계를 넘어서게 되면 환경오염 문제를 야기 시키게 된다.

아직 많은 지역의 폐광지역의 폐석더미가 그대로 남아 있는 것이 실정이며 백화현상 같은 것도 아직 해결되지 않고 하천에 그대로 흐르고 있었다. 급속광산의 폐석더미와 석탄광의 부산물들은 황화물을 다량 포함하고 있어 광산 주변에 산성광산배수를 형성하여 유독성원소들을 지속적으로 유출시키고 있다. 특히 철의 산화에 의해 황색, 갈색 또는 적갈색의 침전물을 형성하여 주변경관을 해치고 있다. 수계에는 수소이온의 농도가 증가하게 되고 유해 금속의 용해도와 이동도를 증가시켜 오염을 일으키게 된다. 일부 광산산성배수는 지하광산에 물이 유입되어서 또는 광석찌꺼기 무더기, 광석 및 석탄 더미, 석탄을 운반하기 전에 상위등급의 석탄으로부터 하위등급의 석탄을 분리하여 쌓아둔 더미위에 빗물이 흘러내려 생성된다. 이는 쉽게 제어 될 수 있다. 이에 비해 노천광산은 위에서 부터 깎아 내리고 다공성의 석탄부스러기가 남게 되어 산소와 침투수에 노출된다. 철과 유황이 산화되는 결과로 pH가 급격히 자리 잡지 못하게 한다. 노천지역은 대 부분의 황화수소염이 산화되어 용탈될 때까지 산성광산배수의 생성이 계속된다. 이리하여 토지가 회복되는 데는 50~150년이 걸릴 수 있다. 비급속 광산의 경우 지반침하, 사면붕괴, 혼탁수 등이 발생하여 민원이 야기되고 있다. 이에 따라 2000년 이후 전담법규의 입법의 필요성이 제기 되기 시작 하였고, 2005년 5월 광해방지법이 제정되었다. 이후 황화광물 제거 및 공기를 차단하기 위한 덮개 설치, pH를 조절하기 위한 알칼리 물질 혼합, 등등이 보고되었다. 일반적으로 자연정화법을 활용한 다단계처리 시설을 설치하면 되지만 이 시설은 시간이 지남에 따라 노후화, 관리부실, 침전물의 과집적 및 시공시 예상치 못했던 지구화학적 문제 등으로 인하여 한계점을 보일 것이다. 이것은 오히려 심각한 잠재 오염원으로 작용될 것으로 판단된다. 그러므로 현재 여러 방치 되어있는 환경저해 요소를 미연에 방지해야한다.

산성광산배수는 채광활동으로 생성된 폐석이나 선광장의 광미에 함유된 황화광물

들이 산화작용을 받아 형성되는 것으로 잘 알려져 있다. 황철석과 같은 황화광물이 지표에 노출되어 산소, 물 및 미생물등과의 반응으로 수소이온, 중금속 이온 및 Fe 수산화물들을 방출하여 주변 수계나 토양을 오염시키고 있다.

본 연구의 목적은 광산배수가 주변 하천지류와 혼합되면서 일어나는 pH, Eh, TDS 및 EC 등과 같은 물리적 인자들의 변화와 광산배수 중에 용해되어 있는 각종 중금속함량의 변화를 지구화학적으로 해석하고자 하였다. 또한 광산배수가 흐르는 하천 바닥에 침전-퇴적된 황갈색 철수산화물과 백색 알루미늄수산화물의 침전물에 포함 되어 있는 중금속함량의 변화를 거리에 따라 해석하고자 하였다. 그리고 광산 배수 중에 서식하는 *Acidthiobacillus* spp., *Leptothrix* spp., *Gallionella* spp.와 같은 철산화 박테리아들의 종 분화를 pH, Fe함량 변화와 함께 해석하여, 이들 철산화박테리아 들에 의하여 광산배수 중에 용해되어 있는 Fe 이온 및 중금속 제거 가능성을 밝히고자 하였다.

2. 연구 지역의 지형 및 지질

연구지역의 지질은 전남 화순군 한천면 지역으로써 시대미상의 편마암류, 고생대의 변성퇴적암층과 이를 부정합으로 피복하는 퇴적암(천운산층, 우산리층) 및 이들을 관입하는 화성암류와 소규모의 용암류와 응회암으로 대별된다. 화순탄전은 하부로 부터 용암산층, 우산리층, 천운산층으로 구분되며 함탄층은 우산리층으로 고생대 평안계로 대비된다. 함탄층을 형성하는 우산리층은 함탄대, 석영편암대, 운모편암대로 구분되며 북서방향을 달리는 용암산배사구조를 형성한다. 천운산층은 하부의 함탄층과 다이아스텀 정도의 부정합관계로 보이며, 600~700m의 층후로 회백색,담황색의 조립내지 중립질 사암과 담회색-흑회색 셰일이 호층을 이루고 있다. 그리고 고알루미나 광상은 천운산층내에 사암과 호층을 이루며 발달된 셰일층 중에서 층준에 따라 Al_2O_3 의 함량이 30~40%로 높고 상대적으로 SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO 의 함량이 낮은 고알루미나 광상을 이루고 있는데 알루미나의 함량이 높은 층준은 협재된 탄층의 하반 셰일층으로 발달도니 경우이거나, 아니면 탄질물을 상당량 함유하는 흑색셰일 층인데, 여기에서 셰일층이 고알루미나 광석층으로 바뀌는데 탄층이나 탄질물과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 셰일층이 미고결상태의 소택지환경에서 탄질물이나 탄층을 형성하고 있는 식물 기원의 유기산이나 부식산에 의해 침출작용을 받았음을 알 수 있고, 이러한 유기산이나 부식산의 침출작용에 의해 알루미나 성분은 잔류하고, 실리카 성분이나 철분, 알칼리금속들은 이동되어져 점차 알루미나성분이 부화되어 고알루미나 셰일층으로 바뀌어진 것이다. 연구지역의 수계는 노인봉에서 발원하는 하천수가 북쪽으로 흐르다가 동서로 흐르는 한천천과 합류되고 있다. 연구지역의 한천천은 폐탄광으로부터 배출된 산성광배수가 유입되고 오음리 주변의 농경지에 농업용수로 이용되고 금전저수지로 유입되어 최종 영산강으로 유출 된다.

3. 시료채취 및 분석

3-1. 시료채취 및 처리

이 연구에서는 화순에 있는 호남탄광을 대상으로 산성광산배수 24개와 하상퇴적물 21개총 45개를 채취하였다. 산성광산배수 속에 서식하는 철산화 박테리아의 종류를 알아보기 위하여 산성광산배수를 50ml 채취하여 2%의 글루타르알데히드 (glutaraldehyde)를 박테리아가 충분히 고정될 수 있도록 첨가하였다. 이 50 ml의 시료를 0.1 μm 의 filter paper로 필터링한 후 75%, 85%, 95%, 100%의 에틸알코올 차례로 적셔주어 탈수시킨 후 SEM 및 EDS분석(Japan, Hitachi, S4800)에 이용하였다. 탈수 시킨 filter paper표면은 Pt코팅 또는 Au코팅하여 SEM으로 관찰을 하였으며, EDS분석은 100%의 Co 표준시료로 영점조정 하여 정량분석을 하였다. 철산화박테리아에 대한 구별 방법 중 하나로 염색을 실시하였다. 염색은 50 ml의 광산배수를 0.1 μm 의 filter paper로 필터링하여 약 5 ml로 농축시켰다. 이 농축된 시료를 슬라이드 글라스에 도말시키고 알콜 램프로 건조시켜 박테리아를 고착시켰다. 고착된 슬라이드 글라스에 염색제, 착색제, 탈색제 및 대조염색제로 처리하여 Gram 염색결과를 광학현미경으로 관찰하였다. 황갈색 또는 백색 침전물들은 현장에서 최대한 부유물질이 들어가지 않게 채취하여 실험실에서 자연 건조시켜 아게이트 몰탈에서 오염되지 않게 200mesh 이하로 미분쇄하였다. 미분쇄된 침전물들은 XRD(Rigaku, Geigerflex D/max rA)분석을 실시하였다. XRD분석 조건은 Cu-K α 선을 이용하여 가속전압 40 kV, 전류30mA, 주사속도 2°/min.으로 3°~70°의 2 θ 구간을 분석하였다. 또한 이 미분쇄한 시료를 캐나다 Activati on Laboratories에 의뢰하여 lithium metaborate와 tetraborate 용제로 혼합한 후 용융시켜 bend를 만들고, 이 bend를 nitric acid에 용해시켜 ICP로 주성분원소, 미량원소 및 REE등을 분석하였으며, 또한 INAA으로 미량원소를 분석하였다.

물 시료는 현장에서 수동진공펌프를 이용하여 0.45 μm 공극의 질산염섬유소 여과지에 통과시켜 부유물질을 최대한 제거하고 진한 질산을 가해 pH 2 이하가 되도록 하였으며 분석 전 까지 4°C이하로 냉장 보관하였다. 음이온 분석 시료는 여과한 후 채수병의 마개를 테이프로 밀봉하여 대기와의 접촉을 피했다.

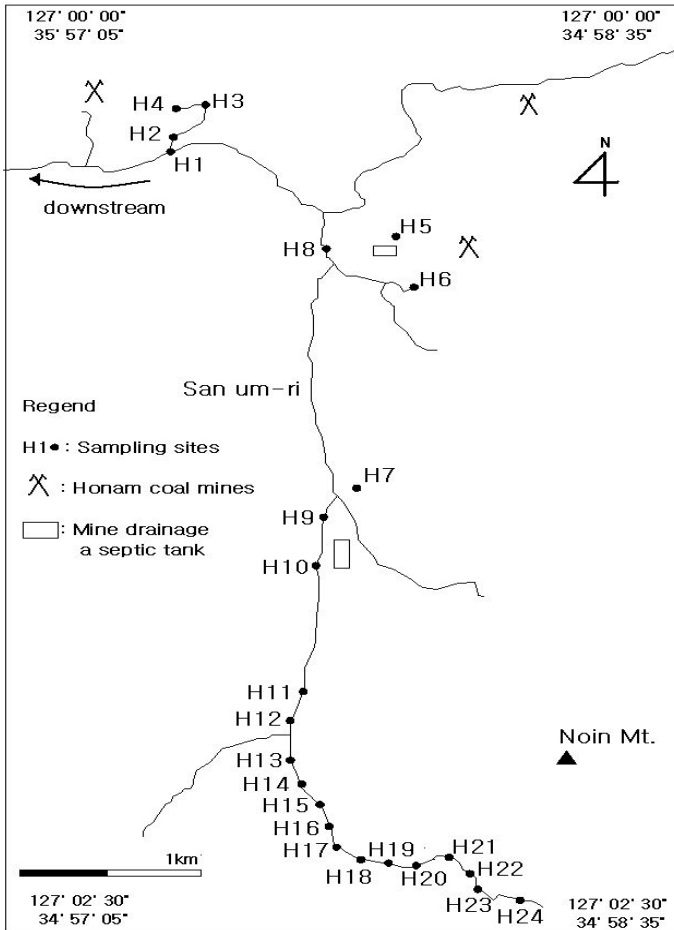


Fig. 1. Sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine.



Fig. 2. Potograph showing of the sampling sites in the H5, H8.



Fig. 3. Potograph showing of the sampling sites in the H7.



Fig. 4. Potograph showing of the sampling sites in the H6.



Fig. 5. Potograph showing of the sampling sites in the H17.

3-2. 시료분석

산성광산배수 시료는 현장에서 수소이온농도(pH), 산화환원전위(Eh), 온도, 용존 산소량(DO), 전기전도도(EC), 총용존고용물질(TDS)등의 특성을 pH측정기(TOA HM14P) 전기전도도 측정기(HACH COS50), ORP측정기(TOA RM-12p), TDS측정기(ORION115) 및 DO측정기(YS195)를 이용하여 측정하였다.

광산배수의 화학분석(chemical analysis)은 한국기초과학지원연구소(대전)(Korea Basis Science Institute, Taejeon)에 의뢰하여 20개 이온을 분석하였다. 양이온은 GFAAS (GF9 0PLUS), AAS(UNICAM989), ICP-AES(ICP1000-III, SHIMADZ) 및 (PQ3S TE, FISON)등을 이용하여 분석하였다. 음이온은 한국기초과학지원연구소 (부산)Korea Basis Science Institute, Busan)의 IC(Dionex-II500)를 이용하여 분석하였다. Bicarbonate 이온 함량은 현장에서 페놀프탈레인용액과 메틸레드-브롬크레졸그린(Methyl red-brom cr esol green)과의 혼합용액을 사용하여 적정법으로 결정하였다. 그리고 산성광산배수의 영표면전하(zero point of charge)를 결정하기 위하여 zeta potential(영국 MALVERN ZETASIZER3000)를 측정하였다. 자연상태의 산성광산배수를 현장에서 60 ml채수병에 가지고와 필터링 한후 측정을 실시 하였다. 그리고 한시료당 10회씩 측정하여 평균 값을 얻었다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 광산배수의 지구화학적 변화

화순 폐탄광지역 수계에 흐르는 산성광산배수의 pH는 4.30에서 8.46 범위로 나타났다(Table 1). 폐석탄광 갱로부터 흘러나오는 광산배수(H24)의 pH는 4.32로 나타나고 하류로 갈수록 서서히 증가하여 H8 지점에서는 7.89로 나타난다. DO 함량은 2.44 mg/l(H24)로 나타나지만 하류로 갈수록 증가하여 8.5 mg/l(H8)로 나타난다. 그리고 광산배수 중에 용해되어 있는 Fe 이온의 함량과 침전물의 Fe₂O₃ 함량 변화가 거리에 따라 거의 일치하여 나타난다. 즉 H24 지점에서 Fe 이온의 함량은 5.5 mg/l이고 침전물의 Fe₂O₃ 함량은 68.73 wt%로 매우 높게 나타나지만 하류로 갈수록 점점 감소하여 H14 지점에서는 각각 0.04 mg/l과 0.39 wt%로 나타난다. 이와 같이 H24 지점에서 Fe 이온의 함량이 높고 DO의 함량이 낮은 원인은 황철석(FeS₂)과 같은 황화광물이 산화 될 때 광산배수중의 용존산소가 소비되기 때문으로 판단된다(Sand et al., 1955; Leduc and Ferroni, 1994). 따라서 황화광물이 산화되기 때문에 H24 지점에 SO₄ 함량이 1608.5 mg/l으로 매우 높은 값을 보이다가 하류로 갈수록 서서히 감소하여 H8 지점에서는 309.13 mg/l로 나타난다. H24 지점에서 Fe 이온 함량과 침전물 중의 Fe₂O₃ 함량 변화가 거리에 따라 거의 일치하여 나타나는데 이는 Fe 이온의 산화 속도율에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 Fe 이온과 Fe₂O₃ 함량 변화가 거리에 따라 거의 일치하는 이유는 Fe 이온은 pH 4 이하에서 산화속도가 매우 느리지만 pH 4 이상에서(H24 지점에서 pH=4.32) 산화속도가 매우 빠르게 진행되어(Emerson, 2000) Fe(OH)₃을 쉽게 형성시켜 침전물로 침전되기 때문이다. 따라서 광산배수 중의 Fe 이온이 산화되어 침전물로 제거되기 때문에 Fe 함량변화가 거리에 따라 감소하고, 산화된 Fe가 침전물의 Fe(OH)₃로 변환되기 때문에 침전물의 Fe₂O₃ 함량 변화는 거리에 따라 증가하게 된다. 그리고 산성광산배수 중의 As 이온 함량(μ g/l)과 철수산화물에 함유되어 있는 As 함량(mg/kg)을

거리별로 나타낸 결과 상류에서 높은 As 함량이 하류로 갈수록 감소하였다. As의 함량이 광산배수에서 그리고 황갈색 철수산화물의 침전물에서 하류로 갈수록 감소한 원인은 비정질의 철수산화물에 흡착되기 때문이다(Pierce and Moore, 1982). 철수산화물의 Fe_2O_3 함량과 As 함량을 관계도로 나타낸 결과 상관계수(r)가 0.83로 나타났다. 이와 같이 황갈색 철수산화물에서 As 함량이 부화된 이유는 다음과 같은 원인으로 광산배수 중에 용해되어 있는 As 이온이 황갈색 철수산화물에 흡착-제거되었기 때문으로 판단된다. 석탄 속에는 항상 Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As 및 Se와 같은 금속이 함유되어 있다(Bhumbla and Keefer, 1994; Lottermoser, 2007). 환원 환경의 석탄 속에서 As는 환원형태인 As^{3+} 로 존재할 것이다. 채광활동으로 석탄이 지표에 노출되면 As^{3+} 도 지표의 산화환경에 노출되어 산화형태인 As^{5+} 로 존재할 것이다(Bhumbla and Keefer, 1994). Wakao et al.(1988)에 의하면 실제로 상류의 광산배수에는 주로 As^{3+} 인 아비산염이 주로 용해되어 있고 하류 광산배수로 갈수록 As^{5+} 인 비소염이 용해되어 있는 것을 확인하였다. 지표환경에서 As의 이온 종은 pH에 주로 영향을 받는다. As는 pH 7 이하 환경에서 +5가인 $H_2AsO_4^-$ 이온 종으로 주로 존재하고 pH 7 이상에서는 $HAsO_4^{2-}$ 이온 종으로 존재한다(Cherry et al., 1979; Cullen and Reimer, 1989; Bhumbla and Keefer, 1994). pH 범위가 4.28에서 8.46로 나타나는 본 연구지역 광산배수에서 As 이온 함량이 1에서 207.2 $\mu g/l$ 범위로 용해되어 있다. 역시 pH 범위가 4.28에서 8.46인 광산배수에 침전물로 형성된 비정질의 황갈색 철수산화물에는 As 함량이 59 mg/kg에서 22400 mg/kg 범위로 나타났다. 비정질의 철수산화물의 등전위점(point of zero charge)은 pH 8.5에서 8.6 이다(Stumm and Morgan, 1981; Mok and Wai, 1994). 비정질의 철수산화물이 pH 8.5 보다 낮은 수용액에 놓이게 되면 양전하를 띠게 되고, 반대로 pH 8.5 보다 높은 수용액에 놓이게 되면 음전하를 띠게 된다. pH 범위가 4.28에서 8.46로 나타나고 있는 본 산성광산배수에서 As 이온 종은 음이온 형태인 $HAsO_4^{2-}$ 으로 존재하게 되고, 비정질의 황갈색 철수산화물은 양전하를 띠게 될 것이다. 따라서 광산

배수에서 음이온 형태인 $HA_sO_4^{2-}$ 이온이 비정질의 철수산화물 표면에 정전기적으로 흡착되었을 것이다.

그리고 H24 지점에서 높은 함량으로 나오는 Fe 이온과 S 이온은 대기 중의 산소와 무기적 산화작용을 받아 침전되어 제거되기도 하겠지만, 철산화-황산화 박테리아인 *Acidthiobacillus* spp., 황산화 박테리아인 *Acidthiobacillus thiooxidans*(Nordstrom and Southam, 1997)나 *Leptospirillum ferrooxidan* 종(Sand et al., 1992, 1995)들과 같이 미생물체들에 의하여 유기적 산화작용을 받아 제거되기 때문에 Fe와 SO_4 함량이 거리에 따라 감소하는 경우도 있을 것이다(Baker and Banfield, 2003). H24 지점에서 Fe 이온 함량은 물론 Mn 함량도 3.62 mg/l로 높게 나오다가 하류로 갈수록 감소하여 H8 지점에서는 0.51 mg/l로 나온다. 이와 같이 Mn의 함량이 거리에 따라 감소하는 이유는 침전물의 $Fe(OH)_3$ 에 흡착되어 제거되는 경우도 있겠지만, *Leptothrix* spp.이나 *Gallionella* spp. 종과 같은 철산화 박테리아에 의하여 대사작용에 이용되기 때문에 하류로 갈수록 그 함량이 감소하는 것으로 판단된다(Ghiorse, 1984; Hallberg and Ferris, 2004)

Table 1. Physical and chemical constituent for acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine.

	T(°C)	pH	EC (ms/m)	Eh (mv)	TDS (mg/l)	DO (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)
H1	17.9	8.24	130.6	118	469	6.55	4.34	1.35
H2	16.4	8.46	130.9	106	469	4.80	2.90	1.45
H3	18.5	7.99	132.2	112	554	4.96	3.10	1.57
H4	17.4	7.22	133.4	100	551	3.28	3.34	1.74
H5	15.4	7.01	41.3	24	186	1.36	2.00	0.66
H6	16.1	6.93	95.1	93	401	0.82	2.12	0.70
H7	14.4	6.42	94.5	4	393	1.27	1.57	0.56
H8	12.1	7.89	113	78	323	8.50	3.19	0.83
H9	11.3	5.75	386	138	474	8.30	4.02	1.12
H10	11.8	5.91	414	234	503	7.81	4.07	1.03
H11	14.2	5.79	433	258	689	7.65	3.39	0.86
H12	15.1	5.67	420	305	561	5.36	3.51	1.12
H13	16	5.55	692	311	464	6.10	1.85	0.69
H14	12.7	6.57	621	449	366	5.89	5.29	2.10
H15	14	4.53	973	438	704	7.12	2.07	0.84
H16	13.5	4.47	993	460	735	6.36	1.69	0.54
H17	13.6	4.51	1330	491	675	5.31	1.54	0.54
H18	13.9	4.29	1220	517	922	5.12	2.50	1.10
H19	14.1	4.30	1350	510	928	4.30	1.85	0.65
H20	14.3	4.28	1400	523	927	3.67	1.73	0.63
H21	14.3	4.32	1280	510	926	3.45	1.98	0.72
H22	14.7	4.37	1400	537	915	2.96	2.01	0.79
H23	14.8	4.37	1290	540	913	2.74	2.48	0.93
H24	14.7	4.32	1330	541	918	2.44	2.27	0.90

T; temperature, EC; electrical conductivity, Eh; redox potential, TDS; total dissolved solid, DO; dissolved oxygen,

Table 1. Continued

	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	Al (μ g/l)	Cr (μ g/l)	Co (μ g/l)	Ni (μ g/l)
H1	86.2	40.23	0.89	0.44	0.081	0.7	3.4	12.4
H2	202.4	80.66	0.31	1.06	0.045	0.6	4.8	11.7
H3	211.8	93.31	1.68	1.19	0.124	0.9	7.7	14.3
H4	220.2	101.61	2.35	1.37	0.043	0.6	4.8	11.4
H5	45.0	12.39	0.41	0.11	0.161	0.7	3.9	12.6
H6	69.7	41.90	4.45	0.71	0.302	0.9	9.8	14.6
H7	44.4	30.50	19.69	2.06	0.189	0.5	47.9	60.6
H8	77.4	27.4	0.36	0.51	0.32	0.2	16.9	34.8
H9	60.8	21.9	0.08	0.91	3.38	0.3	48.7	101.6
H10	66.1	23.4	0.08	0.99	4.63	0.5	54.7	109.9
H11	76.7	30.6	0.10	1.64	10.7	0.9	105.7	196.3
H12	139.2	55.3	0.21	3.13	25.5	2.0	204.8	360.5
H13	65.8	30.4	0.17	1.80	16.9	1.4	132.8	235.9
H14	224.3	55.3	0.04	1.53	1.5	0.1	98.2	178.7
H15	89.7	46.2	0.67	2.72	27.5	2.9	217.1	373.2
H16	76.5	37.4	0.65	2.25	21.0	2.2	170.5	297.4
H17	62	31.7	1.02	1.84	17.4	1.8	142.3	249.8
H18	160.7	75.2	3.98	4.39	36.7	4.5	322.2	545.5
H19	115.1	57.5	3.10	3.42	27.3	3.2	232.7	392.3
H20	111.6	58.7	3.66	3.50	17.7	3.4	232.1	399.2
H21	128.1	60.2	4.49	3.68	25.8	3.4	230.9	394.4
H22	139.8	55.9	4.99	3.38	26.7	3.2	234.3	398.9
H23	173.6	73.8	6.66	4.36	35.1	4.5	306.9	516.9
H24	146.7	59.1	5.50	3.62	29.5	3.8	267.7	451.5

Table 2. Physical and chemical constituent for acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine.

	Cu ($\mu\text{g/l}$)	Zn ($\mu\text{g/l}$)	Si (mg/l)	Sr (mg/l)	As ($\mu\text{g/l}$)	Rb ($\mu\text{g/l}$)	Mo ($\mu\text{g/l}$)	Cd ($\mu\text{g/l}$)	Hg ($\mu\text{g/l}$)
H1	3.1	6.3	2.17	0.42	72.1	3.29	1.75	<0.05	<1
H2	2.5	4.2	2.21	0.75	106.4	3.45	3.97	<0.05	<1
H3	3.8	7.3	2.86	0.78	228	5.14	6.35	<0.05	<1
H4	1.5	1.3	3.24	0.83	207.2	3.77	4.83	<0.05	<1
H5	3.4	10.5	3.12	0.18	34.2	2.21	0.42	<0.05	<1
H6	6.0	16.5	1.74	0.47	174.9	3.06	1.11	<0.05	<1
H7	0.7	43.7	1.53	0.28	7.9	2.00	0.13	<0.05	<1
H8	5.3	42.3	2.27	0.35	0.4	3.78	0.21	0.17	<1
H9	26.6	117.8	4.05	0.35	0.8	2.12	0.21	0.32	<1
H10	16.2	101.9	4.27	0.37	0.9	1.71	0.17	0.38	<1
H11	25.0	160.8	5.64	0.44	1.3	1.58	0.20	0.49	<1
H12	34.2	260.4	8.60	0.64	4.3	2.65	0.30	0.63	<1
H13	22.2	174.3	5.01	0.34	4.0	1.71	0.19	0.40	<1
H14	15.1	130.7	2.79	2.14	1.6	3.48	0.55	0.36	<1
H15	40.0	273.2	7.25	0.33	1.1	2.35	0.18	0.51	<1
H16	28.7	213.6	5.54	0.27	1.1	1.79	<0.05	0.43	<1
H17	22.5	181.8	5.12	0.21	1.0	1.63	<0.05	0.38	<1
H18	39.3	365.5	9.57	0.50	3.8	3.59	<0.05	0.64	<1
H19	29.5	270.3	6.98	0.36	2.8	2.46	<0.05	0.48	<1
H20	28.4	269.1	6.70	0.34	3.0	2.57	<0.05	0.46	<1
H21	26.1	267.7	6.62	0.37	3.6	2.56	<0.05	0.47	<1
H22	24.5	271.9	7.06	0.43	4.8	2.68	<0.05	0.45	<1
H23	34.2	346.1	9.07	0.49	6.6	3.48	<0.05	0.61	<1
H24	31.0	306.0	7.50	0.44	5.6	3.21	<0.05	0.58	<1

Table. 2. Continued

	Pb ($\mu\text{g/l}$)	Th ($\mu\text{g/l}$)	U ($\mu\text{g/l}$)	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	PO ₄ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)
H1	0.22	0.27	3.10	0.10	2.79	0.90	0.40	230.31	109.8
H2	0.36	0.09	7.23	0.10	1.46	N.D.	N.D.	262.73	122
H3	0.55	0.09	11.12	0.10	1.31	N.D.	N.D.	345.33	115.9
H4	0.07	0.04	8.27	0.10	1.85	N.D.	N.D.	265.32	128
H5	0.59	0.03	0.89	0.10	2.09	N.D.	N.D.	82.13	48.8
H6	0.93	0.07	2.23	0.21	1.77	N.D.	N.D.	192.26	55
H7	0.08	0.02	0.64	0.19	1.64	N.D.	N.D.	316.17	30.5
H8	0.68	2.14	0.34	0.10	1.78	N.D.	0.59	309.13	331.3
H9	1.06	0.48	2.10	0.30	2.37	N.D.	N.D.	460.80	336.1
H10	1.98	0.26	2.41	0.30	2.28	N.D.	N.D.	524.81	304.7
H11	2.33	0.52	5.12	0.40	2.10	N.D.	0.70	815.86	1144
H12	4.36	2.61	10.66	0.50	1.41	N.D.	0.50	994.06	549.2
H13	2.70	2.28	6.79	0.61	2.14	N.D.	N.D.	1243.69	594.9
H14	1.51	0.23	5.76	0.31	2.14	N.D.	N.D.	723.67	1556
H15	15.93	8.01	6.96	0.60	1.81	N.D.	N.D.	1281.05	140
H16	4.03	6.31	5.26	0.30	0.91	N.D.	0.10	1016.59	13.7
H17	3.24	5.39	4.00	0.40	1.60	N.D.	0.40	1067.28	16.5
H18	6.28	15.66	9.47	0.80	1.59	N.D.	N.D.	1652.21	
H19	4.23	11.16	6.80	0.91	1.51	N.D.	N.D.	1676.54	
H20	4.28	11.25	6.77	0.71	1.22	N.D.	0.41	1487.20	
H21	4.07	11.32	6.81	0.40	1.01	N.D.	0.30	1334.87	
H22	3.67	11.38	6.91	0.61	1.32	N.D.	N.D.	1496.19	
H23	5.41	15.09	8.96	0.60	1.10	N.D.	0.20	1377.15	
H24	5.23	13.00	7.92	0.72	1.34	N.D.	0.31	1608.50	

N.D.: not detected,

Table 3. Chemical composition for the precipitates in abandoned Hwa-sun coal mine(units; SiO₂~Total=wt%, Zata Potential(mV)).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total	Zata
H1	3.61	0.39	18.08	3.52	0.63	26.39	0.08	0.06	0.012	0.02	36.94	89.72	-19.8
H2	4.39	1.05	34.54	4.26	0.6	11.83	0.08	0.08	0.017	0.03	33.04	89.91	-22.2
H3	3.15	0.19	54.07	1.54	0.3	3.3	0.01	0.02	0.008	0.04	29.28	91.9	-12.3
H4	4.45	0.34	53.7	1.22	0.31	3.07	0.07	0.13	0.012	0.04	27.94	91.28	-11.3
H5	21.17	7.11	38.17	1.38	0.38	0.85	0.24	1.24	0.317	0.23	24.77	95.85	-15.7
H6	3.48	0.47	64.96	0.35	0.27	1.64	0.08	<0.01	0.032	0.11	26.52	97.86	-15
H7	4.16	9.64	51.23	0.03	0.07	0.31	0.08	<0.01	0.008	0.02	33.24	98.8	-5.1
H9	6.93	38.45	1.63	0.02	0.2	0.41	0.56	0.74	0.054	0.04	50.61	99.64	8.8
H10	8.82	36.55	0.85	0.02	0.21	0.4	0.6	1.02	0.058	0.03	51.26	99.81	1.3
H11	6.18	34.36	1.38	0.02	0.18	0.36	0.5	0.67	0.043	0.03	55.12	98.85	-0.4
H12	7.47	39.41	1.74	0.03	0.23	1.01	0.1	0.17	0.04	0.02	48.22	98.45	1.7
H14	6.28	37	0.39	0.02	0.3	1.03	0.52	0.64	0.038	0.01	52.7	98.94	7.1
H15	37.43	11.06	25.79	0.06	0.34	0.4	0.25	1.45	0.481	0.12	22.52	99.91	-3.2
H16	5.51	1.59	31.74	0.04	0.67	1.48	0.05	0.27	0.042	0.27	53.8	95.46	-6.9
H18	8.64	2.03	60.79	0.03	0.23	0.22	0.05	0.25	0.119	0.23	26.89	99.48	-3.8
H19	2.02	0.8	64.53	0.02	0.22	0.23	0.01	0.06	0.019	0.18	31.99	100.1	-4.4
H20	11.31	2.85	57.75	0.02	0.35	0.26	0.05	0.31	0.155	0.18	26.65	99.88	-2.5
H21	25.29	5.72	45.97	0.03	0.53	0.24	0.14	0.7	0.351	0.21	19.41	98.59	-3.2
H22	10.31	2.34	60.6	0.02	0.23	0.16	0.07	0.3	0.151	0.28	24.15	98.6	-3.9
H23	1.34	0.57	67.98	0.01	0.07	0.11	0.03	0.07	0.01	0.34	29.54	100.1	-3.3
H24	1.06	0.49	68.73	0.01	0.11	0.23	0.01	0.07	0.01	0.13	28.6	99.45	-3.4

Table 4. Chemical composition for the precipitates in abandoned Hwa-sun coal mine(S ; wt%, As~Pb=mg/kg).

	S	As	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb
H1	0.33	6490	275	3	<0.5	127	9	<1	5	46	9
H2	0.28	12200	456	<1	<0.5	189	8	6	10	71	7
H3	0.10	20500	266	<1	<0.5	85	15	1	14	35	11
H4	0.14	22400	244	<1	<0.5	67	13	1	19	25	14
H5	0.34	16100	438	24	<0.5	170	37	32	17	171	38
H6	0.19	11900	311	<1	<0.5	47	33	1	24	33	12
H7	1.04	317	31	<1	1.8	18	25	21	3	29	41
H9	5.7	59	55	6	<0.5	7	49	9	<2	7	<5
H10	6.29	63	76	6	<0.5	6	46	28	<2	8	<5
H11	6.97	63	55	8	<0.5	6	54	19	2	9	<5
H12	3.27	99	48	6	<0.5	14	61	47	5	34	<5
H14	6.66	856	44	5	<0.5	8	30	19	6	15	<5
H15	1.39	630	315	17	0.7	14	84	67	6	28	27
H16	4.63	2060	28	48	1	19	62	46	17	33	26
H18	2.13	2820	94	6	2.9	9	56	185	12	10	29
H19	2.78	2550	25	<1	1.9	5	66	75	18	11	17
H20	2.08	2110	149	7	1	6	56	128	11	12	16
H21	1.27	2230	295	5	0.7	7	75	166	7	19	20
H22	1.72	3650	108	<1	3.2	4	64	208	11	12	19
H23	2.6	5860	15	<1	2.6	5	34	139	13	5	24
H24	2.6	2150	12	6	4.1	7	58	160	8	8	16

Table 4. continued
 (Sb ~ Zr=mg/kg).

	Sb	Sc	La	Sr	V	U	Zn	Zr
H1	0.9	1.3	3.4	423	<5	10.1	5	19
H2	4.4	1.9	5.1	390	<5	10.8	9	34
H3	4.1	2.4	7.7	290	<5	21.9	19	23
H4	0.3	1.9	7.6	258	<5	25.8	20	18
H5	12.3	8.4	32.5	80	42	42.3	22	104
H6	2.9	3.5	205	176	<5	52.9	146	37
H7	2	13.1	240	25	11	165	205	179
H9	0.2	21.5	8.1	22	13	10.4	29	23
H10	0.4	22.4	7.4	29	9	11.8	25	32
H11	0.2	26.2	4.6	20	9	8.4	21	16
H12	1.4	29.4	23.8	100	8	59.3	82	26
H14	<0.2	26.9	9.5	71	6	30.6	32	19
H15	2.2	13.9	42.9	104	50	7.6	52	199
H16	1.7	20.1	10	38	9	7.8	45	18
H18	6.6	5.8	6.7	17	26	4.4	50	30
H19	3	3.1	2	8	<5	<0.5	30	11
H20	3.9	5	9.4	23	18	<0.5	41	67
H21	6.7	7.1	24.2	45	37	<0.5	52	149
H22	0.6	6.4	7.6	18	16	<0.5	43	54
H23	1.5	3.4	1.2	5	10	<0.5	31	8
H24	0.5	1.7	1.4	7	<5	3.3	38	6

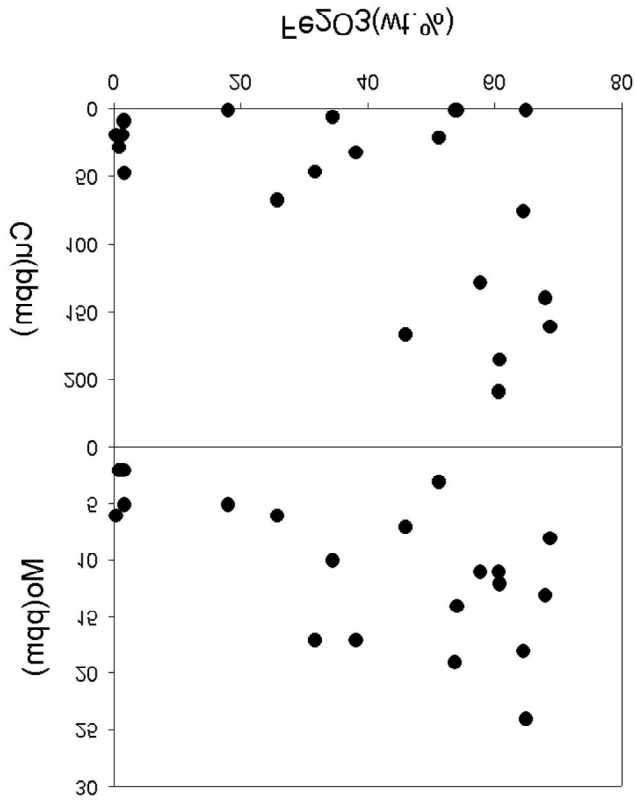


Fig. 6. Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine

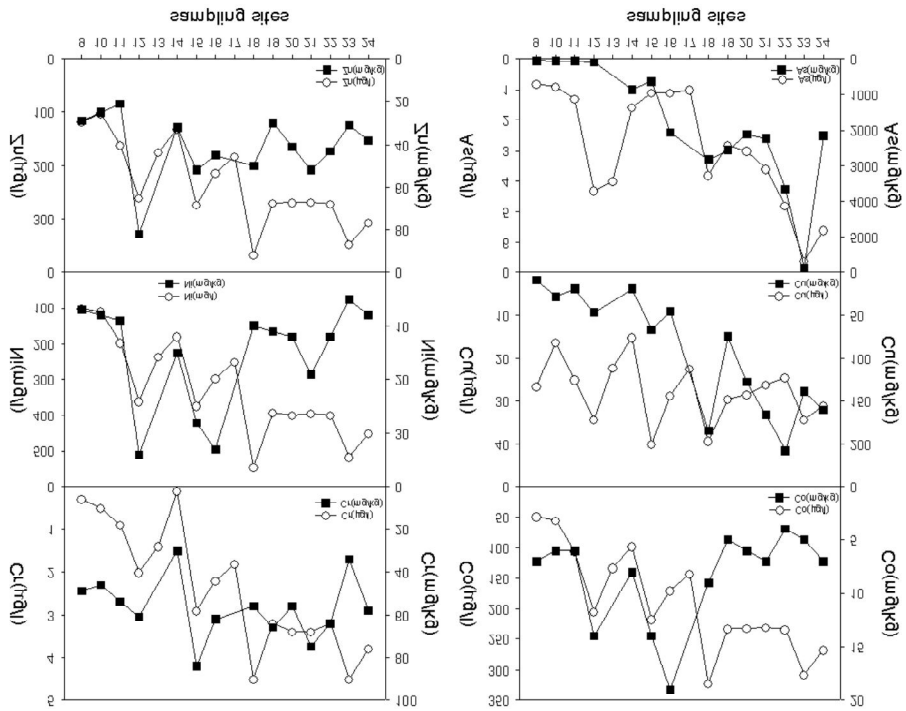


Fig. 7. Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine(open circles =acid mine drainage, full squares=precipitates).

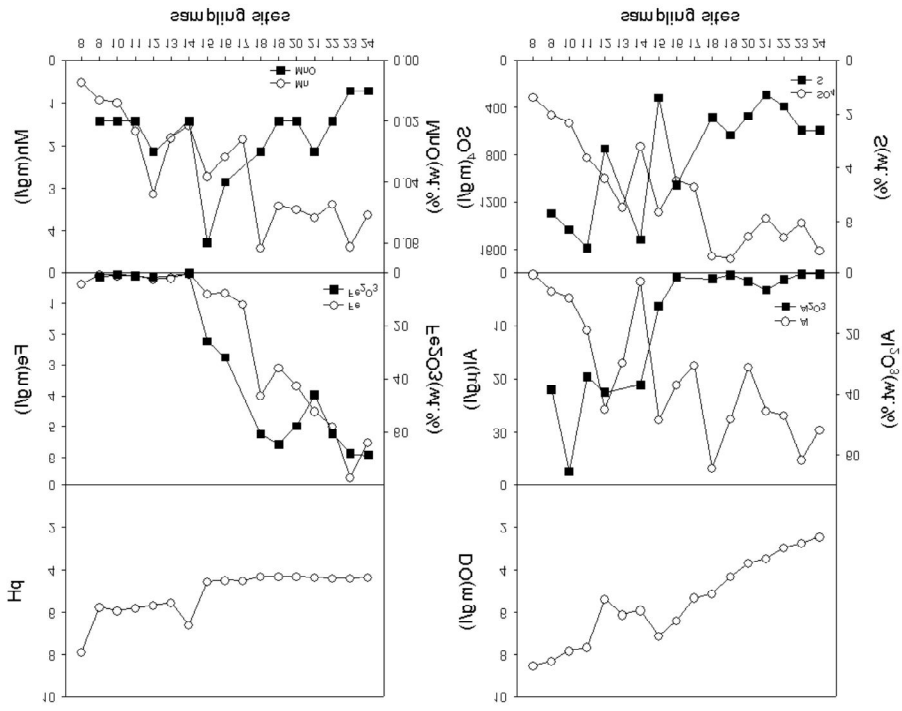


Fig. 8. Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine(open circles =acid mine drainage, full squares=precipitates).

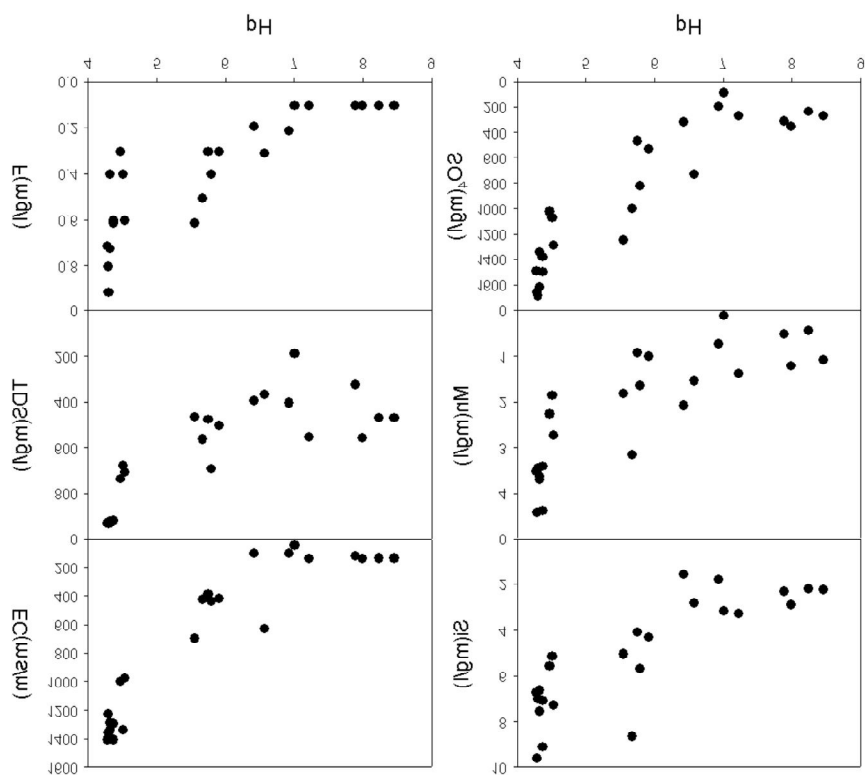


Fig. 9. Variation for the constituents of acid mine drainage with pH in abandoned Hwa-sun coal mine(circles =acid mine drainage)

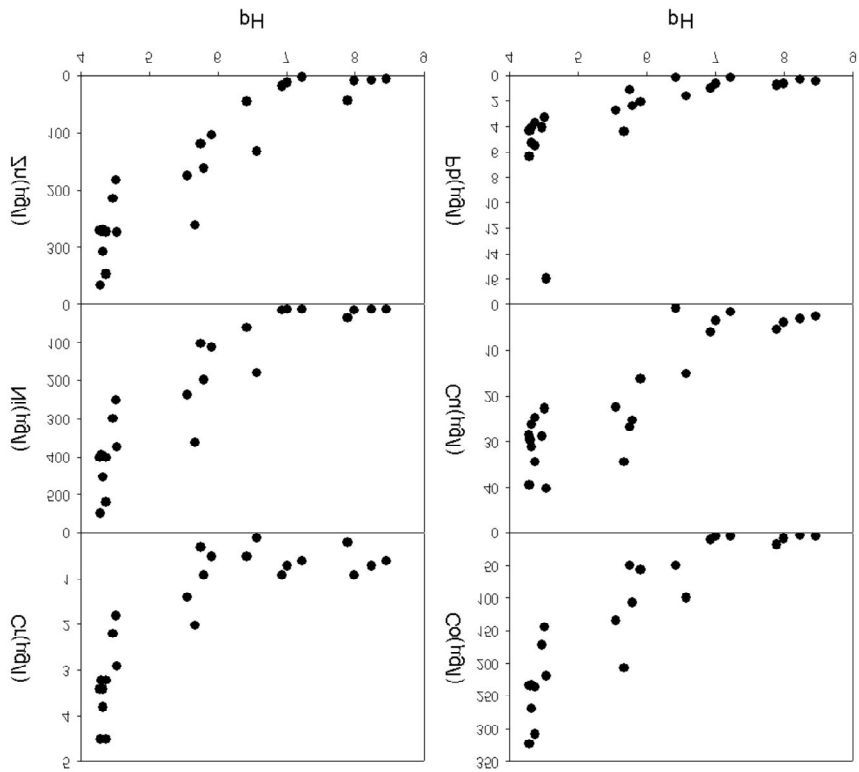


Fig. 10. Variation for the constituents of acid mine drainage with pH in abandoned Hwa-sun coal mine(circles =acid mine drainage)

광산배수의 물리화학적 자료를 이용하여 포화지수(Parkhurst and Appelo, 1999)를 결정한 결과 비정질의 철수산화물인 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, goethite 및 hematite등이 과포화로 나타났다. 광산배수 중의 pH 변화와 Fe 이온 함량 사이는 상관성이 없이 나타나지만, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 은 pH 6 이하에서는 모두 불포화이지만 pH 6 이상에서는 모두 과포화로 나타났다. goethite와 hematite는 모든 pH 범위에서 모두 과포화로 나타났다. 침전물에 대한 XRD 분석에서 비정질의 철수산화물과 goethite가 확인되었다.

한편 H24 지점에서 Al 이온의 함량은 $29.5 \mu\text{g/l}$ 이지만 하류로 갈수록 감소하여 H8 지점에서는 $0.32 \mu\text{g}$ 으로 나타난다. 하지만 침전물의 Al_2O_3 함량은 H24 지점에서 0.49 wt%이던 것이 하류로 갈수록 점점 증가하여 H9 지점에서는 38.45 wt%로 나타난다. 이와 같이 산성광산배수 중의 Al 함량 변화와 침전물의 Al_2O_3 함량 변화가 거리에 따라 반대로 나타나는 원인은 Al 이온이 pH가 증가함에 따라 용해도 감소에 따라 과포화 되어 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 형성하여 침전되어 제거되기 때문이다. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 pH 증가와 함께 침전물로 형성되는 원인을 포화지수에서 잘 나타나고 있다. 광산배수 중의 Al 이온은 pH 증가와 함께 그 함량이 감소하여 나타나다가 pH 5~6 부근에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 나 gibbsite로 과포화 되어 침전되기 때문에 pH 7.89인 H8 지점에서는 $0.3 \mu\text{g/l}$ 이하로 나타나고 있다. 실제로 광산배수의 pH가 5~6인 현장에서 백색침전물이 형성되어 있는 것이 관찰되고 있다.

4. 2. 침전물의 화학작용

산성광산배수로부터 침전되어 형성된 황갈색 백색침전물을 평균 함량으로 비교해보면 주로 Fe_2O_3 (38.31 wt%), Al_2O_3 (11.07 wt%) 및 SiO_2 (8.71 wt%)로 구성되어 있다(Table 3). 침전물 중의 Fe_2O_3 함량은 0.85 wt%에서 68.73 wt% 범위로, Al_2O_3 함량은 0.19 wt%에서 39.41 wt% 범위로 그리고 SiO_2 함량은 1.06 wt%에서 37.43 wt% 범위로 나타난다. Fe_2O_3 함량이 25 wt% 이상으로 나오는 침전물은 모두 현장에서 황갈색 침전물로 관찰되고, Al_2O_3 함량이 30 wt% 이상으로 나오는 침전물은 모두 현장에서 백색 침전물로 되어 있는 것이 관찰된다. 침전물 중에 S의 함량이 0.1 wt%에서 6.97 wt% 범위로 나타나며 하류로 갈수록 그 함량이 규칙적으

로 증가한다(Fig. 8). 특히 침전물 중에 As의 함량이 59 mg/kg에서 22,400 mg/kg로 매우 높게 나타나고 있다(Table 4).

산성광산배수로부터 침전되어 형성된 침전물에 대한 XRD분석에서 goethite, kaolinite 및 quartz 등이 관찰된다.

4. 3. 철 및 황 산화박테리아

H24 광산배수 시료에서 *Acidthiobacillus* spp.으로 판단되는 박테리아들이 SEM 분석에서 관찰되었다. 이들 박테리아들의 모양은 막대 모습으로 길이는 1.24 μm 에서 1.15 μm 와 직경은 0.6 μm 에서 0.48 μm 로 나타난다. H24 광산배수 시료에 대한 Gram 염색 결과 gram negative로 나타났다. H24 광산배수는 pH가 4.32, Eh가 541mv, Fe 이온 함량은 5.5 mg/l, SO_4 함량은 1608.5mg/l로 측정되었다. H24 시료에서 관찰되는 *Acidthiobacillus* spp.으로 판단되는 박테리아들이 H23 시료와 H22 시료에서도 관찰되었다. H23과 H22 두 지점의 pH 는 각각 4.37로 Eh는 각각 540 mv, 537 mv, Fe 이온 함량은 각각 6.66 mg/l, 4.99 mg/kg, 그리고 SO_4 함량은 각각 1377.15 mg/l, 1496.19 mg/l로 나타난다.

*Acidthiobacillus ferrooxidans*는 ferrous iron과 sulfur 양쪽을 산화에너지원으로 사용하고 대기 중의 CO_2 를 고정하여 C를 대사작용에 이용하는 chemolithotrophic bacterium이다(Nordstrom and Southam, 1997). *Acidthiobacillus* spp.들은 호산성 박테리아로, pH 1.5~6.0 범위까지 서식 할 수 있으며 2.0 이하에서 최적으로 성장하는 것으로 알려져 있으며(Leduc and Ferroni, 1994). 일반적으로 0.5~1.5 μm 의 막대 형태이고, 적정온도가 30~35 $^{\circ}\text{C}$ 인 것으로 알려져 있지만(Norris, 1990), 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 생존 할 수 있는 psychrophilic bacterium이다(Johnson, 1998).

Fig. 11의 박테리아 세포 표면에 부착되어 있는 많은 원통 모양의 입자들이 관찰된다. 이들 원통 모양의 입자들의 길이는 121~191 nm, 직경은 29.3~34.7 nm이다.

이들 침상의 결정들은 크기가 너무 작아 EDS분석 할 수 없었다. 박테리아 세포 표면에 부착된 이들 원통 모양의 입자들은 아마 goethite로 성장 할 수 있는 초기의 핵화 물질로 생각된다. 원핵생물은 Gram positive 박테리아나 Gram negative 박테리아 모두 세포 표면이 음전하를 띠게 된다. 특히 Gram negative 박테리아는

outer membrane과 plasma membrane로 된 얇은 막으로 구성되어 있고 음전하를 띄게 되어 양이온들이 흡착된다(Beveridge and Fyfe, 1985; Southam, 2000). 양전하를 띄는 양이온들이 정전기적으로 음전하를 띄는 박테리아 표면에 흡착되면 나노크기의 광물입자가 형성되고, 계속하여 금속성 이온들이 흡착되면 광물이 형성되는 것으로 알려져 있다(Fortin et al., 1997; Schultze-Lam et al.). 박테리아 세포 표면에 원통 모양의 입자들이 부착되어 관찰되는 시료는 H24 지점으로서 Fe와 Mn 이온의 함량이 각각 5.5 mg/l, 3.62 mg/l이고, 이 지점에서 침전물에 대한 Fe_2O_3 와 MnO의 함량은 각각 68.73 wt%, 0.01 wt%으로 나타나고 있어, 이들 원통 모양의 입자들은 철수산화물이나 망간수산화물이 형성될 조건이 충분히 있는 것으로 생각된다. 특히 이 지점(H24)은 goethite와 hematite에 대한 포화지수가 각각 4.97, 11.89로 나오고, XRD 분석에서 goethite가 관찰되는 것으로 보아 원통 모양의 입자들은 goethite의 입자들로 판단된다. H23 시료와 H22 시료에서도 Fig. 11에서와 같은 종류의 박테리아들이 SEM 분석에서 관찰되고, 역시 이들 박테리아 세포 표면에도 원통 모양의 입자들이 관찰되고 있다.

Fig. 12은 H13 지점에서 채취된 시료에서 관찰되는 박테리아로서 굵은형태를 띄는 *Leptospirillum*로 생각된다(Sand et al., 1992). 호산성환경에 서식하는 *Acidthiobacillus*와 *Leptospirillum*의 차이점은 *Acidthiobacillus* spp.는 곧은 막대모양으로 나타나지만 *Leptospirillum*은 굽은 막대 모양으로 그리고 *Acidthiobacillus* spp.는 ferrous iron 과 sulfur 양쪽을 산화시킬 수 있지만 *Leptospirillum*은 sulfur만 산화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Harrison, 1984). H14와 H12 지점의 침전물에 대한 S의 함량이 각각 6.66 wt%, 3.27 wt%로 그리고 SO_4 의 함량이 1243.69 mg/l으로 나와 황산화박테리아인 *Leptospirillum* 종들이 서식하기에 충분한 것으로 생각된다.

Fig. 13은 H18 지점에서 속이 빈 원통 모양의 철산화박테리아인 *Leptothrix* spp.이 관찰된다.

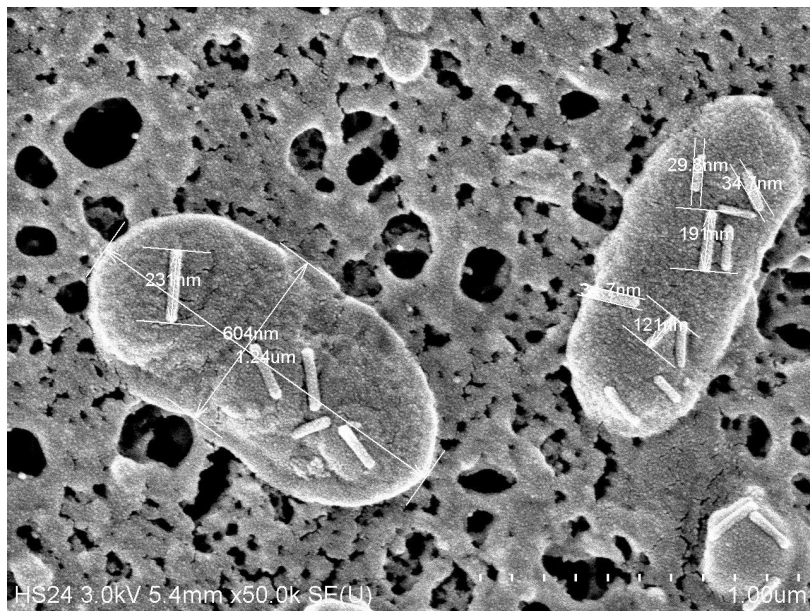
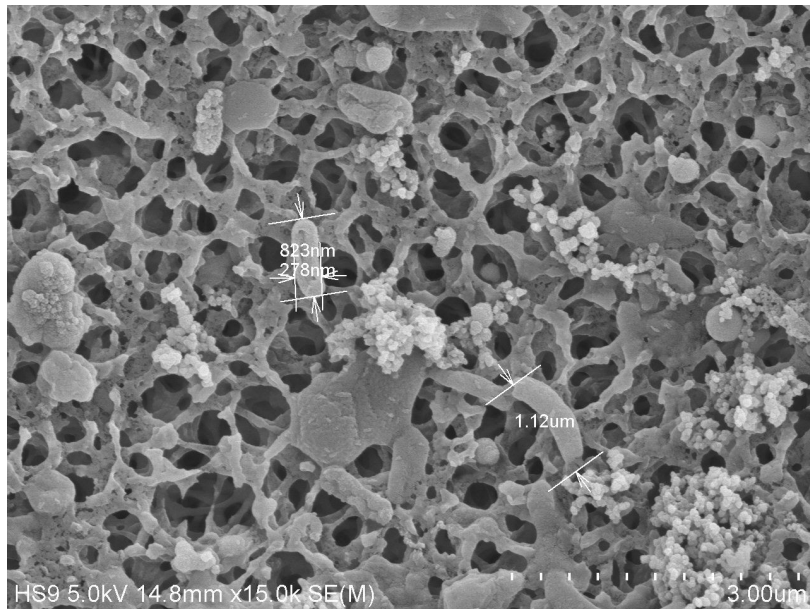


Fig. 11. Scanning electron microscopy of *Acidithiobacillus* spp. from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage (up; H9 sampling site, down; H24 sampling site).

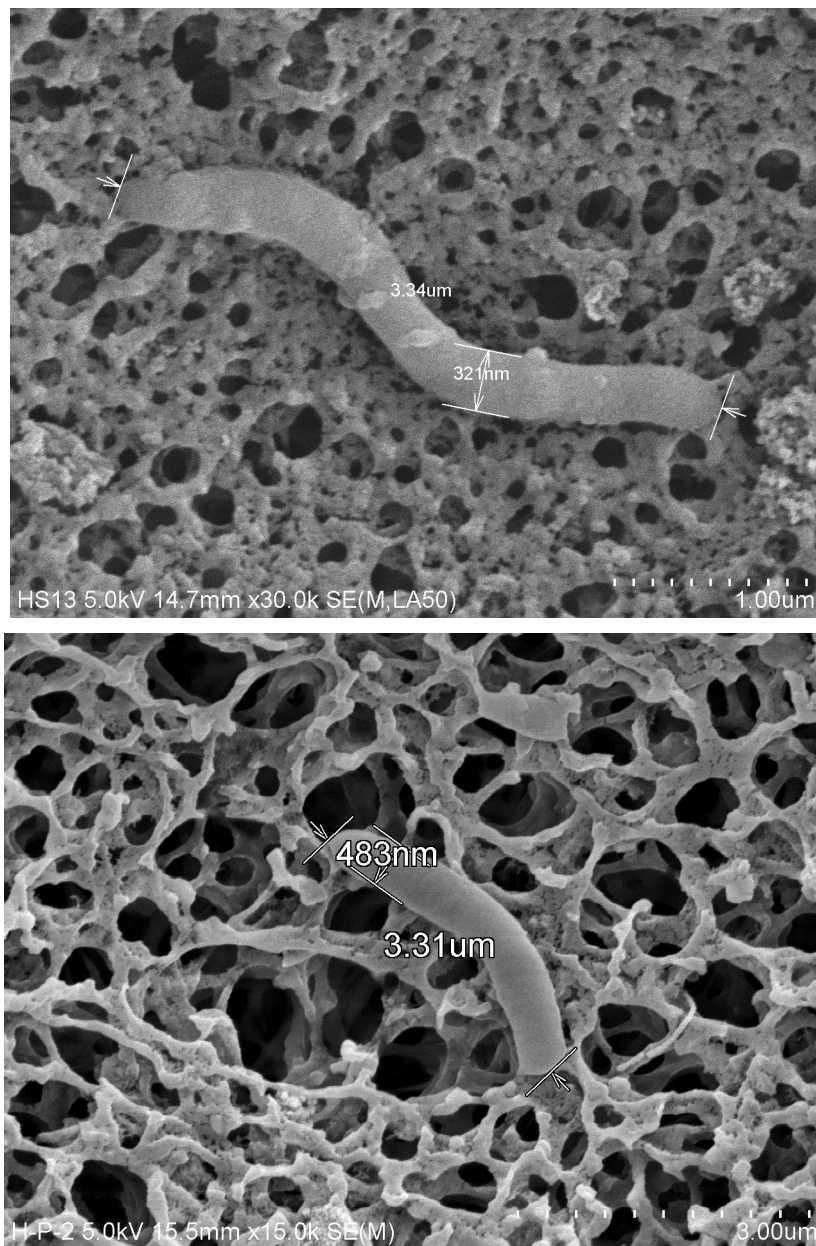


Fig. 12. Scanning electron microscopy of *Leptospirillum* spp. and *Acidithiobacillus* spp. from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage (up; H13 sampling site, down; H7 sampling site).

또 다른 종으로 *Gallionella ferruginea*와 *Leptothrix* spp.가 있다. *Gallionella ferruginea*은 아직 국내에서는 제대로 알려지지 않고 있다. 이 박테리아도 철산화박테리아로써, goethite나 magnetite같은 철성분이 함유된 광물에서 ferrihydrite가 *Gallionella ferruginea*와 같은 박테리아작용과 함께 적당한 Eh와 pH 조건에 따라 침철석으로 변할 수 있는 것으로 알려져 있다.

*Gallionella ferruginea*와 *Leptothrix* spp.같은 철산화박테리아는 Fe^{2+} 이온이 산화되는 에너지를 활용한다. 산화된 Fe^{3+} 이온은 가수분해 되어 철수산화물을 형성하게 되고 박테리아 세포표면에 침전된다. 따라서 이들 박테리아는 Fe^{2+} 이온이 생존에 필요하지만 이미 산화된 Fe^{3+} 이온은 자신의 세포표면에 비정질이나 결정질 철수산화물로 침전되기 때문에 생존을 위협 받게 된다. 즉 Fe^{2+} 이온은 전자공여체로 작용하므로 박테리아가 생존하는데 필요하지만, 이미 산화된 Fe^{3+} 이온은 세포 벽 표면에 딱딱한 협막을 생성하여, 대사작용의 물질이 세포막을 통해 이동하는 것을 방해하는 장벽 역할을 하게 된다. 그러나 *Leptothrix* spp. 혹은 *sphaerotilus*와 같은 철산화 박테리아들은 자신의 세포 외부에 점액질을 분비시켜 Fe^{3+} 이온이 점액질 표면에 침전되도록 한다. (Cullimore, 2008). 박테리아 세포 표면과 협막 사이가 점액질로 되어 있기 때문에 박테리아는 협막을 쉽게 빠져 나가 생존하게 된다. 협막을 벗어난 박테리아는 다시 세포 표면에 점액질을 분비하고 Fe^{2+} 이온을 활용하면서 새로운 제2의 협막을 생성한다. 박테리아가 생성한 협막은 친적인 원생동물로부터 자신을 방어하는 수단이 된다.(Hallberg and ferris, 2004; Cullimore, 2000). 따라서 박테리아의 대사작용으로 인하여 형성되는 광물을 생광물화작용이라하며, 지하수에 서식하는 *Leptothrix* spp.와 *Gallionella ferruginea*에 의해 침철석 생성 (Park and Lim, 2007; Park and Cho, 2009), 침철석은 안정된 광물로 알려져 있다. 위의 두 박테리아에 의해 침철석의 생성을 촉진시킬 수 있다면 수계의 오염도 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

Fig 14., Fig. 15은 *Gallionella ferruginea*로써 화학무기 영양체로 Fe^{2+} 을 Fe^{3+} 로 산화될 때 에너지를 이용하여 서식하는 것으로 알려져 있다. 그리고 처음에는 완두콩 모양의 세포에서 발아하여 물속으로 길게 성장하여 에너지, 산소 및 영양분등을 흡수하는 기능이 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 *Gallionella ferruginea*는 성장하면서 흡수기능이 떨어지면 줄기를 절단하고 새로운 줄기를 성장시킨다. 이 가느다란 줄기들이 모여서 하나의 커다란 줄기를 형성한다. 박테리아는 무기 영양분을 얻기 위해 표면적을 넓히는데 스트로우모양인 *Leptothrix* spp.보다 나선형 구조를 가진

*Gallionella ferruginea*가 표면적이 더 넓다. 이 때문에 *Leptotrix* spp.는 지표 가까운 곳 호기성 환경에서 잘 자라며 *Gallionella ferruginea*는 표면적이 크기 때문에 혐기성 환경에서도 잘 자란다. 그리고 중성 pH환경에서 침철석이 *Leptotrix* spp.와 *Gallionella ferruginea*의 세포 표면에 잘 형성되는 이유는 영전하(zero point charge, ZPC)가 9.4인 침철석이 음전하를 띠는 박테리아 표면에 흡착되기 때문이다.(Koretsky, 2000; Kappler and Straub, 2005).

또한 Fig. 16과 Fig. 17과 같은 미생물이 존재함을 SEM을 통해 확인하였다. 처음에는 철수산화물인 것으로 생각하였으나 EDS분석결과 미생물 인 것으로 확인되었다. 이 미생물 역시 Fe성분을 함유하고 있어 이와 관련된 미생물 인 것으로 판단된다.

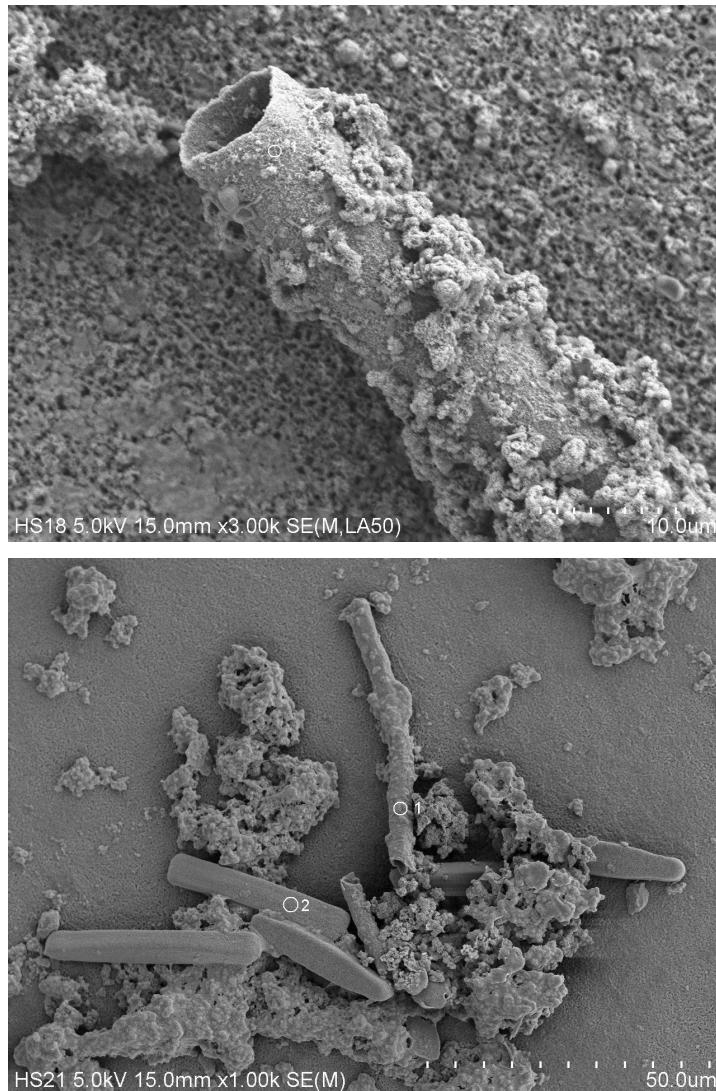


Fig. 13. Scanning electron microscopy of *Leptothrix* spp.(1 point) and diatoms (2 point) from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(up; H18 sampling site, down; H21 sampling site). 1 and 2 point are the positions of EDS analysis. Note tube-like and hallow sheath structure that precipitated with fine grain of the Fe oxide crust.

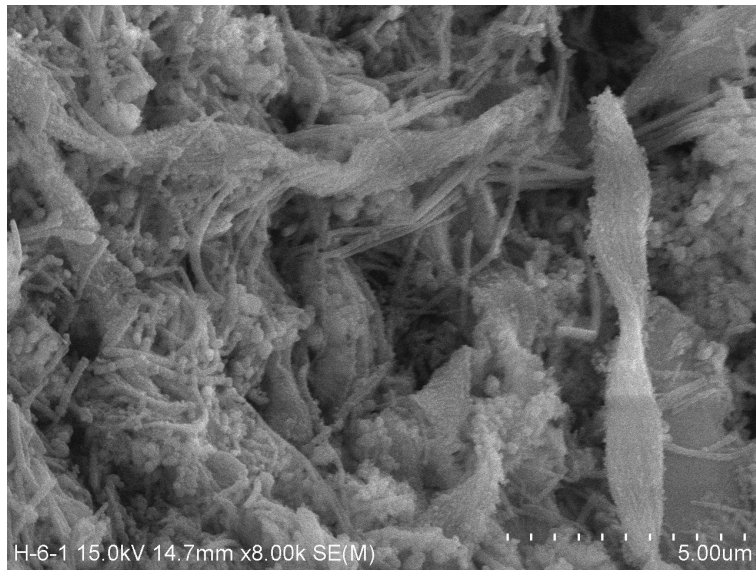


Fig. 14. Scanning electron microscopy of *Gallionella ferruginea* from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(up, down; H6 sampling site).

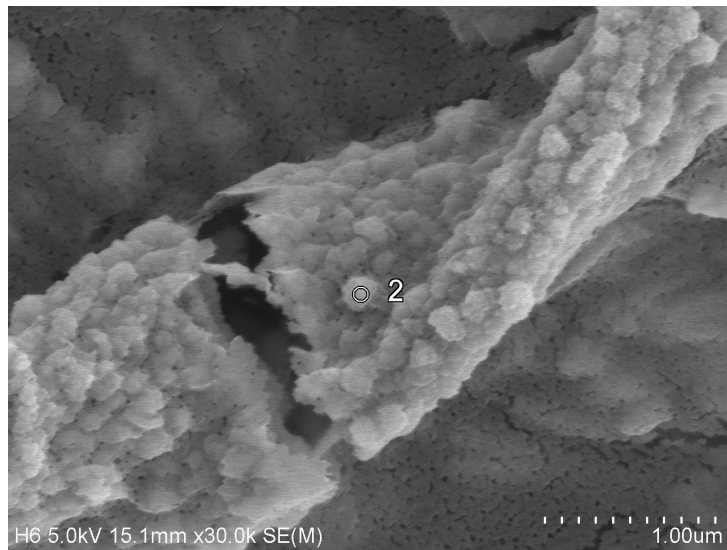
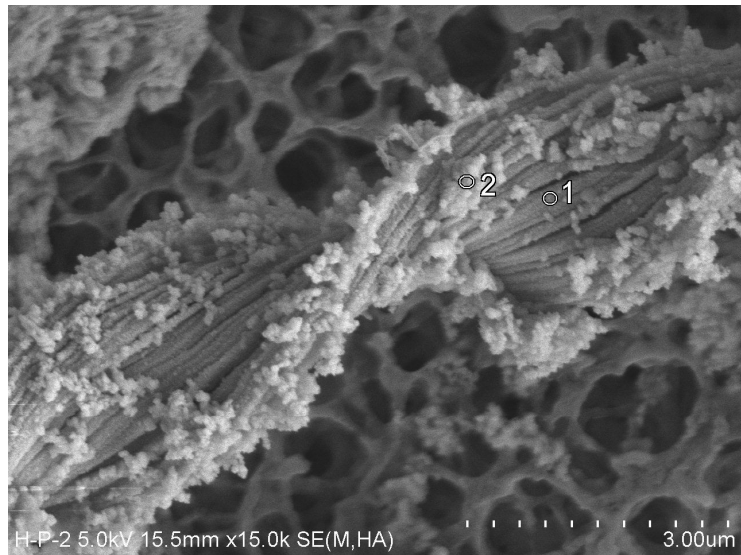
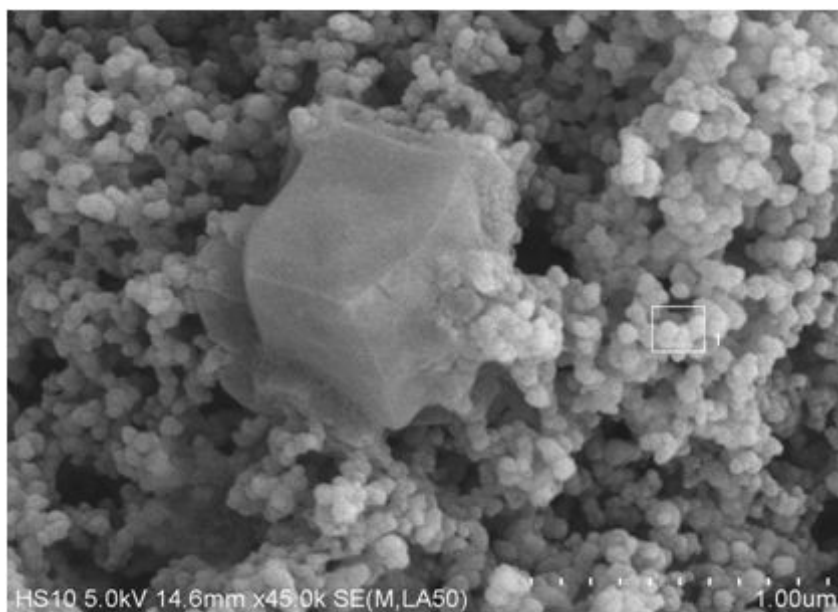
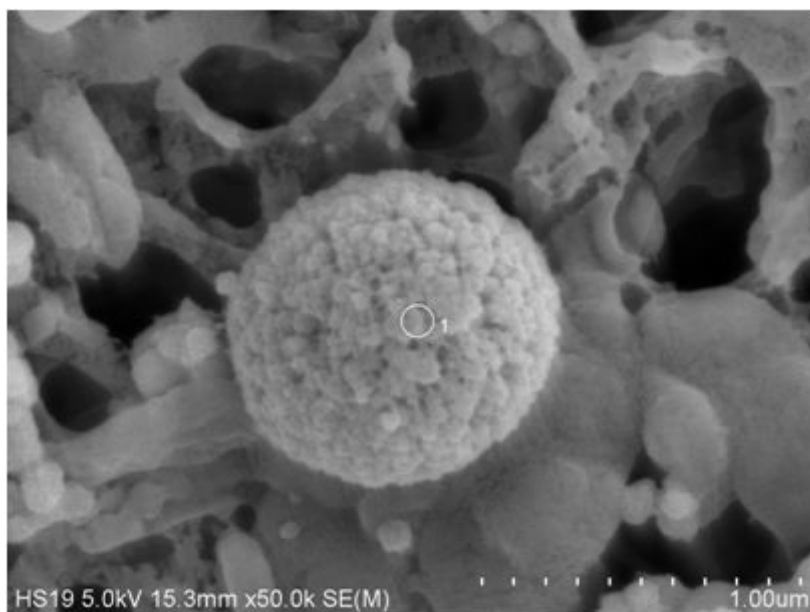


Fig. 15. Scanning electron microscopy of *Gallionella ferruginea* from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(up; H7 sampling site, down; H6 sampling site). 1 and 2 point are the positions of EDS analysis. Note twisted stalks that coated with fine grain size particles of iron.



Elmt	Element(%)	Atomic(%)
C	43.76	52.42
O	48.61	43.72
Al	5.50	2.93
P	1.55	0.72
Ca	0.55	0.21

Fig. 16. Scanning electron microscopy of microorganism from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(H10 sampling site).



Elmt	Element(%)	Atomic(%)
C	53.48	63.10
O	39.53	35.01
Al	0.42	0.22
Fe	6.58	1.67

Fig. 17. Scanning electron microscopy of microorganism from the abandoned Hwa-sun coal mine drainage(H10 sampling site).

4. 4. pH-Eh Diagram

1) pH는 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로서 나타내는 값이다. pH는 pH meter나 특정 pH값에 따라 색이 달라지는 지시용액으로 측정한다. pH meter는 보통 유리전극과 비교전극으로 된 pH meter를 사용하여 측정하는데 양 전극 간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의 된다.

$$pH_x = pH_s \pm \frac{F(E_x - E_s)}{2.303RT}$$

pH_x : 시료의 pH 측정값

pH_s : 표준용액의 pH(-log₁₀[H⁺])

F : 패러데이(Faraday) 상수(9.649 × 10⁴ coulomb/mole)

E_x : 시료에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mv)

E_s : 표준액에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mv)

R : 기체상수(8.314 joule/°K, mole)

T : 절대온도(°K)

일반적으로 pH는 호수의 밑바닥에서 일어나는 현상과 같이 산소를 소모하는 산화작용이 일어날 때 pH는 감소하고, NO₃ → NO₂ → N₂으로 변화하는 탈질작용이나 탄산염의 환원작용은 산소가 생성되므로 pH는 감소한다. 그리고 광물질을 함유하고 있는 물의 pH는 대체적으로 6~9이고, 수용성 상태로 존재할 수 있는 화학물질은 pH에 따라 결정된다. 일반적으로 지하수의 pH는 용해된 탄산염이나 탄산가스의 양에 의해서 결정된다. 지하수 내에 탄산가스가 용해되어 있으면 산성을 띠게 되나 증류수에 탄산이 소량 포함되면 pH값은 감소하게 된다. 그러나 알칼리염인 칼슘이나 마그네슘의 탄산염이 지하수 속에 용해되어 있을 때에는 용존탄산가스 경우만큼은 pH는 감소되지 않는다. 또한 압력이나 온도가 변하면 그 관계가 상당히 불안정해진다. 지하수 내에 압력이 급격히 감소되면 지하수 내에 존재하는 탄산가스가 가스 상태로 대기 중으로 증발 되어 버린다. 그래서 수질분석용 시료를 채취할 때는 가능한 양수기를 사용하지 않고 물 시료채취기를 넣어 시료를

직접 채취하는 것이 가장 좋다. 그러나 직접채취가 불가능한 경우는 시료채취 즉시 샘플 병을 잘 밀봉해야한다. 이러한 이유로 인하여 지하수의 pH는 반드시 현장에서 직접 측정해야 한다.

연구 지역의 pH는 4.30에서 8.46범위이다. 총 24개 지역의 광산배수가 구성성분으로 인해 수소이온농도 값이 산성을 나타내고 있다. 계곡수와 교차하면서 점차 중성으로 변하고있다.

2) Eh : Eh는 전자가 한 이온으로부터 다른 이온으로 이동하는 화학반응(산화-환원반응, redox반응)에서 수용액의 산화전위를 말한다. 물질이 반응할 때 전자를 서로 주고 받는 것을 산화환원 반응 이라하고, 물질이 전자를 잃었을 경우산화, 전자를 얻었을 경우를 환원이라 한다. 산화환원전위는 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 강도를 나타내는 것이다.

산화전위는 Nernst 식에 의하면 다음과 같다.

$$E_h = E^\circ + (RT/nF) \times \ln K_{sp}$$

Eh : 수용액의 산화전위

E° : 25°C, 1기압에서의 표준전위(volt)

R : 기체상수(0.00199Kcal/(mol·K))

T : 절대온도(°K)

F : 패러데이상수(23.06Kcal/volt)]

n : 반응에 관계된 전자의 수

Ksp : 용해도곱

Eh는 수용액에서 전자의 활동도(즉, 산화환원도)를 볼트단위로 표현한 것이다.

산화전위는 특정이온의 전극으로 측정하며, 양(+의 값은 용액이 산화되는 것이고, 음(-)의 값은 환원되는 것을 말한다. 일반적으로 높은 Eh값은 수중의 용존산소에 기인한다. 그리고 지하수가 대수층을 통과 하면서 산소가 환원물질들과 접하게 되어 화학적으로 환원되면 결과적으로 Eh값은 낮아진다.

3)pH-Eh : 용액은 두가지로 특성화시킬 수 있다. pH는 물 속에 들어 있는 H⁺ 이온 수와 관련이 있으며, Eh는 물 속에 들어 있는 전자의 수와 관련이 있는 인자이다. Nernst식을 이용하여 pH와 Eh의 관계를 설정할 수 있다. 25°C 1기압에서의

Nernst식은 다음과 같다.

$$Eh = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(A)^a}{(B)^b} - 0.0592 \frac{m}{n} pH$$

E° : 25°C, 1기압에서의 표준전위(volt)

A : 반응물질

B : 생성물질

n : 방출된 전자의 수

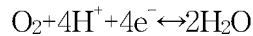
a : 반응물질의 mole수

b : 생성물질의 mole수

m : 수소이온의 mole수

Eh는 pH와 자연수성분의 산출상태와 농도 등에 중요한 영향을 준다. pH는 지표수가 접촉하게 되는 토양과 암석의 광물조성 및 화학조성의 영향을 많이 받고 Eh는 물의 공기와의 접촉조건, 즉 토양수인지 또는 지하수와 혼합수인지에 따라 많은 영향을 받게 된다. (이재영 등, 1992). 같은 Eh값이라도 pH값이 높으면 자연수는 공기와 접촉이 잘 되고 있음을 시사한다. (Rose et al., 1979). 또한 pH는 자연수 중 무기염류의 용존량과 광물의 안정영역을 지배하는 중요한 요인이 되며 하천수 중 각종 금속이온인 탄산염, 수산화물, 황산염, 유화물 등의 화합물로 침전하느냐 또는 자연수 중에 용존 해 있느냐 하는 것은 주로 pH-Eh의 요인에 의해 좌우된다. (Xingfu and Gholamhoss, 1989).

표준상태에서의 물의 안정영역을 알아보면, 첫 번째로 물의 산화 과정은 다음과 같다.



또한 깁스의 자유에너지는 다음 식과 같다.

$$\Delta G_R^{\circ} = 2\Delta G_{H_2O}^{\circ} - (\Delta G_{O_2}^{\circ} + 4\Delta G_{H^+}^{\circ})$$

여기서 ΔG_R° : 표준상태에서 화학반응에 대한 깁스 자유에너지 변화.

위의 식에 각 물질의 표준 깁스의 자유에너지 값을 적용하면,

$$\Delta G_R^{\circ} = 2(56.69) - 0 - 4(0) = 113.38 \text{Kcal}$$

Nernst식은 다음과 같다.

$$Eh = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4}$$

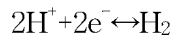
여기서 용존산소가스의 활동도 $[O_2]$ 는 부분압 P_{O_2} 이다. 표준상태의 1기압에서 물의 활동도 $[H_2O]=1$ 이다.

그리고 $E^{\circ} = \frac{\Delta G_R^{\circ}}{nF}$ 이다. 여기서 $n=4$, F (패러데이상수)=23.06, $\Delta G_R^{\circ}=113.38\text{Kcal}$ 을 대입하면 $E^{\circ}=1.229$ 가 된다. R 은 기체상수($0.00199\text{Kcal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)이고 T 는 절대온도 ($^{\circ}\text{K}$)이다. 이 값들을 위의 식에 적용해 풀어 보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Eh &= 1.229 - 2.303 \times \frac{0.00199 \times (273 + 25) \times 4}{4 \times 23.06} \log[H^+] \\ &= 1.229 - 0.0592pH \text{가 된다.} \end{aligned}$$

Eh 의 절편이 1.229이며 기울기가 -0.0592인 직선이다. 즉 이 직선은 물에 대한 안정도영역의 최상위 경계조건으로서 이 경계선 상부구간에서는 물은 산화에 의해 분리 된다.

두 번째로 수소이온이 가스 상의 수소로 환원되는 과정은 다음과 같다.



와 같이 나타 낼 수 있다. 또한 깁스의 자유에너지 식은 다음과 같다.

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta G_{H_2}^{\circ} - 2\Delta G_{H^+}^{\circ}$$

위의 식에 각 물질의 표준 깁스의 자유에너지값을 적용하면,

$$\Delta G_R^{\circ} = \Delta G_{H_2}^{\circ} - 2\Delta G_{H^+}^{\circ} = 0$$

따라서 $E^{\circ} = \frac{\Delta G_R^{\circ}}{nF} = 0$ 이 된다.

Nerst식에 상기 값들을 대입하면,

$$Eh = E^{\circ} - 2.303 \times \frac{0.00199 \times 298}{2 \times 23.06} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

이다. 여기서 표준상태에서 $P_{H_2} = 1$ 기압이고, $E^{\circ} = 0$ 이므로 Eh는 다음과 같다.

$$Eh = 0.0592pH$$

기울기가 -0.0592이며 절편이 0인 직선이다. 즉, 이 직선은 물의 최하위 안정영역의 경계선으로서 이 직선 하부구간에서는 물은 환원작용에 의해 분리된다.

연구지역의 24개의 산성광산배수에서 측정한 pH와 Eh값을 Garrels and Christ(1965)가 제안한 자연 환경에서 pH와 Eh의 영역에 도시하여 보면(Fig. 18.) 전이환경과 광산배수영역 사이에 도시된다. 몇개의 시료가 전이환경에 도시되는 이유는 pH와 Eh 측정이 대기 중에 실시되었고, 온도보정이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. pH와 Eh측정은 대기와 접촉이 최대한 이루어지지 않은 상태에서 측정을 해야 하며 산성광산배수 온도에 대한 이론적 Eh값으로 Zobell용액을 보정해 주어야 한다.(Kebew, 2001; Wood, 1976)

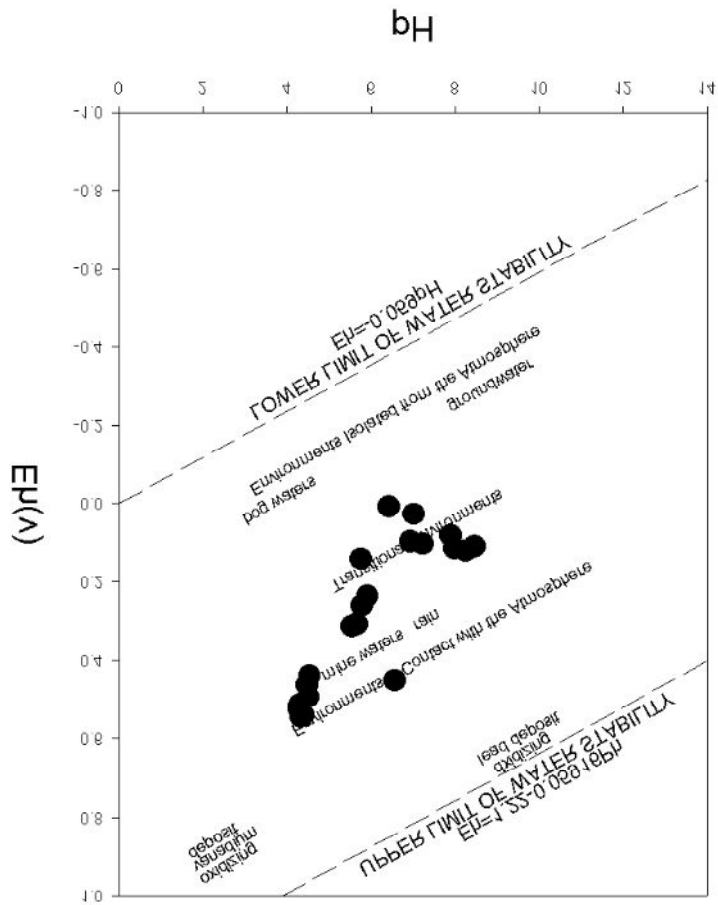


Fig. 18. Scatter diagram for the content pH and the Eh of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine

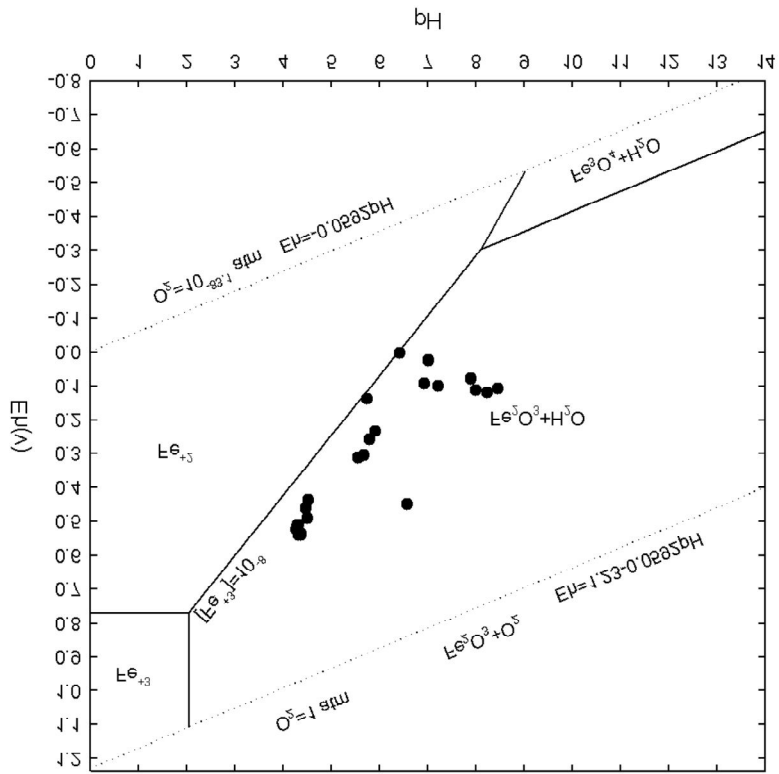


Fig. 19. Scatter diagram for the content pH and the Eh of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine

4. 5. 포화지수

포화지수(saturation index, S.I)는 물속의 용존 이온들의 침전 가능성을 시사해주는 좋은 지표가 되는 지수이다. 물에 대한 각 광물의 포화정도와 물과 암석간의 상호 반응에 대한 이론적인 광물상 평형 관계를 포화지수를 구하여 알 수 있다.

S.I > 0의 값은 평형상태를 넘어서는 이온의 용해가 일어나는 것으로서 과포화 상태를 말하며, S.I < 0 는 고려 대상이 되는 고체 화합물의 관점에서 용해 반응이 아직 평형 상태에 도달하지 못하였다는 것으로 포화상태에 도달하지 못하였음을 의미한다. S.I = 0 일 때에는 평형 상태로서 포화된 상태를 의미한다.

포화지수를 구하는 식은 다음과 같다.

$$S.I = \log(IAP/K_{sp})$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) > ; \text{과포화}$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) < ; \text{불포화}$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) = ; \text{포화}$$

위의 식에서 IAP는 실제 용액중 이온의 활동도 곱(ionic activity products)이며 K_{sp} 는 평형 상태에서의 용해도 곱을 의미한다. (Nordstrom et al., 1990; Drever, 1988; Nordstrom and Munoz, 1986). 이러한 포화지수는 반응의 결과를 역으로 해석할 수 있는 방법을 제시하기도 한다. (Nordstrom et al., 1990).

열역학적인 평형조건과 공간 또는 시간의 특별한 상태에서 광물의 용해-침전의 상태를 비교하기 위해 WATEQ4F 프로그램을 이용하였다. WATEQ4F 프로그램에서 물속의 용존 상태로 존재하는 이온들의 활동도와 용해도 등을 이용하여 각 광물의 포화 상태를 파악하였으며 광물들의 침전가능성을 파악하고자 포화지수를 구하였다. 계산된 포화지수들은 대표적인 시료에 대하여 Table5 에 정리하였다.

Table 5. Saturation index of acid mine drainage in the hwa-sun coal mine.

	Al(OH) ₃ (a)	Fe(OH) ₃ (a)	Gibbsite	Goethite	Hematite	Kaolinite	Pyrochroite	Pyrolusite
H1	-4.66	3.04	-1.91	8.67	19.32	-3.74	-4.28	-11.15
H2	-5.08	2.77	-2.31	8.35	18.66	-4.51	-3.25	-10.35
H3	-4.27	2.8	-1.52	8.46	18.89	-2.73	-4.31	-11.79
H4	-3.93	0.61	-1.17	6.22	14.42	-1.89	-5.63	-15.24
H5	-3.07	-1.99	-0.29	3.55	9.05	-0.11	-7.02	-19.96
H6	-2.79	-0.08	-0.01	5.49	12.94	-0.08	-6.44	-17.08
H7	-3.29	-2.56	-0.5	2.94	7.85	-1.12	-7.04	-22.05
H8	-3.47	1.11	-0.66	6.52	14.99	-1.05	-5.01	-14.93
H9	-4.47	-4.79	-1.65	0.59	3.12	-2.40	-8.76	-21.07
H10	-3.82	-2.69	-1	2.71	7.36	-1.66	-8.42	-17.08
H11	-3.87	-2.56	-1.08	2.94	7.83	-1.14	-8.5	-16.18
H12	-1.27	-1.97	-1.15	3.56	9.08	-0.93	-8.64	-14.18
H13	-4.46	-2.18	-1.87	3.38	8.73	-2.87	-9.02	-15.07
H14	-2.4	1.55	0.41	6.98	15.91	1.26	-6.95	-6.87
H15	-7.54	-2.54	-4.75	2.94	7.84	-8.26	-10.88	-15.02
H16	-7.27	-2.34	-4.47	3.13	8.2	-7.91	-11.04	-14.19
H17	-7.5	-1.51	-4.7	3.96	9.87	-8.44	-11.06	-13.52
H18	-8.36	-1.2	-5.56	4.28	10.52	-9.64	-11.18	-13.16
H19	-8.6	-0.09	-5.81	2.4	6.76	-10.41	-11.28	-16.82
H20	-8.61	-1.14	-5.82	4.36	10.67	-10.47	-11.29	-13.01
H21	-7.78	-1.13	-4.99	4.37	10.69	-8.83	-11.17	-13.25
H22	-7.98	-0.49	-5.19	5.02	11.99	-9.18	-11.13	-12.12
H23	-7.8	-0.3	-5.02	5.22	12.4	-8.61	-11.00	-11.87
H24	-8.23	-0.55	-5.44	4.97	11.89	-9.63	-11.21	-12.17

Table. 6. Saturation index of acid mine drainage in the hwa-sun coal mine.

	Al(OH)_4	Al(OH)_3	Al(OH)_2	Al^{+3}	Gibbsite
H1	-8.571	-11.05	-12.221	-18.107	-1.91
H2	-8.836	-11.53	-12.867	-19.087	-2.31
H3	-8.401	-10.633	-11.574	-17.003	-1.52
H4	-8.882	-10.34	-10.472	-14.283	-1.17
H5	-8.314	-9.405	-9.555	-12.654	-0.29
H6	-8.081	-9.04	-9.244	-12.179	-0.01
H7	-8.517	-9.127	-9.038	-11.034	-0.5
H8	-7.98	-10.091	-10.698	-15.466	-0.66
H9	-11.15	-11.119	-9.556	-9.984	-1.65
H10	-10.314	-10.444	-9.061	-9.846	-1
H11	-10.388	-10.405	-8.991	-9.713	-1.08
H12	-10.529	-10.428	-8.927	-9.473	-1.15
H13	-11.322	-11.104	-9.516	-9.888	-1.87
H14	-8.2	-8.992	-8.303	-10.474	0.41
H15	-15.328	-14.084	-11.403	-9.59	-4.75
H16	-15.131	-13.826	-11.066	-9.097	-4.47
H17	-15.316	-14.051	-11.335	-9.453	-4.7
H18	-16.386	-14.902	-11.977	-9.677	-5.56
H19	-16.613	-15.14	-12.232	-9.967	-5.81
H20	-16.633	-15.14	-12.22	-9.929	-5.82
H21	-15.765	-14.312	-11.432	-9.221	-4.99
H22	-15.893	-14.491	-11.676	-9.594	-5.19
H23	-15.711	-14.31	-11.498	-9.423	-5.02
H24	-16.192	-14.74	-11.875	-9.693	-5.44

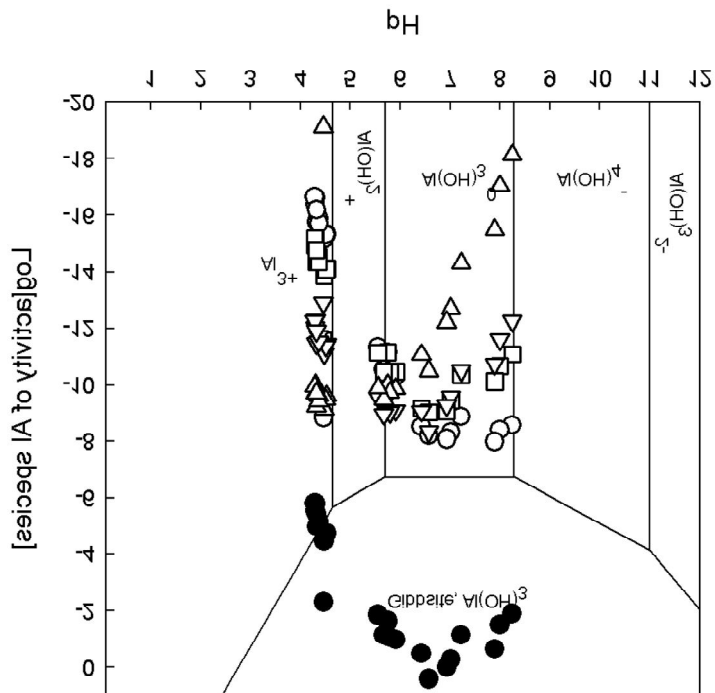


Fig 20. Scatter diagram for the content Al and the saturation index (amorphous of $Al(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4$, Al^{+3} and gibbsite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine.

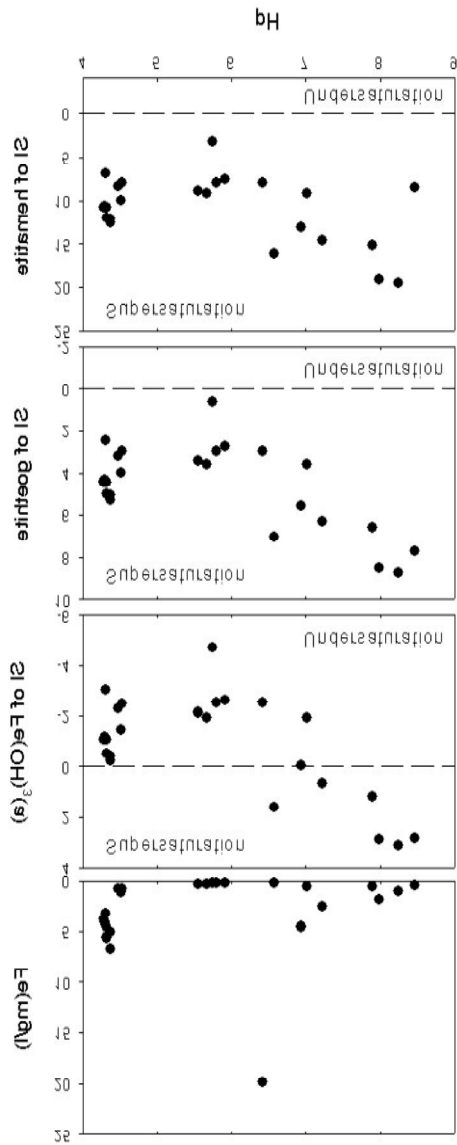


Fig. 21. Scatter diagram for the content Fe and the saturation index(amorphous of Fe(OH)₃, goethite and hematite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine(dashed line; saturation index=0).

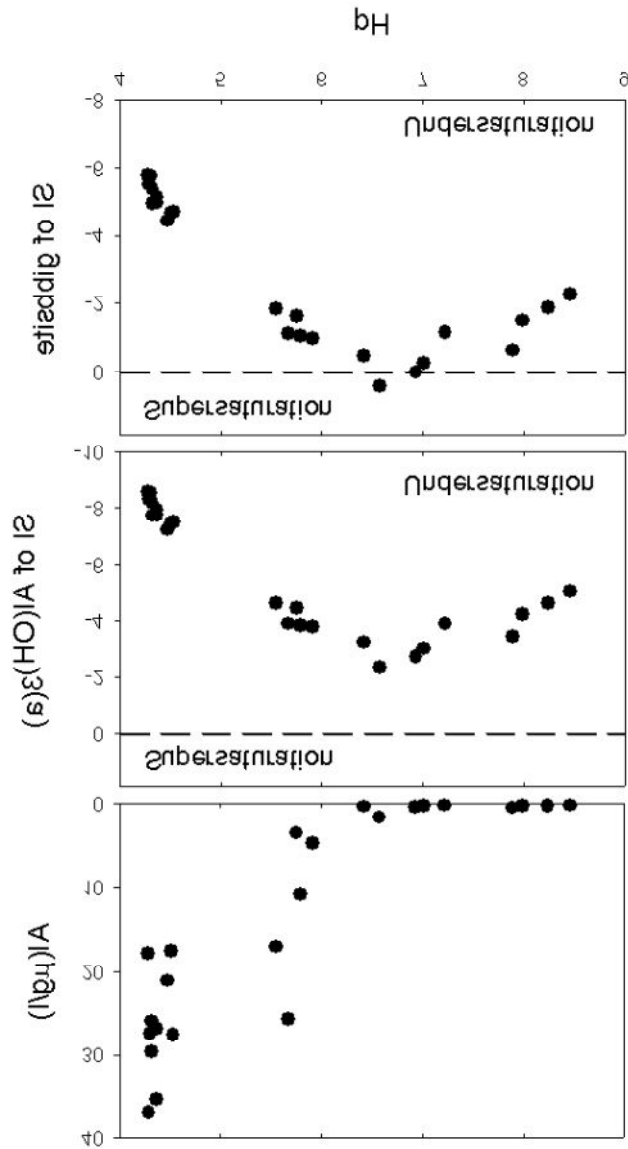


Fig. 22. Scatter diagram for the content Fe and the saturation index(amorphous of Al(OH)₃) and gibbsite) of acid mine drainage in abandoned Hwa-sun coal mine(dashed line; saturation index=0).

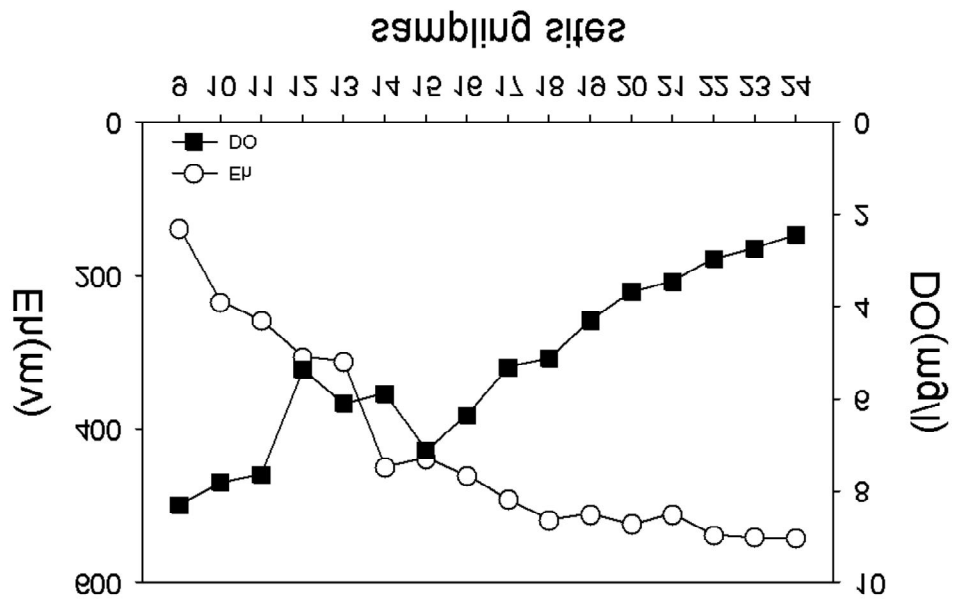


Fig. 23. Variation curves for the constituents of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine(open circles =Eh, full squares=Do).

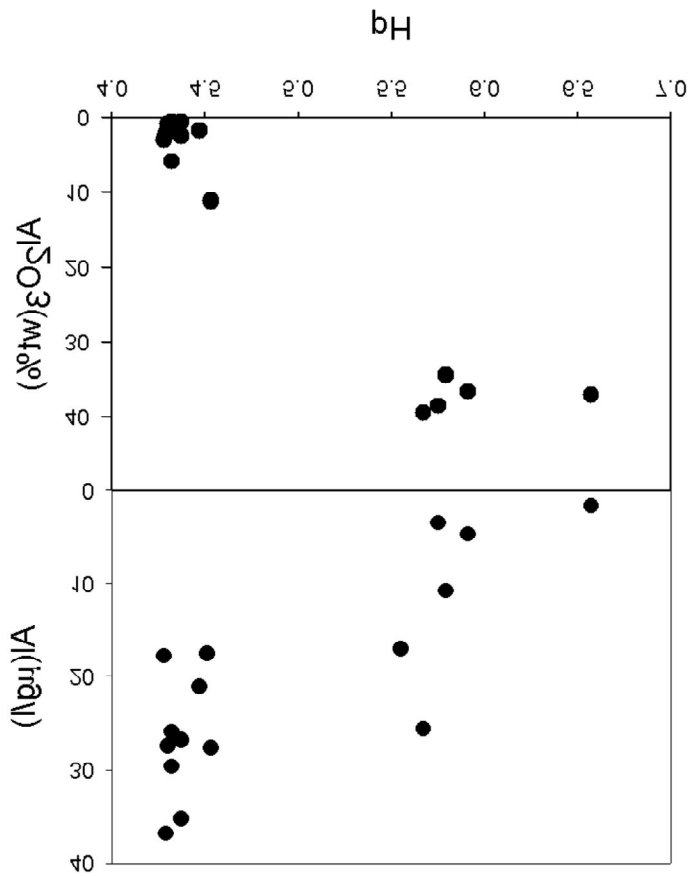


Fig 24 . Variation for the Al or Al₂O₃ of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine

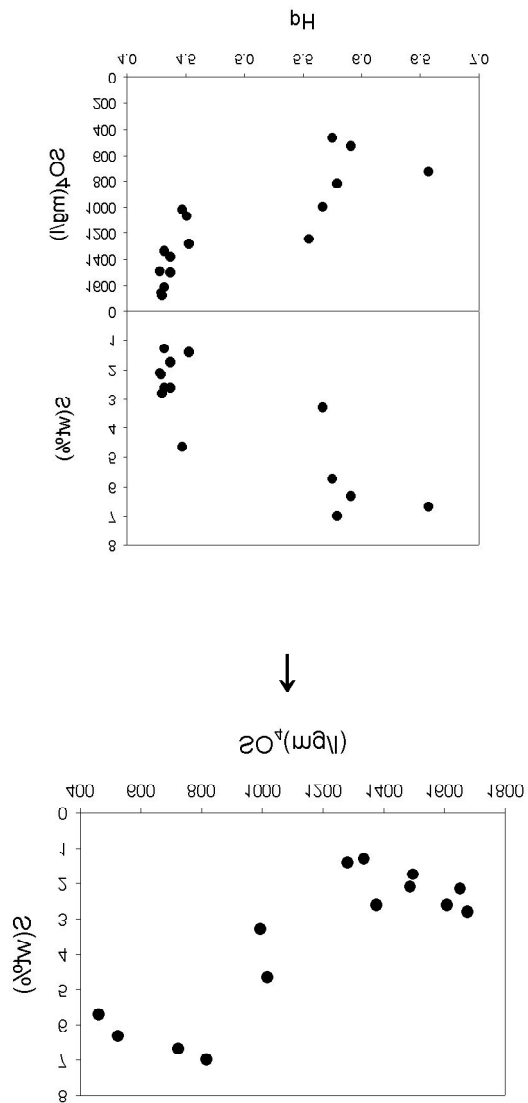


Fig. 25. variation or correlation for the S or SO_4 of acid mine drainage with sampling sites in abandoned Hwa-sun coal mine.

4. 6. 수질 유형(Piper Diagram)

Piper Diagram은 용존 성분 중 양이온인 Ca - Mg - (Na+K)간의 상대적 당량비를 백분율로 계산하여 하나의 삼각 diagram에 표시하고 음이온인(CO₃+HCO₃) - SO₄ - Cl 간의 당량비를 백분율로 계산하여 또 다른 삼각 diagram에 표시한 다음, 이 두 삼각 diagram을 나란히 놓아 공통으로 도시되는 다이아몬드 모양의 diagram을 가운데 놓아 지하수의 수질을 표시하는 그림이다. 연구지역의 광산배수는 양이온 영역에서는 Ca²⁺가 우세한 Calcium type을 보이고 있으며 음이온 영역에서는 HCO₃⁻가 일부지역에서 우세한 Bicarbonate type을 보이긴 하지만 대부분 SO₄⁻영역이 우세한 Sulfate type을 보이고 있다.(Fig. 26.)

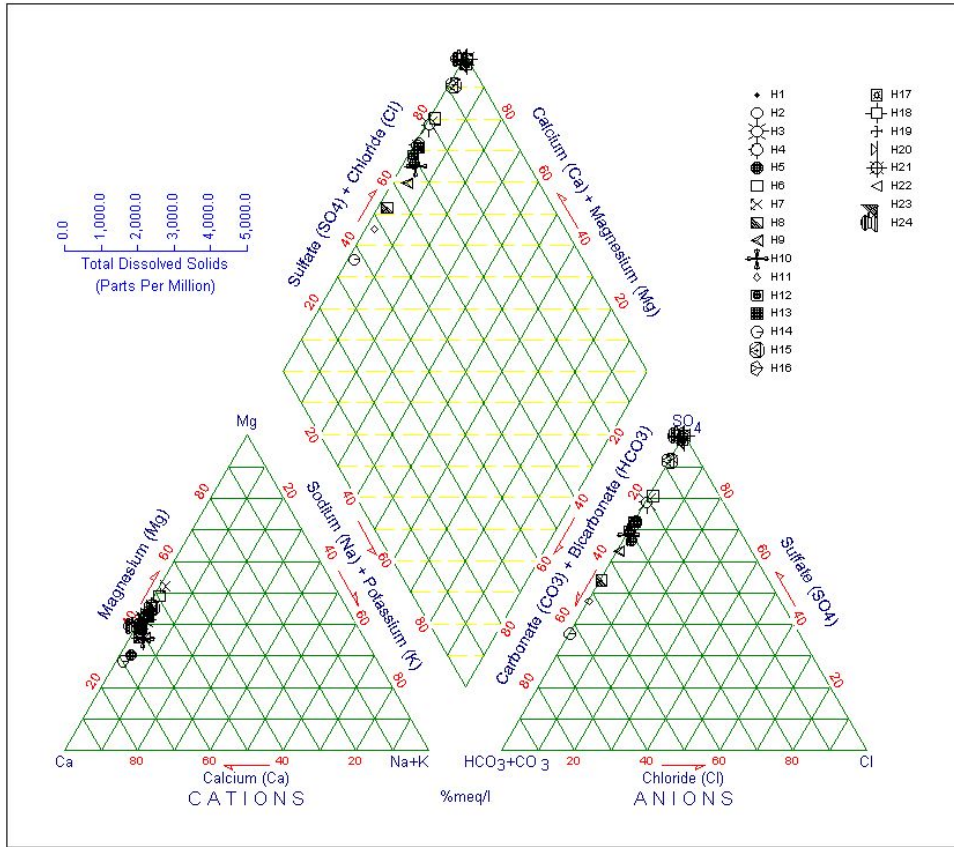


Fig. 26. Trilinear plot of acid mine drainage on Piper diagram showing typical water types in Hwa-sun coal mine.

4. 7. 황갈색 철수산화물과 백색 수산화물의 XRD회절분석

연구지역 광산폐수에서 채취한 황갈색의 철수산화물에 대하여 분석에는 Cu-ka를 이용하여 3~70°구간을 분석하였습니다. x-선 회절분석을 실시한 결과 geothite, kolinite, quriuz 등이 관찰되었다(Fig. 27). 그래프에서 H11, H12, H14 지역이 특별한 피크 없이 비정질로 나타났습니다. 이 이유는 이세지역 모두 백색침전물이 있었기 때문 을 판단됩니다. 나머지지점은 geothite가 주를 이루고 있었으며 일부 kaolinite와 quartz가 확인 되었습니다. Geothite가 나타난 지역은 황갈색 침전물이 주를 이루었던 지점으로 Fe와 SO₄에 의해 황갈색 침전물이 나타난 것으로 판단됩니다.

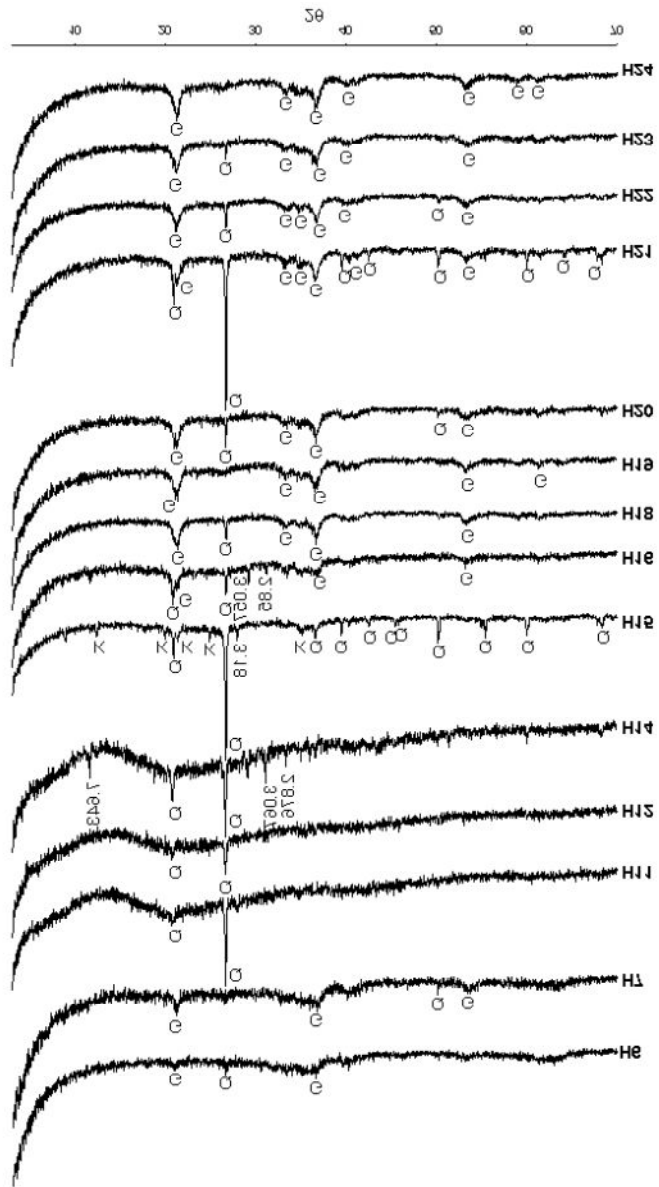


Fig. 27. X-ray powder diffraction patterns for precipitates in abandoned Hwasun coal mine(G; goethite, K; kaolinite, Q; quartz)

5. 결론

화순 폐탄광 지역의 산성광산배수에 대하여 갯구 입구로부터 수계를 따라 천까지의 지구화학적 특성과 지구화학적 모델링을 통한 용존 이온들의 존재 형태를 파악했으며 특히 Fe와 S에 의해 오염이 되는 걸 추측해 볼 수 있었다. 이러한 연구를 통해 얻어지는 결과는 다음과 같다.

1. 화순 폐탄광지역 수계의 pH의 변화는 4.30~8.46의 범위로 나타났으며 갯구 입구 초기 광산배수 pH는 4.32로 나타났다.
2. Fe이온 함량의 변화와 Fe_2O_3 의 함량변화가 서로 상관성을 보이고 있다.
갯구 입구에서는 Fe함량과 Fe_2O_3 함량이 높게 나오지만 하류로 내려올수록 산화되어 Fe함량이 낮아진다.
3. 황화광물도 마찬가지로 갯구 입구에서는 SO_4 의 함량이 높게 나오다가 산화물로 변해 하류에는 낮게 나온다. 반면 산화물인 S의 함량은 높게 나온다.
4. 3번과 같이 산화되기도 하겠지만 철산화-황산화박테리아 등에 의해 유기적 산화작용에 의해 제거 되기도 한다.
5. *Leptothrix spp.* 이나 *Gallionella spp.*은 자신의 세포표면에 Fe를 흡착하는 능력이 있어 광산배수 중의 Fe를 제거 하는데 이용할 수 있을 것으로 생각된다.
6. 포화지수의 결과 비정질의 철산화물인 goethite, hematite, $Fe(OH)_3$ 등이 모든 료 채취지점에서 과포화로 나타났다.
7. 수질유형은 양이온 영역에서는 Ca^{2+} 가 우세한 Calcium type을 보이고 있으며 음이온 영역에서는 HCO_3^- 가 일부지역에서 우세한 Bicarbonate type을 보이긴 하지만 대부분 SO_4^- 영역이 우세한 Sulfate type을 보이고 있다
8. XRD분석 결과 비정질의 철산화물과 goethite가 확인되었으며, 일부 시료에서는 kaolinite 와 quartz도 확인되었다.

6. REFERENCES

- 이재영, 김영기, 이진국, 서정율, 1992, 대구시 지하수의 금속 오염에 대한 지화학적 연구, 지질학회지, 2, p. 173-200.
- Baker, B.J. and Banfield, J.F., 2003, Microbial communities in acid mine drainage, *FEMS Microbiology*, 44, 139-152.
- Banfield, J. F., Welch, S. A., Zhang, H., Ebert, T. T. and Penn, R. L., 2000, Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products, *Science*, 289, 751-754.
- Beveridge, T.J. and Fyfe, W.S., 1985, Metal fixation by bacterial cell walls, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22, 1893-1898.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E., 1990, A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2758.
- Blowes, D.W., Al, T., Lortie, K., Gould, W. D. and Jambor, J.L., 1995, Microbiological, chemical, and mineralogical characterization of the Kidd Creek mine tailings impoundment, Timmins area, Ontario, *Geomicrobiol J*, 13, 13-31. *Geomicrobiology Journal*
- Brown, D.A., Choudari Kamineni, D., Sawicki, J.A. and Beveridge, T.J., 1994, Mineral associated with biofilms occurring on exposed rock in a granitic underground research laboratory, *Applied Environmental Microbiology*, 60, 3182-3191.
- Chio, M.S., 1992, Mineralogy and geochemistry of high aluminous claystone distributed in the Cheonunsan formation, Hwasoon area, Ph.D. Thesis, Chosun University, 110 p.
- Cullimore, D. R., 2000, *Microbiology of well biofouling*. Lewis Publishers, 435p.
- Cullimore, D. R., 2008, *Practical manual of groundwater microbiology*. CRC Press, 379p
- Eby, G. N., 2004, *Principles of environmental geochemistry*, Thomson, 514 p.
- Emerson, D., 2000, Microbial oxidation of Fe(II) and Mn(II) at circumneutral pH, In; Lovley, D. R. (eds.), *Environmental microbe-metal interactions*, ASM Press, p.

31-52.

- Faure, G., 1991, Principles and applications of inorganic geochemistry, Macmillan Publishing Company, 627 p.
- Ferris, F.G., Schultze, S., Witten, T.C., Fyfe, S. and Beveridge, T.J., 1989b, Metal interaction with microbial biofilms in acidic and neutral pH environments, Applied and Environmental Microbiology, 55, 1249-1257.
- Ferris, F.G., Tazaki, K. and Fyfe, W. S., 1989a, Iron oxides in acid mine drainage environments and their association with bacteria, Chemical Geology, 74, 321-330.
- Fortin, D., Ferris, F. G. and Beveridge, T. J., 1997, Surface-mediated mineral development by bacteria, Rev. Mineral., 35, 161-180.
- Ghiorse, W.C., 1984, Biology of iron and manganese depositing bacteria Annual Review of Microbiology, 38, 515-550.
- Hallberg, R. and Ferris, F. G., 2004, Biomineralization by *Gallionella*, Gemicrobiology Journal, 21, 325-330
- Harrison, A.P., 1984, The acidophilic thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habit, Amm. Rev. Microbiol., 38, 265-292.
- James, R.E. and Ferris, F.G., 2004, Evidence for microbial-mediated iron oxidation at a neutrophilic groundwater spring, Chemical Geology, 212, 301-311.
- Johnson, D.B., 1998, Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms, FEMS Microbiology Ecology, 27, 307-317.
- Johnson, C.A., 1986, The regulation of trace element concentrations in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage; the adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxhydroxides, Geochimica et Cosmochimica Acta, v.50, 2433-2438.
- Kappler, A. and Straub, K. L., 2005, Geomicrobiological cycling of iron. In Banfield, J. F., Cercini-Silva, J. and Nealson, K. M(ed.) Molecular geomicrobiology. Mineralogical Society of America Geochemical Society, p. 85-108.
- Kim, J.J., Kim, S.J. and Lee, S.S., 2003, *Gallionella ferruginea* in ochreous precipitates from acid drainage in Donghae coal mine area, Korea, Geosciences

- Journal, 7, 289-292.
- Kehew, A. E., 2001, Applied chemical hydrogeology, Prentice Hall, p.138-141.
- Koretsky, C., 2000, The significance of surface complexation reaction in hydrologic systems: a geochemist's perspective. Journal of Hydrology, v. 230, p. 127-171.
- Konhauser, K.O., 1998, Diversity of bacterial iron mineralization, Earth-Science Reviews, 43, 91-121.
- Lazaroff, N., Melanson, L., Lewis, E., Santoro, N. and Poeschel, C., 1985, Scanning electron microscopy and infrared spectroscopy of iron sediments formed by *Thiobacillus ferrooxidans*, Geomicrobiology Journal, 4, 231-268.
- Lazaroff, N., Sigal, W. and Wasserman, A., 1982, Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells. Applied and Environmental Microbiology, 43, 924-938.
- Leduc, L.G. and Ferroni, G.D., 1994, The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*, FEMS Microbiology Reviews, 14, 103-120.
- Mulder, E.G. and Deinema, M.H., 1992, The sheathed bacteria, In: Balows, A., Truper, H.G., Dworkin, M., Harder, W. and Scheifer, K. H.(eds.), The prokaryotes, Springer-Verlag, Berlin, New York, p. 2612-2624.
- Nordstrom, D.K., 1982, The effect of sulfate on aluminum concentration in natural water: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298 K, Geochimica et Cosmochimica Acta, v.46, 681-692.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W., 1986, The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters, Science, v. 232, 54-56.
- Nordstrom, D.K. and Southam, G., 1997, Geomicrobiology of sulfide mineral, Rev. Mineral. oxidation, 35, 361-390.
- Norris, P.R., 1990, Acidophilic bacteria and their activity in mineral sulfide oxidation, In: Ehrlich, H.L. and Brierley, C.L.(eds.), Microbial mineral recovery, p. 3-27.
- Park, C.Y. and Lim, S.S., 2007, Geochemistry for scale and iron-oxidizing bacteria formed in groundwater well, The Korean Society for Geosystem Engineering, 5, 392-410.
- Park, C.Y., Jeong, Y.J. and Kang, J.S., 2000, Geochemistry and mineralogy of mine

- drainage water precipitate and evaporite minerals in the Hwasoon area, *Economic and Environmental Geology*, 33, 391-404.
- Park, Y.S., Kim, J.K., Jang, W.S., Lee, K.H. and Han, M.S., 2002, Environmental geochemical characteristics of the acid mine drainage and stream sediments in the abandoned Honam coal mine area, Korea, *Economic and Environmental Geology*, 34, 241-255.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C.A.J., Use guide to PHREEQC(version 2) A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, c.
- Rose, A. W., Hawkes, H. E., Webb, J. S., 1979, *Geochemistry in mineral exploration*, Academic Press, P.578-579.
- Sand W, Hallmann R, Rohde K, Sobotke B, Wentzien S., 1992, Evaluation of *Leptospirillum ferrooxidans* for leaching, *Applied and Environmental Microbiology*, 58, 85-92.
- Sand, W., Gehrke, T., Hallmann, R. and Schippers, A., 1995, Sulfur chemistry, biofilm, and the(in)direct attack mechanism—a critical evaluation of bacterial leaching, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 961-966.
- Sawicki, J.A., Brown, D.A., Beveridge, T.J., 1995, Microbial precipitation of siderite and protoferrihydrite in a biofilm. *Can. Mineral.* 33, 1-6.
- Schippers, A., Hallmann, R., Wentzien, S. and Sand, W., 1995, Microbial diversity in uranium mine waste heap, *Applied and Environmental Microbiology*, v. 61, pp. 2930-2935.
- Schultze-Lam, S., Fortin, D., Davis, B. S. and Beveridge, T. J., 1996, Mineralization of bacterial surface, *Chemical Geology*, 132. 171-181.
- Southam, G., 2000, Bacterial surface-mediated mineral formation, In: Lovley, D. R. (eds.), *Environmental Microbe-Metal Interaction*, p. 257-276.
- Tessier, A., Rapin, F., and Carignan, R., 1985, Trace metals in oxide lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.49, 183-194.
- Tuhela, L., Carson, L. and Tuovinen, O. H., 1997, Biogeochemical transformations of

Fe and Mn in oxic groundwater and well water environments, *J. Environ. Sci. Health*, A32(2), 407-426.

Xingfu, X. and Gholamhoss, I. S., 1989, Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, Zinc, and lead in polluted soil. *Water, air, and soil pollution*, p. 265-274.

저작물 이용 허락서

학 과	자원공학과	학 번	20087102	과 정	석사
성 명	한글 : 홍영의		한문 : 洪 瑛 義	영문 : Hong young ui	
주 소	전라남도 담양군 무정면 영천리 2구 411번지				
연락처	E-mail : tiny1233 @ hanmail.net				
논문제목	한글 : 화순 폐탄광의 산성광산배수와 침전물에 대한 지구화학적 및 생물학적 변화				
	영문 : Geochemistry and biological for acid mine drainage in abandoned Hwasun coal mine, Korea				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억 장치에의 저장, 전송 등을 허락함.
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.
7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의() 반대()

2010 년 월

저작자 : 홍 영 의 (인)

조선대학교 총장 귀하