석탄광산 배수의 물리화학적 정화공정에 대한 수리지구화학적 평가

김성희¹⁾ · 이우춘¹⁾ · 이병태²⁾ · 이상호²⁾ · 김경웅²⁾ · 심연식³⁾ · 박현성³⁾ · 김순오^{1)*}

Hydrogeochemical Assessment on Physico-chemical Treatment Process of Coal Mine Drainage

Seong-Hee Kim, Woo-Chun Lee, Byung-Tae Lee, Sang-Ho Lee,

Kyoung-Woong Kim, Yon-Sik Shim, Hyun-Sung Park and Soon-Oh Kim*

Abstract : This study was undertaken to assess the physico-chemical treatment process for purifying the coal mine drainage. For the sake of accomplishing the goals, the properties of mine drainage between before and after treatment were compared and the effects of discharge after treatment on the water quality of nearby stream were elucidated by a variety of physico-chemical methods. The results indicate that the dissolved iron in the mine drainage was effectively removed by the treatment process as a result of oxidative precipitation into iron oxides (goethite), manganese oxide (cryptomelane) and iron-manganese oxides (jakobsite). During the rainy season, most of pollutant concentrations were investigated to be decreased, but turbidity, TSS, total iron, and total pollutant loading were increased by refloatation of precipitates. Consequently, the appropriate measures should be taken into account because the treatment process responds very sensitively to change in flow rate and accordingly the aesthetic pollution can give rise to the nearby stream.

Key words : Hamtae treatment plant, Coal mine drainage, Physico-chemical treatment process, Aesthetic pollution

요약 : 본 연구는 석탄 광산배수 정화를 위한 물리·화학적정화시설을 수리지구화학적으로 평가하기 위하여 수행되어졌다. 처리 전후의 광산배수의 수질 특성을 비교하고 처리수가 인근 하천 수계에 방류된 후 하천 수질에 미치는 영향을 파악하기 위하여 다양한 수리지구화학적 방법을 이용하였다. 광산배수 내 존재하는 용존 철과 망간은 처리공정에 의해 철산화물(침철석, 클리토멜라인)과 철·망간산화물(자콥사이트)형태로 침전되어 대부분 제거되는 것으로 확인되었다. 이러한 침전물들은 강우로 발생한 와류현상으로 재부상하여 탁도, TSS, Total iron 및 오염부하량을 증가시키는 것으로 나타났다. 연구결과, 처리시설의 오염물질 제거 능력은 매우 우수하나, 강우에 의한 유량 변화에 매우 민감하게 반응하여 하천의 심미적 오염을 초래할 수 있기 때문에 이를 고려한 추가적인 운영 방안이 모색되어야할 것으로 판단된다.

주요어 : 함태 처리장, 석탄 광산배수, 물리화학적 처리공정, 심미적 오염

서론

우리나라의 석탄 산업은 1980년대 중반까지 주된 에

너지원으로서 중추적인 역할을 담당해 왔으나 '89년도에 추진한 '석탄산업합리화정책'으로 비경제적인 탄광들이 대부분 폐쇄되었다. 채광활동으로 발생된 산성광산배수와 침출수는 광산 주변지역의 하천을 산성화시키고, 적갈색의 철산화물과 백색의 알루미늄 산화물을 형성시켜 심미적 오염을 유발하고, 지반을 침하시키는 등 주변수질 및 토양의 환경에 심각한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다(Bae *et al.*, 2003; Jung and Jung, 2006; Jung, 2007; Morin and Calas, 2006; Wang and Mulligan, 2006).

석탄광산은 석탄을 채취하면서 제거된 탄층으로 인해 황철석(Pyrite; FeS₂) 등의 활성 광물이 공기와 물에 노

2012년 12월 6일 접수, 2012년 12월 31일 심사완료

2013년 2월 14일 게재확정

1) 경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소

2) 광주과학기술원 환경공학과

3) 한국광해관리공단 광해기술연구소

*Corresponding Author(김순오)

E-mail: sokim@gnu.ac.kr

Address: Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

출되어 산화되면서 주로 2가 철과 다량의 수소이온(H^+)이 만들어지는 화학반응으로 산성광산배수가 유출되게 된다. 이렇게 발생된 낮은 pH의 광산배수는 철, 망간, 구리, 아연, 알루미늄 등이 쉽게 용해되어 중금속 농도와 경도가 높은 산성광산배수가 발생되는데, 금속광산에 비해 광산배수의 유량이 많고 철, 망간, 알루미늄이 다량 함유되어 있어서 광산주변지역에 적화/백화현상 등을 발생시켜 심미적 오염을 초래하고 있다(Jung *et al.*, 2008; Smedley and Kinniburgh, 2002; Jeong and Lee, 2003; Rodriguez *et al.*, 2009).

지금까지 많은 폐광산 지역을 대상으로 산성광산배수와, 폐광석 및 광미와 같은 광산 폐기물에서 배출되는 침출수가 주변 환경에 미치는 영향에 대해 많은 조사와 연구가 진행되어져 왔다. 또한 광산배수의 효과적인 처리 기술들이 개발되어져 왔으며, 현재 수동적 처리법(Passive treatment)인 호기성 및 혐기성 소택식(Successive Alkalinity Producing System; SAPS)와 같은 자연정화 시설, 적극적인 처리법(Active treatment)인 물리·화학적 정화시설이 설치되어 정화가 진행되고 있다(Cheong, 2004; Kim *et al.*, 2007). 하지만 아직 국내에 광산 배출수 및 처리수 수질 기준이 마련되지 않는 실정이며, 방류수 수질허용 기준에 준하여 정화하고 있으나, 광산배수의 특성을 고려한 수질기준에 대한 정립이 시급한 실정이다. 특히 유량과 오염부하량이 큰 석탄광산 산성배수 처리를 위한 적합한 수질 기준 마련이 서둘러야 할 것으로 사료된다.

이에 본 연구는 광산 배수를 정화하기 위한 처리시설이 있음에도 불구하고 심미적인 오염이 심각한 폐 석탄광산의 광산배수 처리장을 선정하여 광산배수 처리공정의 성능 및 효율성을 평가하였으며, 방류된 처리수가 인근의 하천에 미치는 영향을 다양한 수리지구화학적 방법을 이용하여 조사하였다. 이를 통하여 광산배수 처리공정의 문제점을 파악하여 해결방안을 제시하고자 하였다.

연구 방법

연구 지역

함태 탄광은 '53년부터 '93년까지 가행되었으며, '석탄산업합리화정책'에 의해 '93년도에 폐광되었다. 그리고 두 광산의 갱에서부터 배출되는 막대한 양의 광산배수를 정화하기 위해 '03~04년도에 물리·화학적 정화시설을 준공하여 매일 8000m³ 용량을 정화하고 있다. 함태 물리·화학적정화시설은 적극적 처리방법을 사용하며, 고농도 슬러지 반송법(High Density Sludge; HDS)을 사용하여 슬러지를 중화반응조에 일부분 반송하여 유입수와 혼합하여 운전되는 공법으로 슬러지의 함수율과 중화

약품의 사용량을 줄여 시설비, 운영비 등을 절감하고 있다. 중화제로는 소석회($Ca(OH)_2$)를 사용하고 있으며, 폭기조와 함께 복합적으로 적용하여 광산배수 내 금속이온들을 충분히 침전시켜 제거 한 뒤 하천으로 방류하고 있다. 이렇게 물리·화학적 공정을 통해 충분히 광산배수를 정화하여 배출하고 있음에도 불구하고 하천을 따라 이동되는 처리수로 인해 심미적 오염이 초래되고 있다. 이에 본 연구 지역으로 선정하고, 광산배수, 처리수와 하천수에 대한 수리지구화학적 분석을 통해 심미적 오염을 발생시키는 원인을 규명하고자 한다.

시료채취

시료채취 기간은 2012년 3월에서 8월까지 건기 3회 우기2회로 나누어 총 5회에 걸쳐 수행하였고, 하루 동안 농도 변화를 관찰하기 위해 일정한 시간 간격으로 3회에 걸쳐 시료를 채취하고, 일평균 농도를 구하였다.

시료 채취 지점으로는 갯내수와 처리수 2개 지점에서 시료를 채취하고, 하천수를 일정한 간격으로 8개 지점을 선정하여 총 10개 지점에서 시료를 채취하였다. 유입 경로에 따라 갯내수, 처리수, 유입수, 혼합수, 하천수로 구분하였다. 시료 채취한 지점도를 Fig. 1에 나타내었으며, 현장 채취, 현장 측정 및 적화현상 발생 지점을 사진으로

Fig. 1. Sampling points within the study area in the vicinity of Hamtae physico-chemical treatment plant.

Fig. 2. (a) Field investigation photo; Mine water HT-1, (b) Effluent HT-2, (c) Stream water HT-3, (d) Mixing zone, (e) Steam water HT-6, (f) Discharge water.

촬영하여 Fig. 2에 도시하였다. 그리고 광산배수로 인해 광산주변 지역에 나타나는 심미적 오염의 근본적인 원인 규명을 위해 침전물을 500ml Plastic Bottle에 채취하였다.

거리에 따른 오염물질의 이동 양상 조사

강산성과 높은 금속 함량을 가지는 광산배수는 하천수에 유입되어 하류로 흘러가면서 다양한 생지구화학적 변화를 겪게 된다. 하천수에 유입된 광산배수는 희석, 침전, 수착, 그리고 공침과 같은 다양한 화학반응들에 의해 자연 저감 기작을 받게 된다. 이러한 지구화학적 반응들에 의해 금속산화물(metal hydroxide)을 형성하여 수생물의 광합성, 산란 등을 방해하는 적화(yellow boy)/백화

(white precipitate)현상 등을 발생시키고, 심미적인 오염을 유발시킨다. 이에 금속 이온들의 활동도를 지배하는 지구화학적 기작들을 정확히 이해하고, 적화/백화현상과 같은 심미적 오염을 초래하는 원인을 규명하기 위하여 광산 배수와 처리수를 채취하고, 처리수가 방류되는 지점부터 하천을 따라 일정 간격으로 하천수를 채취하여 오염원의 농도 분석을 수행하였다. 분석된 오염원의 농도 값을 거리에 따른 농도 변화 그래프로 나타내었다.

오염부하량 평가

광산배수에서 유출되어 하천수 내 독성을 지닌 원소의 위치별 분포를 알아보기 위하여 아래의 식을 이용하여

오염부하량을 산출하였다.

$$\text{오염부하량} = \sum (\text{위치별 발생유량} \times \text{위치별 평균수질})$$

‘위치별 평균수질’에는 As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, CN의 농도를 합산한 값을 사용하고, 유량은 각 지점의 유량변화에 따라 농도변화가 가장 뚜렷한 경향성을 보인 Sulfate 이온을 선정하고 분석된 농도를 아래의 식에 대입하여 유량을 구하였다.

$$F_1 = F_2 (C_3 - C_2) / (C_1 - C_2)$$

$$F_2 = F_1 (C_1 - C_3) / (C_3 - C_2)$$

$$F_3 = F_1 + F_2$$

여기서, C_1 = 유입수 내 Sulfate 농도 (mg/L)
 C_2 = 처리수 내 Sulfate 농도 (mg/L)
 C_3 = 처리수와 유입수가 혼합된 이후 Sulfate 농도 (mg/L)
 F_1 = 유입수 유량 (ton/day)
 F_2 = 처리수 유량 (ton/day)
 F_3 = 처리수와 유입수가 혼합된 이후 유량 (ton/day)

특성-특성도(Property-property plot) 분석

‘특성-특성도(Property-property plot)’는 오랫동안 물 환경 시스템에 대하여 증발과 같은 지구화학적반응들과 광물의 용해작용 등을 구별하여 파악하기 위하여 활용되고 있다(Hans, 1983; Claassen, 1985; Drever, 1988; Bullen *et al.*, 1996). 화학특성이 상이한 하나 이상의 수체가 서로 만나는 곳에서도 주요 용존 원소와중금속들의 농도는 혼합(mixing)과 지구화학반응에 의해 영향을 받는데, 이 경우에도 ‘특성-특성도’를 적용하면 지구화학적 반응의 발생유무 또는 혼합의 중요성 등을 비교하여 알아볼 수 있다(Boyle *et al.*, 1977; Maurice, 1981; Rattray and Officer, 1981).

Fig. 3에 나타난 것과 같이 두 수체가 혼합될 때 ‘특성-특성도’를 이용하면 두 수체를 구성하는 성분들의 물질수지(mass balance)를 도식적으로 표현할 수 있다. 이때 지구화학 반응들에 의하여 영향을 받지 않는 특성(property)을 보존적인(conservative)인 추적자로 이용하여 독립변수로 사용하며 그 농도를 그래프의 x축에 표시하고 관심 있는 특성들은 종속변수로서 y축에 도시한다. 만약 어떠한 지구화학 반응이 관심 대상인 특성자료에 영향을 미치지 않았다면, 고려 대상 시스템 내의 수질을 대표하는

Fig. 3. Theoretical illustration of property-property plot, showing the hydrologic mixing between two end members (A and B) and associated geochemical processes.

모든 점들은 하나의 직선상에 도시되며, 각 점들의 위치는 직선의 양 끝점(end members)으로 표현되는 두 수체 사이의 혼합비율을 나타낸다. 반면, 점들이 직선으로 나타나지 않는 경우에는 두 수체의 혼합에 수반된 지구화학 반응들의 발생을 의미하게 되는데, 그래프가 오목하면 그 성분의 제거를, 볼록하면 그 성분의 첨가(유입)를 나타내게 된다.

특성-특성도 분석을 위해 선행 연구 자료를 살펴본 결과, 주로 추적 이온으로 Li, Br, Cl, Na, SO_4 (Sulfate) 등을 주로 이용하는 것으로 나타났다(Broshears *et al.*, 1996; Kimball and Runkel, 2010; Runkel *et al.*, 2012). 본 연구에서 Li은 분석 되지 않았으며, Br의 경우 검출되지 않아 추적 이온으로 이용 할 수 없었고, Cl과 Na는 광산 주변에 인근 마을이 있어 생활폐수의 유입가능성이 높을 뿐만 아니라 생활 폐수에 대한 민감성이 크기 때문에 배제하였다. 그리고 Sr의 경우 화강암에 주로 함유되어 있어 수압 반응에 의해 용출될 가능성이 높아 부적합한 것으로 판단된다. 반면 SO_4 는 광산수계에서 출현빈도수가 크고 다른 이온들에 비해 반응성도 없을 뿐만 아니라 농도 분석 결과 가장 뚜렷한 양상이 나타나 SO_4 를 추적 이온으로 사용하였다.

처리수가 하천수와 혼합되어 수반되는 지구화학 반응을 관찰하기 위하여 심미적 항목 중 Al, Fe와 Mn 3개의 이온들을 선정하고 특성-특성도 그래프로 도시하여 해석하였다.

침전물에 대한 지구화학적·광물학적 평가

광산배수로 인해 생성된 침전물은 광산 배수 발생과 심미적인 오염이 초래되는 근본적인 원인을 규명할 수 있는 정보를 제공한다. 이러한 침전물은 광산배수 내 용

해되어 있던 Fe, Al, Mn, Sulfate, H^+ , OH^- 와 같은 성분이 물, 산소와 반응하여 과산화에 도달하여 침전되면서 생성된다. 이에 주요지점에서 생성된 침전물을 채취하여 상온에서 건조 후 지구화학적 분석으로 왕수 추출법에 의한 전함량 분석을 실시하였으며, X선 회절분석과 SEM-EDS를 이용한 광물학적 분석을 수행하였다.

수리지구화학적 평가를 위한 상관 분석

처리장의 배출수가 하천수에 미치는 환경적인 요인의 상호관계를 파악하기 위하여 Windows용 SPSS v.18.0을 사용하여 함태 처리장의 갯내수, 처리수와 하천수 총 10개의 시료에 대한 상관계수(R^2) 값을 구하였다. 함태 처리장에서 검출되는 주요 원소 등을 중심으로 건기와 우기를 평균한 값이 사용되었다.

분석 방법

현장 시료의 분석은 현장 측정 13개 항목(수온, DO, pH, EC, ORP, TDS, Salinity, Turbidity, Ferrous ion, Total iron, Sulfate, Sulfide, Alkalinity), 양이온 20개 항목(Ag, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Mn, K, Mg, Na, P, Pb, Se, Si, Sr, Ti, V, Zn), 음이온 분석 7개 항목(CN, Br, Cl, F, NO_2 , NO_3 , PO_4)과 심미적 4개 항목(Al, Fe, Mn, TSS)으로 나누어 분석을 수행하였다. pH, ORP, TDS와 EC를 포함한 7개의 일반 측정항목 분석은 HANNA사의 Multimeter(HI-9828, Multiparameter water quality meter)기를 사용하여 측정하였으며, Ferrous ion, Total iron, Sulfate, Sulfide와 TSS는 Hach사의 휴대용 비색계(DR-890 Colorimeter, Drel 2400)을 사용하여 분석하였다.

양이온 농도 분석은 유도결합플라즈마분광계(ICP-OES, 4300, 5300DV, Perkin Elmer, USA)와 원자흡광광도계(Flame AAS, AA-6800, Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, 음이온 농도 분석은 이온크로마토그래프(ICS-2000, Dionex, USA)를 이용하였고, 시안화합물 분석은 수질오염공정시험에 명시 되어 있는 피리딘피라졸론법을 사용하여 발색한 시료를 자외선분광광도계(Ultra Violet-Visible Spectrophotometer)를 사용하여 분석하였다.

침전물을 광물학적으로 해석하기 위해 X선 회절분석은 Siemens D5005 X-ray Diffractometer(40kV, 35mA, 주사속도:0.4 /min, 주사시간:7h)에 $CoK\ \alpha$ 주사선을 사용하였다. 그리고 침전물의 조직 특성과 화학 조성을 분석하기 위하여SEM(Philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS(Jeol JSM-6380LV, Japan)를 이용하였다.

모든 분석은 정도관리를 위해 특정 시료를 선정하여 Duplicate로 분석을 수행하였고, ACS(American Chemical

Society)등급의 분석용 시약을 이용하였으며, 모든 분석 결과의 상대표준편차(RSD) 값을 5% 미만으로 제한하였다.

결과 및 고찰

거리에 따른 오염물질의 이동 양상

본 연구지역의 물 시료에 대한 현장 측정항목, 양이온, 음이온과 현장 심미적 항목에 대한 각각의 분석결과를 Table 1, Table 2와 Table 3에 각각 나타내었다. 그리고 거리에 따른 오염물질의 이동 양상을 파악하기 위한 거리별 오염농도 변화 그래프와 갯내수의 처리 공정 특성을 평가하기 위하여 심미적 항목에 대한 농도 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다.

거리별 오염농도 변화를 분석한 결과 pH와 Al을 제외한 대부분의 항목들에 대한 농도는 거리가 멀어질수록 감소하는 것으로 나타나 배출수가 하천에 유입된 후에 희석, 수탁(흡착, 침전, 공침) 등과 같은 다양한 물리화학적 기작을 통하여 저감되는 것으로 판단되며, Al은 함태 처리장의 주변 환경과 지질학적 특성으로 인해 증가하는 것으로 판단된다. 그리고 건기에 비해 우기에 Si, 탁도, 총부유물질의 농도가 높게 나타나는데, 이는 강우에 의해 유량이 증가하여 발생된 와류현상으로 주변의 흙탕물이 유입되어 발생된 것으로 생각된다.

각 항목들에 대한 분석 결과와 처리장의 정화특성을 평가하기 위하여 심미적 항목에 대한 농도 변화를 통해 용존 철이 처리 공정을 통해 대부분 제거되는데도 불구하고 광산 주변지역에 심미적인 오염이 발생하는 원인으로는 우기에 강한 강우로 인해 발생된 와류현상으로 침전물들이 부상하여 미처 다 여과되지 못하고 방류되어 하천의 바위 표면에 피복되어 적화현상이 발생하는 것으로 사료된다. 거리별 오염 농도 변화 그래프에서 건기에 비해 우기에 탁도, TSS와 Total iron의 농도가 증가하는 것으로 나타나 위의 해석을 뒷받침해준다.

오염부하량

함태 처리장 하천 내 오염부하량을 Fig. 6을 통해 평가한 결과 처리장에서 방류된 배출수로 인해 일시적으로 농도가 급격하게 증가하는 것으로 나타나지만 높은 하천수의 유량에 의해 바로 희석되거나, 침전 또는 공침되어 농도가 다시 감소하는 것으로 조사되었다. 우기에는 대부분의 오염물질의 농도가 감소하는 것으로 나타난 반면 오염부하량이 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 강우에 의해 증가한 배출수의 유량으로 인해 오염부하량이 증가하는 것으로 생각된다. Table 4에 나타난 시기에 따른 각 지점의 유량 변화와 비교해 보면, 유량의 변화에 따라

Table 1. Field measurement data

Sampling season	Sample name	Type	T	DO	pH	EC	ORP	TDS	Salinity	Turbidity	Ferrous	Total iron	Sulfate	Sulfide	Alkalinity
			°C	mg/L		µS/cm	mV	mg/L	%	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	ug/L	mg/L
Dry season	HT-1	Mine water	15.321	3.927	6.815	1104.143	-99.300	503.518	0.571	27.176	26.329	46.150	562.857	4.833	60.890
	HT-2	Effluent	15.714	5.699	7.789	866.976	13.266	385.448	0.526	5.721	0.019	0.757	461.429	22.833	16.217
	HT-3	Inflow	14.549	6.130	7.836	246.571	24.757	106.739	0.120	1.797	0.013	0.035	28.857	18.000	5.729
	HT-4	Stream	14.260	5.980	7.896	508.286	28.457	237.033	0.256	3.734	0.020	0.207	172.857	23.500	8.927
	HT-5	Stream	12.417	6.357	7.947	365.333	107.533	139.417	0.200	6.990	0.010	0.135	67.027	1.000	7.447
	HT-6	Stream	12.577	5.850	7.929	316.000	108.733	122.734	0.170	3.370	0.030	0.105	89.333	16.000	6.643
	HT-7	Stream	12.447	6.403	7.957	317.333	112.000	123.735	0.170	3.053	0.010	0.080	81.667	28.000	6.300
	HT-8	Stream	12.687	6.173	7.989	315.667	136.833	123.068	0.167	2.113	0.003	0.035	105.667	N.D.	5.867
	HT-9	Stream	12.743	6.697	8.026	310.667	119.433	120.401	0.167	1.837	N.D.	0.020	75.333	12.500	6.100
	HT-10	Stream	12.787	6.117	7.974	307.000	120.933	118.401	0.163	1.447	N.D.	0.015	130.667	N.D.	6.133
Rainy season	HT-1	Mine water	17.993	3.257	6.935	874.525	-98.200	545.500	0.513	93.314	22.233	40.467	395.000	23.833	31.467
	HT-2	Effluent	17.752	4.810	7.515	813.004	-23.333	503.500	0.465	48.270	0.092	2.603	390.000	9.167	26.550
	HT-3	Inflow	17.595	5.033	7.952	196.833	-20.667	114.333	0.095	13.956	0.055	0.567	33.833	14.333	12.217
	HT-4	Stream	17.777	5.317	7.843	491.500	-9.033	250.333	0.238	15.254	0.030	1.032	152.500	4.667	10.933
	HT-5	Stream	18.255	5.975	7.755	293.000	-2.200	146.500	0.140	11.820	0.055	0.675	82.000	N.D.	7.000
	HT-6	Stream	16.080	6.405	7.795	187.000	0.900	93.500	0.085	2.830	0.025	0.305	50.000	5.000	4.600
	HT-7	Stream	16.005	6.085	7.890	198.500	-4.800	99.500	0.095	3.180	0.025	0.385	25.000	4.000	4.750
	HT-8	Stream	16.350	6.390	7.835	200.000	5.300	100.000	0.095	1.840	0.015	0.540	24.000	N.D.	5.000
	HT-9	Stream	16.540	6.530	7.895	204.000	4.500	102.500	0.100	3.160	0.020	0.355	24.000	2.000	5.100
	HT-10	Stream	16.485	6.345	7.835	210.000	10.450	105.500	0.100	2.000	0.020	0.340	42.500	N.D.	5.300
Aver.	HT-1	Mine water	16.657	3.592	6.875	989.334	-98.750	524.509	0.542	60.245	24.281	43.308	478.929	14.333	46.178
	HT-2	Effluent	16.733	5.254	7.652	839.990	-5.034	444.474	0.495	26.996	0.055	1.680	425.714	16.000	21.384
	HT-3	Inflow	16.072	5.582	7.894	221.702	2.045	110.536	0.108	7.877	0.034	0.301	31.345	16.167	8.973
	HT-4	Stream	16.018	5.648	7.870	499.893	9.712	243.683	0.247	9.494	0.025	0.619	162.679	14.083	9.930
	HT-5	Stream	15.336	6.166	7.851	329.167	52.667	142.959	0.170	9.405	0.033	0.405	74.513	0.500	7.223
	HT-6	Stream	14.328	6.128	7.862	251.500	54.817	108.117	0.128	3.100	0.028	0.205	69.667	10.500	5.622
	HT-7	Stream	14.226	6.244	7.924	257.917	53.600	111.617	0.133	3.117	0.018	0.233	53.333	16.000	5.525
	HT-8	Stream	14.518	6.282	7.912	257.833	71.067	111.534	0.131	1.977	0.009	0.288	64.833	N.D.	5.433
	HT-9	Stream	14.642	6.613	7.961	257.333	61.967	111.450	0.133	2.498	0.010	0.188	49.667	7.250	5.600
	HT-10	Stream	14.636	6.231	7.905	258.500	65.692	111.950	0.132	1.723	0.010	0.178	86.583	N.D.	5.717

N.D. : Not Determined

Table 2. Analytical results of cations

Sampling Season	Sample name	Type	Ag	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Hg	K	Mg	Na	Ni	P	Pb	Se	Si	Sr	Ti	V	Zn
			mg/l																		
Dry season	HT-1	Mine water	0.004	0.006	159.853	N.D.	0.001	0.004	0.016	5.137	80.038	6.037	0.075	0.007	0.004	0.012	3.334	3.644	N.D.	0.001	0.140
	HT-2	Effluent	0.004	0.006	155.461	N.D.	0.001	0.004	0.015	5.064	78.967	5.891	0.031	0.006	0.004	0.012	2.062	3.517	N.D.	0.001	0.005
	HT-3	Inflow	0.004	0.005	41.848	N.D.	0.001	0.004	0.021	1.378	6.744	5.900	0.002	0.007	0.004	0.012	1.114	0.133	N.D.	0.001	0.002
	HT-4	Stream	0.004	0.006	77.684	N.D.	0.001	0.004	0.020	2.442	28.416	6.453	0.007	0.007	0.004	0.012	1.391	1.163	N.D.	0.001	0.001
	HT-5	Stream	0.003	0.006	93.997	N.D.	0.001	0.003	0.027	2.361	27.632	5.854	0.003	0.007	0.004	0.011	1.451	0.894	N.D.	0.001	0.001
	HT-6	Stream	0.003	0.005	59.935	N.D.	0.001	0.003	0.027	1.708	15.842	6.047	0.002	0.006	0.004	0.011	1.424	0.536	N.D.	0.001	0.001
	HT-7	Stream	0.003	0.005	58.643	N.D.	0.001	0.003	0.027	1.616	15.806	6.116	0.002	0.006	0.004	0.011	1.382	0.530	N.D.	0.001	0.001
	HT-8	Stream	0.003	0.005	58.355	N.D.	0.001	0.003	0.026	1.656	15.325	5.999	0.002	0.006	0.004	0.011	1.357	0.516	N.D.	0.001	0.001
	HT-9	Stream	0.003	0.005	56.567	N.D.	0.001	0.003	0.027	1.658	14.622	6.169	0.002	0.005	0.004	0.011	1.326	0.494	N.D.	0.001	0.001
	HT-10	Stream	0.003	0.005	56.615	N.D.	0.001	0.003	0.028	1.705	14.514	4.414	0.002	0.004	0.004	0.011	1.339	0.480	N.D.	0.001	0.001
Rainy season	HT-1	Mine water	0.003	0.014	182.036	0.001	0.002	0.003	0.020	4.950	84.757	5.652	0.041	0.008	0.008	0.034	4.296	3.725	0.025	0.003	0.047
	HT-2	Effluent	0.004	0.014	158.762	0.001	0.002	0.003	0.047	4.877	83.211	5.017	0.032	0.008	0.008	0.034	3.567	3.607	0.025	0.001	0.020
	HT-3	Inflow	0.005	0.014	50.592	0.001	0.002	0.003	0.043	1.319	14.193	3.230	0.006	0.013	0.008	0.034	2.915	0.555	0.025	0.002	0.001
	HT-4	Stream	0.005	0.014	73.890	0.001	0.002	0.003	0.045	1.837	28.933	3.632	0.011	0.011	0.008	0.034	3.099	1.182	0.025	0.002	0.001
	HT-5	Stream	0.005	0.014	61.272	0.001	0.002	0.003	0.043	1.273	13.831	3.531	0.009	0.009	0.008	0.034	2.940	0.660	0.025	0.002	0.001
	HT-6	Stream	0.005	0.014	44.423	0.001	0.002	0.003	0.042	0.884	7.539	3.322	0.005	0.011	0.008	0.034	2.560	0.169	0.025	0.001	0.001
	HT-7	Stream	0.005	0.014	45.214	0.001	0.002	0.003	0.042	0.938	8.253	3.339	0.005	0.011	0.008	0.034	2.842	0.200	0.025	0.003	0.001
	HT-8	Stream	0.005	0.014	46.407	0.001	0.002	0.003	0.043	0.983	9.000	3.495	0.005	0.012	0.008	0.034	2.748	0.229	0.025	0.001	0.001
	HT-9	Stream	0.005	0.014	48.901	0.001	0.002	0.003	0.043	0.982	9.873	3.490	0.006	0.015	0.008	0.034	2.757	0.264	0.025	0.001	0.001
	HT-10	Stream	0.005	0.014	48.634	0.001	0.002	0.003	0.042	0.999	9.784	3.624	0.005	0.009	0.008	0.034	2.853	0.264	0.025	0.002	0.001
Aver.	HT-1	Mine water	0.003	0.010	170.944	0.001	0.001	0.004	0.018	5.043	82.398	5.844	0.058	0.008	0.006	0.023	3.815	3.684	0.013	0.002	0.094
	HT-2	Effluent	0.004	0.010	157.112	0.001	0.001	0.004	0.031	4.970	81.089	5.454	0.031	0.007	0.006	0.023	2.815	3.562	0.013	0.001	0.012
	HT-3	Inflow	0.004	0.010	46.220	0.001	0.001	0.004	0.032	1.348	10.469	4.565	0.004	0.010	0.006	0.023	2.015	0.344	0.013	0.001	0.001
	HT-4	Stream	0.004	0.010	75.787	0.001	0.001	0.004	0.032	2.139	28.675	5.043	0.009	0.009	0.006	0.023	2.245	1.172	0.013	0.001	0.001
	HT-5	Stream	0.004	0.010	77.634	0.001	0.001	0.003	0.035	1.817	20.732	4.693	0.006	0.008	0.006	0.023	2.195	0.777	0.013	0.001	0.001
	HT-6	Stream	0.004	0.010	52.179	0.001	0.001	0.003	0.035	1.296	11.691	4.685	0.004	0.008	0.006	0.023	1.992	0.353	0.013	0.001	0.001
	HT-7	Stream	0.004	0.010	51.929	0.001	0.001	0.003	0.035	1.277	12.030	4.728	0.004	0.009	0.006	0.023	2.112	0.365	0.013	0.002	0.001
	HT-8	Stream	0.004	0.010	52.381	0.001	0.001	0.003	0.034	1.319	12.162	4.747	0.004	0.009	0.006	0.023	2.052	0.372	0.013	0.001	0.001
	HT-9	Stream	0.004	0.010	52.734	0.001	0.001	0.003	0.035	1.320	12.248	4.830	0.004	0.010	0.006	0.023	2.041	0.379	0.013	0.001	0.001
	HT-10	Stream	0.004	0.010	52.625	0.001	0.001	0.003	0.035	1.352	12.149	4.019	0.004	0.007	0.006	0.023	2.096	0.372	0.013	0.001	0.001

Table 3. Analytical results of anions and aesthetic pollutants

Sampling Time	Sample name	Type	Anion							Esthetic article			
			CN	Br	Cl	F	NO ₂	NO ₃	PO ₄	Al	Fe	Mn	TSS
			mg/l							mg/l			
Dry season	HT-1	Mine water	0.048	N.D.	27.933	0.338	33.020	9.118	N.D.	0.009	53.137	4.523	18.286
	HT-2	Effluent	0.048	N.D.	5.586	0.760	8.352	2.507	N.D.	0.011	0.014	3.014	3.000
	HT-3	Inflow	0.022	N.D.	11.831	0.179	6.111	11.617	N.D.	0.117	0.029	0.046	0.857
	HT-4	Stream	0.015	N.D.	10.358	0.207	6.175	9.533	N.D.	0.084	0.004	0.959	1.286
	HT-5	Stream	0.014	N.D.	13.593	0.165	6.349	11.892	N.D.	0.077	0.006	0.575	1.000
	HT-6	Stream	0.014	N.D.	10.990	0.118	2.806	10.209	N.D.	0.094	0.006	0.380	1.333
	HT-7	Stream	0.013	N.D.	15.995	0.119	6.306	14.336	N.D.	0.086	0.006	0.346	0.333
	HT-8	Stream	0.012	N.D.	13.411	0.171	5.161	12.204	N.D.	0.085	0.006	0.299	1.000
	HT-9	Stream	0.013	N.D.	14.517	0.157	6.454	12.284	N.D.	0.082	0.006	0.241	1.333
	HT-10	Stream	0.015	N.D.	14.685	0.118	5.540	12.827	N.D.	0.082	0.006	0.197	0.333
Rainy season	HT-1	Mine water	0.009	N.D.	4.939	0.880	3.476	2.338	N.D.	0.013	32.781	4.383	14.000
	HT-2	Effluent	0.002	N.D.	5.009	0.794	3.104	1.682	N.D.	0.071	0.246	3.373	25.833
	HT-3	Inflow	0.001	N.D.	4.401	0.407	2.859	8.312	N.D.	0.124	0.007	0.323	2.833
	HT-4	Stream	0.002	N.D.	4.461	0.486	3.551	7.641	N.D.	0.100	0.007	0.934	7.667
	HT-5	Stream	0.005	N.D.	4.237	0.493	3.188	7.719	N.D.	0.100	0.007	0.530	7.000
	HT-6	Stream	N.D.	N.D.	4.256	0.424	2.123	8.623	N.D.	0.132	0.007	0.086	3.500
	HT-7	Stream	N.D.	N.D.	4.314	0.462	2.582	8.975	N.D.	0.125	0.007	0.107	4.500
	HT-8	Stream	N.D.	N.D.	4.458	0.439	2.064	9.086	N.D.	0.122	0.007	0.137	5.000
	HT-9	Stream	N.D.	N.D.	4.288	0.453	2.218	8.489	N.D.	0.136	0.007	0.158	4.000
	HT-10	Stream	N.D.	N.D.	4.505	0.485	2.475	8.751	N.D.	0.123	0.007	0.145	3.000
Aver.	HT-1	Mine water	0.029	N.D.	16.436	0.609	18.248	5.728	N.D.	0.011	42.959	4.453	16.143
	HT-2	Effluent	0.025	N.D.	5.297	0.777	5.728	2.094	N.D.	0.041	0.130	3.193	14.417
	HT-3	Inflow	0.012	N.D.	8.116	0.293	4.485	9.965	N.D.	0.121	0.018	0.184	1.845
	HT-4	Stream	0.009	N.D.	7.410	0.347	4.863	8.587	N.D.	0.092	0.005	0.946	4.476
	HT-5	Stream	0.010	N.D.	8.915	0.329	4.768	9.805	N.D.	0.089	0.007	0.552	4.000
	HT-6	Stream	0.007	N.D.	7.623	0.271	2.464	9.416	N.D.	0.113	0.007	0.233	2.417
	HT-7	Stream	0.006	N.D.	10.154	0.291	4.444	11.656	N.D.	0.105	0.007	0.226	2.417
	HT-8	Stream	0.006	N.D.	8.934	0.305	3.612	10.645	N.D.	0.103	0.007	0.218	3.000
	HT-9	Stream	0.006	N.D.	9.403	0.305	4.336	10.387	N.D.	0.109	0.007	0.199	2.667
	HT-10	Stream	0.007	N.D.	9.595	0.301	4.008	10.789	N.D.	0.102	0.007	0.171	1.667

N.D. : Not Detected

오염부하량이 함께 변화하는 것으로 관찰되었다.

특성-특성도

함태 처리장의 배출수와 유입수 사이에 일어나는 지구 화학적인 반응을 관찰하기 위해 광산 주변지역에 심미적 오염을 초래 할 수 있는 Al, Fe, Mn에 대한 특성-특성도 분석을 수행하였다. 추적이온(Trace ion)은 Sulfate의 농도로 사용하였으며, 건기와 우기로 나누어 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 도시하였다.

건기 결과에서 Al과 Fe는 역 상관관계로 나타났으나, Mn은 정 상관관계를 가지는 것으로 나타났고, 우기에는 Al을 제외한 Fe와 Mn에서 정 상관관계로 나타나는 것을 볼 수 있었다. Al은 광산 주변지역의 지질학적인 요인으로 인해 갯내수와 처리장에서 정화된 처리수 보다 높게 나타났기 때문에 건기와 우기에 모두 역 상관관계를 나타내는 것으로 판단된다. Fe의 경우 건기에는 갯내

수와 처리수의 용량이 작아 대부분의 Fe가 제거되었기 때문에 역 상관관계를 나타내지만, 우기에는 강우에 의해 증가한 유량으로 처리장에서 미처 다 제거하지 못한 Fe가 방류되면서 정 상관관계로 나타난 것으로 보이며, 하천수와 혼합 후 희석 및 침전과 같은 기작으로 인해 제거되는 것으로 해석될 수 있다. 그리고 Mn은 처리장에서 정화 공정을 통해서 거의 제거가 이루어지지 않고, 그대로 방류되기 때문에 하천에 직접적인 영향을 주어 Fig. 7과 8과 같이 정 상관관계로 나타나고, 혼합지점에서 Fe와 같이 뚜렷하지는 않지만 작게나마 하천수에 의해 제거 되는 것으로 생각된다.

지금까지의 특성-특성도 결과를 요약하면, 함태 처리장에서는 대부분의 용존 Fe가 제거되어지고 미량의 Fe만이 하천으로 배출되는 반면, Mn은 정화과정에서 어느 정도 침전되어 제거되지만 Fe에 비해 정화능이 떨어져 상당량의 Mn이 하천수로 방류되는 것으로 판단된다.

Fig. 4. Spatial variations of pH, TDS, Turbidity, TSS, Mg, Si, Mn and Al during the sampling period.

침전물에 대한 지구화학적·광물학적 고찰

침전물에 대한 지구화학적·광물학적 평가를 하기 위하여 침전물을 왕수추출법을 사용하여 전함량 분석을 수행하였으며, 전함량 분석 결과를 바탕으로 각 원소의 분포율을 구하여 Table 5에 나타내었다. HT-1은 갯내수가

처리장에 들어가기 전 배수로에서 채취하였으며, HT-2는 처리장 침전조에서 채취하였다. 갯내수에서는 Fe가 대부분 침전되는 것으로 나타났으며, 처리장의 침전조에서는 Fe와 Mn이 주로 침전되는 것으로 나타났다. 이러한 침전물을 광물학적으로 평가하기 위해 수행된 X선

Fig. 5. Removal of aesthetic pollutants by physico-chemical treatment process.

Fig. 6. Spatial variations in pollutant loadings during the sampling period.

회절분석과 SEM-EDS분석 결과를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 도시하였다. X선 회절분석결과 HT-1에서는 침철석(Goethite)이 대부분 생성되는 것으로 나타났으며, HT-2에서는 망간 산화물인 클리토멜라인(Cryptomelane)와 철-망간 산화물인 자콥사이트(Jakobsite)가 침전되는 것으로 나타났다.

SEM-EDS결과 HT-1과 HT-2 분석 결과 역시 상이하게 나타나는데, Fig. 10에 SEM 이미지 촬영한 결과에서 HT-1의 시료는 아주 작은 입자가 뭉쳐져 있는 형태로 나타나고, HT-2에서는 꽃모양 형태상의 광물이 생성되는 것으로 나타났다. EDS분석결과 HT-1에서 철 산화물

Table 4. Distances and flow rates of each sampling point

Sample name	Distance (m)	Type	Flow (ton/day)				
			Dry season			Rainy season	
			1st	2nd	3rd	1st	2nd
HT-1	0	Mine water	2964	4993	3944	9960	7536
HT-2	70	Effluent	3120	5256	4152	10440	7800
HT-3	120	Inflow	42405	88395	19788	177785	144481
HT-4	150	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-5	200	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-6	300	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-7	450	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-8	600	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-9	850	Stream	45525	93651	23940	188225	152281
HT-10	1100	Stream	45525	93651	23940	188225	152281

Fig. 7. Property-property plots on dissolved sulfate versus Al, Fe, and Mn, showing the mixing effect between HT-2 and HT-3 during the dry season.

Fig. 8. Property-property plots on dissolved sulfate versus Al, Fe, and Mn, showing the mixing effect between HT-2 and HT-3 during the rainy season.

Table 5. Elemental fractionation in precipitates

Element	HT-1	HT-2
	%	
Al	1.89	1.28
As	0	0
Fe	94.46	49.78
Mn	0.17	38.53
Ti	0	0
Zn	0.24	0.63
Ca	1.35	5.84
K	0.03	0.07
Mg	0.08	0.93
Na	0.02	0.04
P	0	0
S	0.45	0.42
Si	1.29	2.09
Cd	0	0
Cr	0	0
Cu	0	0
Ni	0.01	0.38
Pb	0	0.01

과 망간산화물이 함께 나타나는 반면 HT-2 결과에서 망간산화물이 주를 이루는 것으로 나타났다.

Fig. 9. X-ray diffractogram of precipitates from (HT-1, A)mine water, (HT-2, B)Effluent. Abbreviations : Gt : goethite, Cm : Cryptomelane, Js : Jakobsite

위의 결과들을 통해 갯내수가 공기 중에 노출되어 2가 철이 3가 철로 산화되면서 침전되어 HT-1에 주로 철산화물의 침전물이 형성되는 것으로 생각되고, HT-2에서 철 산화물과 망간산화물이 발생하는 것은 처리장의 정화 공정에서 사용되는 과도한 산소 공급으로 인해 철산화물과, 망간산화물을 침전시키는데, 이때 비표면적이 큰 망간산화물에 철 산화물이 표착되어 SEM 이미지에서 입자크기가 큰 광물들이 생성되는 것으로 판단된다.

Fig. 10. Scanning electron microscope(SEM) images(left) and the energy dispersive spectroscopy (EDS) spectra of precipitates from (HT-1)(a)mine water and precipitates from (HT-2)(b)effluent.

수리지구화학적 평가를 위한 상관분석

함태 처리장에서 발생하는 수리지구화학적 반응을 파악하기 위하여 건기와 우기로 나누어 상관 분석을 수행한 결과를 Table 6과 Table 7에 각각 정리하였다. 함태 처리장 주변 지역에서 발생하는 심미적 오염의 원인을

규명하기 위하여 농도가 검출되는 주요한 원소들을 선정하였다. 용존 Fe는 처리장에서 대부분 제거되어 하천에서 거의 검출되지 않아 상관분석에 사용될 수 없었으나, 콜로이드 입자상의 철 농도까지 분석한 Total Iron의 농도 데이터를 상관분석에 사용하였다.

Table 6. The results of correlation analysis for dry season

	DO	pH	ORP	TDS	Salinity	Turbidity	Ferrous	TotalFe	Sulfate	Sulfide	Alkalinity	Ca	K	Mg	Na	Ni	Si	Sr	Cl	NO ₃	Al	Mn	TSS
DO	1																						
pH	0.709**	1																					
ORP	0.649**	0.683**	1																				
TDS	-0.685**	-0.646**	-0.778**	1																			
Salinity	-0.396*	-0.545**	-0.617**	0.682**	1																		
Turbidity	-0.333	-0.379*	-0.287	-0.034	0.491**	1																	
Ferrous	-0.524**	-0.695**	-0.521**	0.391*	0.645**	0.768**	1																
TotalFe	-0.529**	-0.698**	-0.529**	0.392*	0.654**	0.780**	1.000**	1															
Sulfate	-0.391*	-0.505**	-0.546**	0.317	0.786**	0.798**	0.683**	0.697**	1														
Sulfide	0.435	0.272	0.216	-0.233	0.004	-0.097	-0.174	-0.175	-0.093	1													
Alkalinity	-0.498**	-0.553**	-0.433*	0.547**	0.596**	0.323	0.459*	0.469**	0.437*	-0.058	1												
Ca	-0.157	-0.329	-0.514**	0.488**	0.897**	0.500**	0.588**	0.596**	0.703**	0.139	0.378*	1											
K	-0.325	-0.455*	-0.671**	0.663**	0.954**	0.434*	0.555**	0.565**	0.776**	0.021	0.537**	0.934**	1										
Mg	-0.285	-0.505**	-0.563**	0.595**	0.978**	0.498**	0.618**	0.627**	0.781**	0.064	0.508**	0.950**	0.961**	1									
Na	0.080	0.312	-0.235	0.191	0.110	-0.084	0.028	0.027	-0.144	0.176	-0.123	0.317	0.215	0.107	1								
Ni	-0.566**	-0.726**	-0.581**	0.465**	0.827**	0.809**	0.897**	0.906**	0.882**	-0.179	0.597**	0.699**	0.738**	0.799**	-0.125	1							
Si	-0.020	-0.110	-0.318	0.138	0.616**	0.650**	0.702**	0.703**	0.579**	0.178	0.113	0.779**	0.611**	0.646**	0.485**	0.606**	1						
Sr	-0.320	-0.534**	-0.574**	0.608**	0.989**	0.514**	0.636**	0.645**	0.805**	0.047	0.535**	0.922**	0.953**	0.995**	0.067	0.826**	0.630**	1					
Cl	-0.151	-0.025	0.082	-0.313	0.134	0.769**	0.433*	0.445*	0.494**	-0.068	0.409*	0.126	0.095	0.112	-0.153	0.481**	0.322	0.131	1				
NO ₃	0.043	0.102	0.203	-0.602**	-0.151	0.710**	0.290	0.299	0.402*	-0.116	-0.171	-0.058	-0.154	-0.111	-0.210	0.281	0.263	-0.101	0.789**	1			
Al	0.291	0.665**	0.067	-0.216	-0.347	-0.227	-0.302	-0.305	-0.350	0.145	-0.277	-0.135	-0.183	-0.363*	0.738**	-0.474**	0.174	-0.394*	-0.007	-0.002	1		
Mn	-0.455*	-0.651**	-0.599**	0.566**	0.954**	0.689**	0.803**	0.812**	0.851**	-0.047	0.604**	0.856**	0.876**	0.940**	0.018	0.942**	0.672**	0.956**	0.311	0.063	-0.435*	1	
TSS	-0.341	-0.467**	-0.369*	-0.019	0.449*	0.936**	0.774**	0.784**	0.820**	-0.177	0.161	0.456*	0.410*	0.472**	-0.133	0.804**	0.606**	0.490**	0.623**	0.724**	-0.294	0.655**	1

**, The correlation coefficients are significant at the 0.01 level

*, The correlation coefficients are significant at the 0.05 level

Table 7. The results of correlation analysis for rainy season

	DO	pH	ORP	TDS	Salinity	Turbidity	Ferrous	TotalFe	Sulfate	Sulfide	Alkalinity	Ca	K	Mg	Na	Ni	Si	Sr	Cl	NO ₃	Al	Mn	TSS
DO	1																						
pH	0.239	1																					
ORP	-0.212	0.766**	1																				
TDS	-0.699**	-0.686**	-0.339	1																			
Salinity	-0.696**	-0.661**	-0.331	0.994**	1																		
Turbidity	-0.450*	-0.639**	-0.347	0.769**	0.737**	1																	
Ferrous	-0.591**	-0.760**	-0.438	0.661**	0.650**	0.312	1																
TotalFe	-0.646**	-0.783**	-0.433	0.718**	0.716**	0.419	0.970**	1															
Sulfate	-0.611**	-0.718**	-0.412	0.985**	0.976**	0.772**	0.636**	0.677**	1														
Sulfide	-0.570**	-0.253	-0.190	0.487*	0.531*	0.290	0.369	0.534*	.433	1													
Alkalinity	-0.724**	-0.575**	-0.318	0.910**	0.930**	0.689**	0.621**	0.697**	0.878**	0.614**	1												
Ca	-0.813**	-0.561**	-0.139	0.950**	0.959**	0.713**	0.626**	0.726**	0.904**	0.635**	0.908**	1											
K	-0.721**	-0.626**	-0.290	0.987**	0.987**	0.735**	0.619**	0.689**	0.967**	0.567**	0.923**	0.968**	1										
Mg	-0.746**	-0.593**	-0.239	0.985**	0.987**	0.731**	0.604**	0.680**	0.956**	0.576**	0.919**	0.978**	0.997**	1									
Na	-0.843**	-0.149	0.337	0.647**	0.677**	0.402	0.406	0.533*	0.553*	0.633**	0.687**	0.843**	0.704**	0.738**	1								
Ni	-0.454*	-0.816**	-0.467*	0.793**	0.733**	0.725**	0.705**	0.668**	0.814**	0.050	0.581**	0.641**	0.722**	0.702**		1							
Si	-0.741**	-0.694**	-0.233	0.830**	0.787**	0.685**	0.772**	0.786**	0.805**	0.320	0.664**	0.794**	0.788**	0.789**	0.544*	0.883**	1						
Sr	-0.759**	-0.581**	-0.230	0.983**	0.985**	0.732**	0.605**	0.681**	0.958**	0.583**	0.918**	0.980**	0.995**	0.997**	0.743**	0.698**	0.796**	1					
Cl	-0.479*	-0.132	-0.062	0.578**	0.647**	0.251	0.223	0.355	0.538*	0.764**	0.723**	0.690**	0.664**	0.672**	0.705**	-0.006	0.194	0.672**	1				
NO ₃	0.672**	0.638**	0.281	-0.967**	-0.951**	-0.750**	-0.610**	-0.643**	-0.963**	-0.415	-0.862**	-0.918**	-0.971**	-0.960**	-0.624**	-0.806**	-0.804**	-0.960**	-0.513*	1			
Al	0.491*	0.882**	0.538*	-0.790**	-0.749**	-0.766**	-0.735**	-0.783**	-0.783**	-0.317	-0.603**	-0.707**	-0.728**	-0.717**	-0.344	-0.892**	-0.879**	-0.718**	-0.136	0.744**	1		
Mn	-0.735**	-0.718**	-0.333	0.976**	0.973**	0.772**	0.701**	0.789**	0.947**	0.603**	0.908**	0.976**	0.977**	0.975**	0.721**	0.753**	0.841**	0.974**	0.610**	-0.940**	-0.819**	1	
TSS	-0.238	-0.651**	-0.344	0.643**	0.589**	0.898**	0.221	0.298	0.661**	0.074	0.427	0.550*	0.602**	0.596**	0.220	0.765**	0.643**	0.582**	0.020	-0.661**	-0.764**	0.640**	1

** The correlation coefficients are significant at the 0.01 level

* The correlation coefficients are significant at the 0.05 level

여러 항목들 중 pH, DO, ORP, NO₃와 Al은 대부분의 인자들과 음의 상관계수로 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 이유는 함태 처리장에서 물리·화학적 처리공정을 통해 상승한 pH와 ORP로 인하여 금속산화물로 침전되기 때문에 역 상관관계를 가진다. 그리고 Al의 경우 광산 주변지역의 지질학적 특성으로 인해 갯내수와 상관없이 하천수에서 Al의 농도가 높게 나타나기 때문인 것으로 판단된다.

심미적 오염을 유발시키는 주요 인자 중 TDS(총 용존 고형물), 탁도, TSS, Mn, Ferrous ion 및 Total Iron과 Sulfate는 대부분의 다른 인자들과 높은 양의 상관계수가 나타나는데, 처리장의 정화과정에서 발생된 Fe와 Mn의 산화물, 황산염 등의 침전물을 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 Ca와 Mg의 높은 상관계수를 보이는데, 이는 함태 처리장 주변의 수질에서 비교적 경도가 높게 나타나고, 정화 공정에서 사용되는 소석회로 인해 높은 상관계수를 보이는 것으로 조사되었다.

결 론

석탄 광산의 배출수에서 심미적 오염을 유발하는 인자들 중 Fe와 Mn은 정화과정에서 철산화물인 침전물과 클리토멜라인, 자콕사이트 등과 같은 철·망간 산화물로 침전되는 것이 확인되었다. 그리고 처리수 내 존재하는 오염물질들은 하천에 유입된 후 희석 또는 수작 등과 같은 다양한 물리·화학적 반응으로 인해 농도가 저감되는 것

로 나타났으나, 우기에 탁도, TSS와 Total iron의 농도가 급격하게 증가하였고, 오염부하량 역시 함께 상승하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 많은 강우로 인해 처리장에 침전되어 있던 오염물질들이 와류현상으로 부상하여 그대로 방류되기 때문인 것으로 판단된다. 이렇게 방류된 침전물들이 처리장 주변의 하천 바위에 피복되어 심미적 오염을 초래시키고 있는 것을 알 수 있었다. 본 연구 결과 타 광산의 처리장들에 비해 함태 처리장의 오염물질의 제거능은 비교적 우수하고, 함태 처리장에서 배출된 처리수가 하천수에 유입되어 하류로 갈수록 수암반응이나 다양한 화학반응에 의해 저감되는 것으로 나타났다. 하지만 강우에 의한 유량 변화에 매우 민감하게 반응하여 하천에 심미적 오염을 초래하고 있기 때문에, 추가적인 정화공정 설계 및 운영 방안이 모색되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 한국광해관리공단의 연구용역인 광산배수의 생태독성 평가 시스템 기술 개발사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

Bae, W., Cheong, Y.W. and Shim, Y. 2003, "The study on effective management system in passive treatment

- facilities of abandoned mine,” *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 44, No. 4, pp. 284-290.
- Boyle, E.A., Edmond, J.M. and Sholkovitz E.R., 1977, “The mechanisms of iron removal in estuaries,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 41, No 9, pp. 1313-1324.
- Broshears, Robert E., Runkel, Robert L., Kimball, Briant A., McKnight, Diane M. and Bencala, Kenneth E., 1996, “Reactive solute transport in an acidic stream: Experimental pH increase and Simulation of controls on pH, aluminum, and iron,” *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No.10, pp.3016-3024.
- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P. and Kendall, C., 1996, “Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 10, pp. 1807-1821.
- Cheong, Y.W., 2004. “An overview of coal mine drainage treatment,” *Economic and Environmental Geology*, Vol. 37, No. 1, pp. 107-111.
- Claassen, H.C., 1985, “Sources and mechanisms of recharge for ground water in the west-central Amargosa Desert, Nevada-A Geochemical interpretation,” *U.S. Geol. Surv. Prof.*, pp. 712-F
- Drever, J.I., 1988, “Geochemistry of Natural water, Prentice Hall, Englewood Cliffs,” *New Jersey*, pp. 437
- Hans, C.C., 1983, “Sources and mechanisms of recharge for ground water in the west-central Amargosa desert, Nevada-a geochemical interpretation,” *U.S. Geological Survey*, pp. 83-542.
- Jeong, G.Y. and Lee, B.Y., 2003, “Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganoan carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation,” *American Mineralogist*, Vol. 88, pp. 1933-1942.
- Jung, G.B., Lee, J.S., Kim, W.I., Ryu, J.S. and Yun, S.G., 2008, “Monitoring of seasonal water quality variations and environmental contamination in the Sambo mine creek, Korea,” *Korean Journal of Environmental Agriculture*, Vol. 27, No. 4, pp. 328-336.
- Jung, M.C. and Jung, M.Y., 2006, “Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea,” *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 43, No. 5, pp. 383-394.
- Jung, M.C., 2007, “Investigation and evaluation of contamination levels of soil and water in the abandoned mine areas in Korea,” *Mine Reclamation Technology (MIRECO)*, Vol. 1, No. 1, pp. 26-34.
- Kim, H.S., Jo, Y. D., Ahn, J.W. and Han, C., 2007, “Flotation of metal precipitates in coal mine drainage,” *Journal of Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 44, No. 4, pp. 314-323.
- Kimball, Briant A. and Runkel, Robert L., 2010, “Evaluating remediation alternatives for mine drainage, Little Cottonwood Creek, Utah, USA,” *Environmental Earth Sciences*, Vol. 60, pp. 1021-1036.
- Maurice, R.J., 1981, “Discussion of trace metals in the waters of a partially-mixed estuary,” *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 12, No. 3, pp. 251-266.
- Morin, G. and Calas, G., 2006, “Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites,” *Elements*, Vol. 2, 97-101.
- Rattray, M. and Officer, C.B., 1981, “Discussion of trace metals in the water of a partially-mixed estuary,” *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, Vol. 12, pp. 251-266.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso, A.J. and Rincón, J., 2009, “Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain,” *Journal of Environmental Management*, Vol. 90, No. 2, pp. 1106-1116.
- Runkel, Robert L., Kimball, Briant A., Walton-Day, Katherine., Verplanck, Philip L. and Broshears, Robert E., 2012, “Evaluating remedial alternatives for an acid mine drainage stream: A model post audit,” *Environmental Science and Technology*, Vol. 46, pp. 1093-1101.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters,” *Applied Geochemistry*, Vol. 17, No. 5, pp. 517-568.
- Wang, S. and Mulligan, C.N., 2006, “Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution,” *The Science of the Total Environment*, Vol. 366, pp. 701-721.

김 성 희

2011년 경상대학교 지구환경과학과 이학사

현재 경상대학교 지구환경과학과 석사과정
(E-mail; shkim-0703@nate.com)

이 우 춘

2008년 경상대학교 지구환경과학과 이학사
2010년 경상대학교 지구환경과학과 이학 석사

현재 경상대학교 지구환경과학과 박사과정
(E-mail; riveras@gnu.ac.kr)

이 병 태

1998년 광주대학교 환경공학과 공학사
2000년 광주과학기술원 환경공학과 공학 석사
2008년 광주과학기술원 환경공학과 공학 박사

현재 광주과학기술원 환경공학부 연구교수
(E-mail; btleee@gist.ac.kr)

이 상 호

2009년 충남대학교 생물환경화학학과 농학사
2011년 광주과학기술원 환경공학부 공학 석사

현재 광주과학기술원 환경공학부 박사과정
(E-mail; ddlee19@gist.ac.kr)

김 경 웅

1987년 서울대학교 자원공학과 공학사
1989년 서울대학교 자원공학과 공학석사
1993년 영국 런던대학교 임페리얼대학 공학박사

현재 광주과학기술원 환경공학과 교수
(E-mail; kwkim@gist.ac.kr)

심 연 식

현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 소장
(本學會誌 第49卷 第6号 参照)

김 순 오

1996년 고려대학교 지구환경과학과 이학사
1999년 광주과학기술원 환경공학과 공학 석사
2001년 광주과학기술원 환경공학과 공학 박사

현재 경상대학교 지구환경과학과 교수
(E-mail; sokim@gnu.ac.kr)

박 현 성

현재 한국광해관리공단 광해기술연구소 수질환경연구팀 연구원
(本學會誌 第49卷 第6号 参照)