

폐광산 복구지역 잔류광미로 인한 주변 지하수·토양 오염가능성 시흥광산 사례

정예진¹ · 이상훈^{2*}

¹한국과학기술연구원 환경공정연구부, ²가톨릭대학교 생명과학부

Potential Contamination of Soil and Groundwater from the Residual Mine Tailings in the Restored Abandoned Mine Area : Shihung Mine Area

Yejin Jung¹ and Sanghoon Lee^{2*}

¹Division of Environmental process research, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-012, Korea

²Division of Life Sciences, The Catholic University of Korea, Puchon 420-743, Korea

The Shihung mine was restored in the early 90's after abandonment for 20 years since 1973. Although disposed mine tailings were removed and the site was replaced by an incineration plant, still some residual mine tailings remain in the places including the old mine tailing disposal area and the adjacent agricultural area. These residual mine tailings are prone to impose an adverse impact on the soil and groundwater and needs investigation for the potential contamination. Mine tailing samples were collected from the old tailing disposal area and the rice paddy. The porewater from the mine tailing were extracted and analysed to investigate chemical changes along the reaction path. Batch leaching tests were also carried out in the laboratory to find any supporting evidence found in the field analysis. Evidence of elemental leaching was confirmed both by the mine tailing and the porewater chemistry in them. The element concentrations of Cu, Cd, Pb, Zn in the porewater exceed the standard for drinking water of Korean government and US EPA. Leaching of heavy metals from the mine tailing seem to be responsible for the contamination. In batch leaching test, heavy metals were either continuously released or declined rapidly. Combining the information with porewater variation with depths and the geochemical modeling results, most of elements are controlled by dissolution and/or precipitation processes, with some solubility controlling solid phases (Cu, Pb, Fe and Zn). Batch leaching test conducted at fixed pH 4 showed much higher releases for the heavy metals up to 400 times (Zn) and this area is becoming more vulnerable to soil and groundwater pollution as precipitation pH shifts to acidic condition.

Key words : mine tailings groundwater pollution, heavy metals, geochemical modelling.

시흥광산은 1973년 폐광되었으며 1990년 초에 선광장 및 광미야적장에 있던 광미들을 제거한 후 그 자리에 소각장을 건설하는 폐광 복원작업을 실시하였다. 그러나 현재에도 광미가 완전히 제거되지 않았으며 광산 가동기간동안 많은 양의 광미가 주변 토양 및 논으로 이동, 퇴적된 것이 확인되는 바 광미와 물 반응으로 인한 침출수 형성과 주변 지하수·토양의 중금속 오염이 예상된다. 본 연구는 잔류광미와 물 반응에 따른 광산배수의 지구화학적 진화과정을 분석하고 주변 지하수·토양 오염 가능성을 평가하고자 하였다. 광미에서 추출한 공극수는 깊이에 따라 그 농도가 증가함을 보여 광미-물 반응을 통하여 지속적으로 중금속이 용출됨을 시사한다. 광미 중금속 용출은 공극수뿐 아니라 표면과 심부에서 각각 채취한 광미시료들간의 화학성분 차이에서도 확인된다. 광산 배수 기원지역과 하부 지역의 지하수 시료를 거리에 따라 채취, 분석한 결과 Cd, Pb 및 Zn 등은 국내 및 미국환경청 음용수 기준을 초과하며 광산배수의 영향을 받은 결과로 해석된다. 실내 회분식 시험 결과 원소들은 농도가 급격히 감소하는 것과 비교적 일정한 농도를 보이는 두 가지 양상을 보였으며 이는 일부 원소들이 평형농도에 도달하고 있기 때문으로 생각된다. 회분식 시험에 사용한 증류수의 평균 pH는 6.5~7.0의 범위로 이를 pH 4로 조정하면 결과 원소들의 용출량이 급격히 증가하였다. 본 지역의 잔류광미는 지속적으로 주변의 지하수와 토양을 오염시킬 것으로 판단되며 이는 산성비등의 영향으로 인하여 급격히 증가할 것이다.

주요어 : 광미, 지하수 오염, 중금속, 지구화학 모델링

*Corresponding author: slee@www.cuk.ac.kr

1. 서 론

국내 금속 광산들은 1940년대 이후 그 수가 점차 감소하기 시작한 이후 품위 저하와 채산성 감소로 급격히 줄어 현재 전국의 휴, 폐광 금속 광산 수는 2,000여 개가 넘는 것으로 추정되고 있다(민정식 등, 1997). 그러나 이들 대부분은 적절한 광해 방지 조치 없이 방치되어 광미, 폐석이 빗물에 씻기면서 다량의 중금속과 산성폐수를 주변 수계와 토양 등으로 방출함으로써 심각한 환경 피해를 야기할 것으로 예상되며 실제 광산폐수 발생 또는 광미 댐의 붕괴 등으로 인한 폐광산 주변 오염 사례가 빈번하게 보고되고 있다(이찬희 등, 1998). 이들 중 일부 광산들은 직접적인 환경피해로 인하여 폐광제거와 복토 등의 복원 작업이 시행되었으며 경기도 광명시에 위치한 시흥(가학)광산의 경우 1972년 폐광 된 후 20년이 지나는 동안 광미유출로 인한 주변지역의 중금속 오염이 심각한 상태가 되었다(국립환경연구원, 1993; 광명시, 1994).

이를 복구하기 위하여 폐광산 주변 광미 적치장에 있는 광미를 제거하고 그 자리에 소각장을 건설하였으며 일부오염이 심한 지역에는 복토를 하였다. 복원작업을 통하여 현재는 갭주 주변에 광미가 일부 남아있으며 외형적으로는 많이 변한 모습이다. 그러나 이 지역을 둘러보면 광미가 빗물에 용출, 이동하여 주변 눈에 2 m 이상의 두께로 쌓여있으며 복원작업으로 건설된 소각장 하부를 비롯한 민가주변에서 광미 및 폐석이 그대로 남아있는 상태이다. 따라서 이러한 잔류광미는 빗물에 용출되어 주변 지하수와 토양을 지속적으로 오염시킬 것으로 예상된다.

본 연구에서는 복구가 이루어진 지역의 잔류광미로 인한 오염잠재성을 알아보고자 하였다. 현재 국내에서 이루어진 폐광산 관한 연구들은 대부분 복원이 이루어지지 않은 지역들을 대상으로 하였다. 또한 폐광산 관련 연구는 광산 주변의 하상퇴적물, 토양 등 오염지역에 대한 조사가 주를 이루고 있으며 이는 중금속으로 인한 오염정도 파악, 오염경로 및 확산범위 그리고 존재형태 등을 규명하는데 주력하여왔다(전동진 등, 1995; 황호송과 전효택, 1995; 정명채, 1996). 오염현상을 오염원 오염경로 오염지역의 3단계 모형으로 적용하면 지금까지의 연구는 주로 오염경로와 오염지역 특성에 치중해왔으며 오염원에 관한 연구는 상대적으로 적었다. 본 연구는 오염원-오염경로-오염지역의 모형을 통해 휴, 폐광산에 적치된 광미의 자연풍화에 따른 광산폐수의 지구화학적 진화과정과 중금속 용출과정을 포

괄적이고 정량적으로 이해하며 이를 바탕으로 중금속의 용출특성과 오염물질의 이동특성을 규명, 주변 지하수와 토양에 미치는 영향을 평가하고자 한다.

이를 위하여 폐광지역에서 광미시료를 채취하여 광미와 공극수 간의 중금속 분포를 파악하였으며 광미-물 접촉시간에 따른 화학성분 변화를 알아보았다. 실 내에서 회분식 용출 시험방법을 이용하여 광미의 원소 방출 정도를 파악, 장기간에 걸친 광미의 중금속 용출 특성을 규명하였다.

2. 연구지역 지질 및 현황

연구대상인 시흥 Cu-Pb-Zn 광산은 경기도 광명시가학동에 위치한다. 이 지역은 주로 선캄브리아기의 결정 편암인 연천 층군의 변성 퇴적암류로 이루어져 있으며 하부로부터 탄평리 편암층, 도덕산 석회규산암층 및 안양규암층으로 구분된다. 탄평리 편암층은 대체로 하부로부터 흑운모 및 흑연편암, 편마암, 건운모 편암으로 구분되며, 이를 정합으로 덮는 도덕산 석회규산암층은 하부의 석류석대와 상부의 각섬석대로 나누어지며 이는 광화 작용과 의해 형성된 스카른 광물의 대상분포 결과로 형성된 것이다. 안양규암층은 주성분 광물이 석영으로서 백운모석영편암, 건운모석영편암, 규암 등으로 이루어져 있다(김남창과 홍승호, 1975).

본 지역에 발달한 광상은 석회규산암내에 발달한 열수 교대 광상으로서 판상, 괴상, 파이프상을 보이며 하부 편마암층과의 접촉대를 따라 남동쪽으로 북각축 경사를 이룬다. 산출되는 광석광물은 방연석, 섬아연석, 황동석, 황철석 등이며 녹염석, 석류석 등의 스카른광물도 수반된다. 기타 맥석광물로는 석영, 방해석 등이 있다(김남창과 홍승호, 1975). 능선과 수계는 남북방향으로 발달되어 있으며 석회규산암 지역이 비교적 급경사의 능선과 산정을 이루고 있으며 대체로 남서방향으로 구릉이 낮아진다.

시흥광산은 1900년부터 소규모의 Cu를 채굴한 이후 1915년 본격적으로 개발되었다. 일제시대를 거쳐 1960년 시흥광산으로 발족하면서 Cu, Pb, Zn를 생산하였으며 1976년 폐광하기까지 종업원 300~400명, 하루 약 250톤의 원광석과 정광 16톤을 생산하였다(국립광업연구소, 1970). 현재의 폐광산 현장은 가행 당시 주갱도 입구는 무너져 폐쇄되었으며 선광장 부지는 선광장을 설치했던 콘크리트 기초만 남아 있다. 각 선광장은 하부에서 갭입구까지 하부로 가면서 4단으로 설치되었으며 최하부 선광장의 경우 길이 약 100 m, 폭 약 30

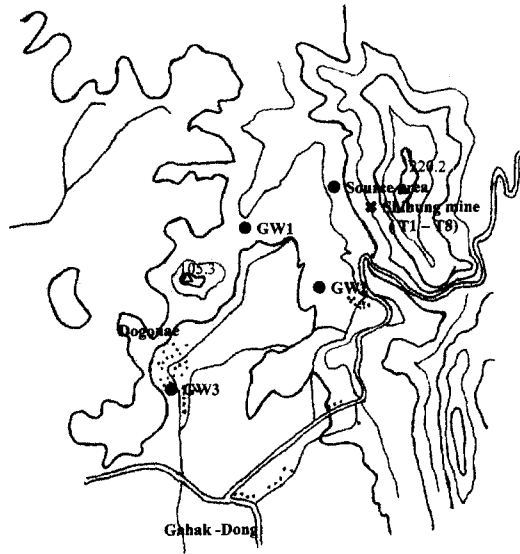


Fig. 1. Location of sampling points (no scale).

m, 높이 약 2 m로 각 단은 폐석이 섞인 광미가 아직 되어 있다.

3. 시료채취 및 분석방법

3.1. 시료채취

연구지역 현장에서 광미와 지하수 시료를 채취하였다. 광미시료는 여름과 겨울 2차례에 걸쳐 채취하였으며 지하수의 경우 5월 1차례에 걸쳐 채취하였다. 광미 시료는 핸드 오거 드릴을 이용, 선광장에 방치된 적치장에서 10 cm 간격으로 80 cm 깊이까지 1개소, 5 cm 간격으로 40 cm 깊이로 1개소를 채취하였다. 광미 적치장외에도 용출되어 하부지역 논으로 이동한 광미시료를 채취하기 위하여 광산에서 약 1 km 떨어진 논바닥에 퇴적되어 있는 광미시료를 20 cm 깊이 간격으로 180 cm 까지 채취하였다. 채취한 광미시료는 비닐백에 밀봉하여 실험실로 옮긴 후 광미에 포함된 공극수를 추출한 후 자연건조 후 전기오븐에 105°C로 하루 이상을 건조시킨 후 2 mm 입도로 체질, 통과분만을 선별, 광미화학 분석시까지 데시케이터에 보관하였다. 화학분석과 광물분석용 광미시료는 마노 유발을 이용, 150 메쉬이하로 분쇄하여 균질도를 높였다.

지하수 시료는 광미로 인한 직접적인 오염여부를 확인하기 위하여 폐광입구에서 갱극지하수시료와 주변 민가의 관정을 이용하여 총 4개소에서 채취하였다(Fig. 1). 채취 현장에서 pH(Orion 290A), 전기전도도(Istek

47C)를 측정하였으며 각 지점마다 500 ml 폴리에틸렌 병에 양이온과 음이온용 각 1개씩을 채취하였다. 지하수 시료는 현장에서 0.45 µm 여과지와 수동펌프를 이용하여 여과 후 양이온용 시료의 경우 농질산을 소량 첨가하여 pH를 2이하로 유지하였다.

3.2. 분석 및 시료 전처리

광미 및 토양 : 광미 및 토양의 pH는 토양 또는 광미시료 100 g에 CaCl₂ 용액 200 ml를 섞어 10 분간 교반 후 pH meter(Orion 710A)로 측정하였다(Thomas, 1996). 건조시키기 전 토양시료 10 g을 도가니에 넣은 후 오븐에서 105°C, 24시간 건조 후 줄어든 무게를 측정하여 수분 함량을 계산하였으며 이 시료를 다시 전기로에 450°C로 2시간 가열, 데시케이터에서 냉각한 후 무게차이를 측정하여 작열 감량을 구했다.

광미의 광물학적 특성과 원소분포 특성을 알기 위하여 단색분광기를 장착한 XRD(Siemens, D5005)를 이용, 광미시료의 광물분석을 실시하였다. 운전조건은 Ni-filtered Cu-K를 이용, 3°~60° 2θ범위를 회절선 간격 0.02°, 주사속도 2°/분의 조건으로 하였다.

광미의 주원소 및 미량원소의 화학분석은 각각 X선 형광분석기(MXF-2001, Shimadzu)와 ICP-AES(Jobin Yvon, Model JY-38 plus)를 이용하였다. 광미 공극수 추출은 수분함량이 낮은 광미야적장에서 채취한 시료의 경우 시료 100 g에 물보다 비중이 높으면서 물과 섞이지 않는 테트라칼로로에틸렌 용액 100 ml를 첨가하여 15,000 rpm의 속도로 1시간 원심분리를 한 후 상등액을 채취, 0.45 µm 필터 시린지로 여과하였다(Whelan and Barrow, 1980). 반면 상대적으로 수분함량이 높은 논퇴적 광미시료는 TCE용액을 사용하지 않고 15,000 rpm에서 1시간동안 원심분리한 후 상부에 용출된 공극수를 같은 방법으로 여과하여 ICP-AES(Jobin Yvon, 138 Ultrace)를 이용, 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 광미의 광물학적 특성

광미시료에 대한 X선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시흥광산의 광석은 열수작용으로 생성된 석영맥에 주로 수반되는 것으로서 잔류광미의 주 구성 광물은 석영이며 점토광물로는 고령토가 우세하다. 그 밖에 방연석, 섬아연석, 미량의 황철석이 확인되었다. 광미야적층의 표층부분시료(표면채취)와 심부시료(깊이

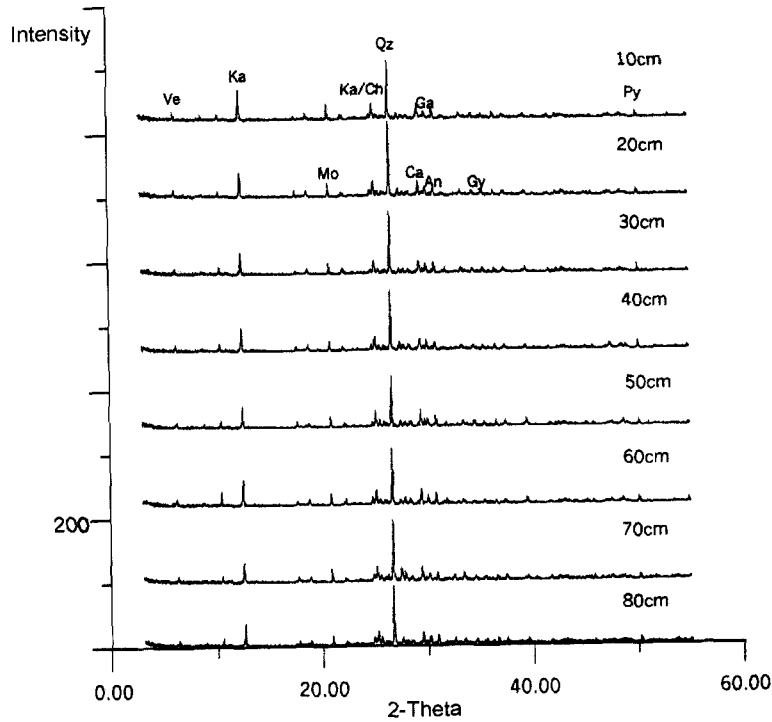


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of mine tailings from various depths (Ve: vermiculite, Ka: kaolinite, Ch: chlorite, Ga: galena, Ca: calcite, Gy: gypsum).

80 cm) 간의 광물상에는 변화가 나타나지 않았다. 표면 지역은 더 많은 물-암석 반응을 거쳐 하부지역에 비하여 풍화의 정도가 더 클 것이며, 이는 표면과 심부 시료간의 광물 특성 차이를 야기할 것이다. 그러나 두 시료간 광물 조성 차이가 없는 것으로 보아 1) 광미가 퇴적된 기간이 이차 풍화산물 형성에 충분치 못한 기간이었거나, 2) 광미 산화대가 하부까지 미쳐 두 지역간의 차이를 보이지 않은 것으로 생각된다. 광미는 시료채취 지점에 약 30여 년간 방치된 것으로서 80 cm 깊이에서 각 10 cm 간격으로 채취한 시료를 비교할 때 표면에 가까울수록 더 많은 물이 통과하여 더 많은 양의 원소 용출을 야기, 결과적으로 풍화정도를 가장 크게 만들었을 것으로 예상된다. 그러나 풍화정도에 따른 특징적인 이차 광물 형성은 관찰되지 않았다.

4.2. 광미의 화학특성

광미의 pH는 6.24~7.23으로 중성의 범위를 보인다. 작열감량은 2.04~3.31 wt.%의 범위이다. 광미시료의 주 원소는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 CaO 로서 스퀘어 광상의 화학적 특성을 잘 반영한다. 미량원소들의 평

균농도는 $\text{Cu}=3,088$ ppm, $\text{Cd}=75$ ppm, $\text{Pb}=26,213$ ppm 및 $\text{Zn}=11,738$ ppm 등의 값을 보였다. 이들 원소들에 대하여 상부 10~40 cm에서 채취한 시료들의 평균값과 하부 50~80 cm에서 채취한 평균값을 비교하면 As, Cd, Ni, Pb 및 Zn 등의 경우 표준 편차 이상의 차이를 보이며 상부 시료가 하부에 비하여 낮은 농도를 나타냈다(Table 1). 특히 As의 경우는 뚜렷한 차이를 보인다. 상부시료는 더 많은 공극수가 통과하였을 것으로 생각되며 이는 상대적으로 상부지역이 하부지역과 비교하여 더 많은 물-암석반응 과정을 거쳐 상대적으로 더 많은 중금속이 용출된 결과로 생각된다. 다른 원소들과는 달리 Mn의 경우 상부 시료들에서의 농도가 하부에 비하여 더 높음을 보이며 이는 Mn이 하부로 이동하면서 점차 환원상태로 변함에 따라 Mn 산화광물이 재용출되어 제거되었기 때문으로 생각된다(Alloway, 1995).

4.3. 광미 공극수 화학

광미-물 반응에 따라 중금속을 비롯한 원소들이 광미로부터 용출되면 결과적으로 광미의 화학조성이 변

Table 1. Chemical analysis of the mine tailings from old disposal site of the Shihung mine.

Sample	T1	T2	T3	T4	Avg.*	T5	T6	T7	T8	Avg.**	SD	
Depth (cm)	10	20	30	40	10-40	50	60	70	80	50-80		
pH	7.01	6.95	7.09	7.01	7.02	7.03	6.46	6.6	6.24	6.58	0.27	
%	SiO ₂	47.17	46.13	44.29	46.9	46.12	45.66	44.88	43.17	44.6	44.59	1.11
	Al ₂ O ₃	11.9	11.13	12.29	12.5	11.96	12.33	11.81	10.95	11.36	11.61	0.48
	Fe ₂ O ₃	12.38	12.27	12.14	12.06	12.21	12.02	11.8	12.05	11.8	11.92	0.15
	CaO	13.41	13.75	14.24	14.63	14.01	15.25	13.41	11.95	11.52	13.03	0.95
	MgO	2.17	2.14	2.19	2.2	2.18	2.16	2.17	2.07	2.17	2.14	0.03
	K ₂ O	1.12	0.89	0.84	0.82	0.92	0.7	0.8	0.73	0.85	0.77	0.08
	Na ₂ O	0.82	0.77	0.78	0.78	0.79	0.73	0.81	0.92	1.04	0.88	0.07
	TiO ₂	0.72	0.76	0.79	0.8	0.77	0.85	0.74	0.72	0.71	0.76	0.04
	P ₂ O ₅	0.1	0.19	0.11	0.11	0.13	0.11	0.1	0.1	0.09	0.10	0.02
	L.O.I.	2.39	2.29	2.89	2.3	2.47	2.04	2.88	3.28	3.31	2.88	0.42
ppm	As	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	22	34	28	6
	Cd	61	78	73	75	72	80	79	75	80	79	4
	Cr	38	28	31	28	31	28	30	34	40	33	4
	Cu	2700	3000	3400	3100	3050	3400	3000	3000	3100	3125	163
	Mn	2800	2900	3100	2900	2925	2700	2400	2300	2700	2525	200
	Ni	19	22	21	23	21	34	22	25	26	27	3
	Pb	20600	27900	23800	19000	22825	19100	31900	35300	32100	29600	5588
	Zn	9900	9600	9200	7800	9125	7700	7100	20900	21700	14350	4781

*average of samples from 10-40 cm, **average of samples from 50-80 cm, SD: Standard deviation

할 것이다. 그러나 광미로부터 용출되는 중금속농도가 낮아 광미 화학조성을 통한 변화를 관찰하기 위하여는 지질학적인 시간범위가 요구된다. 이에 반하여 광미에 함유되어있는 공극수는 현재 진행되고 있는 물-광미 반응 결과를 가장 민감하게 전달하는 매체로 인입되는 강우의 조성과 비교하여 원소의 용출속도와 범위 등을 포함한 현재 진행되고 있는 광미풍화 정보를 얻을 수 있다(Birkeland, 1984).

시흥광산 광미에서 추출한 공극수중 원소들의 농도는 하부로 가면서 증가하는 경향을 보인다(Table 2, Fig. 3). 이는 하부로 가면서 물-광미반응 시간이 증가하면서 일어나는 현상으로서 잔류광미에서 중금속들이 지속적으로 용출되어 주변 토양, 지하수계로 이동하고

있다는 것을 나타낸다. 광미 공극수의 평균농도와 최대값을 살펴보면 Al(평균/최대, 5.10/5.52 mg/l), Cd(0.25/0.43 mg/l), Cu(0.43/0.71 mg/l), Mn(0.34/1.58 mg/l), Pb(0.90/1.92 mg/l) 그리고 Zn(58.45/71.20 mg/l)으로 국내 음용수 수질기준과 미국의 EPA 음용수 기준을 초과하고 있다(EPA, 1999). 이러한 높은 농도는 지하수에 의한 희석과정을 거치면서 약간은 감소할 것이나 유동속도가 느리고 체류시간이 긴 지하수의 특성상 지속적인 축적과 농도 상승이 일어날 것으로 생각되며 궁극적으로는 지하수 내 원소농도를 증가시킬 것으로 판단된다.

논에 퇴적된 광미의 경우 적치장에서 채취된 광미의 공극수 농도와 비교하여 깊이에 따라 증가하는 유사한

Table 2. Chemical analysis of the mine tailings porewater extracted by immisibile displacement (unit: mg/l, 1: Domestic standard for drinking water, 2: US-EPA standard for drinking water).

Sample	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	average	1	2
Al	5.52	5.54	4.5	4.78	5.3	5.06	4.96	5.14	5.1	-	-
Cd	0.09	0.07	0.24	0.31	0.4	0.43	0.35	0.13	0.25	0.01	0.01
Cu	0.44	0.36	0.42	0.38	0.71	0.37	0.34	0.43	0.43	1	1.3
Mn	0.12	0.09	0.13	0.12	0.22	0.15	1.58	0.33	0.34	-	-
Pb	1.92	0.96	0.46	0.55	0.67	0.44	1.5	0.69	0.9	0.05	0.015
Zn	49.8	56	51.2	56.4	64.6	62.4	71.2	56	58.45	1	5

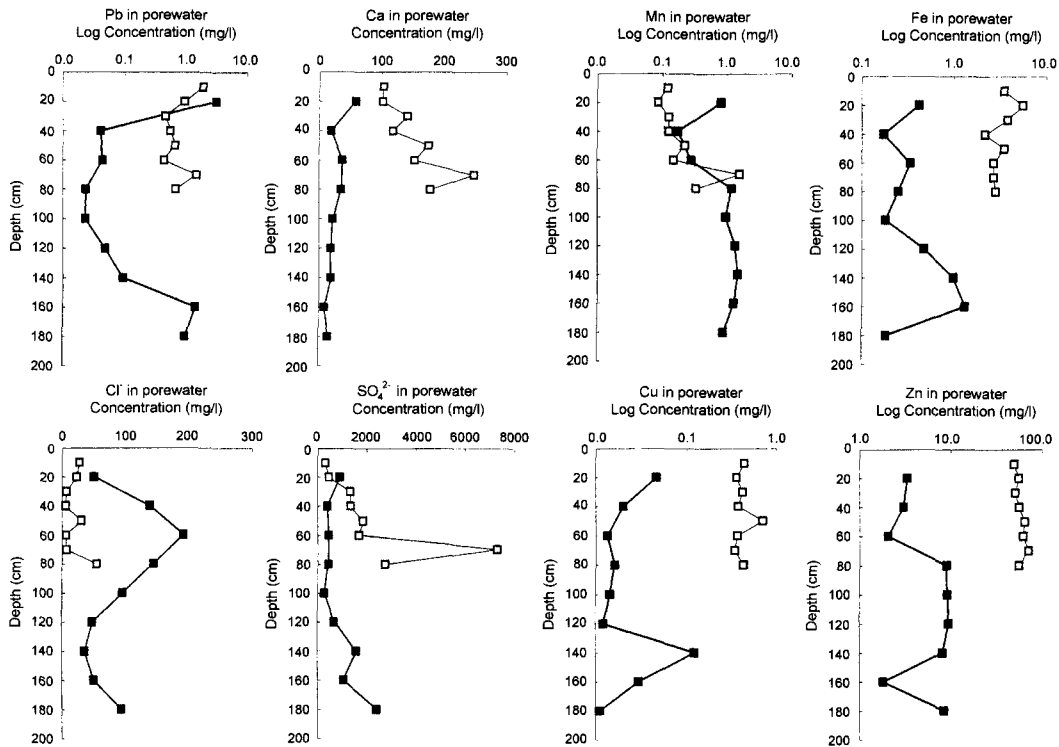


Fig. 3. Concentration variation of mine tailings porewater with depths (■ : rice paddy, □ : tailings).

경향을 보이나 원소의 농도가 대체적으로 낮다(Fig. 3). 이러한 논퇴적 광미에서의 낮은 농도는 공극수 추출과정에서 중핵인 TCE의 사용여부에 따른 추출방법 차이 또는 논퇴적광미와 야적장 광미간의 수분함량 차이 등으로 설명될 수 있을 것이다. 즉, 논에 퇴적된 광미의 경우 수분함량이 6~8%로 광미 2~3% 보다 훨씬 높은 함량을 보이며 높은 수분으로 인한 희석효과가 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

4.4. 지하수 화학

광미 공극수 분석결과를 통하여 잔류광미에서 중금속이 지속적으로 용출되고 있음을 확인 할 수 있었다. 방출된 오염인자들은 궁극적으로 주변 토양과 하부지하수로 이동할 것으로 판단된다. 폐광산 주변지역의 지하수 분석을 통하여 광미로 인한 오염여부를 확인해보고자 하였다(Table 3). 이 지역 대부분의 민가에서는 농업용수 공급을 위한 천부지하수 관정을 이용하고 있다.

폐광산 갱입구에서 채취한 지하수에서 Cd, Pb 및 Zn의 농도가 EPA와 국내 음용수 기준치를 초과한다. 광산 하부 지역에서 채취한 지하수중 광산과 가장 가까운 거리에 있는 GW1의 경우 Fe, Pb, Zn에 대해

Table 3. Chemical composition of groundwater from the Shihung mine area (unit: mg/l).

Sample	Source area	GW1	GW2	GW3
pH	6.95	6.88	6.52	6.53
Conductivity (unit: μ S/cm)	364.0	172.5	635.0	450.0
K	1.79	0.88	3.15	2.07
Na	25.99	9.96	49.73	24.33
Ca	41.73	17.23	59.93	40.32
Mg	4.21	4.26	11.94	12.77
As	ND	ND	ND	ND
Cd	0.01	ND	ND	ND
Cr	ND	ND	ND	ND
Cu	0.02	0.01	0.02	0.01
Fe	0.18	0.70	0.46	0.09
Mn	0.02	0.03	0.01	ND
Ni	ND	ND	0.02	0.01
Pb	0.15	0.07	0.01	0.03
Zn	0.33	0.48	0.11	0.03
F ⁻	0.34	0.15	0.07	0.07
Cl ⁻	36.37	6.94	96.79	52.83
NO ₃ ⁻	4.41	1.84	110.84	79.23
SO ₄ ²⁻	39.01	13.86	16.31	26.71
HCO ₃ ⁻	103.79	72.51	84.04	51.98

EPA와 국내 음용수 기준을 넘는 값을 나타낸다. 이보다 멀리 떨어진 GW2에서도 Fe, Zn는 여전히 기준 이상이나 농도는 GW1에 비하여 감소한다. 지하수내 중금속 농도변화를 보면 Fe, Mn의 경우 오염원에서 거리가 멀어질수록 갭구배출수에 비하여 농도가 증가하는데 이는 지표환경에서 형성된 Fe, Mn산화물이 지하수 환경에서 재용출됨에 따른 것으로 생각된다. Pb, Zn, Cd 등의 원소들은 폐광산에서 멀어질 수록 농도가 감소하며 이는 이 지역의 지하수가 광미용출에 따른 오염영향을 받고 있을 것으로 추정하게 한다.

한편 GW3은 폐광지역에서 가장 멀리 위치하며 민가 밀집 지역에서 채취한 시료로서 NO₃⁻가 기준치의 8배 이상을 초과하는 높은 값을 보인다. 또한 GW2에서도 NO₃⁻ 농도가 갭구지하수를 포함한 다른 지하수 시료에서 보다 높게 나타나며 이러한 질산성질소의 높은 함량은 주변 민가에서 발생하는 농경폐수와 생활오수 등의 영향에 의한 것으로 추정된다.

4.5. 회분식 용출실험

광미로부터의 자연풍화에 따른 원소들의 용출특성을 알아보기 위하여 회분식 시험을 시행하였다. 회분식 시험은 pH를 조정하지 않은 시험과 pH를 조정한 2종류를 실시하였다. pH를 조정하지 않은 시험의 경우 광미와 용액으로 사용한 증류수의 비율 1:10(50 g:500

ml)으로 1L 폴리에틸렌병에 담은 후 회전식 교반기 속도 150 rpm으로 한 후 24시간동안 진탕하였다. 이 과정이 끝나면 침출액을 제거한 후 다시 증류수를 채운 후 위의 과정을 반복, 총 3회에 걸쳐 실시하였다. 이와 함께 용출 3회 동안 침출액을 그대로 두면서 72시간 동안 진탕을 계속하여 평형에 도달 하도록 하였다.

한편 산성비의 영향등으로 pH가 감소하는 경우의 중금속 용출량 변화를 알아보기 위하여 같은 혼합비(1:10)와 운전조건(150 rpm)을 유지하면서 용매로 쓰는 증류수에 HCl로 용액의 pH를 4로 조정하였다. 이때 교반시간은 8시간으로 조정하였으며, pH는 매시간 보정하였다. 회분식 용출시험에 사용한 시료는 광미야 적장에서 채취한 시료 중 표층 시료와 심부시료(80 cm)의 두종류와 광미야적장 최상부의 광미가 섞인 토양시료의 3가지를 사용하였다.

용출시험결과를 Table 4에 나타내었다. 증류수를 이용한 용출시험결과를 보면 pH의 경우 용출횟수에 따라 증가하며 반면 전기전도도는 토양과 표면채취 광미에서는 감소하며 심부광미에서는 증가한다. pH의 경우 광미에 함유된 탄산염광물의 용해에 따른 Ca, Mg 등의 용출 영향에 의한 것으로 생각된다. 표면시료인 T1의 경우 T8에 비하여 Ca와 SO₄²⁻의 농도가 높으며 이는 2, 3회에 급격히 감소한다. 따라서 초기의 높은 전기전도도 값은 이 원소들에 의해 설명되며 T1의 감

Table 4. Leachate chemistry from batch leaching test with mine tailings from the Shihung mine (unit: mg/l).

Sample	T1					T8				
	24hrs -1st	24hrs -2nd	24hrs -3rd	72hrs	8hrs	24hrs -1st	24hrs -2nd	24hrs -3rd	72hrs	8hrs
pH	6.97	7.50	7.53	7.29	4.0 (fixed)	7.00	7.48	7.46	7.54	4.0 (fixed)
Conductivity (μS/cm)	351.0	168.5	139.1	380.0	8580.0	167.8	139.4	182.4	235.0	12920.0
Na	2.72	3.45	3.86	4.13	19.06	3.63	5.47	3.59	6.62	15.11
K	6.52	6.30	14.97	8.46	10.15	7.22	7.56	8.26	18.00	5.46
Ca	56.46	28.17	21.61	54.51	969.60	16.13	10.52	8.24	12.93	1468.95
Mg	6.08	4.87	4.03	11.49	3.57	1.27	1.16	1.93	7.55	7.17
Cd	0.04	0.04	0.04	0.05	4.12	0.05	0.06	0.08	0.10	4.56
Cu	0.08	0.08	0.07	0.07	6.25	0.24	0.49	0.93	1.85	1.22
Fe	0.62	0.64	0.66	0.69	22.60	11.07	18.82	61.00	71.99	22.31
Mn	ND	ND	ND	ND	15.30	ND	ND	ND	ND	25.20
Pb	ND	ND	ND	ND	305.72	ND	2.19	6.34	14.73	65.39
Zn	0.33	0.14	0.18	0.34	488.55	0.86	2.44	6.00	10.16	470.85
F ⁻	1.02	0.32	0.04	0.29		1.98	0.37	5.82	0.28	
Cl ⁻	0.74	0.22	0.18	1.23		1.02	0.71	5.94	3.28	
NO ₃ ⁻	0.28	0.12	0.22	0.20		5.77	2.48	2.66	6.99	
SO ₄ ²⁻	100.01	19.82	8.86	104.88		19.76	16.05	19.16	33.56	

소경향과 T8의 증가는 Fe산화물의 용출에 의한 것으로 생각된다. 즉, T8의 경우 3회에 Fe의 용출량이 급격히 증가하며 T1에 비하여 높은 농도를 나타낸다.

중금속의 경우 T1에 비하여 T8에서 훨씬 높은 농도를 나타낸다. 심부시료에서 중금속 용출이 더 많은 것은 표면시료에 비하여 상대적으로 물과의 접촉이 적은 이유를 들 수 있다. 그러나 시흥광산 광미의 경우 Fe 농도가 T1의 0.62~0.71 mg/l 였으나 T8의 경우 11.07~71.99 mg/l의 높은 함량을 보인다. 이러한 차이는 상부에서 용출, 하부로 이동 채집된 것으로 생각되는 Fe산화물에 흡착되어 있던 중금속들이 Fe 산화물이 용출되면서 탈착되었기 때문으로 추정된다. 이는 광미로부터의 중금속 방출은 물-광미 반응에 따른 용출 뿐 아니라 흡착과 탈착 반응에 의해서도 조정됨을 시사하는 것이다.

72시간동안 진탕시킨 시료와 1회에서 3회 용출시킨 후의 배출수 농도와 비교하면 T1의 경우 원소별로 1회와 비슷한 농도(Ca, Cd, Cu, Fe, NO₃⁻), 약간의 증가(Na, K, Mg, Cl⁻) 그리고 감소하는 경우(F⁻)를 보인다. 3배나 접촉시간을 증가시켰음에도 농도가 비슷하거나 떨어지는 것을 보아 이들 원소들이 경우 평형 농도에 도달한 것으로 생각되며 이들의 농도를 조정하는 고형물질이 존재할 것으로 생각된다. T8 역시 Ca은 72시간 이후 시료와 24시간 용출 시료와 큰 차이를 보이지 않았으나 Na, K, Mg, Cd, Cu, Fe, Pb

및 Zn 등의 원소들이 1~3회 용출 시료에 비하여 높은 농도를 보여 이들의 경우 아직 포화농도에 도달하지 않았을 것으로 생각된다.

pH 4로 조정된 경우 증류수를 사용한 시험에 비하여 중금속의 용출농도가 급격히 증가하였다(Table 4). 각 원소별로 보면 Cd=30배, Cu=2배, Pb=100배 및 Zn=400배 정도 더 높은 농도를 기록한다. 이는 중금속의 용해도가 pH값에 직접 조정되기 때문이며 pH가 산성으로 이동하면 중금속의 용해도는 증가할 것이다. pH의 용해도가 pH가 5.6 이하일 경우 산성비로 간주되며 시험에 사용한 증류수의 pH 범위는 6.5~7사이이다. 따라서 이 지역의 경우 pH가 감소할수록 중금속 용출량이 급격히 증가하며 결과적으로 주변 지하수, 토양 오염가능성이 크게 증가할 것이다.

4.6. 지구화학 모델링

물-광미간의 반응과정을 정량적으로 이해하기 위하여 공극수 분석결과와 회분식 시험결과 등을 이용하여 PHREEQC(Parkhurst와 Appelo, 1999)를 이용하여 원소들의 화학종(speciation) 규명과 특정 광물 상에 대한 포화지수(saturation index, SI)를 구하였다(Table 5).

본 용출시험의 경우 최대 진탕 시간은 72시간이었으나 일반적으로 용액에서 물-암석반응은 반응시간이 느

Table 5. Saturation indices for leachates from batch leaching tests.

	T1				T8			
	24hr -1st	24hrs -2nd	24hrs -3rd	72hrs	24hr -1st	24hrs -2nd	24hrs -3rd	72hrs
Anhydrite	-1.58	-2.47	-2.91	-1.59	-2.68	-2.94	-3.03	-2.65
Aragonite	-1.01	-0.59	-0.64	-0.53	-1.59	-1.10	-1.01	-0.60
Calcite	-0.87	-0.45	-0.50	-0.39	-1.45	-0.96	-0.88	-0.47
Cu(OH) ₂	-1.42	-1.09	-1.14	-1.29	-0.84	-0.28	-0.11	0.15
Cuprite	-0.52	-0.90	-1.07	-0.90	0.59	0.75	1.13	1.50
Dolomite	-2.43	-1.40	-1.46	-1.19	-3.73	-2.61	-2.12	-0.89
Fe ₃ (OH) ₈	1.93	4.96	5.10	4.10	6.07	9.33	10.76	11.19
Ferrihydrite	1.81	2.99	3.05	2.63	3.20	4.44	4.91	5.08
Gypsum	-1.37	-2.26	-2.70	-1.38	-2.47	-2.73	-2.82	-2.44
Jarosite-H	-2.06	-1.92	-2.55	-0.84	0.73	2.39	3.97	4.58
Jarosite-K	3.79	4.46	4.24	5.45	6.67	8.83	10.43	11.45
Jarosite-Na	0.04	0.83	0.28	1.77	3.01	5.32	6.70	7.65
Malachite	-0.64	-0.37	-0.48	-0.52	0.36	1.18	1.79	2.40
Siderite	-0.95	-0.69	-0.67	-0.58	0.25	0.72	1.47	1.64
Tenorite	-0.40	-0.07	-0.12	-0.27	0.18	0.74	0.91	1.17
ZnCO ₃ ·H ₂ O	-1.60	-1.37	-1.21	-1.16	-1.21	-0.18	0.33	0.68

리며 Cd의 경우 수개월이 소요되기도 한다(Holm *et al.*, 1996). 모델링 결과를 보면 Cd의 경우 70% 이상이 자유이온 상태로 존재하며 대부분의 Cd 함유광물에 대하여 비포화 정도가 커서 평형농도에 도달하지 못하고 있을 것으로 추정된다. 이는 다른 면에서 지속적인 용출이 가능한 것을 시사하는 것으로 pH 등의 용출조건이 변화함에 따라 다량의 Cd이 용출될 가능성을 나타내는 것이다. Cu의 경우 용액에서 자유이온 상태보다는 CuCO_3 또는 Cu(OH)_2 등의 용존이온쌍의 형태가 대부분이며 Cu(OH)_2 에 대하여 0.15의 과포화상태 포화지수를 나타낸다. 따라서 Cu의 농도는 Cu(OH)_2 와 같은 고형물에 의해 농도가 조정될 것으로 판단된다. 이는 공극수 깊이에 따른 Cu 농도 변화가 비교적 일정한 것으로 뒷받침될 수 있을 것이다. 이러한 추론을 다른 원소들에도 적용할 경우 Fe, Mn, Pb, Zn 등의 원소들은 평형농도에 도달한 것으로 추정된다.

Fe와 SO_4^{2-} 의 용출은 광미내 황철석의 산화와 탄산염 광물 용해 등에 의해 조정된다(Bain *et al.*, 2000). Fe의 경우 T1시료는 용출횟수와 관계 없이 비교적 일정 농도를 보이나 T8의 경우 용출횟수에 따라 농도가 증가한다. 지구화학 모델링 결과를 볼 때 시흥광미의 경우 Fe 농도를 조정하는 것은 황철석 보다는 페리하이드라이트와 같은 수산화철에 의하여 농도가 조정되는 것으로 생각된다. 또한 SO_4^{2-} 의 경우 황철석이 아닌 용출/침전 속도가 상대적으로 빠른 석고에 의해 농도조정이 될 것으로 생각된다.

5. 결 론

시흥광산은 복구가 끝났음에도 불구하고 광미 야적장을 비롯하여 주변 농경지에 광미가 여전히 남아있어 이들 잔류광미로부터의 중금속 용출에 의한 주변 토양, 지하수 오염이 우려되고 있다. 광미 분석결과 자연풍화 과정에 따른 화학적 풍화가 확인되었으며 공극수 화학역시 물-광미 반응에 따른 원소용출의 증거를 보인다. 특히 지하수로 유입되는 공극수화학이 지하수 기준을 초과하여 지속적으로 유입이 계속될 경우 지하수 오염이 더욱 가중될 것이다.

광미공극수는 대부분 깊이 또는 물-광미 접촉시간에 따라 증가하나 일부원소들은 일정 깊이부터 일정 농도 도달 후 더 증가하지 않는 양상을 보인다. 실내에서 행한 회분식 시험과 지구화학 모델링 결과 물-광미반응에 따른 공극수 농도는 용출/침전과정에 의해 조정

되며 일부 원소들은 포화농도에 도달하여 침전된 고형물에 의해 그 농도가 조정될 것으로 생각된다. 회분식 시험은 최대 72시간의 짧은 시간에 걸쳐 시행된 바 야외조사 결과와 어느 정도 차이는 있을 것이나 pH 4로 조정된 회분식 시험에서 중금속 용출이 급격히 늘어나는 결과등을 비교할 때에 이러한 용출/침전 과정에 의한 중금속 용출과정을 추정할 수 있을 것이다.

잔류광미로 인한 중금속 용출로 인하여 이 지역은 지금도 지하수/토양 오염이 계속 진행되고 있음을 확인하였다. 지하수의 경우 이미 어느 정도 오염을 받았으며 이는 앞으로도 진행될 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-13100-004-3) 지원에 의해 수행되었으며 연세대학교 문희수 교수님과 한림대학교 김헌기 교수님의 조언과 비평에 감사드립니다.

참고문헌

광명시 (1994) 토양오염 방지대책 기본 용역 보고서. 372p. 국립광업연구소 (1970) 한국 광업의 추세에 관한 조사연구. 제3호, p. 172-175.
 김남창, 홍승호 (1975) 한국지질도 안양도폭(1:50,000) 및 설명서. 국립지질광물 연구소.
 국립환경연구원 (1993) 시흥광산 및 일광광산 주변 농경지 토양 중 중금속 정밀조사 결과. 국립환경연구원.
 민정식, 정영욱, 이현주, 이동남 (1997) 광산지역 광해조사 및 대책연구. 한국 자원연구소 보고서.
 이찬희, 이현구, 이종창 (1998) 나뎀광산 수계의 토양과 퇴적 물에 관한 지구 화학적 특성: 중금속 원소의 분산, 부화 및 기원. 자원환경지질, 31권, p. 297-310.
 전동진, 전효택, 전용원 (1995) 신에미 Pb-Zn-Fe 광산과 거도 Cu-Fe 광산 주변 토양, 하상물 및 하천수의 중금속 오염. 자원환경지질, 32권, p. 409-423.
 정명채 (1996) 달성 Cu-W 광산 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염. 자원환경지질, 29권, p. 305-313.
 황호충, 전효택 (1995) 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속 원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리. 자원환경지질, 28권, p. 455-467.
 Alloway, B.J. (1995) Heavy metals in soils. Second Ed. Blackie academic & professional, 337p.
 Bain, J.G., Blowes, D.W., Robertson, W.D. and Frind, E.D. (2000) Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. Journal of Contaminant Hydrology, 41, p. 23-47.
 Birkeland, P.W. (1984) Soils and geomorphology. Oxford university press. 372p.
 EPA (1999), Quality criteria for water. USEPA, Washington D.C
 Holm, P.E., Anderson, B.B.H., Christensen, T.H. (1996).

- Cadmium solubility in aerobic soils. *Soil. Sci. Soc. Am. Jour.*, 60, p. 775-780.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999) User's Guide to PHREEQC (Version 1.6) A computer program for speciation, Reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations. U.S. Geosurvey, Water-Resources Investigations Report, p. 95-4227.
- Thomas, G.W. (1996) Soil pH and soil acidity. In Sparks, D.L. (ed.) *Methods in soil analysis, Part 3-Chemical methods*. SSSA, Madison, Wisconsin, p. 475-490.
- Whelan, B.R. and Barrow, N.J. (1980) A study of a method for displacing soil solution by centrifuging with an immiscible liquid. *Journal of Environmental Quality*, 9, p. 315-319.
-
- 2001년 8월 9일 원고접수, 2001년 10월 23일 게재승인.