

보은제일폐탄광 주변 하천수의 지구화학적 특징

전서령 · 신익종 · 이규승

충남대학교 농화학과

(2000년 10월 17일 접수 · 2001년 3월 2일 수리)

Geochemistry of Stream Water around the Abandoned Boeun Coal Mine, Hoenam Area

Seo-Ryeong Jeon, Ik-Jong Shin, and Kyu-Seung Lee (Department of Agricultural Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea)

ABSTRACT : Stream water chemistry in the abandoned Boeun Jeil coal mine area was studied for a period of 3 months, including rainy and dry season. The stream waters were a nearly neutral and slightly alkali condition, and Mg-SO₄ type with Mg>Ca>Na>K and SO₄>HCO₃>Cl>NO₃. Chemical composition of the stream water was quite irregular during the experimental period. Concentrations of Na, K, HCO₃, U, Sr, and Cr decreased by 10~30% during rainy season, caused by dilution effects with rain. The concentration of Ca, Mg, NO₃, Cd, and Co increased during the rainy season, caused by more easily dissolved from bedrocks or mine drainage with slightly acidic condition than dry season. The stream water was enriched in Mg, Ca, HCO₃, SO₄, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Sr and U. Concentrations of Na, Mg, Ca, SO₄, HCO₃, Fe, Zn, Ni, Sr, and U decreased linearly with distance from the mine adit. These elements were strongly controlled by dilution of unpolluted water influx and/or adsorption on the clay minerals and iron oxyhydroxide precipitates. This mine area exhibited two main weathering processes ; 1) oxidation with acidification derived from Fe sulphides, and 2) pH buffering due to Ca and Mg carbonate dissolution. This weathering processes were followed by adsorption of metals on iron oxyhydroxides and precipitation.

Key words : mine drainage, geochemistry, heavy metal, iron oxyhydroxide

서 론

과거 수십 년 동안 개발되어온 광산들로 인한 환경오염문제는 최근 들어 정책적인 관심의 대상으로까지 부각되고 있다. 특히, 휴, 폐광상태의 금속광산이나 석탄광산은 심미적 자연경관을 해칠 뿐만 아니라, 광산주변에 방치되어 있는 폐석 및 광석광물이 화학적 풍화에 노출될 경우, 유해금속을 포함한 부하를 보이는 원소들의 확산을 일으킬 수 있으며, 결국 이들 원소는 인간에게까지 유해한 영향을 미칠 수 있다. 특히, 폐석내에 함유되어 있는 유화광물(황철석 등)의 화학적 풍화를 통하여 황산이나 중금속 원소들이 방출되어 주변의 하천수와 지하수, 토양의 산성화 및 중금속 오염 등의 환경문제를 야기 시킬 수 있다¹⁻⁵). 또한 이들 용출되어 나온 금속원소들은 파포화상태가 되거나 알카리 환경으로 전환 혹은 미생물의 작용 등으로 비정질의 철이나 알루미늄수산화물 등을 하상에 침전시켜 하천의 적갈색화나 백화현상을 일으키는 원인이 되기도 한다^{6,7}). 이러한 폐광산 주변 하천수의 높은 금속이온농도는 오염원로부터 멀어질수록 확산 및 희석, 침전이나 흡착 등의 다양한 물리, 화학적 작용으로 인하여 농

도가 점진적으로 감소하는 현상을 보여주며 광산주변 토양이나 하천수내에 원소들의 분포는 기반암과도 깊은 연관을 가지고 나타난다⁷).

보은제일광산은 충북 보은군 회남면의 보은탄전일대에 위치하는 석탄광의 하나로, 현재는 폐광상태이나 광폐석이 산사면에 그대로 방치되어있어 자연미관을 해칠 뿐 아니라, 석탄폐석내에서 관찰되는 황화광물(황철석 등)의 산화로 용출되어 나온 철이 수산화철을 형성하며 침전되어 하상은 이들 침전물들로 인하여 적갈색을 띠거나 부분적으로 백화현상을 보이기도 하여 이들 광폐석이 환경파괴의 심각한 원인이 되고 있음을 육안으로도 확인할 수 있을 정도이다. 또한 이 지역에는 우라늄의 함량이 다른 지질학적 물질에 비해 상대적으로 부화되어 있는 것으로 알려진 옥천대 흑색셰일이 분포하고 있으며, 퇴적암중 점토광물을 많이 포함하고 있는 셰일에는 환경지구화학적으로 중요한 미량원소들이 농집되어 있고 특히 흑색셰일에는 잠재적 독성원소들이 지각의 평균함량보다 수십에서 수백배까지 부화되어 있는 것으로 알려져 있다⁸). 특히, U, V, As, Se, Mo, Zn, Cu, Cd 등이 지구화학적으로 양호한 수반관계를 보이며 상대

적으로 부화되어 있다^{8,9)}. 따라서 이들 암석의 자연적 풍화에 의해 우라늄을 포함한 독성원소들이 어떤 상태로 존재하며, 생태계에 어떠한 영향을 미칠 수 있는지에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

본 연구는 보은제일광산 주변 하천수를 대상으로 우기와 건기의 기후변화에 따른 하천수의 지구화학적 특성을 기반암 및 폐석의 화학적 풍화와 관련지어 생각하고, 하천수내 원소들의 평균함량 또는 배경값, 원소들간의 상관성 및 분포 특성, 하천의 이온농도를 컨트롤하는 인자 등 다양한 정보를 얻어 이를 기반으로 금후 환경관리 대책의 기초자료로 이용 가능케 하고자 하였다.

재료 및 방법

연구지역의 지질, 지형 및 수계의 특징

본 광산지역의 수계의 특징은 대청호의 상류에 위치하며, 계곡은 완만한 경사를 보인다. 현재는 매몰되어 있으나 계곡의 상부에 위치하는 폐갱구로부터 흘러나오는 갭내수가 본 하천의 원천을 이루고, 계곡에 방치되어 있는 폐석더미를 지나 하류로 흘러내려 약 1.5 km가량 떨어져 있는 대청호로 흘러 들어가고 있다 (Fig. 1). 하류의 농가에서는 농업용수로 본 하천수를 이용하기도 한다. 본 하천은 일부구간에서는 광폐석 밑으로 복류하여 건천을 형성하기도 하나 하류에서는 건기에도 우량한 흐름을 보이는 하천이다. 광산이 위치하는 계곡상부에 독을 쌓아서 광폐석의 풍화물이 하천을 따라 하상 퇴적물의 형태로 하류로 흘러내리는 것을 방지하고자 하였으나, 용존성분들의 침전으로 인해 독 하류에서도 여전히 하상에서 적갈색 침전물들을 관찰할 수 있다.

본 지역의 지질은 국사봉층과 문주리층이 기반암을 이루고 있는데 국사봉층은 주로 흑색 점판암내지 천매암으로 구성되어 있으며 박층의 석회질암과 흑연질 셰일 및 탄층이 협재 한다¹⁰⁻¹³⁾. 문주리층은 층리, 사층리 및 편리의 발달이 상당히 불량한 변성사질암으로서 견고하고 치밀한 암회색을 띤다. 이층에는 부분적으로 변성니질암이 협재하고 있으며 창리층을 구성하는 변성니질암은 암회색 또는 암흑색을 띤 천매암질암이다. 이 층준에는 불연속적으로 흑연질 셰일과 돌로마이트질 석회암이 협재하는 것으로 보고 되어 있으며¹⁴⁾ 이 변성퇴적암류들은 주라기의 흑운모 화강암과 시대미상의 알카리 현무암질에 의하여 관입되어 있다^{10,11,14)}. 현무암질암은 특히 본 연구지역에 속하는 조곡리의 보은제일광산 부근에 분포하며 감람석, 휘석, 사장석으로 구성된 알카리암질암인 것으로 보고되어 있다¹¹⁾.

시료채취 및 분석

보은제일광산의 폐석이 방치되어 있는 계곡의 단일수계를 따라 총 연장 약 1 km의 구간 중 100~200 m 간격으로 6개의 지점

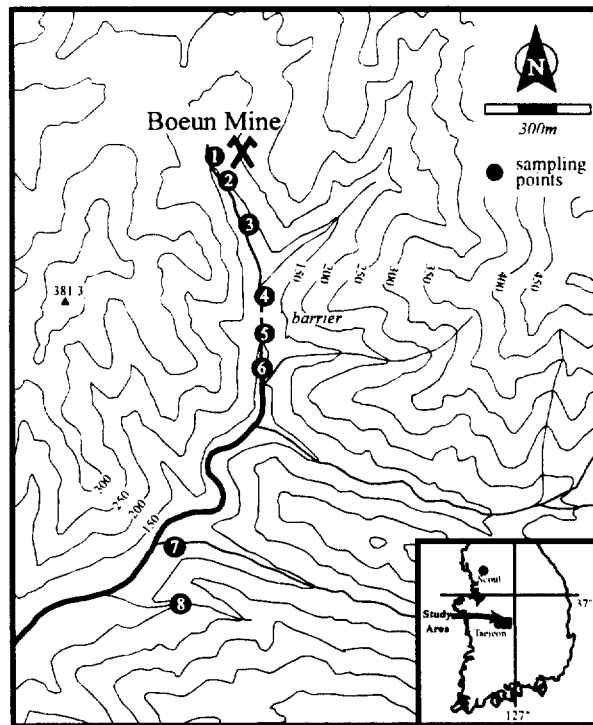


Fig. 1. Geomorphology and sample locations in the Boeun mine area.

(site 1~6)에서 하천수 시료를 채취하였으며 오염지역과 비오염지역의 하천수의 수질을 비교하기 위하여 비오염 하천수를 수계하류의 마을입구에서 광산이 존재하지 않는 계곡의 하천을 대상으로 두 곳 (site 7 and 8)의 하천수 시료를 채취하였다 (Fig. 1). 건기와 우기별로 하천수의 지구화학적 변화를 관찰하기 위하여 건기 시료는 장마시작전인 2000년 6월 7일에 채취하였으며, 우기시료는 장마가 진행중인 동년도 7월 4일에 채취하였다.

하천수의 total dissolved solid(TDS), dissolved oxygen(DO), pH, electrical conductivity(EC)는 시료채취당시 현지에서 직접 측정하였으며, 건기를 제외한 우기의 유수량은 유속계를 이용하여 측정하였다. 하천수는 0.45 μ m의 멤브레인 여과지를 이용하여 여과한 후 세척한 두 개의 100 mL 플라스틱병에 넣어 1개의 하천수 시료는 농질산을 가하여 pH 1~2이하로 산성화시켜 주요 양이온 및 중금속원소 분석용 시료로 보관하였으며, 나머지는 alkalinity 및 음이온 분석용으로 하였다. 채취된 시료는 분석전까지 냉장보관하였다. Alkalinity(HCO_3^-)는 적정법에 의하여 0.02 N 황산으로 적정하였으며, 음이온(Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)은 이온크로마토그래피(Dionex, Dx-500)를 이용하여 분석하였다. 주요 양이온(Ca, Na, Mg, K)은 원자흡광광도계 (Shimadzu, AA-6800)를 이용하여 분석하였으며, 하천수내에 미량으로 존재하는 Al, Sr, U 및 중금속원소(Fe, Zn, Ni, Co, Cu, Cr, Pb, As, Cd)에 대해서는 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Perkin-Elmer, ELAN 6000)로 분석하였다.

결과 및 고찰

하천수의 일반적인 화학적 특성

보은광산 하천수의 물리적 특성 및 양이온, 음이온, 미량원소의 분석결과는 Table 1에 나타내었으며, 각 원소들간의 상관관계 표를 Table 2에 나타내었다.

하천수의 pH값이 6.8~8.2로 인위적 오염의 영향이 거의 없으며 다양한 기반암을 대상으로 보고된 일반 하천수의 수질(pH 6~7)⁷⁾에 비해 비교적 약 알칼리성을 보이는 것이 특징이다. 이는 석회질암석을 기반암으로 하는 지역에서 나타날 수 있는 현상으로서¹⁵⁾ 특히 SO_4 농도가 높게 나타남에도 불구하고 높은 pH 값을 보이는 것은 기반암 중의 석회암으로부터 용출되어 나온 CO_2 에 의한 완충작용이나 알칼리성 암석의 풍화토내에서 양이온과의 이온교환작용 등으로 중화되어 pH가 높아지고 HCO_3 및 Mg, Ca, Na 농도도 높게 나타나는 것으로 생각된다¹⁶⁾.

하천수의 일반적 화학조성은 비오염수에 비해 전반적으로 높은 이온함량을 보인다. 각 원소별로 살펴보면, Mg, Ca, HCO_3 , SO_4 , Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Sr, U에 대해서는 뚜렷이 부화되는 원소들로서 대부분이 광산 및 주변 폐석으로부터 공급되고 있음을 알 수 있었다. 또한 Al과 Cr을 제외한 원소들은 TDS나 EC와 높은 상관계수(0.7~1.0)를 보이고 있어 이들 원소들이 하천수의 용존성분이나 전기전도율을 지배하는 주 원소임을 말해준다(Table 2). Na, K, As, Cu, NO_3 , Cl의 경우는 비오염수와 오염수사이의 농도의 차가 크지 않은 것으로 보아 이들 이온은 폐석의 영향을 거의 받지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이는 폐석의 화학적 풍화에 기인하기보다는 기반암으로부터 이거나 우수, 농업활동 또는 생활하수 등 인위적 요인이 대부분인 것으로 생각된다.

주요 양이온농도는 $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$ 의 순서를 나타내었는데 일반 하천수의 이온함량이 $\text{Na} > \text{K}$, $\text{Ca} > \text{Mg}$ 의 순서를 보이는 것과는^{7,17)} 다소 다른 양상을 보였다. 김윤규 등(1988)¹¹⁾에 의하면, 조곡리 현무암내에 포함된 초염기성 포획암의 MgO함량이 10% 이상이며, 대단히 깨어지기 쉬운 즉, 물리적 풍화나 화학적 풍화에 약한 상태인 것으로 보고되어 있다. 이는 Mg를 다량 함유한 기반암의 화학적 풍화에 의해서 다량의 Mg가 쉽게 하천수에 용출되어져 하천수의 Mg 함량이 높아 졌을 가능성을 시사한다.

음이온에 대해서는 SO_4 이 가장 우세하게 나타나며, $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{NO}_3$ 의 순서로서 광산오염지역에서 나타나는 특징적인 현상을 보여준다. SO_4 은 일반적으로 황철석(FeS_2)과 같은 황화광물과 석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 경석고(CaSO_4)와 같은 황산염광물 등의 화학적 풍화로부터 유래한다. 본 연구지역의 경우는 석탄폐석내에서 관찰되는 황철석의 화학적 풍화가 주된 SO_4 의 공급원이라고 보여진다. 본 하천수의 수질을 Fig. 2에서 Piper¹⁸⁾에 의해 제시된 Trilinear diagram에 도시하여 보았다. 폐광산지역의 하천수는

Mg와 SO_4 가 심하게 부화된 Mg- SO_4 타입으로 흔히 폐광산지역에서 나타나는 (Ca,Mg)- SO_4 타입의 수질특성을 보여주며, 비오염지역의 하천수는 (Na+K)-Cl과 (Na+K)- SO_4 의 경계에 위치하거나, (Na+K)- HCO_3 타입의 두 가지 형태를 보여주어, 본 지역의 하천수는 (Na+K)- HCO_3 타입으로부터 (Na+K)- SO_4 을 거쳐 Mg- SO_4 타입으로 전이되고 있다고 얘기할 수 있다.

하천수의 미량성분의 함량을 살펴보면, U함량은 0.7~3.1 mg/L로 조사되었는데, 비오염 하천수가 0.6 $\mu\text{g/L}$ 인 것에 비해 최고 5000배 이상의 높은 함량을 보인다. 이는 본 지역의 기반암인 탄질세일이 우라늄 부화대인 것으로 잘 알려져 있으며⁸⁾, 수용성 U이 기반암으로부터 하천수에 용출 되어졌을 것으로 생각할 수 있다. 특히 폐갱구로부터 흘러나오는 항내수에서 최고 3.1 mg/L의 높은 함량을 보이는 것은 지하수가 갱내에서 충분히 기반암이나 폐석과 반응을 일으킨 뒤 배출되어지는 것으로 폐광석 뿐 아니라 이들 폐갱구에 대한 폐광후의 후속처리가 중요함을 시사한다. 이진수 등 (1997)⁸⁾에 의하면 함 U 흑색세일내의 U함량이 평균 10 mg/kg으로 논토양의 경우 평균 4 mg/kg, 밭토양의 경우 평균 2.5 mg/kg으로 보고된 바 있다. 이는 풍화과정 중 약 60%이상의 U이 다양한 경로를 통하여 유출되어 암석으로부터 토양을 형성해 감을 의미한다. 즉 본 연구결과로 나타난 U은 이러한 풍화과정 중 특히 화학적 풍화에 의해 지하수나 하천수중으로 약 30%이상의 U이 용출되어지고 있다고 생각할 수 있다.

Sr이 비오염 하천수에 비해 높은 부화를 보이는 것은 Sr이 Ca과 비슷한 화학적 특성을 가지고 이동하는 것과 연관이 있다¹⁹⁾. 즉, Ca이 화학적 풍화를 통하여 암석으로부터 하천수에 용출될 경우 Sr도 Ca과 함께 용출되어 나온다 할 수 있다. 이는 Ca과 Sr의 상관계수가 0.74~0.88로 높게 나타나는 것으로도 알 수 있었다 (Table 2).

광산지역 하천수의 Fe은 비오염지역 하천수에 비해 약 20~300배의 높은 함량을 보였다. 철은 주로 황철석의 화학적 풍화 과정에서 생성된 것으로 보이며, 기 연구 보고서들을 살펴보면 Fe^{2+} 가 산화되어 Fe^{3+} 로 전이되면서 차후에 침전을 일으키게 되며 이때 철 수산화물($\text{Fe}(\text{OH})_3$)이나 goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$)와 같은 2차 광물을 생성하게 된다^{20,21)}. 이는 하천의 적화현상을 일으키는 주 원인 물질이 되며 본 광산의 경우도 이들 철 산화물의 침전에 의한 붉은 색 침전물들이 하상을 덮고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Al이나 Pb같은 pH의 변화에 의존성이 강한 원소조차도 pH와 상관성이 낮은 것(0.25, -0.31)은 본 하천의 경우 알칼리성 환경으로 인하여 이들 원소의 용해에 pH가 크게 영향을 미치지 못하는 것으로 생각할 수 있다^{20,23,24)}. Pb은 대부분의 하천수에서 검출한계(0.01 $\mu\text{g/L}$)이하로 나타나 본 지역에서는 유해중금속으로 작용하지 못하는 것으로 보이나 알칼리 환경 하에서는 대부분의 납은 유기물이나 점토광물, 수산화물 등에 강하게 흡착하거나 공침하는 특성을 지니고 있어^{20,21,23,24)} 주변 하상에서 관찰되는 침전물에 대한 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Table 1 Chemical composition of stream water in the Boeun mine area.

Sit no.	Period	pH	Concentration (mg/L)										Concentration (µg/L)													
			EC	F.Q.	TDS	DO	Na	Mg	K	Ca	HCO ₃	SO ₄	NO ₃	Cl	U	Sr	Al	Fe	Zn	Ni	Co	Cd	Cu	Cr	As	Pb
1	June	7.9	3.17	ND	1070	9.2	7.30	402	1.35	8.37	321	2106	0.00	2.22	3182	1194	2.40	768	993	800	1.20	13.44	3.72	3.30	0.22	0.29
	July	7.8	9.62	206	1010	8.5	4.91	438	1.08	15.57	268	4839	0.78	3.55	2874	980	0.92	717	607	929	7.66	16.14	1.56	1.40	0.15	0.03
2	June	7.7	2.04	ND	720	8.7	4.81	425	1.46	8.98	193	505	0.62	1.24	1504	882	2.46	491	516	352	0.54	11.00	3.28	2.90	0.24	0.08
	July	7.3	7.48	673	850	8.5	4.55	369	1.39	14.00	110	1657	2.95	2.30	1054	759	1.56	529	1658	868	21.25	42.04	3.29	1.25	0.13	nd
3	June	7.7	2.22	ND	780	9.1	4.72	452	1.76	9.84	163	1329	0.78	2.30	1284	985	26.76	553	587	322	3.93	14.58	3.18	2.43	0.14	0.06
	July	7.0	8.04	60	900	8.7	4.32	421	0.81	14.06	69	702	2.33	1.86	713	789	nd	563	1612	750	23.02	42.52	2.85	1.07	0.15	nd
4	June	7.3	1.23	ND	450	9.0	4.51	83	1.44	6.58	130	555	0.62	2.30	710	696	8.82	305	442	245	2.84	12.89	3.26	2.27	0.13	0.16
	July	6.8	4.34	18	510	8.1	3.71	356	0.79	6.85	49	768	2.79	2.13	277	583	12.80	298	926	384	10.69	26.41	5.86	1.86	0.10	nd
5	June	7.8	1.24	ND	460	9.1	4.20	73	1.46	6.39	118	483	0.62	2.57	601	631	25.37	261	314	173	2.08	9.08	18.19	5.76	0.18	0.07
	July	7.5	4.25	43	520	8.7	3.76	351	0.93	7.44	53	766	2.02	2.04	381	701	36.30	325	882	393	10.44	27.00	3.28	1.99	0.11	nd
6	June	8.2	1.22	ND	450	9.0	4.58	81	1.61	6.63	118	289	nd	1.60	679	712	37.41	265	186	158	1.71	6.52	2.73	4.85	0.22	0.01
	July	7.6	4.36	16	480	8.6	3.73	306	0.99	7.40	53	549	3.10	3.10	366	691	48.55	298	657	351	9.25	22.66	2.54	2.60	0.13	nd
Ave:		7.6	4.10		683	8.8	4.59	313	1.26	9.34	137	1212	1.51	2.27	1135	800	18.49	448	782	477	7.88	20.36	4.48	2.64	0.16	0.10
7	June	6.2	0.06	ND	20	8.8	3.57	2	0.39	0.05	14	3	0.47	5.50	1	17	4.81	10	47	2	0.02	0.48	3.15	0.55	2.54	nd
	July	7.7	0.21	ND	20	8.0	3.35	2	0.28	0.12	8	27	8.06	2.75	1	13	4.52	2	15	1	0.01	0.21	0.52	0.53	2.64	nd
8	June	6.9	0.14	ND	10	7.8	2.11	1	0.17	0.09	8	24	36.27	10.37	1	12	12.85	7	21	1	0.04	0.59	1.30	0.46	0.34	nd
	Ave:	6.9	0.14		17	8.2	3.01	2	0.28	0.09	10	18	14.9	6.20	1	14	7.39	6	28	1	0.03	0.43	1.66	0.51	1.84	nd

※ Abbreviations : EC;electric Conductivity, F.Q.;flow quality, TDS;total dissolved solid, ND;not determined, nd;not detected, Ave;average

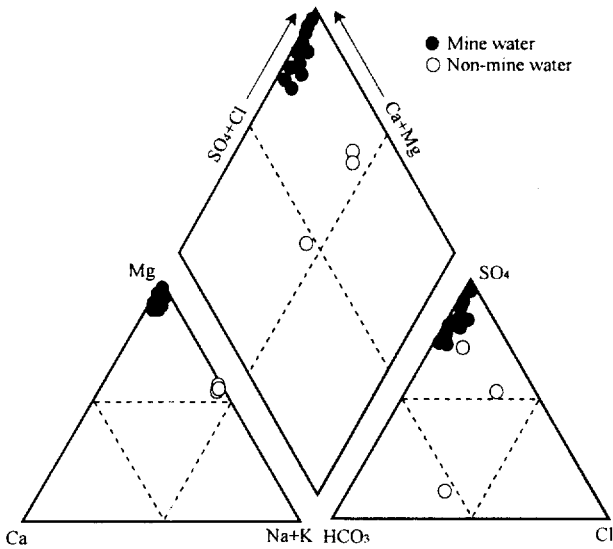


Fig. 2. Trilinear diagram used to classify water on the basis of its chemical composition (Piper, 1944).

우기와 건기의 하천수의 화학적 특성변화

Faure¹⁷⁾에 의하면 일반 하천수의 화학적 특성은 건기중의 시료가 대표성을 띠는 것으로 얘기한 바 있으나, 건기와 우기의 시료를 비교 분석함으로써 유수량의 변화에 따른 각 원소의 농도변화를 알 수 있는 기회가 되기도 한다. 유속계를 이용한 정확한 유수량 산출은 자연하천에서는 힘든 일이나, 유속과 하천폭과 깊이를 이용한 유량계산법에 의해 산출한 우기중의 유수량은 상류에서 하류로 향하여 각 지점별로 206, 672, 60, 18, 43, 16 m³/sec로 측정되었으며, 건기중의 유수량은 실측자료는 없으나, 우기에 비해 3분의 2이하로 보여졌다.

건기(6월)와 우기(7월)에 측정된 하천수의 pH 및 원소의 농도 변화는 원소에 따라 다소 차이는 있었으나 질산을 제외하고는 우기와 건기에 ±30% 이내의 농도변화를 보여준다. TDS는 건기와 우기 중에 크게 차이를 보이지 않으나(약 4%), 우기중의 EC가 높은 값을 보이는 것은 건기에 비해 우기 중에 하천수중의 전해질의 함량이 높게 나타나는 것으로 생각할 수 있다. pH는 우기가 건기보다는 낮은 값을 보인다. 이는 본 지역에서의 우수에 대한 데이터 부족으로 정확한 해석은 어렵지만, 우기중의 약산성을 띠는 강우(pH 4.7~6.4)²²⁾의 영향으로 건기보다는 우기의 경우 pH가 다소 저하되는 것으로 생각된다. 따라서 우기중의 EC값이 우수에 의해 희석되지 않고 오히려 높게 나타나는 것도 건기에 비해 낮은 pH를 가진 우기의 하천수가 보다 많은 전해질 성분을 기반암이나 폐석으로부터 용출시켰거나, 0.45 μm의 여과지를 통과할 수 있는 크기의 부유물질이 우기에 양적으로 우세했던 것으로 생각할 수도 있다.

Na, K, HCO₃, U, Sr, Cr 등은 우기 중에 대체적으로 낮은 농도를 보이는 원소들로 대부분 우수에 의해 희석되어졌을 가능성

이 크다. 이에 비해 Ca, Mg, NO₃, Cd, Co등의 원소는 우기 중에 대체로 높은 농도를 보였다. 특히, 주요 양이온에 속하는 Mg과 Ca의 함량은 우기 중에 높게 나타났으나 Na과 K의 함량은 건기 중에 대체로 높게 나타났다. Mg과 Ca은 화학적 풍화에 약한 원소들로서 강우에 의해서 기반암으로부터 보다 많은 양이 용출되어졌을 가능성이 크며, Na과 K은 화학적 풍화에 강한 원소¹⁷⁾들로서 강우에 의한 기반암으로부터의 용출이 유출수의 양과는 무관하며 일부는 강수에 의해 희석되어진 것으로 생각되어진다.

NO₃가 특히 우기 중에 약간 높은 함량을 보이는 것은 인근 축산농가의 축산폐기물에서 발생한 대기중의 암모니아성 질소가 스 성분이나, 지형적으로 본 지역의 윗부분에 위치하는 농가에서 농업활동으로 인한 질소비료 등 인위적 오염원으로부터 기인한 것으로 보인다. 또한 Cl의 농도가 우기와 건기에 뚜렷한 변화를 보이지 않는 것은 Cl는 지각물질 내에는 극히 미량만이 함유되어 있는 원소로 대부분 해수기원에서 온다고 볼 수 있다. 본 지역이 내륙 산간지역에 위치한 관계로 Cl는 우기와 건기에 큰 차이를 보이지 않았다.

용해성이 뛰어난 Zn을 비롯한 Cd, Co가 우기 중에 높은 농도를 보이는 것은 특히, 우기 중에 이들 이온과 pH가 음의 상관관계(각각, -0.52, -0.55, -0.47)를 보여 우기 중 약산성 환경에서 이들 이온은 폐석으로부터 보다 많이 용출되어져 나오는 것으로 생각된다. 즉 산성환경에서 이들 원소의 하천수 중의 농도는 pH에 의해 컨트롤되어 지는 것으로 생각할 수 있다.

오염원으로부터 거리에 따른 농도변화

단일 하천내에서의 광산으로부터의 거리(약 610 m)에 따른 pH변화는 폐갱내에서 흘러나오는 항내수는 pH가 7.8로 약 알칼리성을 띠며, 하류를 향해 점점 낮아지는 경향을 보이나 독 하류(site 4) 지역 이후에서는 다시 높아졌다 (Table 1). 이는 1번 지점에서부터 3번 지점은 광산폐석이 적재되어 있는 부분으로 하천수는 폐석을 통과하면서 폐석내에 산재해 있는 황화광물과의 반응에 의해 산성화되는 경향을 보이기도하나 알칼리성 기반암의 영향으로 pH가 크게 떨어지지 못하는 것으로 생각된다. 독 하류에서 다시 pH가 높아지는 경향을 보이는 것은 하천의 산성화 원인이 되는 폐석이 쌓아 놓은 독으로 인해 퇴적물의 형태로 하류로 흘러내리지 못함으로써 더 이상 하천의 산성화에 영향을 미치지 못하며, 동시에 알칼리성 기반암의 완충능력이 뛰어나 하천수는 알칼리화 되는 것으로 보여진다.

TDS, EC 및 Ca, Na, Mg, HCO₃, SO₄, Fe, Ni, Sr, U등의 원소농도는 광산으로부터 멀어질수록 감소하는 경향을 보여준다. 즉 이들에 대해서는 광폐석이 주된 공급원으로 보여지며, 오염원으로부터 멀어질수록 주변으로부터의 지하수나 지류의 유입으로 인하여 희석되어지거나, 확산, 이온교환 및 유기물이나 점토광물, 수산화물 등의 흡착 등으로 자연스럽게 하천수로부터 제거되어 지는 것으로 생각된다.^{7,20,21)} 이들 원소의 농도감소를 일으키는 화학적 경로에 대한 자세한 해석은 보다 체계적인 연구가 진행되어져

야 가능할 것으로 생각된다.

SO₄ 과 Al을 비롯한 Fe, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, U등 금속의 함량은 상류뿐만 아니라 하류지역에서도 비오염수에 비해 수 십배에서 수 백배까지의 높은 함량을 보여, 광산폐석이 이들 원소의 주 오염원으로 작용하고 있음을 시사한다.

Cl나 NO₃은 하천의 상류와 하류에 걸쳐 농도변화가 거의 없으며, 이들 원소는 암석내에는 미량으로 함유되어 있어 일반적으로 대기기원이거나 인위적 기원으로 공급되어 지는 원소의 특성을 거리에 따른 농도변화로도 인지할 수 있다.

Al의 경우 특이하게 하류를 향해 농도가 증가하는 경향을 보였는데, 이는 Al의 공급원이 될 수 있는 gibbsite(Al(OH)₃)나 kaolinite(Al₂Si₂(OH)₄) 등이 광폐석보다는 기반암인 흑색세일의 풍화로 인해 하류의 풍화생성토내에 다량 함유되어 있을 가능성을 시사한다^{16,20,25}. 이에 대해서는 보다 자세한 연구가 이루어져야 할 것으로 보인다.

요 약

보은광산지역 하천수의 pH는 6.8~8.2로 약산성에서 약 알칼리성에 걸친 수질변화를 보여주며, 건기보다는 우기의 하천수가 산성우의 영향으로 인해 다소 pH가 낮게 나타났다.

방치된 폐석 등의 영향으로 Mg, Ca, HCO₃, SO₄, Al, Fe, Zn, Ni, Co, Cr, Cd, Sr, U 이 하천수내에 부화되어 나타나며, Na, K, As, Cu, NO₃, Cl 등은 낮은 농도함량을 보여 이들 원소에 대해 폐광석으로부터의 영향이 거의 없는 것으로 보인다. 주요 양이온 농도는 Mg>Ca>Na>K의 순서로 함량변화를 보이며, 음이온의 함량변화는 SO₄>HCO₃>Cl>NO₃의 순서로 나타나 본 하천수는 Mg-SO₄ 타입을 보인다.

하천수의 우기와 건기의 이온의 농도변화는 ±30 % 이내에서 나타나며, Na, K, HCO₃, U, Sr, Cr은 우기 중에 낮은 농도를 보여 우수에 의해 희석되어졌을 가능성이 크다. 우기중에 높은 농도를 보이는 Ca, Mg, NO₃, Cd, Co는 약산성의 우수에 의해 기반암이나 폐석으로부터 쉽게 용출되는 원소들이라 판단되었다.

TDS, EC 및 Ca, Na, Mg, HCO₃, SO₄, Fe, Ni, Sr, U등의 원소는 광산으로부터 멀어질수록 하류를 향해 농도가 감소하는 경향을 보여, 이들 원소에 대해서 광폐석이 특히 주요한 오염원으로 작용하고 있으며, 이들 원소의 농도를 컨트롤하는 인자는 희석작용이나 흡착작용 등이 복합적으로 관여하고 있을 것으로 생각된다.

본 광산지역의 하천수내에 일어나는 화학적 현상은 크게 두 가지로 얘기할 수 있다. 철을 함유한 황화광물(황철석 등)의 산화로 인한 Fe과 SO₄의 하천수내에 부화현상과 풍화된 기반암에서 탄산의 용출이나 이온교환작용에 의한 중화작용으로 하천은 산성을 띠기보다 오히려 약 알칼리성을 띠는 특징을 보인다. 기반암의 영향으로 하천의 지나친 산성화는 일어나지 않을 것으로 보이

나 하천내의 이온함량은 비오염수에 비해 극히 높은 값을 보여 방치된 폐석이 잠재적인 위험성을 내포하고 있음을 시사한다. 또한 알칼리상태에서 부화된 철은 철수산화물의 형태로 침전되어 하천의 적화현상을 일으키는 주원인 물질로 작용한다. 이들 철산화물은 침전되면서 동시에 하천내의 용존 중금속을 흡착이나 공침에 의해 동시에 침전시키는 역할을 하는 것으로 방치될 경우 2차적 오염원으로 작용할 우려가 있어, 이들 철산화물에 대한 보다 상세한 연구가 필요하다고 사려된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구과제(과제번호: 100217(1년차))에 의해서 지원되었던 것임을 알리며 이에 감사의 말씀을 전한다.

참 고 문 헌

1. Na, C. K. and Jeon, S. R. (1995) Environmental Effects on the Hydrologic and Ecologic System around the Wasted Ore Dump of the Moak Gold-Silver Mine. *Econ. Environ. Geol.* 28, 221-229.
2. Kelly, M. (1988) Mining and the freshwater environment, Elsevier science Publishers, London. p.231.
3. Nordstrom, D. K. and Alpers, C. N. (1993) Geochemistry of acid mine water. In; Plumlee GS and Logsdon MH (Eds) *Rev. Econ. Geol.* p.6.
4. Cidu, R., Caboi, R., Fanfani, L. and Frau, F. (1997) Acid drainage from sulfides hosting gold mineralization (Furei, Sardinia), *Environ. Geol.* 30, 231-237.
5. Jung, M. C. and Thornton, I. (1996) Heavy metal concentration of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, *Kor. Appl. Geochem.* 11, 53-59.
6. Rose, S. and Elliott, W.C. (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, *Appl. Geochem.* 15, 27-34.
7. Jeon, S. R. (2000) Environmental Geochemistry of the Abandoned Dongjin Au-Ag-Cu Mine Area, Korea. Ph. D. Thesis, University of Tsukuba.
8. Lee, J. S., Chon, H. T. and Kim, K. W. (1997) Dispersion and Migration of Potentially Toxic Elements in the Rock-Soil-Plant System from the Boeun Area Underlain by Black Shales, *Kor. Econ. Environ. Geol.* 30, 587-601.
9. Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) Distribution of

- the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72, 175-192.
10. Kim, O. J., Lee, D. S. and Lee, H. Y. (1977) Geological map of the Boeun in Korea.
 11. Kim, Y. K., Lee, D. S., Song, Y. K. and Kim, S. E. (1988) Petrology of Ultramafic Nodules in Jogok-ri Basalt, Boun Area. *Geol. Soc. Kor.* 24, 57-66.
 12. Lee, C. H., Lee, H. K. and Shin, M. A. (1996) Geochemistry of Vanadium-bearing Coal Formation in Metapelite of the Ogcheon Supergroup from the Hoenam Area, Korea. *Environ. Geol.* 29, 471-481.
 13. Lee, H. K. and Lee, C. H. (1996) Geochemistry of Trace and Rare Earth Elements from Coal-bearing Metapelites of the Ogcheon Supergroup at the Hoenam area, Korea. *Environ. Geol.* 29, 689-98.
 14. Lee, C. H., and Lee, H. K. (1997) Geochemical Behavior, Dispersion and Enrichment of Environmental Toxic Elements in Coaly Metapelites and Stream Sediments at the Hoenam Area, up the Taechong Lake, Kor. *Econ. Environ. Geol.* 30, 209-222.
 15. Cravotta III, C. A. and Trahan, M. K. (1999) Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage, *Appl. Geochem.* 14, 581-606.
 16. Andrews et al. (1996) An Introduction to Environmental Chemistry. Blackwell Sci.
 17. Faure, G. (1991) Inorganic Geochemistry. Macmillan, Inc.
 18. Piper, A. M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, *Trans. Amer. Geophys. Union.* 25, 914-923.
 19. Faure, G. (1986) Principles of Isotope Geology (2nd). John Wiley and Sons, Inc.
 20. Singh, B., Harris, P. J. and Wilson, M. J. (1997) Geochemistry of Acid Mine Waters and the Role of Micro-Organisms in Such Environments: A Review. Soil and environment: soil processes from mineral to landscape scale/ K. Auerswald; H. Stanjek ; J. M. Bigham-Reiskirchen: Catena Verl. Advances in GeoEcology. 30, 159-192.
 21. Langmuir, D. and Whittemore, D. O. (1971) Variations in the stability of precipitated ferric oxyhydroxides. In: Hem J. D. (Editor), Nonequilibrium systems in natural water chemistry. *Amer. Chem. Soc. Washington, D. C., Adv. Chem. Ser.* 106, 209-234.
 22. Kim, Y. K. and Woo, K. S. (1997) Effect of Acid Deposition on the Acidification of Surface Water II : Column and the Field Studies, *J. Kor. SES.* 12, 35-44
 23. Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L. and Syers, J. K. (1976) Adsorption of Alkaline earth, Transition, and Heavy metal cations by hydrous Oxide gels of Irons and Aluminum, *Soil Sci. Soc. AM. J.* 40, 796-799.
 24. Benjamin, M. M. (1983) Adsorption and surface precipitation of metals on amorphous iron oxyhydroxide, *Environ. Sci. Technol.* 17, 686-692.
 25. Nordstrom, D. K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298K. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46, 681-692.