

호남탄전지역 폐탄광의 산성광산배수와 하상퇴적물의 환경지구화학적 특성

박영석^{1*} · 김종균¹ · 김진¹ · 장우석¹ · 이기형² · 한민수³

¹조선대학교 자원공학과, ²북내고등학교, ³국립문화재 연구소

Environmental Geochemical Characteristics of the Acid Mine Drainage and Stream Sediments in the Abandoned Honam Coal Mine Area, Korea

Young Seog Park^{1*}, Jong Kyun Kim¹, Jin Kim¹, Woo Seog Jang¹, Ki Hyung Lee² and Min Su Han³

¹Dept. of Mineral Resource Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

²Boknae highschool, Bosung Gun 546-830, Korea

³National Research Institute of Cultural Properties

The purpose of this study is to investigate environmental geochemical characteristics for the acid mine drainage and stream sediments in the abandoned Honam coal mine area. For the chemical analysis, stream water samples were collected at 54 sites and for the mineralogical and chemical analysis, stream sediments samples were collected at 34 sites. Physical and chemical characteristics of stream water were measured at the site and chemical compositions were analyzed by ICP-AES, ICP-MS and IC. Mineralogical characteristics of stream sediments samples were determined using XRD, SEM and EDS. In physical and chemical properties, stream water shows that pH 2.85~8.12, Eh -62~215 mV, EC 0.205~146 ms/m, ER 0.234~255 $\Omega \cdot m$, DO 0.03~1068 mg/L and TDS 10.96~1420 mg/L. In chemical compositions, we obtain that K 0.118~3.184 mg/L, Mg 2.1~114.48 mg/L, Ca 2.59~125.02 mg/L, Al 0.01~44.72 mg/L, Fe 0.108~89.49 mg/L and Na 5.45~125.41 mg/L. Stream sediments are commonly composed of quartz, illite and goethite in the result of x-ray diffraction. After heat treatment at 980°C, the hematite peaks are distinctly shown. In consideration of heavy metals (include Fe) for steam sediments, Fe ranges 22575~34713 ppm, Zn 41.66~970.3 ppm, Cd 0.52~52.07 ppm, Cu 1.25~198.5 ppm and Pb 0.43~77.35 ppm.

Key words: abandoned Honam coal mine, acid mine drainage, stream sediments, environmental geochemical characteristics, mineralogical characteristics

이 연구는 호남탄전지역 폐탄광에서 배출된 산성광산배수와 하상퇴적물에 대한 환경지구화학적 특성을 밝히기 위해 수행되었다. 화학적 분석을 위해 54곳에서 하천수를 채취하였고, 광물학적·화학적 분석을 위해 34개의 하상퇴적물을 채취하였다. 하천수의 물리화학적 특성은 현장에서 바로 측정하였고, ICP-AES, ICP-MS 와 IC를 이용하여 화학조성을 측정하였으며, 하상퇴적물의 광물학적 특성은 XRD, SEM 그리고 EDS를 이용하였다. 하천수의 물리화학적 특성은 pH 2.85~8.12, Eh -62~215 mV, EC 0.205~146 ms/m, ER 0.234~255 $\Omega \cdot m$, DO 0.03~1068 mg/L 그리고 TDS 10.96~1420 mg/L 이었고, 화학조성에서 K 0.118~3.184 mg/L, Mg 2.1~114.48 mg/L, Ca 2.59~125.02 mg/L, Al 0.01~44.72 mg/L, Fe 0.108~89.49 mg/L, Na 5.45~125.41 mg/L를 함유한 것으로 분석되었다. 하상퇴적물에 대한 XRD분석에서 석영, 일라이트, 피사이트 등의 피크가 보였으며, 980°C로 가열하였더니 헤마타이트의 피크가 관찰되었다. 하상퇴적물의 중금속에 대한 고찰에서 Fe 22575~34713 ppm, Zn 41.66~970.3 ppm, Cd 0.52~52.07 ppm, Cu 1.25~198.50 ppm, Pb 0.43~77.35 ppm이 각각 검출되었다.

주요어 : 호남탄전, 산성광산배수, 하상퇴적물, 환경지구화학적 특성, 광물학적 특성

*Corresponding author: yspark@chosun.ac.kr

1. 서 론

광산활동 후 버려진 폐 탄광에서 배출된 산성광산배수는 여과 없이 인근의 상수원 또는 하천으로 유입되어 수질을 악화시키고, 산성광산배수 속에 포함된 중금속이 하상퇴적물에 흡착되어 생성된 황색 및 백색의 침전물들은 미관을 해칠뿐더러, 환경문제들을 야기시키고 있어, 이에 대한 연구들이 활발히 이루어지고 있다(권순동과 김선준, 1999; 김경웅, 1997; 김정엽 등, 1995; 박천영 등, 2000, 2001; 이찬희 등, 1999, 2001a, 2001b; 오대균 등, 1995; 전효택 등, 1998a, 1998b; 정명채, 1999; 정영욱 등, 1997; 허봉과 유재영, 1998; 황지호 등, 2000).

본 연구에서는 전남 화순군에 위치한 구 삼흥탄광, 구 신흥탄광, 구 삼정탄광, 구 운남탄광, 구 전남탄광, 구 이양탄광, 구 동정탄광, 구 동북탄광, 구 안성탄광, 전남 보성군에 위치한 구 명봉탄광, 전남 강진군에 위치한 구 작천탄광 등 호남탄전지역 폐탄광을 대상으로 산성광산배수의 온도, pH, Eh, EC, ER, DO, TDS, 양이온, 음이온 등의 물리·화학적 특성과, 화학조성, 황색과 백색의 침전물에 대한 광물학적 특성 등을 파악하고 이를 종합하여 환경지구화학적 특성을 밝히고자 한다.

2. 수계위치

연구지역 석탄광산들은 과거 대량의 생산실적이 있었던 곳이나 석탄 합리화조치에 의해 현재는 모두 폐광된 상태이다. A수계는 전남 화순군 한천면 산음에 위치한 구 삼흥탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계로, 산울부락에서 이차수계와 합류하고 적화 및 백화현상이 뚜렷하며, 갱구부근에서는 yellowboy라 불리는 황색침전물이 다량으로 관찰되고, 유출된 광산배수는 수계를 따라 하류로 흐르면서 상수원과 농경지로 유입되고 있다.

B수계는 화순군 한천면 뚝재골에 위치한 구 신흥탄광과 구 삼정탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계로, 한천면 산울부락에서 A수계와 합류하여 오음리를 지나 한천리로 흐르고 있다. C수계는 화순군 한천면 동가리에 위치한 구 운남탄광과 구 전남탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계이며, 이 수계에도 황색침전물이 관찰된다. D수계는 화순군 이양면 소리실에 위치한 구 이양탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계이다. DB수계는 화순군 동북

면에 위치한 구 동정탄광, 구 동북탄광 그리고 구 안성탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계이며, 황색침전물이 수계 전반에 걸쳐 분포되어 있는 것이 관찰되며, 광산배수들은 인근의 농경지와 마을을 통과하여 동북호로 유입되고 있다. JC수계는 강진군 작천면에 위치한 구 작천탄광에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계로 황색침전물은 발견되지 않고 백색침전물만 간헐적으로 관찰되며, MB수계는 장흥군 노동면 명봉리에 위치한 구 명봉탄광의 갱구에서 유출된 광산배수가 흐르는 수계로, 황색침전물은 수계에서는 관찰되지 않고 갱구 주변과 갱내에서만 관찰된다(Fig. 1).

3. 시료채취 및 분석방법

호남탄전지역 폐 탄광에서 배출된 광산배수에 대하여 수계를 따라 54개의 물 시료를 200년 3월에서 4월에 걸쳐 채취하였고, yellowboy라 불리는 황색침전물과 백색침전물을 대상으로 하여 34개의 하상퇴적물 시료를 채취하였다(Fig. 1).

하천수 시료는 현장에서 온도, pH, Eh, EC, DO, TDS 등의 물리화학적 특성을 측정하였으며, 이때 사용된 기기들은 pH meter(TOA HM-14P), ORP meter(TOA RM-12P), EC meter(TOA CM-14P), DO meter(TOA DO-14P) 등이다. 양이온분석을 위해 수동진공펌프에 pore size 0.45 μm cellulose membrane filter를 이용하여 부유물질을 제거하여 채취하였으며, 질산을 가해 pH < 2가 되도록 하여 시료 용기벽면에 양이온의 흡착을 방지하였고, 분석 전까지 4°C이하로 냉장 보관하고, 광주과학기술원의 ICP-AES와 ICP-MS로 분석하였으며, 음이온은 IC로 분석하였다.

하상퇴적물 시료는 상층수 아래에서 0~5 cm의 표층부를 모종삽을 이용하여 50 cm간격으로 6~9곳의 부분시료를 채취한 다음 이를 합하여 대표성을 높였고, 실온에서 자연건조 하였다.

하상퇴적물 시료의 pH는 Rump and Krist(1988)가 제안한 방법을 따라 -10 mesh입도의 시료 20 g을 증류수 50 ml에 혼탕한 후 30°C온도의 중탕조 내에서 30분간 자동교반기로 교반한 다음 15분간 방치 한 후에 측정하였으며, 이때 사용된 증류수의 pH는 6.3이었다.

하상퇴적물의 광물학적인 특성을 파악하고자 XRD, SEM 그리고 EDS분석을 실시하였다. X선 회절분석은 조선대학교 공동기기센터에 설치되어 있는 일본 Rigaku사의 D/max-3C를 사용하였고, 분석조건은 Cu

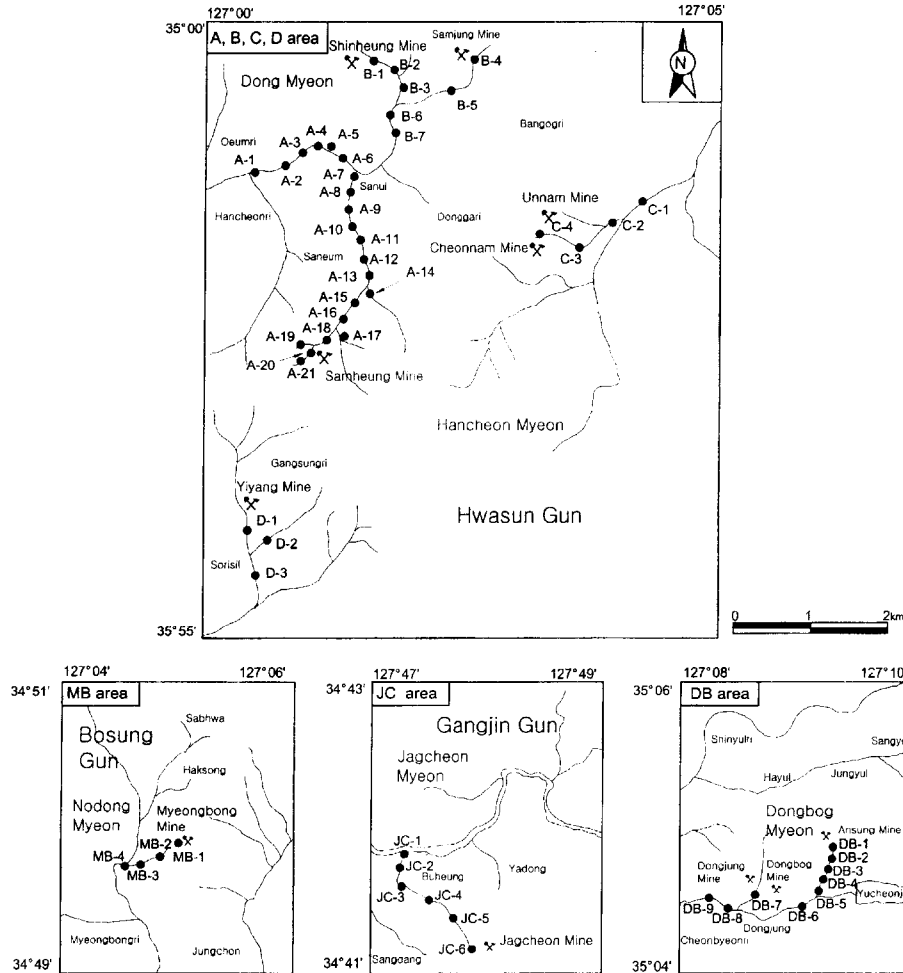


Fig. 1. Sampling sites map of stream water in the abandoned Honam coal mine area.

target으로, 35 kV, 15 mA, scanning speed 2°/min, 20 2~60°구간을 분석하였으며, SEM 과 EDS분석은 조선대학교 공동기기센터에 설치된 일본 Jeol사의 EDS 가 장착된 JSM 840-A 주사전자현미경을 이용하여 분석을 실시하였다.

하상퇴적물에 대한 중금속의 화학분석을 위해 80 mesh 입도의 시료 250 mg에 4 ml의 HNO₃용액과 1 ml의 HClO₄용액을 넣어 분해시킨 후 시약이 모두 증발하도록 24시간(50°C에서 3시간, 150°C에서 3시간, 180°C에서 18시간)동안 건조하였다. 여기에 5M HCl 2 ml를 넣어 용탈시킨 후 탈이온수 8 ml를 가해 총 10 ml로 정량화 시킨 후 이 용액으로 Cd, Cu, Pb, Zn, Fe을 광주과학기술원의 ICP-AES을 이용하여 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 하천수의 물리화학적 특성

하천수 시료에 대한 물리화학적 특성 분석자료는 Table 1에 정리하였다.

하천수의 pH를 고찰해 보면, A수계 4.54~8.12, B 수계 6.36~7.88, C수계 6.18~6.99, D수계 5.72~6.77, DB수계 3.36~7.2, JC수계 2.85~6.26, MB수계 5.98~6.32의 범위를 보이고 있다. 특히 JC수계의 구 작천탄광의 폐갱구 지점에서 pH 2.85, DB수계의 1번~5번 사이 250 m 구간에서 pH 3.36~3.5로 낮은 값을 나타내었다. 하천수의 흐름에 따른 pH변화를 Fig. 2에 도시하였다.

각각의 수계 하류지점에서 상류지점으로 올라갈수록

Table 1. The physical and chemical analyses of stream water in the abandoned Honam coal mine area.

Units	A area					B area					C area					D area				
	max.	min.	mean	std.		max.	min.	mean	std.		max.	min.	mean	std.		max.	min.	mean	std.	
Temp.	14.5	7.5	11.4	2.34		15.3	10.9	12.5	1.73		13.0	11.2	12	0.81		16.0	10.2	12.7	2.98	
pH	8.12	4.54	5.9	1.07		7.88	6.36	7.12	0.5		6.99	6.18	6.46	0.36		6.77	5.72	6.21	0.53	
Eh	135	-62	58	57		43	-32	3.3	25		51	11	37	18		74	22	49	26	
EC	123.6	24	76.07	21.96		105.4	0.205	50.8	33.63		121.6	3.9	36.48	56.97		12.58	4.29	8.49	4.15	
ER	18.93	4.68	12.96	3.37		24.8	4.87	17.35	8.27		255	8.23	130.56	113.46		116.4	0.234	65.38	59.36	
DO	12.16	0.03	9.695	3.01		11.53	1.28	8.769	3.572		1068	3.62	273.2	529.9		1029	10.88	350.3	587.7	
TDS	1420	10.96	443.94	483.83		775	176	352.33	232.11		64	17	34.33	25.813		49	17	33.33	16.01	
NaCl	1.5	0.04	0.38	0.57		0.3	0.02	0.105	0.109		0.1	0	0.05	0.07		0.1	0	0.033	0.057	
Na	11.098	5.456	778	1.352		125.41	7.22	27.435	43.366		13.151	8.893	11.129	2.107		20.649	10.293	15.482	5.178	
K	3.184	0.118	0.821	0.688		2.942	0.9	1.245	0.748		1.014	0.369	0.641	0.271		1.152	0.219	0.632	0.476	
Mg	113.24	23.52	48.341	21.811		114.48	24.018	70.555	36.057		112.31	4.281	33.219	52.776		3.59	2.451	2.965	0.577	
Ca	103.08	33.674	59.204	20.15		125.02	31.05	71.889	39.935		80.268	6.287	25.807	36.348		12.451	5.16	5.356	3.728	
Al	15.35	0.49	5.913	5.562		0.23	0.02	0.07	0.08		0.08	0.01	0.035	0.031		0.47	0.07	0.31	0.212	
Fe	89.49	0.01	16.66	25.57		1.19	0.01	0.233	0.47		0.39	0	0.108	0.189		0.02	0.01	0.013	0.006	
Mn	6.35	0.87	2.7223	1.623		0.73	0.01	0.288	0.337		0.58	0.58	0.58	0		0.18	0.15	0.165	0.021	
Cl	21.299	1.111	11.105	3.695		12.204	11.23	11.74	0.385		11.603	11.199	11.489	0.195		12.657	11.755	12.08	0.429	
NO ₃	5.138	3.831	4.402	0.368		6.708	3.723	4.578	1.001		8.003	3.786	5.162	1.978		4.595	3.822	4.232	0.389	
SO ₄	451.57	214.57	290.70	73.469		1044.7	100.07	309.56	347.24		216.19	11.245	66.815	99.889		30.263	10.703	21.959	10.109	
HCO ₃	24.39	0	10.74	6.967		48.77	5.738	20.65	19.65		46.52	16.26	24.18	14.90		24.30	5.719	12.51	10.25	

*max.: maximum, min.: minimum, std.: standard deviation

Table 1. Continued

Units	JC area				MB area				DB area			
	max.	min.	mean	std.	max.	min.	mean	std.	max.	min.	mean	std.
Temp.	11.7	8.9	10.5	1.14	10.6	7.5	8.83	1.57	18.0	11.5	14.3	2.07
pH	6.26	2.85	5.35	1.31	6.32	5.98	6.15	0.15	7.2	3.36	4.56	1.45
Eh	215	47	93	64	63	46	54	7.6	198	2	134	73
EC	146	9.36	36.79	53.68	66.2	18.6	34.92	22.36	81	7.37	38.89	35.47
ER	106.8	6.83	62.57	36.74	114	15.12	52.68	43.94	135.5	12.33	55.703	52.001
DO	10.83	9.08	10.04	0.70	11.21	6.66	8.51	1.924	9.93	3.35	8.493	2.001
TDS	774	43	188.33	287.83	295	94	168.75	95.674	448	39	231.22	177.48
NaCl	0.1	0	0.061	0.0491	0.3	0.02	0.13	0.119	0.3	0	0.066	0.0998
Na	15.428	10.748	13.002	2.061	10.938	6.058	8.202	2.290	12.97	5.758	8.037	2.745
K	0.81	0.234	0.473	0.192	0.901	0.379	0.606	0.238	0.787	0.308	0.578	0.152
Mg	11.24	2.107	4.613	3.394	44.784	16.458	30.741	15.864	109.54	2.598	35.095	32.778
Ca	78.587	4.526	24.189	27.419	20.45	14.166	16.786	3.099	44.562	2.599	24.347	17.778
Al	38.71	0.02	7.502	15.32	0.05	0.01	0.028	0.017	44.72	0.05	15.56	15.04
Fe	25.7	0.01	4.323	10.47	0.23	0.01	0.118	0.104	3.17	0.08	0.872	1.007
Mn	16.74	0.13	4.118	7.074	0.38	0.01	0.12	0.175	2.57	0.04	1.209	1.063
Cl	12.025	11.366	11.757	0.215	11.152	10.476	10.91	0.317	11.288	10.823	11.02	0.169
NO ₃	4.506	4.188	4.368	0.123	5.152	3.785	4.469	0.967	5.029	3.815	4.480	0.596
SO ₄	524.78	10.702	115.56	201.26	219.10	32.316	92.711	87.469	367.23	10.043	159.54	134.82
HCO ₃	109.7	0	70.75	39.37	82.90	28.04	55.94	27.44	11.37	0	5.457	4.396

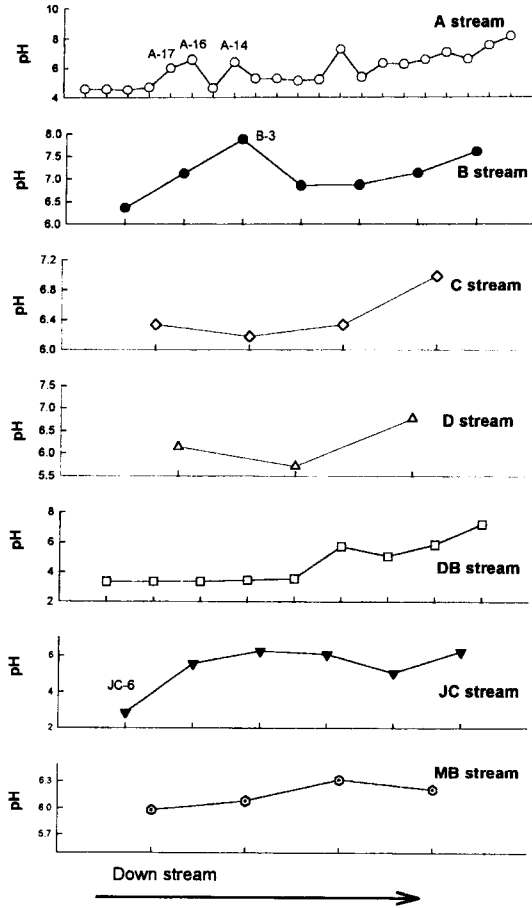


Fig. 2. Various patterns of pH values with stream water flow location in the abandoned Honam coal mine area.

pH값이 낮아져 산성광산배수로서의 뚜렷한 특징을 나타내고 있으며, A-14, A-16, A-17, B-3 시료는 pH가 갑자기 증가하는 경향을 보이는데, 이는 이들 지점이 소규모의 개울과 합류하는 곳으로 하천수의 유입에 의해 희석효과가 일어나 pH가 증가한 것으로 사료된다.

연구지역의 Eh는 -62~215 mV, EC는 0.205~146 ms/m, ER은 0.234~255 Ω·m, DO는 0.03~1068 mg/L 그리고 TDS는 10.96~1420 mg/L 의 범위를 보여주고 있으며, 곳에 따라 산성광산배수의 직접적인 영향을 받아서 낮은 pH(최소 2.86)와 높은 EC(146 ms/m)값을 보이기도 하나 하류로 가면서 점진적으로 변화함을 보여주고 있다.

pH와 DO, 온도, EC의 관계를 Fig. 3에 도시하였다. pH와 DO의 상관도에서 A수계는 pH가 높은 영역으로 갈수록 DO함량은 어느 지점까지는 감소하다가 다시

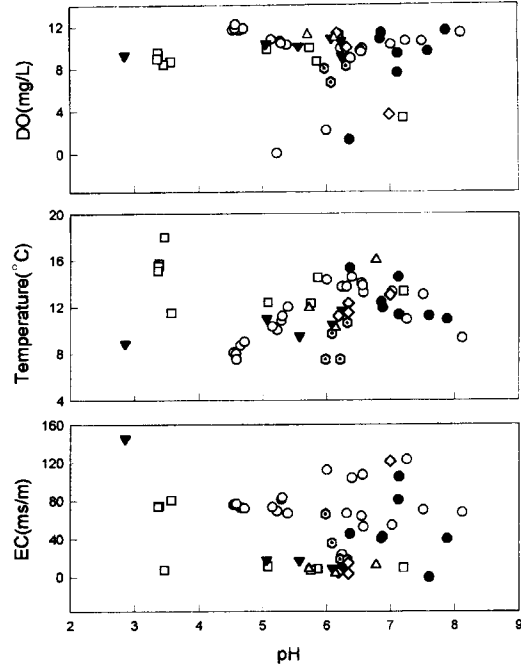


Fig. 3. Plots of correlation between DO, Temperature, and EC versus pH for stream water in the abandoned Honam coal mine area (symbols are same as Fig. 2).

증가하는 경향을, B수계, JC수계, MB수계는 pH가 증가할수록 DO함량도 증가하는 경향을, C수계와 D수계는 감소하는 경향을 보이고 있으며, pH와 온도의 상관도에서 A수계는 pH가 증가할수록 온도도 증가하다가 일정 pH의 범위를 지나서부터 감소하는 경향을 보여주고 있으며, B수계와 DB수계, MB수계는 pH가 증가할수록 온도는 감소하는 경향을 보이지만, C수계, D수계, JC수계는 pH가 증가함에 따라 온도도 증가하는 경향을 보여주고 있다.

pH와 EC의 상관도에서 pH가 증가할수록 A수계, MB수계는 증가하는 경향을 보이지만, DB수계는 감소하는 경향을 보여주고 있다.

4.2. 하천수의 화학조성

연구지역 하천수 시료의 양이온과 음이온 분석결과는 Table 1에 정리하였다.

양이온 분석결과, K이온 함량(mg/L)은 A수계 0.11~3.18, B수계 0.9~2.94, C수계 0.36~1.01, D수계 0.21~1.15, DB수계 0.3~0.78, JC수계 0.23~0.81, MB수계 0.37~0.9의 범위를 보이고 있으며 일반적으로 Na이온과 Ca이온에 비해 그 함량이 낮은 값을 보

이는데, 이는 K이온이 점토광물에 쉽게 흡착되며, K-장석의 용해속도가 사장석보다 낮은 특성 때문이며, 연구지역 수계내의 K이온은 주로 K-장석이나 운모류의 용해로부터 유래된 것으로 사료된다.

Mg이온은 각섬석, 녹니석, 흑운모 등의 용해로부터 유래되며, 연구지역의 함량(mg/L)은 A수계 23.52~113.24, B수계 24.01~114.48, C수계 4.281~112.31, D수계 2.451~3.59, DB수계 2.59~109.54, JC수계 2.107~11.24, MB수계 16.45~44.78로 D수계를 제외한 나머지 지역에서 높은 함량을 보이는데, 이는 주변의 암석들이 상대적으로 각섬석, 흑운모, 녹니석 등과 같은 다량의 Mg를 함유한 광물들을 포함하고 있어, 이들 광물들이 하천수에 용해되어 높은 함량을 보이는 것으로 사료된다.

Ca이온은 방해석, 석고, 사장석, 각섬석, 휘석, 녹염석, 녹니석 등의 용해에 의해 기인하며(이종운 등, 1997; Rosen and Jones, 1998), 연구지역의 함량(mg/L)은 A수계 33.67~103.08, B수계 31.05~125.02, C수계 6.28~80.26, D수계 5.16~12.45, DB수계 2.59~44.56, JC수계 4.52~78.58, MB수계 14.16~20.45로 A수계와 B수계가 다른 수계에 비해 높은 함량을 나타내고 있다.

Al이온 함량(mg/L)은 A수계 0.49~15.35, B수계 0.02~0.23, C수계 0.01~0.08, D수계 0.07~0.47, DB수계 0.05~44.72, JC수계 0.02~38.71, MB수계 0.01~0.05의 범위를 보여주며, JC수계의 JC-10(38.71 mg/L)과 DB수계의 경우 비교적 높은 함량을 나타내고 있다.

Fe이온 함량(mg/L)은 A수계 0.01~89.49, B수계 0.01~1.19, C수계 0~0.39, D수계 0.01~0.02, DB수계 0.08~3.17, JC수계 0.01~25.7, MB수계 0.01~0.23로 A수계가 다른 수계에 비해 높게 나타나고 있다.

Mn이온 함량(mg/L)은 A수계 0.87~6.35, B수계 0.01~0.73, C수계 0.58, D수계 0.15~0.18, DB수계 0.04~2.57, JC수계 0.13~16.74, MB수계 0.01~0.38의 함량을 가지며, JC수계에서 상대적으로 높게 나타나고 있다.

Na이온함량(mg/L)은 A수계 5.45~11.09, B수계 7.22~125.41, C수계 8.89~13.15, D수계 10.29~20.64, DB수계 5.75~12.97, JC수계 10.74~15.42, MB수계 6.05~10.93로 전반적으로 높은 값을 가지는데 이는 주변에 사장석이 많이 함유된 암석이 존재하여 이들의 영향을 받은 것으로 사료된다.

음이온 Cl, NO₃, SO₄, HCO₃ 등의 함량을 고찰해

보면, Cl이온은 과거 염수에 의한 침입에서 유래하거나, 내부적인 기원으로 규산염광물의 수화반응 및 유체포유물로 부터의 유출 등에서 유래(Nordstrom *et al.*, 1989)하며, 또한 인간활동, 생활쓰레기, 가축의 분뇨 및 비료의 사용 등에 의해 기인한다(Sherwoos, 1989; Panno *et al.*, 1994). 연구지역의 함량(mg/L)은 A수계 1.11~21.29, B수계 11.23~12.20, C수계 11.19~11.60, D수계 11.755~12.65, DB수계 10.82~11.28, JC수계 11.36~12.02, MB수계 10.47~11.15로 함량의 차이가 거의 없다.

NO₃이온은 대부분 기반암과의 반응에 의한 것이라기보다는 유기물의 부식이나, 생활하수또는 축산폐기물 등의 오염에 의해 물 속에 존재하게 되며(Rosen and Jones, 1998), 연구지역의 함량(mg/L)은 A수계 3.83~5.13, B수계 3.72~6.70, C수계 3.78~8.0, D수계 3.82~4.59, DB수계 3.81~5.02, JC수계 4.18~4.50, MB수계 3.78~5.15이다.

SO₄이온은 황화광물의 산화작용 및 용해, 석고의 해리, 해안지역에서의 염수의 침입(Back *et al.*, 1993), 또는 대기중의 SO₄로부터 유래하며(이인호 등, 1997), 연구지역의 함량(mg/L)은 A수계 214.54~451.57, B수계 100.07~1044.7, C수계 11.24~216.19, D수계 10.70~30.26, DB수계 10.04~367.23, JC수계 10.70~524.78, MB수계 32.31~219.1로 A수계와 B수계에서 비교적 높은 함량값을 보여주고 있다.

HCO₃이온함량(mg/L)은 A수계 0~24.39, B수계 5.73~48.77, C수계 16.26~46.52, D수계 5.71~24.3, DB수계 0~11.37, JC수계 0~109.7, MB수계 28.04~82.9이며 JC수계에서 가장 높은 함량값을 보이고 있다.

Fig. 4는 pH와 양이온 및 음이온 상관관계를 Fig. 5는 TDS와 양이온 및 음이온의 상관관계를 도시한 것이다. Mg, Ca이온은 DB수계를 제외한 수계에서 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이지만, DB수계에서는 감소하는 경향을, Fe와 Na이온은 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을, K이온은 A수계에서는 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이지만 나머지 수계에서는 모두 증가하는 경향을, Al이온은 모든 수계에서 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다.

음이온 Cl, NO₃, HCO₃, SO₄은 pH가 증가함에 따라 A수계는 감소하는 경향을 보이지만 나머지 수계는 모두 증가하는 경향을 보여주고 있다.

연구지역 수계들의 TDS와 Mg, Ca, Al, K이온들의 관계는 A수계에서 TDS가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이지만, 나머지 수계에서는 증가하는 경향을 보

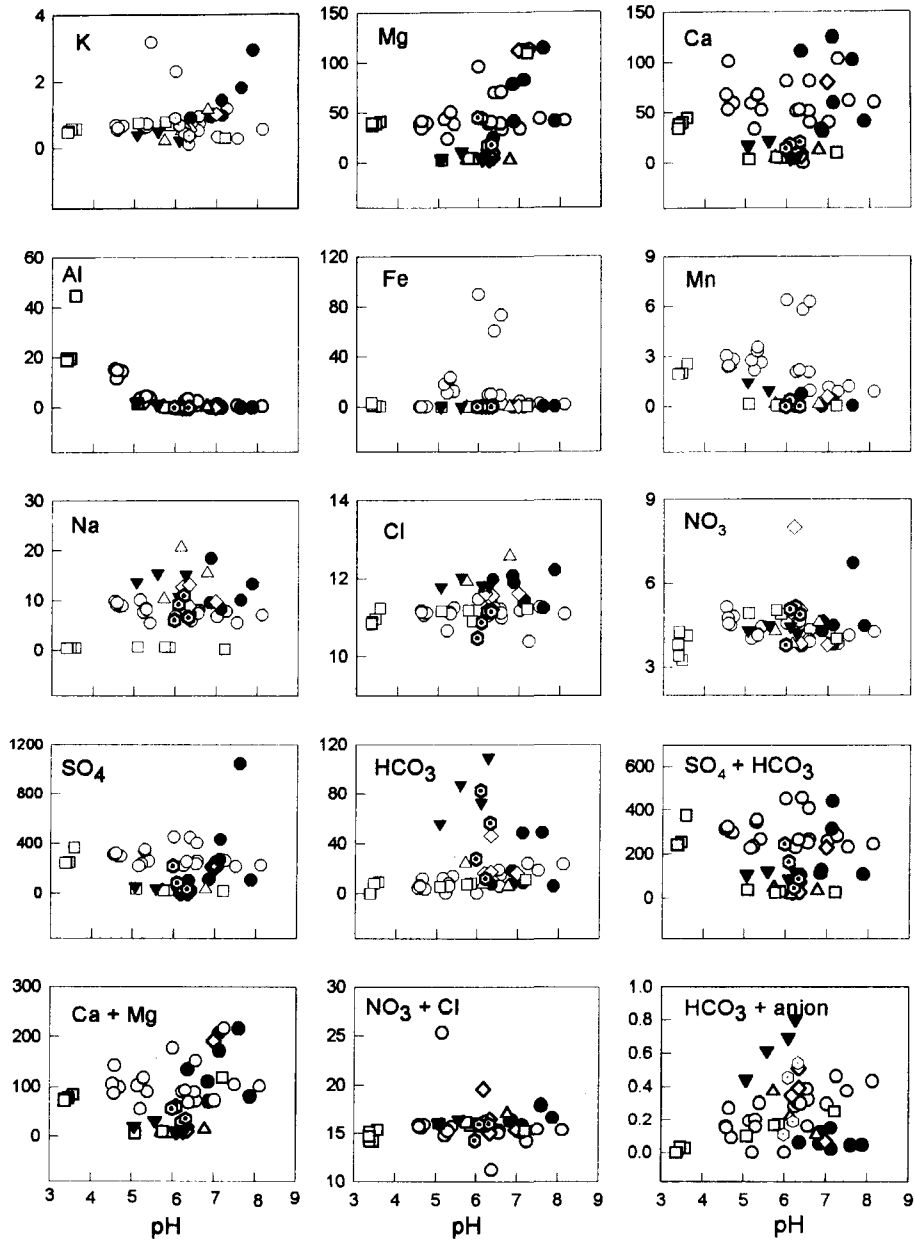


Fig. 4. Plots of correlation between contents of ions versus pH for stream water in the abandoned Honam coal mine area (unit of Y axes is mg/L and symbols are same as Fig. 2).

이고 있으며, 음이온인 Cl, NO₃, HCO₃ 이온들은 대부분 수계에서 감소하는 경향을 보이고, SO₄이온은 증가하는 경향을 보여주고 있다(Fig. 5).

4.3. 지표수의 수문지구화학적 특징

순환수의 유형과 진화경향을 알아보기 위하여 Piper's

diagram(Piper, 1944)에 도시하였다(Fig. 6).

A수계와 B수계에서 양이온은 Ca+Mg형에 속하고 페탄광의 갱구에 가까울수록 Mg의 함량이 특히 증가하고, 음이온은 A수계와 B수계 모두 SO₄형에 속해 전형적인 산성광산배수 유형이며, C수계는 Ca+Mg형과 Na+K형에 속하는 양이온과 Cl+SO₄, SO₄형에 속하는

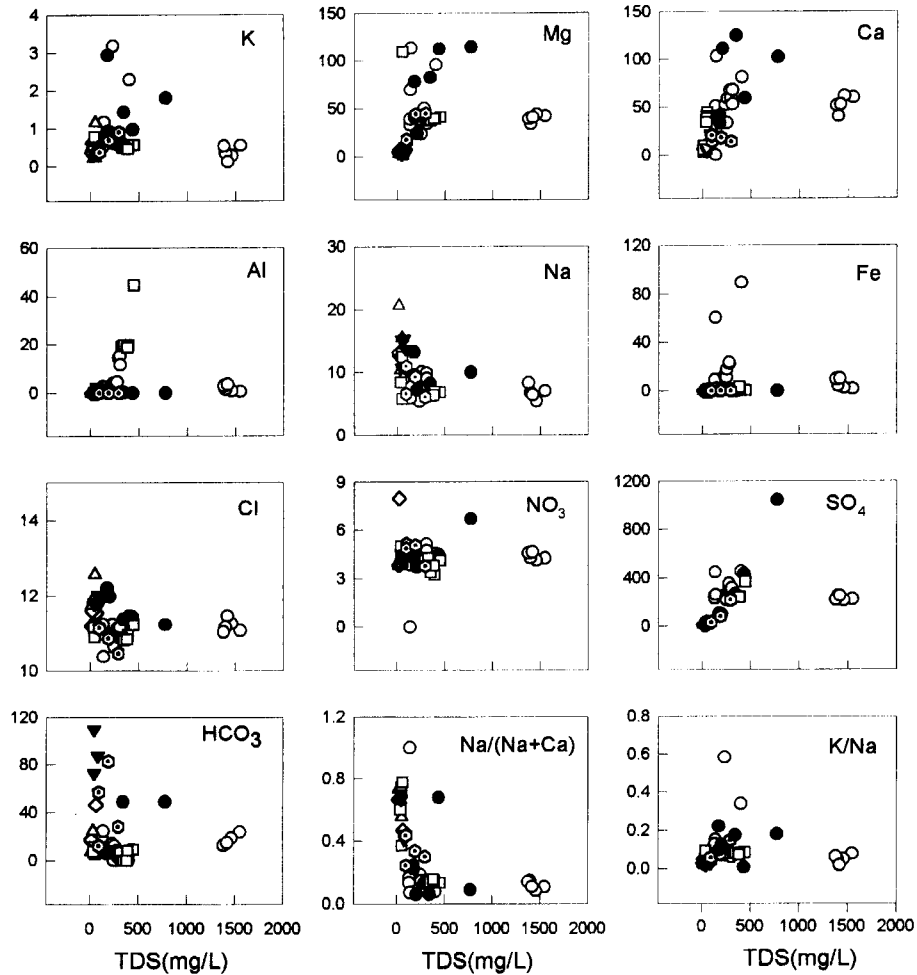


Fig. 5. Plots of correlation between contents of ions versus TDS for stream water in the abandoned Honam coal mine area (unit of Y axes is mg/L and symbols are same as Fig. 2).

음이온을, D수계는 Ca-(Na+K)형의 양이온과 Cl+SO₄형의 음이온을, DB수계는 Ca+Mg와 Na+K형의 양이온과 Cl+SO₄형에서 SO₄형으로 진화하고 있는 음이온을, JC수계는 Ca-(Na+K)형의 양이온과 HCO₃+SO₄형의 음이온을, MB수계는(Ca+Mg)형의 양이온과 Cl+SO₄형의 음이온에 각각 속함을 보여준다.

하천수들의 물리화학적 특성과 물-암석과의 반응으로 용해되기 쉬운 대표적인 이온 및 오염의 지표로 사용될 수 있는 분석치 등을 이용하여 수문지구화학적 특성을 검토하였다.

pH가 증가함에 따라 SO₄+HCO₃ 그리고 Ca+Mg는 양의 관계를 보이고 있으며 NO₃+Cl은 대부분 특별한 변화의 양상을 보이지 않았다. 또한 pH와 HCO₃+음

이온 총량의 관계는 양의 관계를 보이고 있으며(Fig. 4), TDS와 Na/(Na+Ca) 및 K/Na는 음의 관계를 보이고 있다(Fig. 5). 따라서 연구지역의 하천수는 꾸준히 오염이 진행되고 있으며, 기반암과 충분한 교환반응을 갖지 못하고 부분적으로 공급이 이루어지는 강수와 소규모 하천수의 유입에 의해 희석되는 것으로 해석될 수 있다(Gibbs, 1970).

4.4. 하상퇴적물의 pH

토양내 중금속들의 화학반응은 이온교환, 흡착과 침전 및 착화물(complex) 형성으로 구분할 수 있으며, 이들 반응은 토양내 점토함량과 점토광물의 종류, 유기물 함량, 토양중의 조성도와 농도, 기타 치환성 양이온

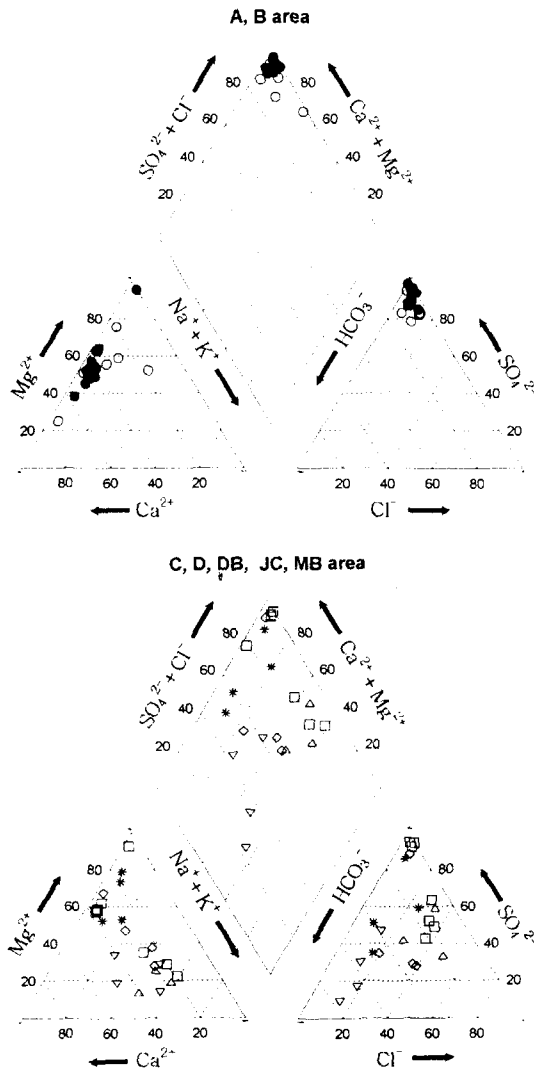


Fig. 6. Piper's diagrams for chemical composition of stream water in the abandoned Honam coal mine area (symbols are A: ●, B: ○, C: ◇, D: △, DB: □, JC: ▽, MB: *).

의 종류와 양, 토양의 pH, 산화·환원상태 정도 등에 크게 영향을 받으며, 특히 토양의 pH는 중금속 원소들의 존재형태 및 거동에 대한 예측을 가능하게 하는 좋은 지시자가 된다.

특정 pH의 범위에서 원소들은 안정한 광물상으로 존재하거나 활발한 이온상태로 존재하게 되며, 대부분의 금속성원소들은 산화환경에서 이동성이 크고, 알칼리성이나 환원환경에서는 이동성이 제한적이어서 광물상태로 침전되거나, 음이온들과 착화물을 형성하여 침전된다. pH가 증가할수록 금속원소들은 토양중의 점토

광물이나 유기물에 흡착이 잘 되며, 식물로 이동하는 비율은 감소하나 산성일 경우에는 이동도가 증가하여 식물로 이동하는 비율도 증가한다. 일반적으로 이동도가 좋은 원소들은 암석 주변의 토양에 넓게 분포하며, 이동도가 좋지 않은 원소들은 암석주변의 토양에 정체되거나 이차산화물에 흡착되어 부분적으로 이동한다.

연구지역의 하상퇴적물 28개 시료들에 대한 pH측정 결과 평균 pH는 4.54이며, 2.01~7.27의 범위를 보여 주고 있다(Table 2). 하상퇴적물 중 DB수계, JC수계의 pH는 3이하의 강한 산성을 보여줌으로 차후 이에 대한 철저한 대책이 요구된다.

4.5. 하상퇴적물에 대한 X-선 회절분석

연구지역의 하상퇴적물에 대한 X-선회절분석 결과는 Fig. 7에 도시하였다.

채취한 모든 시료들에 대한 XRD 분석을 실시한 다음 각 수계의 대표적인 시료들에 대하여 2차로 XRD 분석을 실시하였으며, 이들에 대하여 열처리(980°C)를 실시한 후 다시 XRD 분석을 실시하였다. 열처리를 하지 않은 시료는 결정화도가 낮아 광물에 대한 동정이 어렵거나, 다량의 비정질 물질이 관찰되었고, 일부 결정화도가 좋은 침전물 시료들은 석영, 일라이트, 괴싸이트등이 동정되었고, A-8, A-16, DB-6-6 시료들을 열처리(980°C)후 헤마타이트와 석영의 피크가 동정되었다(Fig. 7).

이들을 종합해 볼 때, 연구지역의 침전물들은 대부분 철수산화물이 비교적 낮은 온도(300°C 이하)에서 탈수작용에 의해 적철석으로 전이되었다고 사료된다.

4.6. 하상퇴적물에 대한 SEM과 EDS분석

연구지역 하상퇴적물에 대해 XRD분석 결과를 토대로 A-6, A-8시료를 주사전자현미경을 이용하여 측정한 결과를 Fig. 8, 9에 도시하였다.

A-6은 Si, Fe와 소량의 Cu가 검출되었으며, 대부분 Fe산화물과 Si로 구성되어 있으며, 20 μm크기의 책갈피 구조를 보이는 결정에 대한 EDS분석결과 이 입자는 Fe산화물임을 알 수 있었으며, 일반적인 주상 모형인 Fe산화물과는 다른 모양(Fig. 8)을 하고 있었고, A-8은 Al, Si, Fe, K등의 원소들이 존재하며, EDS분석결과를 산화물 형태로 정량하면 Al₂O₃ 12.77%, SiO₂ 13.83%, K₂O 1.23%, Fe₂O₃ 72.17%를 보여줘, X-선 회절분석에서 확인된 석영, 일라이트, 괴싸이트 그리고 결정화도가 낮은 깁사이트(알루미늄 수산화물)가 함께 있음을 알 수 있었다(Fig. 9). 그 외 A-2-2는 대부분

Table 2. pH and heavy metals (include Fe) contents of stream sediments in the abandoned Honam coal mine area.

Sample No.	pH	Fe(ppm)	Zn(ppm)	Cd(ppm)	Cu(ppm)	Pb(ppm)
A-1	6.15	26939	413.2	3.88	41.52	12.63
A-2	6.75	29333	582.8	8.18	11.59	25.13
A-2-2	6.12	26573	520.9	2.64	41.83	6.49
A-3	5.82	24650	210.5	1.55	65.26	0.43
A-5	4.84	26095	57.49	5	51.91	N.D.
A-5-2	4.63	26145	50.69	3.79	53.68	N.D.
A-6	4.75	27594	48.86	4.79	37.71	N.D.
A-6-2	2.27	22575	61.26	1.89	101.7	N.D.
A-7	6.19	27632	56.24	5.22	56.22	N.D.
A-8	3.38	31311	51.82	21.94	9.46	39.2
A-9	7.27	29370	50.53	31.12	1.59	48.85
A-10	3.79	27103	41.66	9.2	12.79	11.2
A-11	3.86	28249	47.71	10.66	12.15	3.04
A-12	3.8	28312	49.01	8.79	13.2	1.85
A-13	3.47	30076	61.1	17.06	10.43	29.15
A-14-1	5.58	33793	183.2	44.96	1.52	66.99
A-14-2	5.26	26977	106.8	1.03	46.38	16.56
A-16	5.25	34713	190.3	43.44	1.39	66.82
A-17	5.37	29635	105.2	21.03	10.1	60.1
B-1	6.41	31349	77.61	38.35	1.25	63.39
DB-1	3.06	30479	89.78	18.83	30.77	40.84
DB-5	2.96	33680	76.58	49.85	41.56	69.18
DB-6	2.01	32521	74.2	49.74	52.09	70.32
DB-6-6	2.41	32773	76.66	52.07	46.86	71.94
DB-7	5.03	29207	69.7	10.78	198.5	41.94
JC-5	2.39	31903	66.89	42.08	29.36	77.35
JC-10	2.27	32558	73.76	43.54	21.34	74.69
MB-3	6.07	28426	970.3	0.52	9.53	3.34
Max	7.27	34713	970.3	52.07	198.5	77.35
Min	2.01	22575	41.66	0.52	1.25	0.43
Mean	4.54	29284	159.45	19.71	36.13	39.20

*N.D. : not detected

다량의 Al과 Si, Fe로 구성되고 소량의 K, Ca, Mn 원소들이 존재하고 있으며, B-2는 Fe산화물 특유의 주상의 결정을 보이며, Fe산화물에 Ca, Mn, As 원소들이 소량으로 포함되어 있었고, EDS분석결과를 산화물 형태로 정량하면 Fe₂O₃가 93.7%를 보여줘 대부분 Fe산화물임을 알 수 있었으며, DB-6-6시료는 20 μm 책갈피구조의 Fe산화물과 주위의 작은 Si입자들이 있는 모양이었으며, EDS분석 결과를 산화물 형태로 정량하면 SiO₂ 17.61%, Fe₂O₃ 52.78%를 보여줘 Fe산화물에 미립의 석영입자들이 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

4.7. 하상퇴적물에 존재하는 중금속원소(Fe포함)의 분산특성

퇴적물내에 존재하는 중금속의 오염정도와 생물학적

피해 가능성을 예측하기 위해서는 자연적인 배경치와 허용한계치에 대한 비교자료가 필요하다. 본 연구에서는 캐나다의 OME(Ontario Ministry of Environment)가 제시한 퇴적물에 함유된 중금속의 저서생물에 대한 독성정도와 미국환경청(EPA)에서 제시한 기준을 서로 비교해 보았다. 캐나다의 OME에서 제시한 것을 보면 (1) 전혀 영향을 받지 않은 수준 (2) 저 수준의 오염정도 (3) 허용한계수준 으로 퇴적물 관리 책정선을 제시하였으며(Peraud *et al.*, 1989), 미국환경청(EPA)에서 제시한 값을 보면 (1) 비오염 정도 (2) 중간정도 오염수준 (3) 심하게 오염된 수준 으로 제시하였으며, 이 자료들은 퇴적물의 오염정도를 파악하기 위해 비교자료로 이용된다(Anon, J. 1977).

하상퇴적물 시료에 대한 Cd, Cu, Pb, Zn, Fe원소들

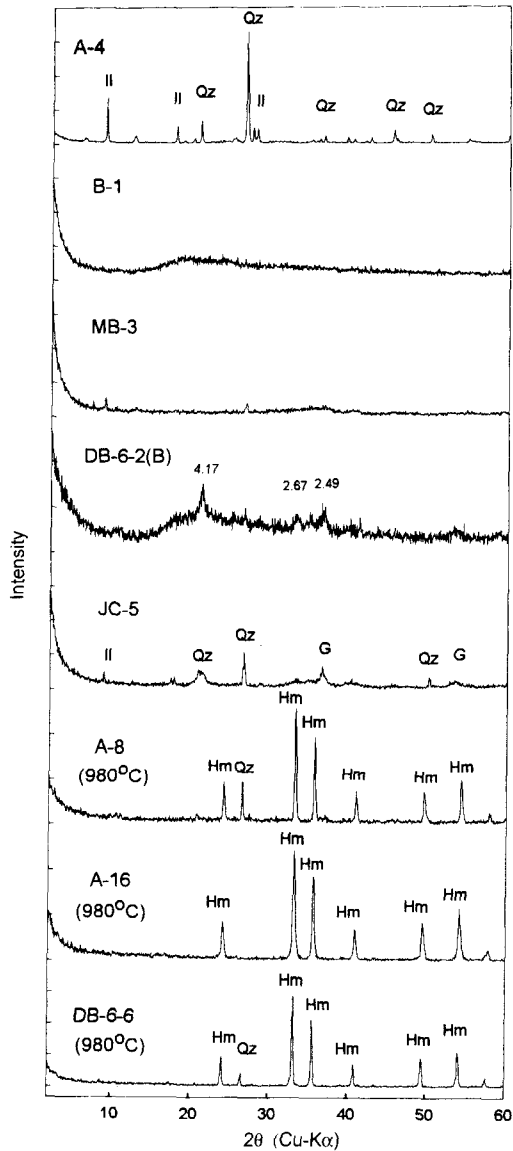


Fig. 7. XRD patterns of stream sediments in the abandoned Honam coal mine area (abbreviations: G; Goethite, Hm; Hematite, II; Illite, Qz; Quartz and A-8, A-16, DB-6-6 samples are heat treated at 980°C).

의 분석결과를 Table 2에 제시하였다.

이들 중금속(Fe 포함)원소들의 함량은 Fe 22575~34713 ppm, Zn 41.66~970.3 ppm, Cd 0.52~52.07 ppm, Cu 1.25~198.50 ppm, Pb 0.43~77.35 ppm의 범위를 보여, 연구지역내 거의 모든 수계의 하상퇴적물에서 중금속원소들이 부화되어 있어 폐탄광의 산성 광산배수가 연구지역에서의 중금속 오염원임을 알 수

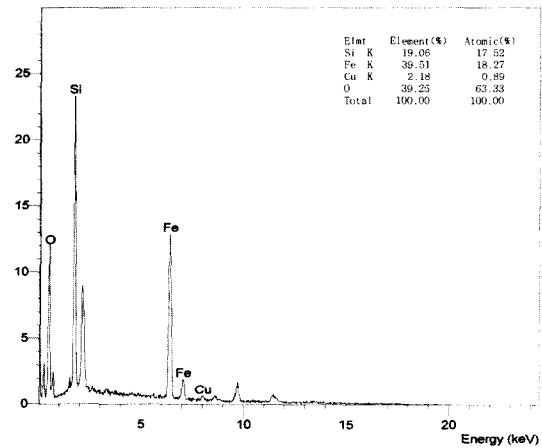
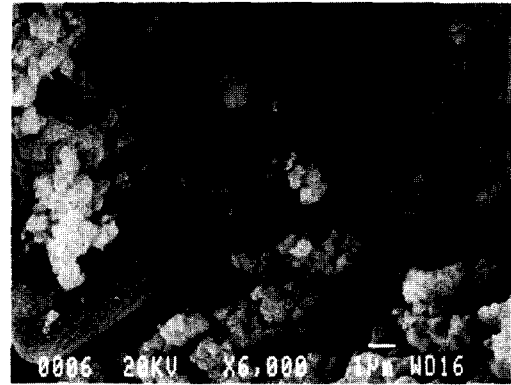


Fig. 8. SEM & EDS analysis of A-6 in the abandoned Honam coal mine area.

있다.

Fe는 퇴적물내 함량 그 자체에 의한 유기물의 폐해 요인도 중요하지만, Mn과 함께 산화물의 형태로 수증의 많은 미량의 금속성을 흡착, 침전하는 기질로서 역할이 관심의 대상이 된다. 따라서 Fe함량이 높은 값을 보이는 퇴적물은 낮은 값을 보이는 퇴적물에 비해 Cd, Cu, Pb, Zn등의 미량의 금속성 원소들을 상대적으로 많이 함유하게 되므로 수계환경에 나쁜 영향을 미치는 요인이 된다. OME가 제시한 수준을 보면, Fe의 자연 함량은 2%정도이며, 3%를 넘게 될 경우 오염이 진행되었음을 나타내며, 한계 기준치 4%이상이 되었을 경우 유기체의 생존이 어렵다. 또한 EPA가 제시한 수준을 보면 Fe함량 2.5%를 초과할 경우 매우 오염된 퇴적물로 규정하고 있는데, 연구지역의 Fe함량은 2.2~3.4%로 오염이 진행되었음을 알 수 있다.

Zn 함량은 41.66~970.3 ppm으로 OME가 제시한 자연함량 65 ppm보다 대부분 높은 값들을 보여주고 있으며, 특히 MB수계 하상퇴적물(MB-3)의 Zn의 함량

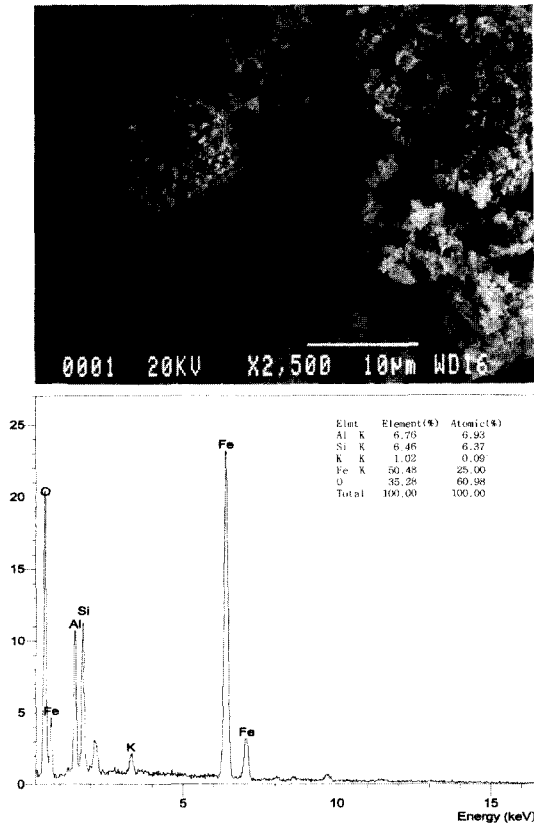


Fig. 9. SEM & EDS analysis of A-8 in the abandoned Honam coal mine area.

이 970.3 ppm으로 OME가 제시한 한계기준치(800 ppm)를 초과하는 함량을 보여주고 있으며, EPA는 Zn 함량이 200 ppm을 초과할 경우 매우 오염된 퇴적물로 규정하고 있는데, A수계는 구 삼흥탄광의 갱구부근(A-16)에서 190.3 ppm을 수계의 하류(A-3~A-2)로 가면서 210.5~582.8 ppm으로 오염이 매우 심화되고 있음을 알 수 있었고, pH와 Zn의 상관도에서 결정계수는 0.22이다(Fig. 10).

Cd함량은 0.52~52.07 ppm으로 A수계는 구 삼흥탄광의 갱구부근(A-14-1)에서 최고 44.96 ppm을 수계하류부근(A-3)에서 최저 1.55 ppm으로 OME가 제시한 10 ppm보다 약 4배 이상의 함량을 보이며, 낮은 pH(2.01~2.96)를 보이는 DB수계에서 49.74 ppm, 49.85 ppm, 52.07 ppm으로 약 5배 이상의 높은 함량을 보이며, pH가 2.27과 2.39인 JC수계에서도 43.54 ppm과 42.08 ppm으로 4배 이상의 높은 함량을 보여 다른 원소들에 비해 특히 오염이 매우 심하게 진행되었음을 알 수 있었다. EPA는 Cd함량이 6ppm을

초과하면 매우 오염된 퇴적물로 제시하였는데, 연구지역에서는 평균함량이 전반적으로 약 2~9배로 오염이 많이 진행되었음을 알 수 있었으며, pH와 Cd의 상관도에서 결정계수는 0.16을 보인다(Fig. 10).

Cu함량은 114 ppm이상일 때 매우 오염된 퇴적물로 규정하였는데(OME), 연구지역은 최저 1.25에서 최대 198.5 ppm, 평균 36.131 ppm으로, A수계, B수계, JC수계, DB수계는 일부지점을 제외하고는 대부분 오염 부하를 받기 시작하는 함량인 25 ppm이상을 함유하고 있으며, DB수계의 DB-7은 198.5 ppm으로 OME가 제시한 한계치를 초과하는 함량을 보여주며, EPA는 50 ppm을 초과할 경우 매우 오염된 퇴적물로 규정하였는데, 이 기준으로 보면, A수계와 DB수계 하상퇴적물이 매우 오염된 것을 알 수 있으며, pH와 Cu의 상관도에서 결정계수는 0.02이다(Fig. 10).

Pb함량은 0.43~77.35 ppm으로 OME가 제시한 오염이 시작되는 31 ppm보다는 높고, 한계기준치인 250 ppm보다 적음을 알 수 있으며, EPA는 60 ppm을 초과할 경우 매우 오염된 퇴적물로 규정하고 있는데, A수계의 구 삼흥탄광 부근(A-14-1, A-16, A-17)에서 60 ppm이상을 보여 오염이 매우 진행되었음을 알 수 있으며, DB수계의 DB-5, DB-6, DB-6-6은 70 ppm이상으로 EPA가 제시한 것보다 높고, JC수계는 평균 76.02 ppm으로 매우 오염이 진행되었음을 알 수 있었으며, pH와 Pb의 상관도에서 결정계수는 0.15이다(Fig. 10).

5. 결 론

1. 연구지역 하천수 시료의 pH는 A수계(전남 화순, 구 삼흥탄광) 4.54~8.12, B수계(전남 화순, 구 신흥탄광, 구 삼정탄광) 6.36~7.88, C수계(전남 화순, 구 운남탄광, 구 전남탄광) 6.18~6.99, D수계(전남 화순, 구 이양탄광) 5.72~6.77, DB수계(전남 화순, 구 동정탄광, 구 안성탄광) 3.36~7.2, JC수계(전남 강진, 구 작천탄광) 2.85~6.26, MB수계(전남 보성, 구 명봉탄광) 5.98~6.32의 범위를 보이며, Eh -62~215 mV, EC 0.205~146 ms/m, ER 0.234~255 Ω·m, DO 0.03~1068 mg/L, TDS 10.96~1420 mg/L의 범위를 보여주고 있다.

2. 하천수 시료의 pH와 DO의 상관도에서 A수계는 pH가 높은 영역으로 갈수록 DO함량은 어느 지점까지는 감소하다가 다시 증가하는 경향을, B수계, MB수계, JC수계는 pH가 증가할수록 DO함량도 증가하

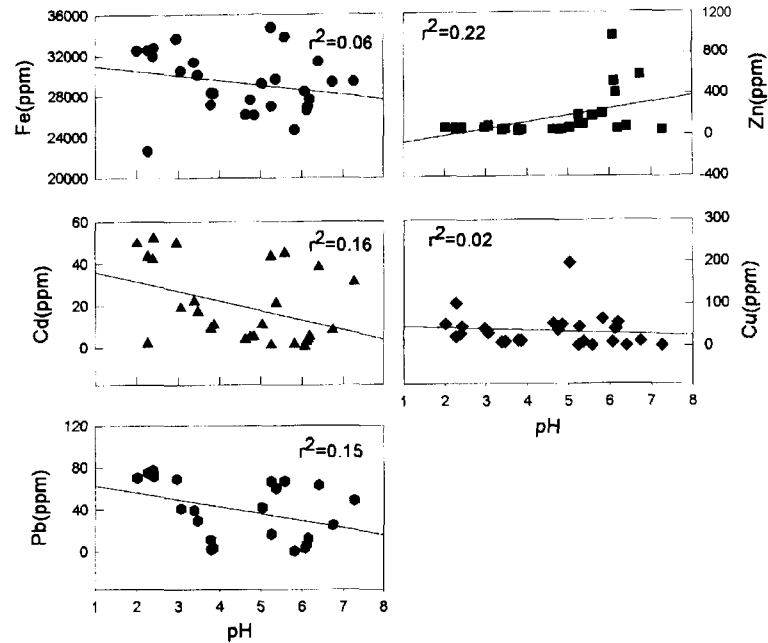


Fig. 10. Correlation between pH and heavy metals (include Fe) of stream sediments in the abandoned Honam coal mine area.

는 경향을, C수계와 D수계는 감소하는 경향을 보이고 있다.

3. 연구지역 하천수 시료의 양이온 및 음이온 분석 결과, A수계(전남 화순, 구 삼흥탄광)와 B수계(전남 화순, 구 신흥탄광, 구 삼정탄광)의 양이온 특성은 Ca+Mg형에 속하며 폐탄광의 갭구에 가까울수록 Mg의 함량이 특히 증가하는 것을 볼 수 있고, 음이온 특성은 A수계와 B수계 모두 SO₄형에 속함을 볼 수 있는데, 이는 전형적인 산성광산배수에서 나타나는 유형과 같다. C수계(전남 화순, 구 운남탄광, 구 전남탄광)는 Ca+Mg형과 Na+K형의 양이온 특성과 Cl+SO₄, SO₄형의 음이온 특성을, D수계(전남 화순, 구 이양탄광)는 Ca-(Na+K)형의 양이온 특성과 Cl+SO₄형의 음이온 특성을, DB수계(전남 화순, 구 동정탄광, 구 동북탄광, 구 안성탄광)는 Ca+Mg와 Na+K형의 양이온 특성과, Cl+SO₄형에서 SO₄형으로 진화하고 있는 음이온 특성을, JC수계(전남 강진, 구 작천탄광)는 Ca-(Na+K)형의 양이온 특성과 HCO₃+SO₄형의 음이온 특성을, MB수계(전남 보성, 구 명봉탄광)는 Ca+Mg형의 양이온 특성과 Cl+SO₄형의 음이온 특성에 속함을 각각 보여준다.

4. 하상퇴적물의 pH는 평균 4.54로, 범위는 2.01~7.27의 범위를 보여주고 있으며, DB수계와 JC수계는 pH 3 이하의 강한 산성을 보여주므로 이 지역에 대한

철저한 대책이 요구된다.

5. 연구지역 하상퇴적물에 존재하는 금속원소들의 함량에서, Fe는 22575~34713 ppm, Zn는 41.66~970.3 ppm, Cd는 0.52~52.07 ppm, Cu는 1.25~198.50 ppm, Pb는 0.43~77.35 ppm의 범위를 보여, 연구지역내 거의 모든 수계의 하상퇴적물에서 중금속원소들이 부화되어 있어 오염방지를 위한 철저한 대비책이 강구되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 1998년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었으며, 세심한 심사와 많은 조언을 해주신 두 분의 심사위원께 감사사를 드립니다.

참고문헌

- 권순동, 김선준 (1999) 제강 슬래그를 이용한 산성광산배수(AMD)의 처리에 관한 연구. 지하수환경, 6권 4호, p. 206-212.
- 김경웅 (1997) 달성광산지역 토양의 중금속함량 분석결과와 평가. 지하수환경, 4권 1호, p. 20-26.
- 김정엽, 전효택, 오대균 (1995) 동해 폐탄광일대의 산성광산폐수의 중화처리. 지하수환경, 2권 1호, p. 38-47.
- 박천영, 정연중, 강지성 (2000) 화순 폐탄광지역 광산배수와 침전 및 증발산류광물에 대한 지구화학적 및 광물학적 연구. 자원환경지질, 33권 5호, p. 391-404.

- 박천영, 정연중, 김성구 (2001) 광양 폐금광 수계에 형성된 철수산화물에 대한 광물학적 및 지구화학적 특성. 한국지구과학회지, 22권 3호, p. 208-222.
- 오대균, 김정엽, 전효택 (1995) 동해탄광주변 산성광산 폐수와 하상퇴적물의 지구화학. 자원환경지질, 28권 3호, p. 213-220.
- 이종운, 전효택, 전용원 (1997) 국내 화강암질내 심부지하수의 지구화학적 특성. 지하수환경, 4권 4호, p. 199-211.
- 이인호, 이재영, 김통권 (1997) 대구시 지하수의 수질에 대한 지하학적 연구. 자원환경지질, 30권 4호, p. 327-340.
- 이찬희, 이현구, 조애란 (1999) 공주제일광산 수계에 분포하는 지하수, 지표수, 토양 및 퇴적 물의 환경지구화학적 특성과 중금속 오염. 자원환경지질, 32권 6호, p. 611-631.
- 이찬희, 이현구, 윤경무 (2001a) 토현광산 수계에 분포하는 토양과 퇴적물의 지구화학적 특성, 이차적 오염 및 중금속의 거동. 자원환경지질, 34권 1호, p. 39-53.
- 이찬희, 이현구, 이종창, 진서령 (2001b) 토현광산 수계의 환경지구화학적 특성과 오염도 평가. 자원환경지질, 34권 5호, p. 471-483.
- 전효택, 김주용, 최시영(1998a) 폐 석탄광 주변 지구화학적 환경의 중금속 오염평가-강릉탄전 임곡천 일대를 중심으로-. 자원환경지질, 31권 6호, p. 499-508.
- 전효택, 황지호 (1998b) 폐 석탄광 주변 지구화학적 환경의 중금속 오염 평가-도계탄광 부근 수계에서의 산성광산배수의 지구화학-. 한국자원공학회지, 35권 5호, p. 491-500.
- 정명채 (1999) 휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염조사의 복구시스템 연구. 자원환경지질, 32권 1호, p. 73-82.
- 정영욱, 민정식, 이현주, 권광수 (1997) 벚지 및 우분을 이용한 산성광산배수 정화. 지하수환경, 4권 3호, p. 116-121.
- 허봉, 유재영 (1998) 강원도 강릉시 강동면에 분포하는 폐탄광으로부터의 배수에 의한 임곡천 및 동해의 오염. 지하수환경, 5권 1호, p. 44-55.
- 황지호, 최선규 박상준 전효택 심연식 정영욱 (2000) 국내 일부 폐광산 지역에서의 산성광산 배수에 대한 자연정화식 처리. 자원환경지질 춘계공동학술발표, p. 81-82.
- Anon, J. (1977) Ecological evaluation of purposed discharge of dredged or fill material into navigable water. Interim Guidance for Implementation of Section 404(b) of Public Law, p. 92-500.
- Back, W., Baedecker, M.J. and Wood, W.W. (1993) Scales in chemical hydrogeology: a historical perspective. In Alley, W.M.(ed.) Regional ground-water quality. Van Nostrand Reinhold, p. 111-129.
- Environmental Protection Agency (1977) Methods chemical analysis of water and wastes. EPA-600/4-82-055. U.S. EPA, Washington, DC.
- Gibbs, R.J. (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. Science, 170, p. 1088-1090.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Donahoe, R.J. and Whittemore, D. (1989) Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 53, p. 1227-1740.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Cartwright, K. and Liu, C.L. (1994) Hydrochemistry of the Mahomet Bedrock valley aquifer, East-Central Illinois, indicators of recharge and ground-water flow. Ground Water, v. 32(4), p. 591-604.
- Piper, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 25, p. 914-923.
- Peraud, D., Jaagumagi, R. and Hayton, A. (1989) Development of provincial sediment quality guidelines. Ontario Ministry of the Environment, 64p.
- Rosen, M. and Jones, S. (1998) Controls on the chemical composition of groundwater from alluvial aquifers in the Wanaka and Wakatipu basin, Central Otago, New Zealand. Hydrogeology Journal, v. 6, p. 264-281.
- Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water, and soil. VCH Verlagsgesellschaft, 190p.
- Sherwood, W.C. (1989) Chloride loading in the South Fork of the Shenandoah river, Virginia, U.S.A. Environmental Geology and Water Sciences, v. 14(2), p. 99-106.