

광양 폐 금-은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

Heavy Metal Contamination and the Roles of Retention Pond and Hydrologic Mixing for Removal of Heavy Metals in Mine Drainage, Kwangyang Au-Ag Mine Area

정 헌 복(Hun-Bok Jung)	고려대학교 지구환경과학과
윤 성 택(Seong-Taek Yun)*	고려대학교 지구환경과학과
김 순 오(Soon-Oh Kim)	고려대학교 지구환경과학과
소 칠 섭(Chil-Sup So)	고려대학교 지구환경과학과
정 명 채(Myungchae Jung)	세명대학교 자원환경공학과

요약 / ABSTRACT

광양 폐 금-은 광산지역의 소규모 하천(초남리천과 사곡리천)에 흐르는 산성광산폐수의 수질 특성을 환경지구화학적 방법을 이용하여 조사하고 비교 연구하였다. 중금속(카드뮴, 구리, 납, 아연) 오염은 초남리천에서 훨씬 심한 것으로 나타난 반면, 용존 알루미늄과 철 함량은 오히려 사곡리천에서 높았는데, 두 하천간의 이러한 차이는 광산폐수의 기원물질, 즉 광석광물의 함량과 특성이 서로 다르기 때문인 것으로 판단된다.

두 하천에서 흐르는 산성광산폐수의 자연정화 기작에 대해 고찰하여 보았다. 주로 단일하천으로 이루어진 초남리천의 경우, 석회석을 사용하여 광산폐수를 정화시키는 소규모의 소택지가 조성되어 있어 소택지 내에서의 pH 증가에 따른 중금속의 흡착과 공침에 의해 중금속이 제거되고 있다. 초남리천에서 채취한 적황색 침전물에 대하여 XRD, SEM-EDS, EPMA 분석 및 화학적 분해법을 이용한 분석 결과, 적황색 침전물은 대부분 침철석으로 구성되어 있으며 알루미늄, 망간, 구리, 아연 등이 부화되어 있음을 확인하였다. 따라서 이들 금속들은 주로 적황색 침전물의 생성에 수반된 흡착이나 공침과 같은 지구화학적 반응에 의해 제거되는 것으로 판단된다. 한편, 소택지의 중금속 제거능은 계절적으로 변화하는 하천의 유량에 의해 영향을 받고 있다. 반면, 사곡리천의 경우에는 오염되지 않은 여러 지류와의 혼합에 수반된 pH 증가에 따라 철수산화물이 침전하면서 중금속의 제거가 일어나고 있다. 오염 하천과 비오염 지류와의 합류 지점에서 발생하는 중금속 제거의 기작은 '특성-특성도(property-property plot)'를 활용한 해석에 의해서도 뒷받침된다.

주요어 : 산성광산폐수, 중금속, 소택지, 혼합, 흡착, 공침, 적황색 침전물

Physicochemical properties of acid mine water of the Chonam-ri Creek and the Sagok-ri Creek in the Kwangyang Au-Ag mine area were determined using geochemical approaches. Metal contamination (Cd, Cu, Pb, Zn) is more serious in the Chonam-ri Creek than in the Sagok-ri Creek. However, the contents of Al and Fe is higher in the Sagok-ri Creek. Such differences between the two creeks probably reflect the abundance and composition of ore minerals.

The attenuation processes for acid mine water in both creeks were investigated. In the Chonam-ri Creek, a small retention pond which contains limestone plays an important role in the removal of heavy metals by adsorption or coprecipitation due to increase of pH. The capacity of metal scavenging in this pond depends on the seasonal variation of inflow volume. Reddish yellow precipitates sampled in the Chonam-ri Creek were analyzed by XRD, SEM-EDS, EPMA, and chemical decomposition. The precipitates mainly consist of goethite and are also enriched in Al, Mn, Cu and Zn. This indicates that precipitation of goethite is important for scavenging those trace elements, possibly due to adsorption or coprecipitation. In the Sagok-ri Creek, on the other hand, hydrologic mixing of uncontaminated tributaries results in removal of heavy metals with iron hydroxides precipitation due to the pH increase. The mechanisms proposed for metal attenuation at the confluence between contaminated mine water and uncontaminated tributary water are also explained by the property-property plots.

Key Words : acid mine drainage (AMD), heavy metals, retention pond, mixing, adsorption, coprecipitation, reddish yellow precipitates

서 론

과거 또는 현재에 광산활동이 진행되었던 지역에서는 종종 산성광산폐수(AMD)가 생성되어 여러 환경 문제를 야기하고 있다. 산성광산폐수는 특히 폐석 내 황철석의 산화반응에 의해 생성되며, 대부분 강한 산성과 높은 금속 함량을 가진다. 이렇게 생성된 광산 폐수는 하류로 흘러가면서 다양한 생지구화학적 변화를 겪게 된다. 중금속의 농도 변화(보통은 농도 저감)를 수반하는 생지구화학적 변화를 무기지구화학적 관점에서 살펴보면, "yellow boy" 또는 "white precipitate"라고 일컬어지는 특정 광물질의 생성(침전) 현상에 수반된 중금속의 흡착 또는 공침(coprecipitation), 비오염 지류의 유입에 수반된 희석 등 매우 다양하다(염승준 등, 2002). 즉, 이러한 다양한 무기지구화학적 과정들은 광산폐수 내 중금속을 자연저감하는데 있어 매우 중요한 역할을 한다. 한편, 산성광산폐수를 효과적으로 정화처리하기 위해서는 각 중금속의 활동도를 지배하는 지화학적 기작들을 정확히 이해함이 무엇보다도 중요한 일이다.

최근 우리나라에서도 산성광산폐수에 의한 지

표수계의 오염이 중요한 환경문제로 부각되었다. 특히, 국내에는 약 1,500개의 휴폐 금속 광산이 적절할 사후 처리 없이 산재되어 있어 생태계를 위협하는 중요한 잠재 오염원으로 작용하고 있다. 본 연구의 대상이 된 전남 광양 폐 금-은 광산 지역에도 폐광과 폐석더미로부터 유출된 산성폐수로 인해 주변 하천에서는 높은 중금속 함량이 나타나고 있다(Yun et al., 2001). 이에 본 연구에서는 광양 금-은 광산 지역을 흐르는 두 하천, 즉 초남리천과 사곡리천을 대상으로 광산폐수에 대한 환경지구화학적 연구를 수행함으로써, 중금속 오염 현황을 비교 검토하고 중금속 오염물질의 거동에 영향을 주는 다양한 기작들을 규명하고자 하였다. 특히, 비오염 지류의 혼합과 중화(neutralization), 소택지 내에서의 지구화학적 반응들에 의한 중금속의 자연 저감(제거) 기작에 대하여 지구화학적으로 평가함으로써, 중금속으로 오염된 광산폐수의 지질공학적 현장 처리를 위한 효과적인 정화기술 수립에 도움이 될 수 있는 기초 자료를 제공하고자 한다.

연구 지역

광양 폐 금-은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

본 연구 대상 지역의 광양 금-은광산은 광양시 남동쪽에 위치하며 1936년에 발견되어 1989년까지 간헐적으로 개발되어 왔다. 1938년부터 1942년까지는 금의 총 채굴량이 약 230-700 kg이었다가 1964년부터 1967년까지는 약 1 kg으로 감소하였다. 광산은 선캄브리아기 편마암과 백악기 침투암을 관입한 수조의 합금 열수 석영맥으로 이루어져 있다(Fig. 1). 주요 광맥들은 N20-25°E와 N45°E 방향으로 발달하며 15-40 cm의 폭을 가진다. 광맥들의 연장은 초남리에서는 1,000-1,500 m 정도, 사곡리에서는 150-700 m 정도이다. 광양 광산의 금-은 광석에는 황철석, 황동석, 유비철석, 섬아연석, 방연석, 자류철석 등과 같은 일반적인 황화광물이 수반 산출되는바(So et al., 1999), 이러한 황화광물의 산화로 인하여 발생된 산성광산폐수에는 황산염은 물론 카드뮴, 구리, 납, 아연과 같은 중금속들이 다량 함유되어 주변 생태계를 위협하고 있다(Yun et al., 2001). 한편, 초남리 지

역의 광석에서는 황철석 외에도 섬아연석, 방연석, 황동석 등의 황화광물이 특징적으로 산출되는 반면, 사곡리 지역, 특히 광산폐수가 발생하고 있는 상류 지역의 광석에서는 황철석 외에 다른 황화광물(특히, Zn, Pb, Cu, Cd 등의 중금속을 함유하는 광석광물)의 함량이 매우 낮은 것이 특징이다. 광석 조성에 있어서의 이러한 차이는 광상학적으로는 합금-은 천열수계의 생성환경(특히, 광화용액의 수직적인 조성 진화)의 차이로 설명될 수 있는데, 뒤에서 언급하겠지만 이러한 차이는 광산폐수의 조성 차이로 나타나고 있다.

연구지역의 초남리천은 특징적으로 지류 유입이 적은 단일 하천의 특징을 보이는데, 광양만까지 약 800 m 거리를 흐르고 있다(Fig. 2). 이 하천에는 폐광석 더미로부터 하류방향으로 약 440 m 지점에 작은 소택지(retention pond)가 조성되어 있다. 소택지에는 광산폐수의 중화를 위하여 석회석과 더불어 폐석이 매립된 것으로 보인다.

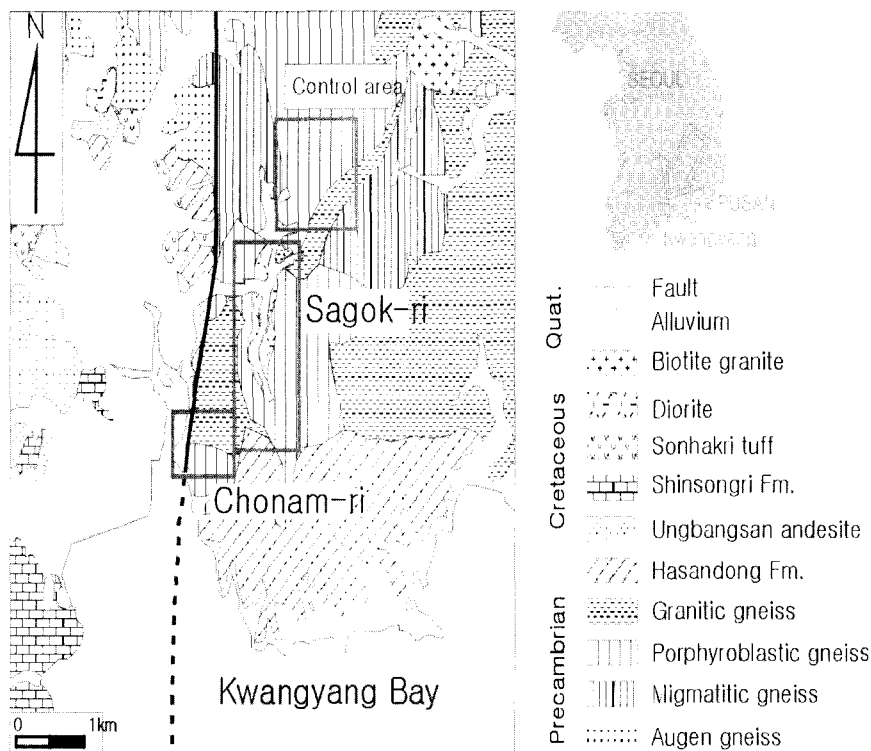


Fig. 1. Geologic map of the Kwangyang mine area.

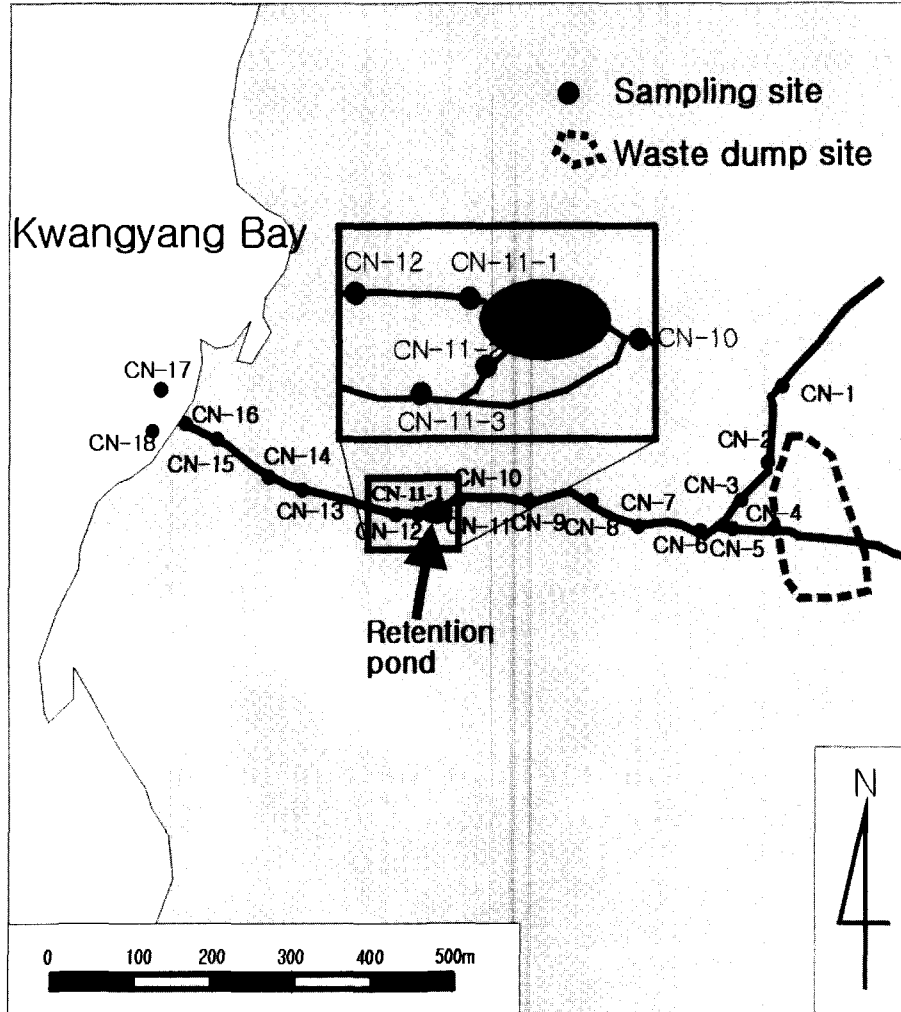


Fig. 2. Sampling localities in the Chonam-ri creek drainage.

따라서 폐광석 더미에서 생성된 산성광산폐수는 이 소택지를 경유하여 하류방향으로 흘러 결국 남해로 유입되게 된다. 반면, 사곡리천은 여러 지류들로 구성되어 있으며(Fig. 3), 따라서 사곡리천을 통하여 흐르는 산성광산폐수는 비교적 오염되지 않은 여러 지류와 합류하면서 희석되어지고 있다. 한편, 폐광도 지역으로부터 하류로 800 m 되는 지점에는 관개용 저수지가 위치한다.

시료 채취 및 분석

본 연구를 위하여 1997년 7월과 10월 및 1998년 5월에 각각 하천수 시료를 채취하였다. 시료채취 장소는 초남리천에서 총 36개 지점, 사곡리천에서 총 32개 지점이었으며, 비교시료의 채취는 4지점에서 이루어졌다(Tables 1, 2). 시료는 채취 직후에 0.45 μm 필터를 사용하여 현장에서 필터링하였으며, 양이온 분석 시료에 대해서는 진한 질산용액을 첨가하여 산처리하였다. 현장에서는 온도, 산화-환원전위(Eh), 전기전도도(EC), 알칼리도 등을 함께 측정하였다. 실험실로 가져온 시료들에

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

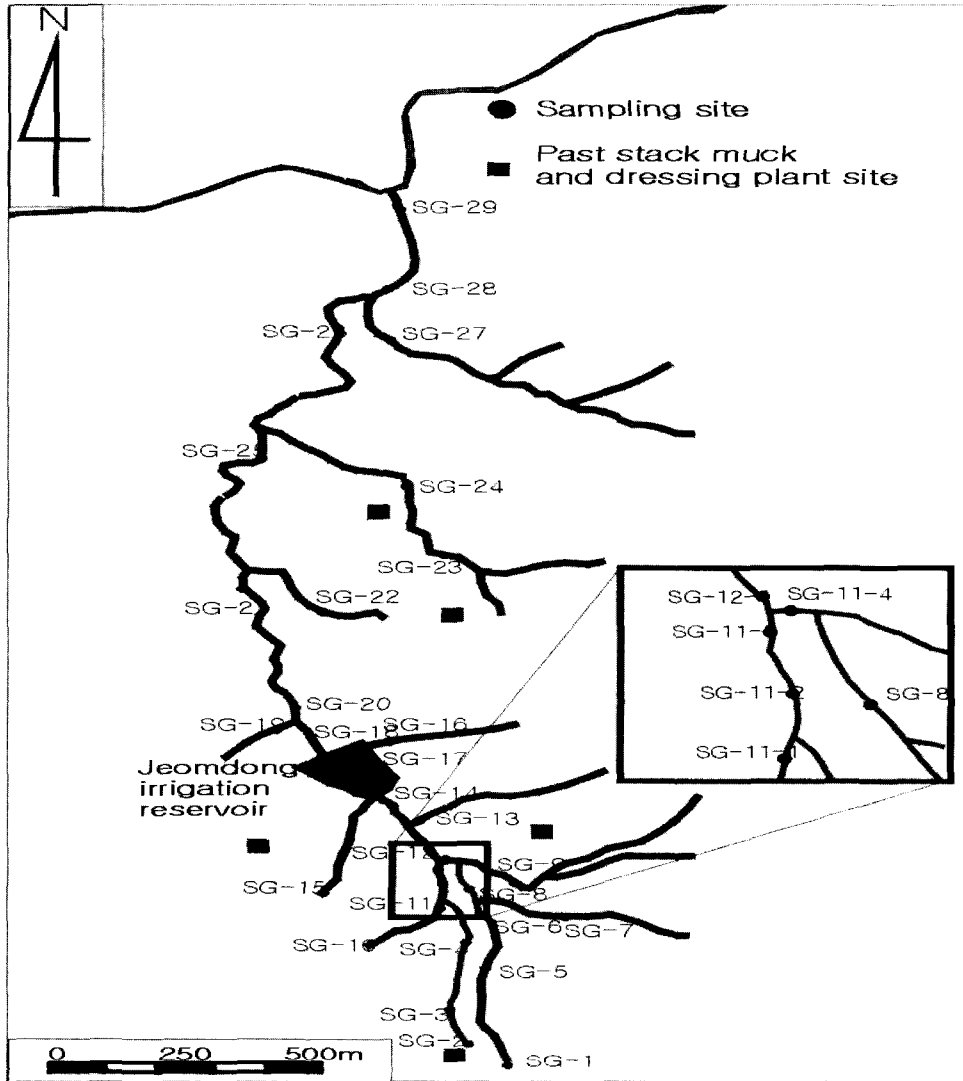


Fig. 3. Sampling localities in the Sagok-ri creek drainage.

대하여 양이온 함량은 유도결합플라즈마분광분석기(ICP-AES: Perkin-Elmer Optima 3000XL)와 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS: Perkin-Elmer Elan 6000)를 이용하여 분석하였으며, 음이온 함량은 이온크로마토그래피(IC: Dionex120)를 이용하여 분석하였다.

초남리천에서는 물 시료 외에도 광산폐수에서 생성된 적황색 침전물을 채취하였다. 채취된 침전물은 60°C에서 건조시킨 후 스테인레스체(63

mm)를 이용하여 체질하였다. 침전물의 구성 광물을 동정하기 위한 X-선 회절분석(XRD)은 입자 크기가 4 mm 보다 작은 것들을 취하여 물을 채운 칼럼에서 침강시킨 후 수행하였으며(Galehouse, 1971), 기기의 분석 조건은 Cu-K α 선, 가속 전압 및 전류는 40 kV 및 20 mA이었다. 또한, 침전물의 표면 조직 및 화학 조성 분석을 위하여 시료를 탄소 코팅한 후 SEM-EDS 분석도 실시하였다. 한편, 침전물의 전함량 분석을 위하여

Table 1. Chemical analyses of major elements and physical parameters for the Chonam-ri Creek and control area.

Sampling site	Date	Temp (C)	pH	EC (μS/cm)	Ca	K	Mg	Na	F mg/l	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
CN-1	Jul-97	20	6.1	61	3.9	1.6	1.3	4.5	0.3	3.6	3.1	11.3	6.1
CN-2	Jul-97	19	5.6	164	18.7	1.8	6.0	4.3	0.3	3.5	4.0	57.0	4.3
CN-3	Jul-97	21	5.7	179	20.7	1.8	6.6	4.4	0.3	3.3	3.2	65.2	4.9
	Oct-97	18	5.2	247	27.6	1.0	8.1	6.0	0.0	3.5	3.4	96.4	6.5
	May-98	14	5.5	143	16.9	0.9	5.5	3.8	0.0	5.6	5.8	62.6	3.1
CN-4	Jul-97	34	3.4	621	43.4	2.3	24.5	4.6	0.1	3.3	0.8	314.5	0.0
CN-5	Jul-97	28	3.6	497	22.6	2.2	19.4	4.7	0.3	3.5	0.8	245.6	0.0
	Oct-97	18	3.6	450	28.5	1.7	15.1	6.5	0.1	4.0	2.0	268.9	0.0
	May-98	14	3.3	361	27.4	1.1	10.7	3.7	0.1	2.7	1.5	145.5	0.0
CN-6	Jul-97	24	4.9	195	21.7	1.9	7.2	4.5	0.3	3.5	2.9	76.7	0.6
	May-98	14	4.9	155	17.9	0.9	5.8	3.5	0.1	3.7	5.4	59.4	1.2
CN-7	Jul-97	26	4.2	366	35.9	2.3	15.4	5.4	0.1	4.1	3.6	174.8	0.0
	May-98	16	4.3	204	22.0	1.0	7.6	4.0	0.0	3.6	5.2	80.5	0.0
CN-8	Jul-97	27	4.2	345	35.0	2.1	14.7	5.3	0.2	4.3	3.6	163.9	0.0
CN-9	Jul-97	30	4.2	320	34.6	2.2	14.2	5.2	0.1	4.6	3.3	153.2	0.0
CN-10	Jul-97	34	4.1	344	34.3	2.3	13.9	5.4	0.9	4.6	3.7	147.9	0.0
	Oct-97	21	3.7	559	47.0	2.0	19.8	7.5	0.2	5.1	1.9	355.1	0.0
	May-98	21	4.5	235	23.1	1.1	7.7	4.2	0.1	3.9	5.0	90.1	0.0
CN-11	Jul-97	21	5.6	1085	186.0	3.1	68.0	8.6	0.2	3.2	0.5	764.4	39.7
	Oct-97	19	5.4	1071	120.4	2.3	51.2	5.8	0.2	6.9	1.0	580.0	88.5
	May-98	17	5.8	864	112.0	2.1	40.2	6.8	0.4	3.3	2.1	442.8	42.8
CN-11-1	May-98	17	6.1	980	155.4	2.8	54.5	8.2	0.2	3.0	1.2	550.8	53.7
CN-11-2	May-98	19	6.2	1063	166.6	2.9	57.9	8.8	0.2	2.7	0.3	429.4	68.2
CN-11-3	May-98	22	5.1	315	27.4	1.2	9.5	3.6	0.1	3.4	5.2	107.9	3.1
CN-12	Jul-97	23	6.4	1024	169.5	3.0	62.5	7.9	0.2	3.0	0.4	673.5	44.5
	Oct-97	20	6.5	1019	118.6	2.3	50.2	5.7	0.1	2.6	1.3	578.3	56.4
	May-98	20	6.4	1065	161.2	2.7	55.1	9.3	0.2	2.7	0.6	472.3	49.2
CN-13	Jul-97	24	6.7	1002	168.0	3.0	62.5	8.0	0.2	3.2	0.5	661.6	28.7
CN-14	Jul-97	24	6.7	996	160.0	2.9	60.0	7.6	0.2	3.1	0.5	660.6	38.4
CN-15	Jul-97	26	7.0	995	165.0	3.0	61.5	8.0	0.2	3.0	0.5	661.0	25.6
	May-98	22	7.0	820	109.0	2.4	41.3	8.0	0.3	3.3	1.6	369.1	36.6
CN-16	Jul-97	27	7.0	1016	166.5	3.9	64.5	28.0	0.2	36.5	0.5	666.1	25.5
	Oct-97	22	7.2	17530	426.7	661.0	1005.4	5162.5	0.2	11000.2	0.7	992.3	47.6
	May-98	22	7.2	900	42.3	13.2	183.4	183.4	0.5	234.3	2.9	203.0	23.2
CN-17	Oct-97	22	7.8	47000	608.0	836.3	1408.6	8266.8	0.5	16783.0	5.5	1952.5	135.7
CN-18	May-98	21	6.8	1130	16.0	9.7	18.7	133.1	0.5	254.1	5.4	70.0	24.4
CT-1	Oct-97	16	6.2	95	9.0	1.7	1.7	7.2	0.0	5.9	3.7	7.0	32.0
CT-2	Oct-97	15	6.4	94	9.0	1.6	1.7	7.0	0.0	6.0	3.8	7.0	35.1
CT-3	Oct-97	16	6.3	42	2.6	0.7	1.0	4.9	0.0	3.1	2.0	2.0	12.2
CT-4	Oct-97	17	6.5	89	8.2	1.4	2.2	7.2	0.0	7.1	2.5	6.7	30.5

CT=Control Area

Table 2. Chemical analyses of major elements and physical parameters for the Sagok-ri Creek.

Sampling site	Date	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Ca	K	Mg	Na	F	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
SG-1	Oct-97	15	6.4	43	2.4	0.7	0.5	4.3	0.1	3.5	0.3	2.7	22.6
SG-2	Oct-97	17	4.8	604	82.7	1.9	27.2	6.4	0.1	2.4	1.1	279.4	6.1
SG-3	May-98	16	4.5	396	37.7	1.2	13.4	5.1	0.1	4.6	0.5	189.9	0.0
	Oct-97	16	2.9	1072	53.9	1.3	16.3	5.3	0.3	1.6	0.4	295.6	0.0
	May-98	14	2.9	1067	44.5	1.2	17.4	4.9	0.0	2.9	1.5	344.1	0.0
SG-4	Oct-97	20	2.9	1131	45.2	1.2	16.0	5.4	0.3	1.7	0.0	300.0	0.0
	May-98	16	3.4	574	37.6	1.3	14.6	4.8	0.1	4.2	3.4	308.6	0.0
SG-5	Oct-97	16	4.5	480	46.0	0.6	17.1	6.4	0.2	7.1	0.9	228.1	0.0
	May-98	16	4.5	226	21.2	0.9	7.2	4.4	0.1	3.1	3.2	56.2	0.0
SG-6	Oct-97	17	5.1	237	23.2	0.5	7.0	6.7	0.1	4.4	3.3	95.8	7.3
SG-7	Oct-97	18	6.1	53	3.4	0.4	1.2	4.8	0.0	4.3	4.6	4.0	12.2
SG-8	Oct-97	18	6.0	189	19.4	0.8	5.5	6.4	0.3	4.1	3.8	64.0	9.8
SG-9	Oct-97	18	6.4	62	4.1	0.7	1.4	6.2	0.0	5.8	1.0	4.9	18.3
SG-11-1	May-98	17	4.2	246	20.8	1.1	7.5	5.0	0.2	3.9	5.2	86.0	0.0
SG-11-2	May-98	15	3.9	266	21.9	1.1	7.9	4.6	0.3	4.5	6.0	111.7	0.0
SG-11-3	May-98	15	4.2	245	19.6	1.5	6.7	5.0	0.2	5.9	5.5	74.0	0.0
SG-11-4	May-98	15	5.8	95	9.6	0.7	3.1	3.9	0.1	4.8	6.6	25.1	3.9
SG-12	Oct-97	19	6.0	195	18.4	1.0	5.4	6.6	0.2	5.0	6.2	85.1	9.2
	May-98	15	5.6	99	11.9	0.8	3.9	4.3	0.1	4.5	6.1	35.7	3.4
SG-13	Oct-97	16	6.7	224	25.5	1.1	5.8	6.7	0.1	5.5	8.7	16.6	97.6
SG-14	Oct-97	20	6.9	195	19.1	1.0	5.3	6.5	0.1	5.5	6.0	54.9	22.0
SG-16	Oct-97	17	6.4	78	6.0	0.4	1.7	6.6	0.0	6.0	2.3	5.5	23.8
SG-17	Oct-97	24	8.3	168	15.3	2.0	4.3	7.1	0.1	6.6	2.5	46.6	22.0
SG-18	Oct-97	22	6.4	206	17.7	2.2	5.0	8.2	0.1	11.2	3.9	58.1	30.5
SG-20	Oct-97	21	6.6	200	16.9	1.9	4.8	7.4	0.1	6.3	2.8	61.0	27.1
SG-21	Oct-97	20	6.3	379	18.4	1.0	6.9	26.5	0.1	54.6	2.5	52.5	32.0
SG-23	Oct-97	16	6.5	80	5.6	1.0	1.7	5.0	0.0	6.5	5.8	7.2	16.5
SG-24	Oct-97	15	6.5	115	9.4	1.8	4.0	9.5	0.0	6.2	4.7	12.1	18.3
SG-25	Oct-97	16	6.4	185	18.8	1.5	5.1	6.7	0.1	6.8	2.6	44.1	30.5
SG-26	Oct-97	16	6.4	209	21.1	1.8	5.2	8.7	0.0	8.6	4.3	42.8	39.7
SG-27	Oct-97	16	6.5	97	9.3	1.5	3.4	11.9	0.1	17.3	3.9	10.7	22.0
SG-28	Oct-97	16	6.5	192	21.1	1.8	5.1	8.8	0.0	9.2	4.4	43.0	42.7

Table 3. Chemical analyses of trace elements and physical parameters for the Chonam-ri Creek and control area.

Sampling site	Date	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Al	Cd	Co	Cr	Cu µg/l	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
CN-1	Jul-97	20	6.1	61	32	0	0	0	0	0	0	0	0	32
CN-2	Jul-97	19	5.6	164	81	2	0	0	23	0	53	7	1	551
CN-3	Jul-97	21	5.7	179	89	4	0	0	63	0	81	14	1	799
	Oct-97	18	5.2	247	5	5	ND	0	43	0	77	15	3	981
	May-98	14	5.5	143	880	1	ND	ND	37	ND	131	ND	3	786
CN-4	Jul-97	34	3.4	621	5810	182	132	0	2810	2520	8130	72	109	22600
CN-5	Jul-97	28	3.6	497	7490	129	80	0	2240	1240	4770	53	24	17000
	Oct-97	18	3.6	450	6633	101	76	1	2628	132	3235	54	16	11729
	May-98	14	3.3	361	5652	81	43	ND	1827	570	2477	33	22	11186
CN-6	Jul-97	24	4.9	195	458	13	0	0	224	28	379	19	6	1930
	May-98	14	4.9	155	296	4	ND	ND	119	8	232	ND	4	1306
CN-7	Jul-97	26	4.2	366	4020	50	31	0	1030	75	2130	39	8	7070
	May-98	16	4.3	204	984	15	ND	ND	348	9	673	5	6	2894
CN-8	Jul-97	27	4.2	345	3260	44	27	0	908	33	1870	32	12	6290
CN-9	Jul-97	30	4.2	320	2820	40	22	0	854	49	1740	31	13	5800
CN-10	Jul-97	34	4.1	344	1920	39	19	0	814	21	1660	33	20	5430
	Oct-97	21	3.7	559	4258	69	74	0	1658	36	3281	76	27	9328
	May-98	21	4.5	235	980	16	ND	ND	397	5	701	6	10	2965
CN-11	Jul-97	21	5.6	1085	314	9	38	0	179	10300	2130	66	4	1260
	Oct-97	19	5.4	1071	182	6	33	0	141	4237	1358	53	3	921
	May-98	17	5.8	864	245	10	17	ND	222	3485	1554	37	7	1953
CN-11-1	May-98	19	6.1	980	124	5	23	ND	116	5220	1934	45	6	1269
CN-11-2	May-98	22	5.1	1063	37	ND	ND	ND	1	2119	330	22	6	788
CN-11-3	May-98	22	5.1	315	835	15	ND	ND	383	69	674	5	10	2843
CN-12	Jul-97	23	6.4	1024	43	8	25	0	77	4850	1690	53	3	1250
	Oct-97	20	6.5	1019	30	5	28	0	70	2245	1213	48	2	758
	May-98	20	6.4	1065	49	4	18	ND	54	3358	1691	39	8	1118
CN-13	Jul-97	24	6.7	1002	35	7	24	0	5	993	1620	64	3	1100
CN-14	Jul-97	24	6.7	996	33	7	24	0	4	419	1620	56	3	1040
CN-15	Jul-97	26	7.0	995	45	6	23	0	2	47	1610	65	0	918
	May-98	22	7.0	820	44	5	7	ND	6	35	1131	26	5	1193
CN-16	Jul-97	27	7.0	1016	50	6	22	0	2	8	1590	53	1	819
	Oct-97	22	7.2	17530	60	1	2	0	7	59	248	9	12	234
	May-98	22	7.2	900	63	ND	ND	ND	ND	41	376	ND	1	266
CN-17	Oct-97	22	7.8	47000	23	0	ND	0	6	40	26	0	6	198
CN-18	May-98	21	6.8	1130	58	ND	ND	ND	6	48	108	ND	3	45
CT-1	Oct-97	15.9	6.2	95	19	0	ND	0	3	142	48	ND	4	0
CT-2	Oct-97	15.4	6.4	94	ND	0	ND	0	1	35	34	ND	2	3
CT-3	Oct-97	15.5	6.3	42	39	0	ND	0	1	144	7	ND	2	2
CT-4	Oct-97	16.6	6.5	89	ND	1	ND	0	2	9	3	ND	3	12

CT=Control Area; ND=Not Detected

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

4:4:1의 불산+질산+과염소산으로 구성된 혼합산 용액으로 추출하였다.

연구 결과 및 토의

용존 금속의 조성 및 변화 양상

(1) 초남리천

초남리천은 산성광산폐수(AMD)의 전형적인 특성을 보여주었는데, 폐광석더미로부터 직접 유

출되는 산성광산폐수(CN-4 지점)의 비전기전도도(EC)는 최대 621 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH는 최소 3.3이며, 매우 높은 용존 금속 농도를 나타내었다(Table 3). 특히, 1997년 7월에는 각 중금속의 최대 농도가 구리 2,810 $\mu\text{g}/\text{L}$, 아연 22,600 $\mu\text{g}/\text{L}$, 납 109 $\mu\text{g}/\text{L}$, 카드뮴 182 $\mu\text{g}/\text{L}$ 등으로 나타났다(Table 3). 카드뮴, 구리, 납 등의 중금속은 CN-4 지점(pH=3.4)과 CN-11 지점(pH=5.6) 사이에서 대부분이 제거되고 있음을 확인하였다(Fig. 4). 또한, 폐광석 더미에서 나오는 산성폐수(CN-4, 5)가

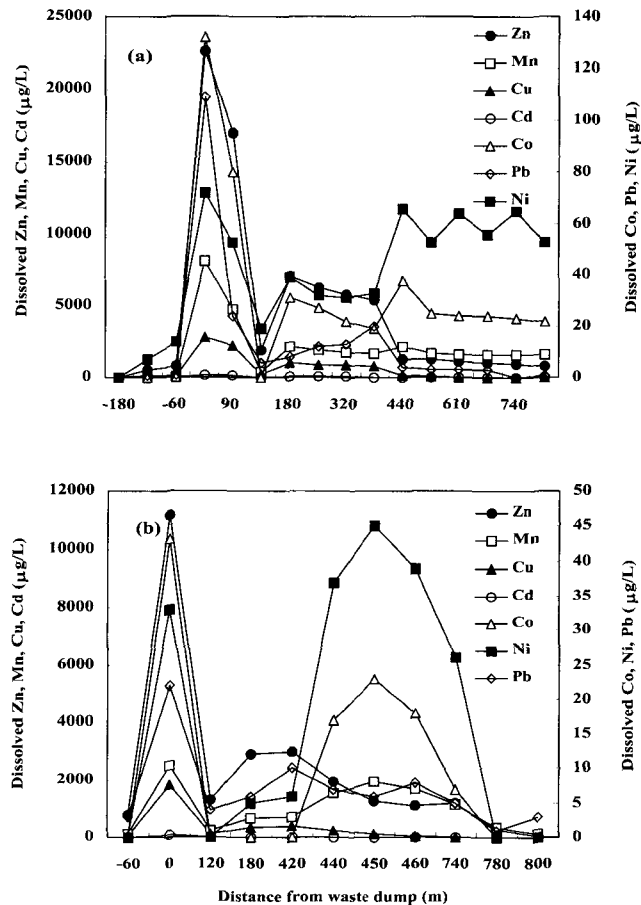


Fig. 4. Spatial variation of dissolved metal concentrations in the Chonam-ri creek drainage. (a) July 1997, (b) May 1998. The locality with minus(-) distance indicates the upstream site from a waste dump. The distance scale of x-axis is not linear.

덜 오염된 소규모 지류인 CN-3과 합류되는 지점(CN-6)에서는 pH가 증가하면서 모든 미량 중금속들의 농도는 급격하게 감소됨이 관찰되었다. 합류점(CN-6)을 지난 직후에는 pH가 다시 약간 감소하면서 이들 금속의 농도는 다시 약간 증가하였는데(Fig. 4), 이는 확인되지 않은 산성폐수가 이 구간의 하천 측부로부터 유입되고 있거나, 또는 'yellow boy' 현상과 용존 철의 현격한 함량 감소에서 알 수 있는 바와 같이 철수산화물의 침전이 발생하면서 지구화학적으로 수소이온이 방출되기 때문인 것으로 생각된다.

특히, 폐광석 더미로부터 하류방향으로 약 440 m 지점에 위치하는 소규모 인공 소택지에 이르러 초남리천의 광산폐수는 화학 조성이 현저히 변화하였다. 소택지와 합류점에서 나타나는 이러한 변화는 크게 두 가지 경향으로 나누어 볼 수 있는데, 하나는 원소들의 농도가 증가하는 것이고, 또 다른 하나는 반대로 원소들의 농도가 감소하는 것이다(Tables 1 & 3). 농도가 증가하는 원소들로는 칼슘, 마그네슘, 황산염, 탄산염 등이 있으며, 농도가 감소하는 원소들은 알루미늄, 카드뮴, 구리, 망간, 납, 아연 등이었다. 용존 철의 경우 소택지와 산성광산폐수가 만나는 합류점에서 증가하는 양상을 나타냈으나, 소택지를 지나면서 곧바로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 철 농도의 변화는 소택지 내에서 철수산화물이 지속적으로 침전되고 있음을 지시한다. 반면, 용존 망간의 농도는 소택지에 의해서 영향을 거의 받지 않았다.

초남리천의 pH는 소택지와 합류하기 전에는 4.2이었으나, 합류 후에는 5.6으로 급속하게 증가하였다. 따라서 미량 금속들의 농도를 급격히 변화시키는 주요 원인은 일차적으로 오염된 산성의 하천수가 높은 알칼리도를 유지하는 소택지 내의 물과 혼합될 때 발생하는 중화작용에 의한 것임을 알 수 있다. 소택지 내에서는 특히 카드뮴, 구리, 납, 아연 등의 함량이 매우 크게 감소하였다. 이 과정에 대해서는 뒤에서 상세히 논의할 것이다. 반면, 코발트와 니켈 등 몇 가지 금속들의 농도는 계절에 상관없이 소택지 내에서 오히려 두 배 정도로 증가하였는데(Fig. 4), 이들의 농도 증가는 소택지 내에 매립되어 있는 폐석의 구성광

물들에서 기인하는 것으로 판단된다. 실제로, 비교적 이동성(mobility)이 큰 코발트와 니켈의 용해도는 pH가 5.6에서 7.0 정도로 증가하더라도 침전의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다.

소택지를 경유한 광산폐수는 하류에서 광양만의 조건대로 유입되면서 pH가 7.0으로 매우 상승하게 된다. 여기에서는 해수의 영향에 따라 전기전도도(EC) 역시 매우 높은 값을 보여주었다(Table 3). 이 구간에서 용존 금속들의 지구화학적 거동은 크게 보존적(conservative)인 것과 비보존적(non-conservative)인 것으로 나눌 수 있다. 아연과 카드뮴은 특징적으로 가장 반응성이 낮은 종들로서 보존적 특성을 나타내었다. 즉, 1997년 7월에 소택지로부터 하류 방향으로 조사한 분석 결과를 보면, 이 구간에서 하천수의 pH가 5.6에서 7.0으로 증가하였음에도 불구하고, 아연과 카드뮴의 함량 변화는 각각 1.260 µg/L에서 819 µg/L 및 9 µg/L에서 6 µg/L로 미미하였다(Table 3). 반면, 구리와 납은 매우 반응성이 커서 하류쪽으로 이동하면서 농도 감소가 뚜렷하였는데, 마찬가지로 1997년 7월 분석 자료를 보면, 구리는 179 µg/L에서 2 µg/L로, 납은 4 µg/L에서 1 µg/L로 현저히 감소하였다(Table 3).

(2) 사곡리천

단일 하천의 특징을 나타내는 초남리천과는 달리 사곡리천은 많은 지류들이 유입되는 하천이다(Fig. 3). 따라서 폐광도 지역에서 생성된 산성폐수는 하류로 흐르면서 주변에서 유입되는 많은 지류들에 의해 희석 및 중화되어진다. 실제로, 상류의 광산폐수의 pH는 2.9로 강산성이지만(Table 2), 하류로 흐르면서 4.2의 pH를 갖는 지류와 합류하면서 3.9로 증가하게 되고, 다시 5.8의 pH를 갖는 지류와 합류하면서 5.6으로 증가하고 있다. 그 후에는 하류로 흐르면서 pH가 6.0 이상으로 증가하게 되고, 관개저수지와 접하면서는 8.3까지 증가하게 된다. 최하류 쪽에서는 pH는 6.0 이상으로 유지된다. 전반적으로 사곡리천의 유해 중금속의 농도는 초남리천에 비교하여 그렇게 심각하지 않은 것으로 조사되었는데(Table 4), 이는 광석광물의 조성 차이(즉, 중금속 함유 광물의 낮은 함량)와 더불어 희석에 의하여 대부분의 유해 중금

광양 폐 미꾸라지 광산 지료 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

Table 4. Chemical analyses of trace elements and physical parameters for the Sagok-ri Creek.

Sampling site	Date	Temp (°C)	pH	EC (µS/cm)	Al	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	N	Pb	Zn
SG-1	Oct-97	15	6.4	43	ND	0	ND	0	2	13	3	ND	ND	ND
SG-2	Oct-97	17	4.8	604	3226	7	28	ND	81	22	831	59	6	114
	May-98	16	4.5	396	9747	ND	19	ND	46	129	663	27	4	103
SG-3	Oct-97	16	2.9	1072	16915	10	54	3	160	24491	523	87	53	212
	May-98	14	2.9	1067	27998	ND	59	4	45	25351	1114	72	6	190
SG-4	Oct-97	20	2.9	1131	16950	20	53	4	185	18326	527	84	11	264
	May-98	16	3.4	574	24022	ND	48	ND	13	157	917	49	6	138
SG-5	Oct-97	16	4.5	480	2702	1	7	0	31	14	298	13	2	52
	May-98	16	4.5	226	2614	ND	ND	ND	ND	4	319	ND	6	37
SG-6	Oct-97	17	5.1	237	301	1	0	0	9	4	130	4	3	9
SG-7	Oct-97	18	6.1	53	ND	0	ND	0	9	4	0	ND	3	0
SG-8	Oct-97	18	6.0	189	7	0	ND	0	7	10	9	ND	3	4
SG-9	Oct-97	18	6.4	62	ND	0	ND	0	10	2	0	ND	3	3
	May-98	17	4.2	246	6898	ND	6	ND	ND	ND	379	4	3	48
	May-98	15	3.9	266	7889	ND	9	ND	ND	70	420	7	1	56
	May-98	15	4.2	245	5145	ND	1	ND	ND	8	287	ND	6	59
	May-98	15	5.8	95	102	ND	ND	ND	ND	1	46	ND	1	6
SG-12	Oct-97	19	6.0	195	40	0	ND	0	8	7	48	1	3	5
	May-98	15	5.6	99	920	ND	ND	ND	ND	ND	96	ND	ND	13
SG-13	Oct-97	16	6.7	224	ND	0	ND	0	10	24	14	ND	3	14
SG-14	Oct-97	20	6.9	195	8	0	ND	0	7	1	23	0	2	1
SG-16	Oct-97	17	6.4	78	2	0	ND	0	7	9	4	ND	1	19
SG-17	Oct-97	24	8.3	168	30	0	ND	0	6	30	5	0	1	0
SG-18	Oct-97	22	6.4	206	63	0	ND	0	5	319	73	1	1	3
SG-20	Oct-97	21	6.6	200	ND	0	ND	0	4	35	26	0	0	6
SG-21	Oct-97	20	6.3	379	7	0	ND	0	5	19	8	0	1	18
SG-23	Oct-97	16	6.5	80	ND	ND	ND	ND	5	ND	ND	ND	ND	21
SG-24	Oct-97	15	6.5	115	5	0	ND	0	10	17	1	1	1	28
SG-25	Oct-97	16	6.4	185	ND	0	ND	0	2	14	11	ND	0	0
SG-26	Oct-97	16	6.4	209	ND	0	ND	0	10	48	11	ND	1	3
SG-27	Oct-97	16	6.5	97	55	ND	ND	ND	4	ND	ND	5	ND	7
SG-28	Oct-97	16	6.5	192	ND	0	ND	0	7	57	13	ND	1	3

ND=Not Detected

속의 농도가 감소한 까닭으로 판단된다.

실제 1997년 10월에 폐광도 인근에서 채취한 광산폐수의 분석 결과를 보면, 주요 용존 중금속의 최대 농도는 구리가 185 µg/L, 아연이 264 µg/L, 납과 카드뮴이 각각 11 µg/L와 20 µg/L로서 초남리천에 비해 낮은 수준이었다(Table 4). 반면, 철의 최대 농도는 24,491 µg/L로서 초남리천과 비교하여 매우 높은 값을 나타냈다. 1998년 5월 채취 시료의 분석 결과를 보면, 매우 낮은 pH(2.9)와 함께 조사기간 중 가장 높은 용존 금속(Al, Fe, Mn, Co)의 농도를 나타내었는데 특히 사곡리 점동 광산 인근에서 그 함량이 제일 높았다(Table 4). 그러나 낮은 pH 조건이었음에도 불구하고 카드뮴, 구리, 납, 아연과 같은 대부분의 중금속의 농도는 WHO의 음용수 기준치에도 미치지 못하는 낮은 수준이었다. 이러한 결과는 '연구 지역'에서 언급한 바와 같이 일차적으로 사곡리 지역의 광체 및 폐광석에 존재하는 광석광물의 종류 및 조성이 초남리 지역의 광체 및 폐광석에 비하여 다르기 때문으로 사료된다. 실제로, 사곡리 지역의 광석에서는 황철석의 함량은 높은 반면 중금속을 함유하는 광석광물들, 즉 황동석, 방연석, 섬아연석 등의 함량은 초남리 지역의 광석에 비해 현저히 낮은 특징을 보여준다. 따라서 사곡리천의 낮은 중금속 함량은 희석 효과와 더불어 일차적으로는 광산폐수를 발생시키는 광석의 지질학적 및 광물학적 특징이 상이하기 때문으로 판단된다.

초남리천과 비교하여 또 다른 차이점으로는 알루미늄, 철, 망간의 농도가 사곡리천의 초기 상류 폐수에서 매우 높게 나타난다는 점이다(Table 4). 하지만, 앞서서도 언급했듯이 많은 지류의 유입에 따른 희석 효과에 의해서 이들 용존 알루미늄, 철, 망간의 농도는 빠르게 감소하고 있다. 희석에 수반된 pH 증가와 더불어 용존 철은 철수산화물의 형태로, 용존 알루미늄은 깁사이트(gibbsite) 등 알루미늄수산화물의 형태로 침전 제거되는 것으로 판단된다. 한편, 용존 망간의 농도 감소는 철 또는 알루미늄 수산화물과의 공침의 효과로 사료된다.

Fig. 5는 사곡리천 내에서 거리에 따른 용존 금속의 농도 변화를 요약하여 보여주고 있다. 폐광도 지역에서 약 380 m 떨어진 지점에서는 덜 오

염된 지류가 합류되면서 pH가 증가되며, 동시에 대부분의 미량 금속의 함량이 낮아지는(제거되는) 것을 알 수 있다. 그 이후, 또 다른 비오염 지류가 합류하는 지점(SG-11-4)에서는 금속들의 농도는 대부분 검출한계 이하로 감소되고 있다.

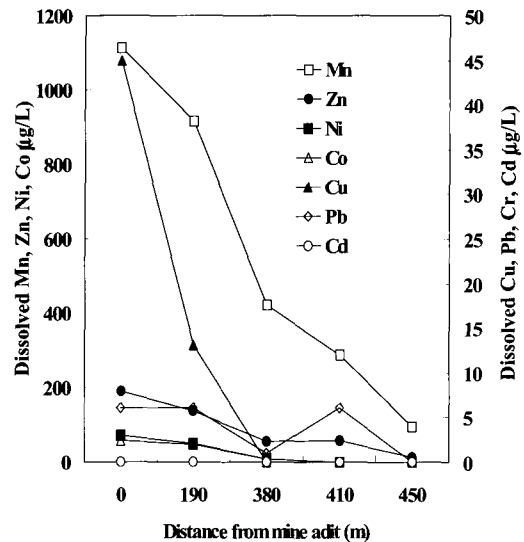


Fig. 5. Spatial variation of dissolved metal concentrations in the Sagok-ri creek drainage (Sampling: May 1998). The distance scale of x-axis is not linear.

초남리천 소택지에서의 용존 이온 함량 변화와 중금속의 농도 저감

앞서 기재한대로, 초남리천의 하류 440 m 지점 (즉, 시료채취 지점 CN-10과 CN-12 사이)에는 50 m²의 면적과 1.5 m 가량의 최대 깊이를 갖는 작은 소택지가 존재한다(Fig. 2). 이 소택지 내에는 중화제인 석회석(CaCO₃)과 더불어 폐석이 매몰되어있는 것으로 보이며, 황갈색의 철수산화물과 미세한 입자의 퇴적물들이 혼합되어 있고 수초로 덮여 있다. 비록 이 소택지의 규모는 작지만, 광산폐수를 정화하는데 있어 매우 중요한 역할을 하고 있음을 확인하였다. 실제로, 소택지의 직상부인 CN-10 지점과 직하부인 CN-12 지점에서의 수질 자료를 비교하여 보면, CN-12 지점에서 pH가

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

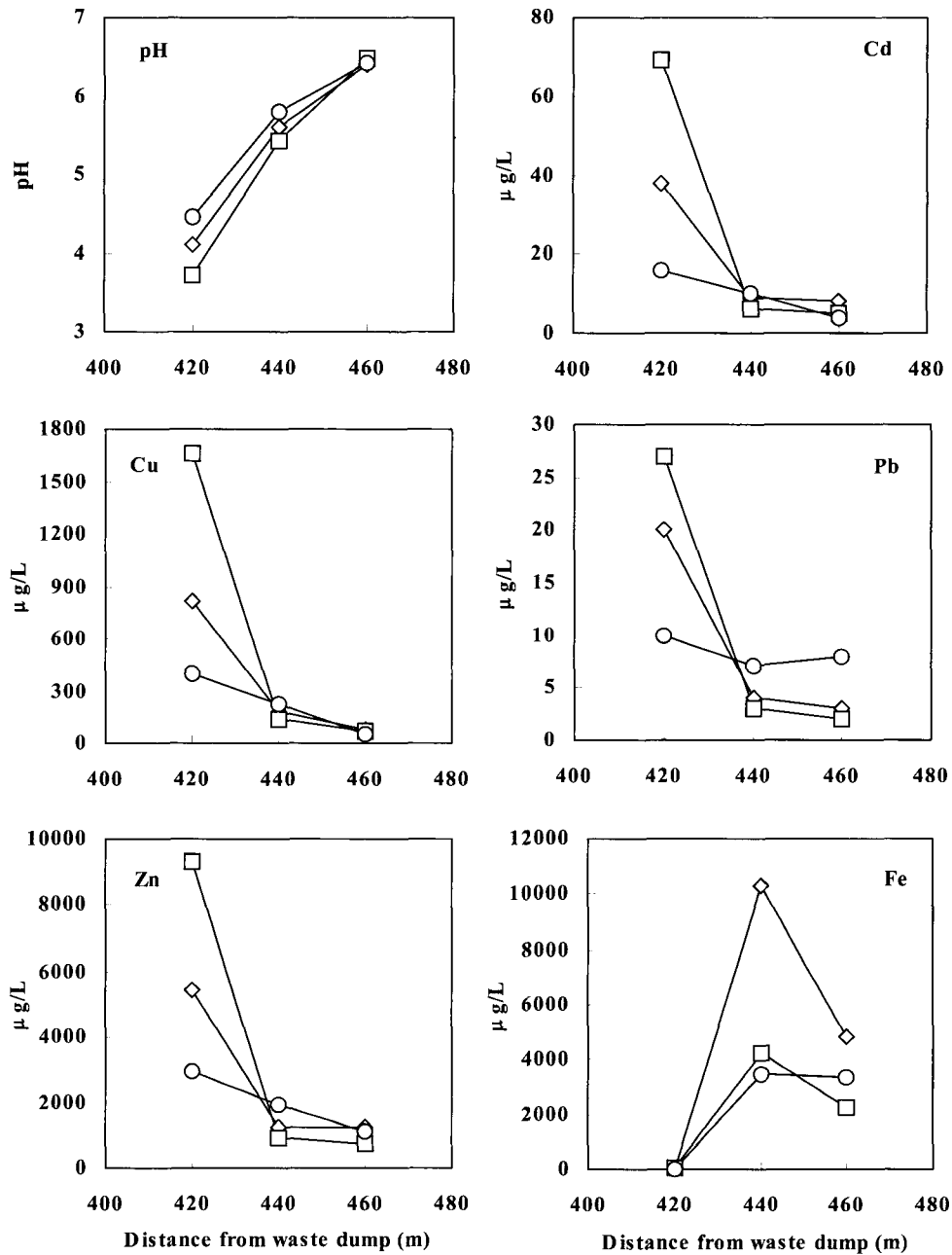


Fig. 6. Diagrams showing seasonal variation of pH and dissolved metal concentrations in drainage waters sampled near a retention pond (440 m downstream from a waste dump) in the Chonam-ri creek. ○ = May 1998, ◇ = July 1997, □ = October 1997.

급격히 증가함과 동시에 카드뮴, 구리, 납, 아연 등 중금속들의 농도는 빨리 감소함을 알 수 있다.

소택지 내에서의 원소별 운명과 거동 양상을 파악하기 위하여 1997년 7월과 10월 그리고 1998년

5월에 소택지 주변의 표층수와 소택지 퇴적물을 채취하여 다양한 분석을 실시하였다. 표층수의 분석 결과를 보면, 최소 pH는 3.7이며(1997년 10월), 유입수(CN-10)에 비해 유출수(CN-12)에서 카드뮴, 구리, 납, 아연의 농도가 각각 14, 24, 14, 12배 정도 감소하는 것으로 조사되었다(Fig. 6). 반면, 칼슘, 마그네슘, 철, 탄산염, 황산염 등 주요 성분들의 농도는 유입수에 비해 소택지 내에서 오히려 증가하는 것으로 나타났는데, 그 이유로는 (1) 소택지 내에 매몰된 폐석과 비교적 오래 체류하는 유입수와의 물-폐석 반응, (2) 증발효과에 의한 주요 원소 함량의 증가를 생각할 수 있다. 첫 번째 반응에 대하여 그 기작을 검토하여 보면 다음과 같다.

소택지에서 높게 나타나는 용존 철과 황산염의 농도는 소택지에 매몰된 폐석 중의 황화광물(특히 황철석)의 산화에 기인한 것으로 판단된다. 소택지 내에서의 황철석의 산화는 일단 용존 철의 농도 증가와 더불어 pH를 감소시킨다. 그 반응은 $FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$ 이다. 이 반응에서 용존 Fe^{2+} 와 H^+ 의 농도 증가는 TDS의 증가와 더불어 산성도의 증가를 의미하며, 이러한 산성도를 중화시키지 않으면 pH의 감소가 초래된다. 또한, 이때 산화환경이 충분히 조성되어 있으면, 다량의 철(II) 이온은 $Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$ 반응에 의하여 곧바로 철(III) 이온으로 산화되며, pH가 2.3-3.5인 경우에는 이렇게 생성된 철(III) 이온은 $Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$ 반응에 의하여 $Fe(OH)_3$ 로 침전하면서 용액 내 철(III) 이온의 농도는 감소하고 용액의 pH는 감소한다. 나아가, 용액으로부터 제거되지 않고 남은 철(III) 이온은 황철석을 또다시 산화(즉, $FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$)시킬 수 있다. 그러나 초남리천 소택지 내에서는 pH 증가에 따라 대부분의 용존 철이 철수산화물 형태로 침전되어 제거되고 있으며, 따라서 철(III)에 의한 황철석의 연속적인 산화 반응은 잘 일어나지 않고 산의 발생도 억제되는 것으로 판단된다. 여기서 초남리천 소택지에 매몰된 석회석($CaCO_3$)은 $CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$ 반응에 따라 탄산염 이온을 발생시키면서 산도를 감소시키는데 중요한 역할을

하고 있는 것으로 판단된다.

그러므로 초남리천 소택지에서 일어나고 있는 원소별 거동과 운명을 지배하고 있는 지화학적 기작은 황철석의 산화에 의한 산 발생과 아울러 석회석에 의한 중화작용으로 요약할 수 있다. 이에 대하여 Williams(1982)는 $4FeS_2 + 8CaCO_3 + 15O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 8SO_4^{2-} + 8Ca^{2+} + 8CO_2$ 를 제안하였다. 탄산염에 의한 중화작용은 비교적 빠른 반응이며 단기간에 산에 대한 충분한 완충력을 제공하기 때문에, 황철석의 산화에 의해 생성된 철 이온들은 곧바로 침전되는 반면 황산염 이온은 반응성이 낮아 제거되지 않고 남아 그 농도가 증가하게 된다. 요약하면, 소택지 내에서 체류하면서 물과 활발한 반응을 일으키는 폐석이 용존 철과 황산염의 농도를 증가시키는 요인이며, 반면에 소택지 내에서의 칼슘, 마그네슘, 탄산염 이온의 농도 증가는 석회석의 용해에 기인하는 것으로 해석된다.

이러한 주요 원소들과는 달리, 미량 중금속 원소들의 농도는 소택지 내에서 현저히 감소하고 있다. 그 원인으로는 (1) 석회석의 용해에 의한 pH 증가(실제로, 거의 중성에 가까운 수준까지 증가함), (2) 철수산화물 등 침전물의 표면에서 일어나는 흡착 등을 생각할 수 있다. 또한, 유기화합물에 의한 흡착도 중금속을 제거하는 기작으로 생각할 수 있다 (Machemer and Wilderman, 1992).

한편, 1997년 7월과 10월의 조사 결과를 비교하여 보면, 중금속의 정화(저감) 정도는 소택지로의 하천수의 유입량에 반비례함을 알 수 있다(Fig. 6). 즉, 낮은 하천 유량(건기에 해당)으로 인해 소택지로의 유입량이 작을 때는 중금속의 제거율이 증가하고 있다. Paulson(1997)은 이에 대하여 침전물의 흡착 가능 면적에 비해 유입수의 양이 상대적으로 작기 때문에 흡착율이 향상되기 때문이라고 해석한 바 있다. 즉, 소택지 내에서 중금속과 산도의 제거율은 유량에 의해 직접적인 영향을 받는다고 할 수 있다. 초남리천 소택지 시스템에서도 용존 중금속의 정화(자연저감)율은 유량이 최고일 때에 가장 낮게 나타났으며, 이는 정화반응에 의한 제거 속도에 비해 큰 유량에 의한 유입 속도가 훨씬 크기 때문이다.

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

Table 5. Chemistry determined by weak acid (0.1N HCl) extraction of stream sediment in the Chonam-ri Creek.

Sample	Sampling Date	Sediment pH	Cd	Cu	Ca	Mg	Fe(total)
					mg/kg		
CN-5	October-97	3.4	0.7	55.3	49.4	16.0	510.4
CN-10	October-97	ND	1.1	123.9	186.0	53.1	301.0
CN-11	October-97	5.1	0.9	129.1	591.2	153.4	621.1

ND = Not Determined

Table 6. Chemistry determined by strong acid (HF+HNO₃+HClO₄) extraction of core sediment in the retention pond of the Chonam-ri Creek.

Sample	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Zn
					mg/kg								
UPPER	90024	2404	0	52	147	170	103249	10146	1975	80	99	3513	295
LOWER	81143	3047	20	30	93	1449	80237	6959	980	30	303	1283	1515

7

UPPER =from surface to 15 cm depth: LOWER =from 15 to 30 cm depth

소택지 내의 물에서 일어나는 상기한 지구화학 반응들을 실제로 확인하기 위하여 소택지 내 퇴적물에 대한 화학분석을 수행하였다. Table 5는 약산 추출에 의한 소택지 내 퇴적물의 화학 조성 분석 결과이다. 실제로, 소택지 퇴적물은 석회석에서 비롯된 칼슘과 마그네슘의 함량이 높은 것이 특징이며, 아울러 철 수산화물의 침전에 따라 철 함량도 높게 나타났다. 또한, 소택지에서 채취한 코어(core) 시료에 대하여 강산 추출에 의한 화학 분석을 수행한 결과(Table 6), 코어 시료의 상층부에서 코발트, 크롬, 망간, 니켈 등이 부화되어 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 이들 금속들이 소택지 내의 물에서도 증가하고 있는 현상과 일치한다. 한편, 카드뮴, 구리, 납, 아연 등의 중금속들은 상대적으로 코어의 하층부에 부화되어 있으며, 황(sulfur)도 역시 하층부에서 높은 함량을 나타내었다. 이는 소택지 내 퇴적물의 상층부에 비하여 하층부 쪽에 보다 많은 황화광물이 존재하고 있음을 의미한다.

비오염 지류의 유입에 따른 중금속 농도 저감

'특성-특성도(property-property plot)'는 오랫동안 물환경 시스템에 대하여 증발과 같은 지구화학적 반응들과 광물의 용해작용 등을 구별하여 파악하기 위하여 활용되어왔다(Claassen, 1985; Drever, 1988; Bullen et al., 1996). 화학 특성이 상이한 하나 이상의 수체가 서로 만나는 곳에서도 주요 용존 원소와 중금속들의 농도는 혼합(mixing)과 지구화학 반응에 의해 영향을 받는데, 이 경우에도 '특성-특성도'를 적용하면 지구화학적 반응의 발생 유무 또는 혼합의 중요성 등을 비교하여 알아볼 수 있다(Boyle et al., 1977; Rattray and Officer, 1981). 즉, 두 하천수가 혼합될 때 '특성-특성도'를 이용하면 두 하천수를 구성하는 성분들의 물질수지(mass balance)를 도식적으로 표현할 수 있다(Fig. 7). 이 때, 지구화학 반응들에 의하여 영향을 받지 않는 특성(property)을 보존적인(conservative)인 추적자로 이용하여 독립변수

로 사용하며 그 농도를 그래프의 x축에 표시한다. 관심 있는 특성들은 종속변수로서 y축에 도시한다. 만약 어떠한 지구화학 반응이 관심 대상인 특성 자료에 영향을 미치지 않았다면, 고려 대상 시스템 내의 수질을 대표하는 모든 점들은 하나의 직선상에 도시되며, 각 점들의 위치는 직선의 양 끝점(end members)으로 표현되는 두 수체 사이의 혼합 비율을 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(Fig. 7).

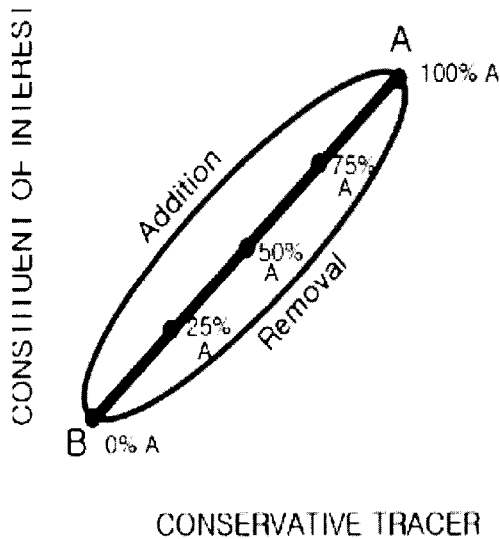


Fig. 7. Theoretical illustration of property-property plot, showing the hydrologic mixing between two end members (A and B) and associated geochemical processes.

앞서 기재한 바와 같이, 사곡리천에는 많은 지류들이 유입되고 있으며 이들 비오염 지류의 유입과 더불어 광산폐수의 희석작용이 일어나고 있다. SG-11-3 지점 이하의 하류에서는 용존 금속들의 농도가 SG-11-4 지점 등 여러 지류들이 유입되는 곳에서 점차 감소됨을 알 수 있으며, 특히 SG-4 지점과 SG-11-1 지점 사이에서는 갑작스럽

게 감소함이 관찰되었다. 이에, 산성광산폐수로 오염된 SG-11-3이 비오염 지류인 SG-11-4와 혼합되는 곳에 대하여 '특성-특성도(property-property plot)'를 작성하여 보았다(Fig. 8). 보존적인 추적자로서는 황산염 이온을 활용하였는데, 그 이유는 하천 전 구간에 걸쳐 산화(oxid) 환경이고 석고에 대하여 불포화 상태를 나타내었기 때문이다. 작성 결과를 보면, 금속 유형에 따라 다양한 양상의 그래프를 나타내고 있다. 알루미늄과 망간은 직선을 나타내어, 이들 금속의 농도 변화는 단순히 혼합에 의한 희석에 영향을 받음을 시사하였다. 반면, 철과 납은 특징적으로 아래로 오목한 곡선을 나타내어 이들 금속의 농도는 수체 혼합에 수반된 지구화학 반응들에 의해 지배되고 있음을 나타내었다. 아연도 미약하나마 곡선의 양상을 보여주었다. 철과 납의 이러한 농도 변화(감소)는 비오염 지류의 유입에 수반된 pH 상승에 따른 철수산화물의 침전 및 이에 수반된 흡착 제거(납의 경우)에 의한 것으로 해석된다.

반면, 초남리천은 CN-3 지점의 비오염 지류 (pH=5.7)가 유입되는 것을 제외하고는 거의 단일 하천으로 이루어져 있다. CN-5 지점의 산성폐수(pH=3.6)가 CN-3과 혼합되는 곳에 대하여 '특성-특성도'를 작성한 결과를 보면(Fig. 9), 철을 제외하고는 대부분의 금속이 직선의 형태를 나타내었다. 그러므로 초남리천 상류의 오염된 CN-5 폐수가 CN-3과 합류하는 지점에서는 철을 제외한 금속류의 이동에 있어 침전 등 지구화학 반응들이 큰 영향을 미치지 않으며 주로 단순 혼합이 발생하고 있음을 알 수 있다.

침전물의 화학 조성과 중금속 저감에 있어서의 역할

초남리천에서 채취한 적황색의 하상 침전물 시료에 대하여 XRD, SEM-EDS, EPMA 등 광물학적 분석을 실시하였다. 채취된 시료에서는 특징적으로 침철석의 존재가 확인되었다. 침철석은 일반적으로 가장 안정한 형태의 철산화물로서 대부분 지표환경에서 산출된다(Schwertmann and Taylor, 1989; Schwertmann and Fitzpatrick, 1992). XRD 분석 결과에서는 침철석의 피크가 뚜렷이 인지되

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

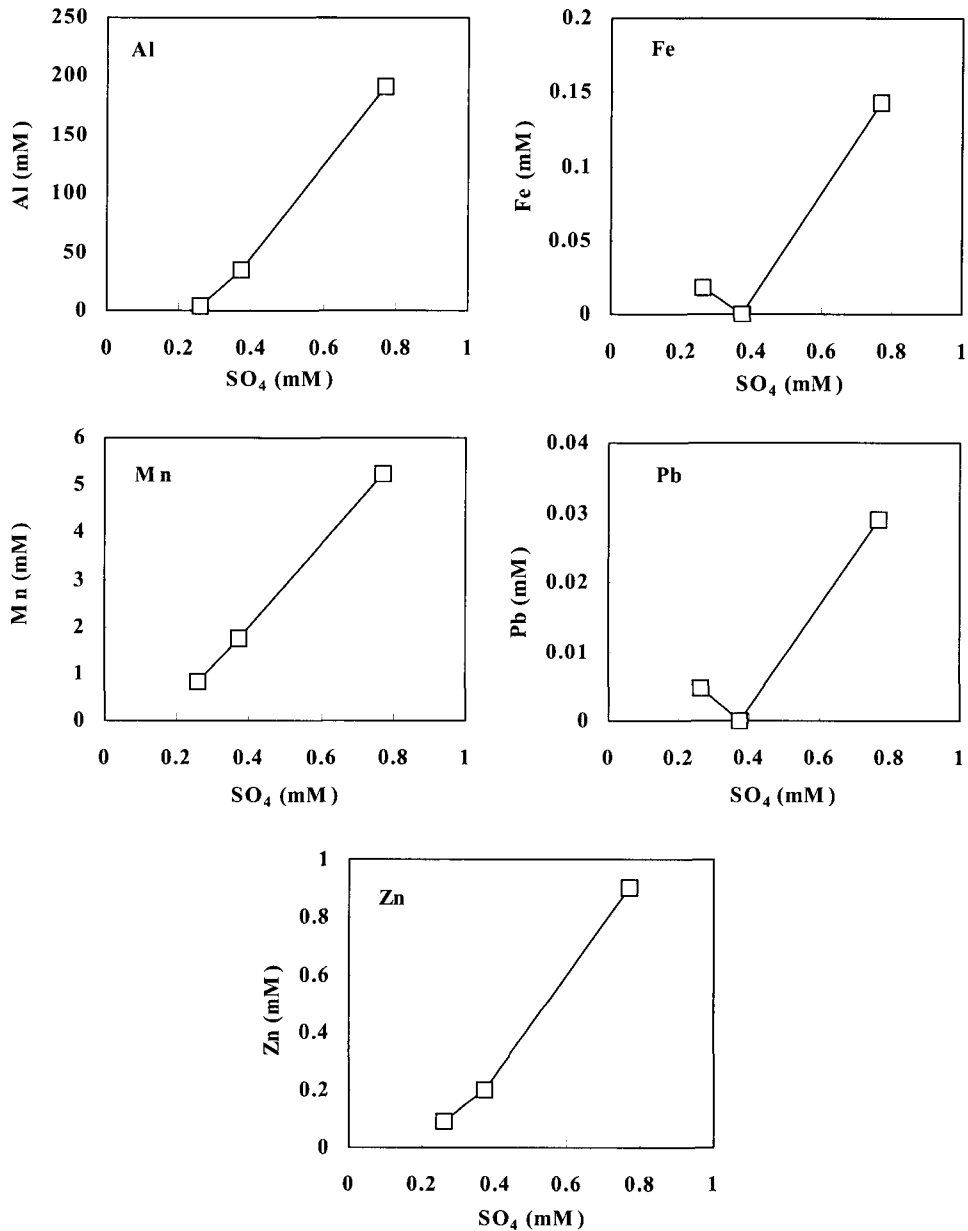


Fig. 8. Dissolved sulfate versus trace metals plots, showing the mixing effect between SG-11-3 and SG-11-4 in the Sagok-ri creek drainage.

지는 않았는데, 이는 침철석의 결정도가 비교적 낮기 때문이다. SEM-EDS 및 EPMA 분석 결과를 보면(Tables 7, 8), 적황색 침전물에는 철 외에도 알루미늄, 구리, 아연과 같은 금속 원소와 황,

규소와 같은 비금속 원소가 부화되어 있음을 알 수 있다. 거의 모든 금속원소가 철을 치환할 수 있음은 잘 알려져 있다. 황과 규소는 각각 철산화물에 흡착된 황산염(SO_4^{2-})과 포획된 실리카

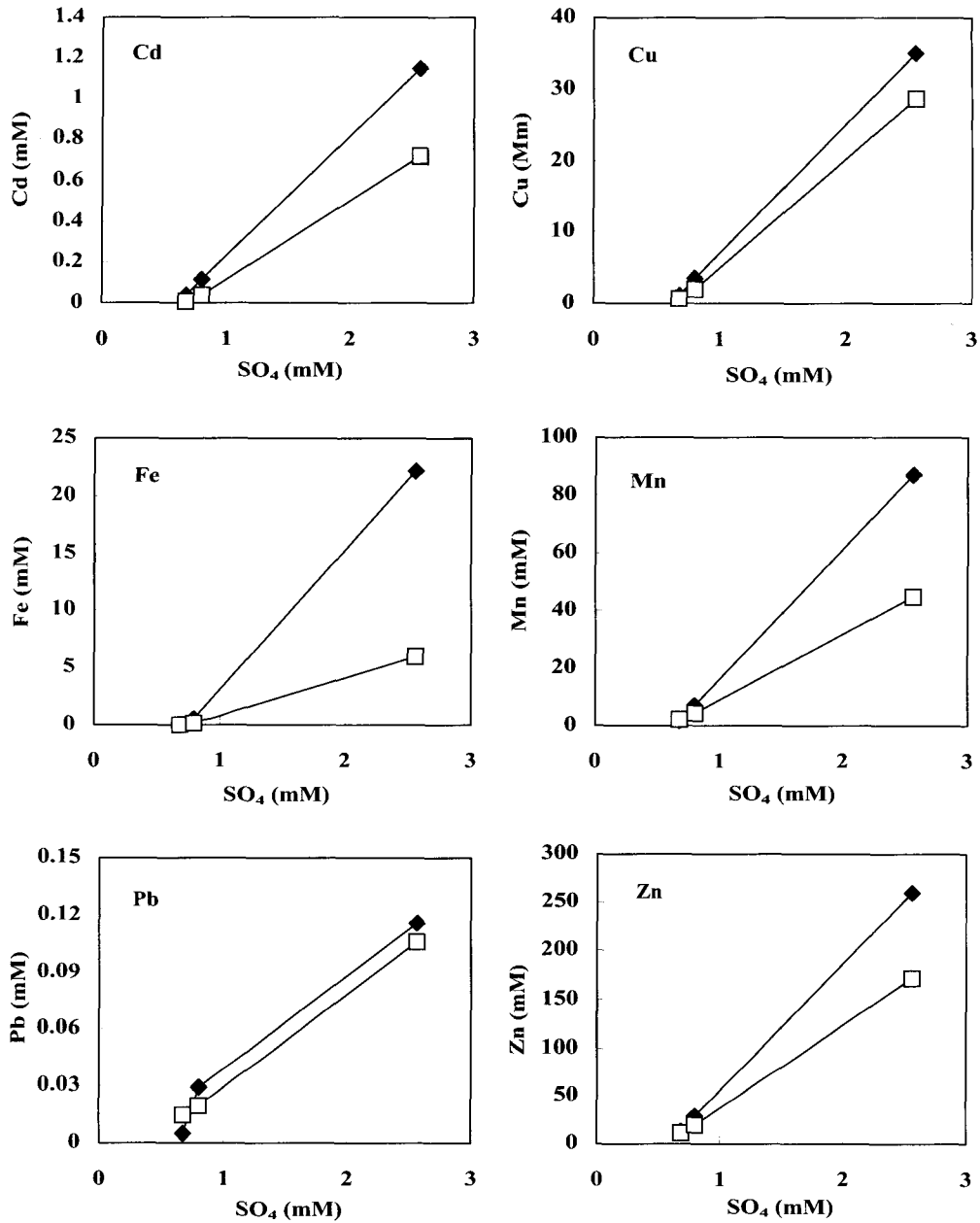


Fig. 9. Dissolved sulfate versus trace metals plots, showing the mixing effect between CN-3 and CN-5 in the Chonam-ri creek drainage.

(SiO₂)의 형태로 존재하는 것으로 판단된다. pH의 감소와 더불어 침철석의 표면전하가 양(+)

로 하전되면 황산염은 침철석의 표면에 흡착될 수 있으며(Parfitt and Smart, 1978), 실리카는 일

광양 폐 금은 광산 지역 광산폐수의 중금속 오염과 중금속의 제거에 있어 소택지와 지류 혼합의 역할 평가

반적으로 침철석에 포획되어 잘 나타난다(Gerth et al., 1993). Deer et al.(1962)은 전자현미분석을 통하여 침철석에는 항상 일정 정도의 실리콘이 함유되어 있음을 보고하였다.

Table 7. SEM-EDS and EPMA analyses (unit: wt %) of ochre samples in the Chonam-ri Creek .

SEM-EDS (May 1998)			EPMA (July 1997)		
	CN-5	CN-11-2	CN-12	CN-5	CN-12
Fe ₂ O ₃	55.7	60.2	69.8	Fe ₂ O ₃ 81.0	80.7
SiO ₂	17.7	18.6	13.4	SiO ₂ 2.0	8.2
Al ₂ O ₃	15.4	8.8	4.5	CaO	0.3
MgO	4.2	1.0	3.5	MgO 5.5	1.5
CuO	4.1	6.1	3.5	Na ₂ O 4.3	8.2
ZnO	3.0	5.4	3.1	SO ₄ 7.3	1.1
CaO			0.6		
MnO			1.6		

Table 8. Chemistry of mine drainage precipitates sampled at the site CN-11-2 in the Chonam-ri Creek (unit: mg/kg).

Element	Red precipitate
Al	60212
Ca	3931
Cd	43
Co	18
Cr	24
Cu	4918
Fe	447687
Mg	2900
Mn	665
Ni	8
Pb	357
S	7304
Zn	619

한편, 침철석은 특히 양이온에 대하여 탁월한 흡착 효과를 나타낸다. 그러나 침철석은 매우 높은 영전하 pH(zero point of charge, ZPC)를 갖기 때문에, 낮은 pH 조건에서는 대부분의 침철석 표면은 양(+)전하로 하전되어 양이온 형태의 금속을 흡착할 가능성은 매우 낮아진다. 그러나, 침철석의 표면에 유기산(휴믹산 또는 펠빅산)이 흡착되면 ZPC는 감소하게 되며, 본 연구 지역의 경우와 같이 낮은 pH 조건에서도 금속 양이온의 흡착이 가능하게 된다(Schwertmann and Taylor, 1989). 특히, 알루미늄은 AlO(OH) 형태(최대 33 mole %)와 Al₂O₃ 형태(최대 14 mole %)로서 침철석을 치환할 수 있다고 보고된 바 있다(Yapp, 1983; Schultze, 1984; Tardy and Nahon, 1985; Schwertmann, 1985). 초남리천의 적황색 침전물에 대한 SEM-EDS 분석 결과를 보면, 상당량(최대 7.35 mole %)의 알루미늄이 철산화물을 치환하고 있음을 알 수 있다(Table 7).

소택지에 접해 있는 하류 방향(CN-11-2)에서는 알루미늄과 철이 혼합된 침전물이 관찰되었는데(Table 8), 특히 다량의 철을 함유한 적황색 침전물은 혼합층의 하층부에, 반면 알루미늄 함량이 높은 백색 침전물은 혼합층의 상층부에 주로 존재하고 있었다. 따라서 철과 알루미늄은 시기를 달리하여 철이 먼저 침전한 것으로 생각된다. 그러나, 시료 채취시 이들 두 유형의 침전물을 분리하여 채취하기 불가능하였기 때문에, 백색이 우세한 침전물의 분석 결과에서 다량의 철이 함유되는 것으로 분석되었다(Table 7). 한편, 소택지 하류의 CN-12 지점에서 채취된 철산화물에서는 SEM-EDS 분석 결과 소량의 망간의 존재가 확인되었다. 이러한 망간의 존재는 철수산화물과의 공침에 인한 것으로 생각된다.

한편, SEM-EDS와 화학적인 추출 분석을 통하여 적황색 침전물의 중금속 함량을 분석한 결과, 소량의 구리(3.5-6.1 wt %)와 아연(3.0-5.4 wt %)이 함유되어 있음을 확인하였다(Table 7). 그러나 이들이 철수산화물과 관련하여 흡착의 산물인지 또는 공침의 산물인지(Farley et al., 1985)는 구별하지 못하였다. 특히, CN-12 지점에서 채취한 침전물에서는 1.6 wt %의 망간이 함유됨을 확인하였는데, 이는 그 지점의 pH(6.4)가 다른 지점들에

비해 다소 높음과 관련한 것으로 사료된다. 요약 하면, 산성광산폐수에 존재하는 다양한 미량 원소들의 제거에 있어 철과 알루미늄 수산화물이 중요한 역할을 하고 있음을 확인하였다.

결 론

1997년 7월과 10월 및 1998년 5월에 걸쳐 전라남도 광양시 인근에 있는 광양 폐 금-은 광산 지역의 초남리천과 사곡리천을 대상으로 광산폐수 중 금속원소들의 거동과 저감 기작을 규명하기 위한 환경수리지구화학 연구를 수행하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

초남리천은 폐석더미로부터 용출된 알루미늄, 카드뮴, 구리, 철, 망간, 아연 등의 중금속으로 심하게 오염되어 있으나, 사곡리천은 철, 망간, 알루미늄을 제외한 중금속 함량이 전반적으로 낮은 것으로 조사되었다. 이러한 차이는 일차적으로는 두 지역에서 산출되는 광석의 광물 조성 및 함량이 상이하기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 폐석 더미로부터 하류로 가면서 납이나 철과 같이 반응성이 큰 금속들은 pH 증가에 따라 흡착과 공침으로 쉽게 제거되고 있으나, 카드뮴, 아연, 망간과 같은 반응성이 크지 않은 금속들은 잘 제거되지 않고 있었다.

초남리천에 존재하는 소택지는 규모는 작으나 매립 석회석의 용해로 인하여 pH 증가를 야기하고 중금속들의 제거에 효과적인 역할을 하고 있음을 확인하였다. 한편, 소택지 내에서의 중금속 제거 능력은 유량에 의해 달라졌는데, 유량이 작았던 1997년 10월에 비해 유량이 컸던 1997년 7월과 1998년 5월에 제거율이 낮아졌다. 이는 소택지 내에 존재하는 흡착물질의 흡착능이 흡착 표면과 유입수의 양과의 비율에 의해 영향을 받기 때문이다.

오염된 광산폐수가 오염되지 않은 지류와 합류하는 지점들에 대하여 황산염 이온을 보존성 물질로 사용하여 '특성-특성도(property-property plot)'를 적용함으로써, 금속 원소들의 농도 저감 기작(수체 혼합에 따른 희석과 침전물의 형성에 수반된 지구화학 반응)을 고찰할 수 있었다. 초남

리천에서 채취한 적황색 침전물에 대하여 XRD, SEM-EDS, EPMA 분석 및 화학적 분해법을 이용한 분석 결과, 적황색 침전물은 대부분 침철석으로 구성되어 있으며, 용존 철 외에 알루미늄, 망간, 구리, 아연 등의 금속들을 흡착이나 공침과 같은 지구화학적 반응에 의해 제거하고 있음을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 고려대학교 천부지권환경연구실(ABRL)에 대한 한국과학재단의 선도기초과학연구실 지원사업에 의하여 이루어졌으며, 부분적으로는 윤성택에 대한 고려대학교 교내연구비 및 전략광물자원연구센터의 지원을 받았다.

참 고 문 헌

- 염승준, 윤성택, 김주환, 박맹언, 2002. 동래 남석 광산 산성 광석배수의 중화실험: 중금속의 거동 특성 규명. 지하수토양환경, 7권, 4호, 68-76.
- Boyle, E.A., Edmonds, J.M. and Sholkovitz, E.R., 1977. The mechanisms of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, 1313-1324.
- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P. and Kendall, C., 1996. Kinetic and mineralogic controls the evolution of groundwater chemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA., *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, 1807-1821.
- 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. Sur. Prof. Paper 712-F.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J., 1962. *Rock-forming minerals* 5, Longmans.

- London, UK, 118-121.
- Drever, J.I., 1988. *Geochemistry of Natural Waters*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 437p.
- Farley, K.J., Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M., 1985. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 106, 226-242.
- Galehouse, J.S., 1971. *Sedimentation analysis*. In: *Procedure in sedimentary petrology* (ed., E. Carver), Wiley-Interscience, New York, 65-94.
- Gerth, J., Brummer, G.W. and Tiller, K.G., 1993. Retention of Ni, Zn, and Cd by Si-associated goethite. *Zpflanzenernahr, Bodenk.*, v. 156, 123-129.
- Machemer, S.D. and Wilderman, T.R., 1992. Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *J. Contam. Hydrol.*, v. 9, 115-131.
- Parfitt, R.L. and Smart, R.C., 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, v. 47, 48-50.
- Paulson, A.J., 1997. The transport and fate of Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, and SO₄ in a groundwater plume and in downstream surface waters in the Coeur d'Alene Mining District, Idaho, USA. *Appl. Geochem.*, v. 12, 447-464.
- Rattray, M. and Officer, C.B., 1981. Discussion of trace metals in the waters of a partially-mixed estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, v. 12, 251-266.
- Schultze, D.G., 1984. The influence of aluminum on iron oxides VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays & Clay Minerals*, v. 32, 36-44.
- Schwertmann, U., 1985. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: *Advances in soil science* (ed., B. A. Stewart), Springer-Verlag, New York, 171-200.
- Schwertmann, U. and Fitzpatrick, R.W., 1992. Iron minerals in surface environments. In: *Biomining processes of iron and manganese - modern and ancient environments* (eds., Skinner, H.C.W. and Fitzpatrick, R.W.), Catena Verlag, Cremlingen-Destedt, Germany, 7-30.
- Schwertmann, U. and Taylor, R. M., 1989. Iron oxides. In: *Minerals in soil environments*, 2nd edition (eds., J. B. Dixon and S. B. Weed), Soil Sci. Soc. Am. Book Series 1, 379-438.
- So, C.S., Yun, S.T. and Kwon, S.H., 1999. Gold-Silver mineralization of the Jungheung and Okdong mines, Korea: mineralogical and geochemical change in a cooling hydrothermal system. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, v. 174, 223-248.
- Tardy, Y. and Nahon, D., 1985. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes. *Am. J. Sci.*, v. 285, 865-903.
- Williams, E.G., 1982. Factors controlling the generation of acid mine drainage. Report to the United States Bureau of Mines.
- Yapp, C., 1983. Effects of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite-hematite equilibrium. *Clays & Clay Minerals*, v. 31, 239-240.
- Yun, S.T., Jung H.B. and So, C.S., 2001. Transport, fate and speciation of heavy metals (Pb, Zn, Cu, Cd) in mine drainage: geochemical modeling and anodic stripping voltammetric analysis. *Environmental Technology*, v. 22, 749-770.

정헌복, 윤성택, 김순오, 소철섭, 정명채

투 고 일	2002년 12월 26일
심 사 일	2002년 12월 27일
심사완료일	2003년 2월 15일

정헌복(Hun-Bok Jung)
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564

윤성택(Seong-Taek Yun: 교신저자)
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3176
e-mail: styun@korea.ac.kr

김순오(Soon-Oh Kim)
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3564
e-mail: jenolith@korea.ac.kr

소철섭(Chil-Sup So)
고려대학교 이과대학 지구환경과학과
136-701, 서울특별시 성북구 안암동 5가 1번지
Tel: 02-3290-3171

정명채(Myungchae Jung)
세명대학교 자원환경공학과
390-711, 충북 제천시 신월동
Tel: 043-649-1317