

세창 폐금속광산 수계에서 미량원소의 지구화학적 거동특성 규명

강민주 · 이평구* · 염승준

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

Characteristics of Geochemical Behaviors of Trace Metals in Drainage from Abandoned Sechang Mine

Min-Ju Kang, Pyeong-Koo Lee* and Seung-Jun Youm

Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

The geochemical evolution of mine drainage and leachate from waste rock dumps and stream water in Pb-As-rich abandoned Sechang mine area was investigated to elucidate mechanisms of trace metals. Total and sequential extractions were applied to estimate the distribution of trace metals in constituent phases of the waste rocks and to assess the mobility of trace metals according to physicochemical conditions. These discharged waters varied largely in chemical composition both spatially and temporally, and included cases with significantly low pH (in the range 2.1-3.3), and extremely sulphate (up to 661 mg/l) and metal contents (e.g. up to 169 mg/l for Zn, 27 mg/l for As, 3.97 mg/l for Pb, 2.99 mg/l for Cu, and 1.88 mg/l for Cd). Arsenic and heavy metal concentrations at the downstream of Sechang mine have been decreased nearly to the background level in downstream sites (sites 8 and 16) without any artificial treatments. The oxidation of Fe-sulfides and the subsequent hydrolysis of Fe(II), with precipitation of poorly crystallized minerals, constituted an efficient mechanism of natural attenuation which reduces considerably the transference of trace metals (i.e. Fe and As) to rivers. The dilution of drainage by mixing with pristine waters provoked an additional decrease of trace metal concentrations and a progressive pH increase. On the other hand, the most soluble cations (i.e. Zn) remained significantly as dissolved solutes until the pH was raised to approximately neutral values. With respect to ecotoxicity, it is likely that the Zn pollution is of particular concern in Sechang mine area. This was confirmed by the sequential extraction experiment, where Zn in wet waste-rock samples occurred predominantly in the exchangeable fraction (65-89% of total), while Pb was the highest in the reducible and carbonate fractions, and Cd, Cu and As in the residual fraction. Pb concentration in the readily available exchangeable fraction (34-48% of total) was dominated for dried waste rock samples. Considering the proportion of metals bound to the exchangeable and carbonate fractions, the comparative mobility of metals probably decreased in the order of Zn>Pb>Cd>As>Cu.

Key words : Trace elements, Mine drainage, Leachate, Waste rocks, Natural attenuation

자연저감의 메커니즘을 설명하기 위하여 납과 비소 함량이 높은 세창광산 지역의 광산배수, 침출수 및 지표수의 지구화학적 변화를 연구하였다. 주요 오염원인 폐광석에서 미량원소의 분산 및 물리화학적인 조건의 변화에 따른 미량원소의 이동도를 평가하기 위하여 총함량 분석 및 연속추출을 수행하였다. 이러한 광산배수, 침출수 및 지표수의 화학성분은 시료채취의 위치 및 시기별로 변화가 컸으며, 특히 pH가 매우 낮고(pH 2.1-3.3), 황산염(최대 661 mg/l) 및 미량원소의 함량(최대 169 mg/l Zn, 27 mg/l As, 3.97 mg/l Pb, 2.99 mg/l Cu and 1.88 mg/l Cd)이 매우 높은 경우가 관찰되었다. 그러나 지표수에서의 비소와 미량원소의 함량은 특별한 처리를 하지 않아도 광산배수와 침출수가 배출되는 지점으로부터 가까운 거리인 지류와 합류되는 지점(8번, 16번)에서 자연배경값과 거의 유사한 함량으로 낮아졌다. 철-황화광물의 산화작용과 가수분해에 따른 비정질 철-2차광물의 침전작용은 하천으로 유입되는 미량원소의 이동을 크게 감소시켜주는 효과적인 자연저감 메커니즘이었다. 또한 오염되지 않은 지표수와의 합류에 의한 희석효과도 미량원소의 함량을 감소시키고 점진적으로 pH를 증가시켰다. 한편, 가장 용해성이 높은 원소인 아연은 pH가 거의

*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

중성에 가까워질 때까지 상당량이 용해된 용질상태로 남아있었다. 환경독성학적인 관점으로 볼 때, 세창광산 지역에서는 아연에 의한 오염에 특별한 관심을 가져야 한다. 이러한 것은 수분을 함유한 폐광석에서 아연의 대부분이 양이온교환형(전체 함량의 65-89%)으로 존재하고, 남은 전체함량의 65-89%가 산화광물 및 탄산염광물형태와 수반되었으며, 카드뮴, 구리 및 비소는 잔류형태가 우세한 것으로 나타난 연속추출실험 결과에 의해서도 확인되었다. 건조상태의 폐광석에서는 전체 납 함량의 34-48%가 쉽게 용출될 수 있는 양이온교환형태로 존재하였다. 양이온교환 및 탄산염광물 수반된 금속의 비율을 고려하면 각 미량원소의 상대적인 이동도는 $Zn > Pb > Cd > As = Cu$ 의 순서로 감소하는 것으로 판단된다.

주요어 : 미량원소, 광산배수, 침출수, 폐광석, 자연저감

1. 서 론

폐광산 지역의 광산배수와 침출수는 광산 폐기물(광미와 폐광석 등) 내 황화광물의 산화와 더불어 현재 폐광산 지역에서 직면한 중요한 환경문제가 되고 있다. 이들은 일반적으로 낮은 pH와 높은 함량의 황산염(SO_4^{2-})과 미량금속(trace metals)을 함유하고 있으며 광산 주변 하천수계에 직접 유입된다. 이러한 광산배수와 침출수의 영향을 받은 수계는 하류하천 생태계와 인간과 동물에 해로운 영향을 초래할 수 있다.

최근 연구에 의하면 산성광산배수(AMD: acid mine drainage)와 침출수의 수질은 광산지역의 수문학, 지질학 및 지화학적 특성 등에 의해 영향을 받는다고 하였다(Bowell and Bruce, 1995; Hudson-Edwards *et al.* 1999; Berger *et al.*, 2000). 즉, 산화작용으로 용해된 중금속 이온은 침출수의 물리화학적 특성(즉, pH, Eh, 등)의 변화에 따라 2차 광물로 침전(공침)되거나 지질매체와 화학반응을 통하여 다른 광물에 흡착되어 이동이 제어됨으로써 자연적으로 저감화되는 것으로 보고되고 있다(McGregor *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Frau, 2000; Mascaro *et al.*, 2001). 또한 인위적인 처리없이도 금속과 반금속(metalloid)은 배경치 농도로 저감된다고 하였다(Chapman *et al.*, 1983; Kimball *et al.*, 1994; Berger *et al.*, 2000). 따라서 광산배수와 침출수에 대한 효과적인 관리방안을 위해서는 유해 금속원소의 분산 또는 확산이 제어되는 메커니즘(희석, 침전, 흡착, 치환 등)을 이해하는 것이 중요하다. 한편, 폐광석과 광미에서 채취한 산화된 황화광물에 대한 광물학적 연구결과, 산화환경에서 안정한 불용성 2차 광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 자연적으로 현장에서 안정화되고 있는 것으로 밝혀지고 있다(Dold and Fontboté, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003; 강민주 등, 2003; Lee *et al.*, 2005).

이번 연구는 세창광산을 대상으로 하여 광산지역의

수계를 상부에서 하부로 거리에 따라 물시료(갱내수, 침출수, 하천수)를 채취하여 거리에 따른 하천수의 수질변화를 알아보고자 하였다. 또한 시기를 달리하여 건기와 우기의 하천수 수질변화도 관찰하였다. 건기에도 광산배수와 폐광석과 반응한 침출수가 계속해서 발생되어 하천에 유입되고 있는 광산 구역의 폐석터미내 중금속 존재형태를 연구하여 중금속의 존재형태 결과와 하천 오염특성을 비교하여 수질에 미치는 영향을 검토하고자 한다. 이들의 결과를 바탕으로 하여 세창광산 수계의 중금속 확산을 제어하는 주요 중금속 제어 메커니즘을 규명하고자 한다.

2. 시료채취 및 화학분석

2.1. 연구지역

세창광산은 전라북도 무주군 적상면에 소재하며 과거 일제시대부터 개발을 하다가 현재는 휴광중으로 64년도에 연, 아연 30%내외를 약 50톤 채광한 바 있다(Fig. 1). 지질은 경상계 북창리층과 길왕리층 및 이들을 관입한 규장암 등이 분포하고 있다. 광상은 북창리층의 열극을 충전한 함금은연아연맥으로 이들 맥의 주향과 경사는 N30-70E 및 70NW 내지 수직으로 맥폭은 0.3-2.0 m 내외이다. 산출되는 광석광물로는 방연석, 섬아연석 및 유비철석이며, 맥석광물로는 석영과 방해석이 산출된다(대한광업진흥공사, 1977).

2.2. 하천수계 지표수, 침출수 및 갱내수의 시료채취

세창광산의 하천수계는 제 1, 2갱 입구에 있는 폐석장의 침출수가 계곡수와 합류하여 하천을 따라 흐르다 제 3갱 갱내수와 제 3갱 하부에 쌓여있는 폐석장의 침출수가 유입되는 하천과 합류된다. 제 1갱의 갱내수는 채취 기간동안 관찰되지 않았고 제 2갱의 갱내수와 갱 앞 폐석터미로부터 유출되는 침출수는 건기에 흐르지

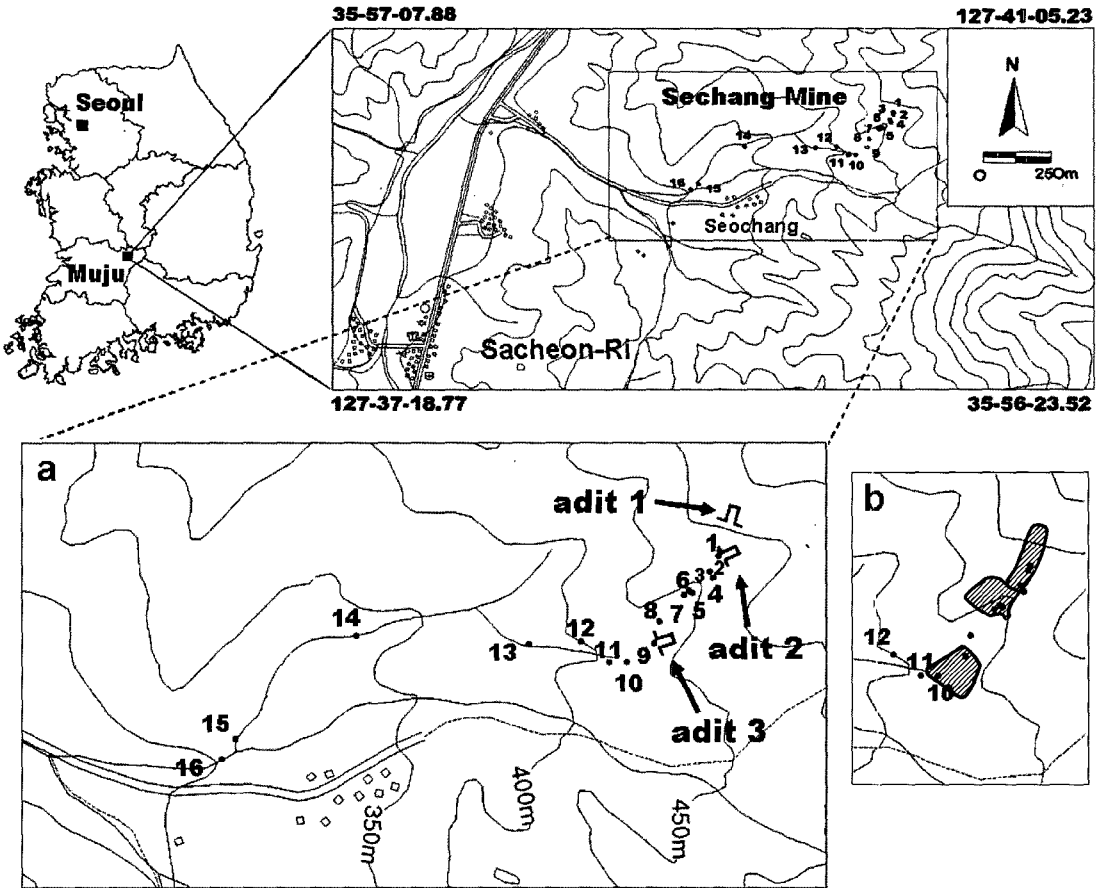


Fig. 1. Location of Sechang mine creek and sites of water samples(a) and waste rock dumps(b).

않는 것으로 확인되었다. 하부에 있는 제 3개의 갭내수는 건기에도 계속해서 흘러나오고 있으며, 갭구 앞의 폐석 적치장 위로 흐르다가 폐석더미 하부로 스며들어 폐석더미 하부에서 침출수가 발생되고 있다. 제 3개 갭내수는 산화물이 침전되어 적화현상을 보이고 있으며 폐석장 위로 흐르는 곳에서도 산화물이 침전되어 있었다. 따라서 시료 채취는 갭입구의 갭내수(2와 9번)와 침출수(3, 6 및 10번) 및 세창광산 하천수계 지표수(1, 4, 5, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15 및 16번)를 하천 하류로 이동하면서 7회 채취하였다(Fig. 1). 1차 시료 채취는 2005년 5월 23일로 건기시기에 채취한 시료이고 2차 시료 채취는 6월 4일로 비온 후 4일 지나 채취한 것이며, 3차 시료채취는 6월 27일로 비가 온 당일 시료, 4차 시료 채취는 6월 28일로 3차 시료채취 다음날, 5차 시료 채취는 6월 30일로 3차 채취 3일 후이다. 6차 시료 채취는 7월 12일이었으며, 7차 시료 채취는 8월 2일로 이들 시료 채취는 계절적으로 여름철 우기에 특

성을 알아보기 위하여 채취한 시료이다.

물시료 채취는 0.45의 멤브레인 필터로 여과한 후 폴리에틸렌병에 보관하였으며 양이온 측정을 위해 바로 농질산을 가해 pH 2 이하로 처리하여 산화, 흡착 및 침전을 방지하였고 농질산을 가하지 않은 음이온시료와 함께 분석 전까지 냉장보관하였다. 그리고 음이온 중 중탄산 이온(HCO_3^-)은 현장에서 pH 종말점을 4.3로 하여 적정법으로 측정하였다. 수소이온농도(pH), 온도, 산화환원전위(Eh) 및 전기전도도(EC) 등은 시료채취시 현장에서 측정하였다. pH는 Orion사의 측정기이고 완충용액(pH=4, 7, 10)으로 보정하여 사용하였다. Eh 및 EC는 TOA사의 측정기를 이용하였다.

2.3. 폐광석 시료 채취

세창광산 하천수계의 중금속 오염 원인은 제 2개와 제 3개에서 배출되는 갭내수와 각 갭 앞에 쌓여 있는 폐광석으로부터 유출되는 침출수 때문인 것으로 확인

되었다. 또한, 우기에 세창광산 주변에 쌓여있는 폐광석과 빗물이 반응하여 흘러나오는 유출수(run-off water)도 세창광산 주변 하천수계 지표수가 중금속에 오염되는 중요한 원인이 되는 것으로 밝혀졌다. 그러나 건기에는 제 2갱의 갱내수가 흘러나오지 않고 그 앞의 폐광석 더미에서도 침출수가 배출되지 않으므로, 제 2갱과 2갱 앞에 쌓여있는 폐광석이 건기 중에 세창광산 하천수계 지표수의 직접적인 중금속 오염원이라 하기 어려우며, 건기에도 제 3갱에서 지속적으로 배출되는 갱내수가 갱구 앞의 폐석 적치장 위로 흐르거나 스며들어 폐석더미 하부에서 유출되는 침출수가 하천수 내 중금속 오염의 직접적인 원인이라고 판단된다. 따라서 제 3갱 입구에 쌓여있는 폐광석에 함유된 중금속의 총합량과 중금속원소의 존재형태에 관한 정보는 건기 및 우기에 발생할 수 있는 세창광산 주변 하천수계 중금속 오염의 유형과 오염정도 및 오염확산에 대한 중요한 정보를 제공한다.

시료는 제 3갱 앞 폐석장의 상단부에서 6개 시료(SC1, SC2, SC3, SC4, SC5, SC19), 사면에서 5개 시료(SC6, SC7, SC8, SC9, SC20) 및 하단부에서 8개 시료(SC10, SC11, SC12, SC13, SC14, SC15, SC16, SC22)를 채취하였다. 이들 시료 중에서 SC4, SC11, SC12 및 SC19 지점은 갱내수의 영향을 받고 있다. 이외, 오염되지 않은 배경토양의 중금속 및 미량원소의 함량을 파악하기 위하여 2개 시료(SC17, SC18)를 채취하였다.

또한, 집중 호우 기간에는 2갱 앞 폐석장이 하천수계의 중요한 오염원으로 밝혀졌으나, 대부분의 기간에는 건천이었다. 반면에 3갱 앞 폐석장은 건기에도 항상 갱내수가 흘러 침출수가 유출되고 있으므로 3갱 하부 하천의 수질에 직접적인 영향을 미치고 있다. 따라서 3갱 앞 폐석장의 중금속 존재형태를 연구하여 중금속의 존재형태 결과와 하천 오염특성을 비교하여 수질에 미치는 영향을 검토하고자 한다. 시료는 갱내수의 영향을 받아 수분을 함유한 시료(SC4, SC11 및 SC12)와 건조상태의 시료(SC6, SC9 및 SC14)를 대상으로 하였다.

화학실험용 폐광석 시료는 2 mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4법으로 축분하여 -100 mesh(<150 µm)이하의 입도로 미분쇄하였다.

2.4. 화학분석

전함량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1g에

HNO₃ 5 ml를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후, HClO₄와 HNO₃(1:5 비율)의 혼합산을 10 ml를 넣고 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6N HCl를 10 ml를 넣고 110°C로 30분간 가열시킨다. 이후, 0.45 µm 필터로 여과하였다. 연속추출방법은 Tessier *et al.* (1979)가 제시한 연속추출법을 이용하였다. 각 단계에서 회수된 시료는 다음 단계에서 분석하기에 앞서 탈염수(Milli-Q Millipore system)로 세척하여 각 fraction 단계에서의 오염을 최소화하였으며 blank samples로 분석의 정확성을 검증하였다.

화학분석 시료와 물시료의 양이온 분석은 ICP-AES (Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 W, Plasma Flow 15 l/min, Coolant Flow 0.5 l/min, Nebulizer Flow 0.8 l/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Merck)였고, ICP 분석시 사용된 표준용액은 1,000 ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용하였다. 물시료의 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)는 한국지질자원연구원의 IC(Model Dionex 120)을 이용하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 광산배수, 폐광석 침출수 및 주변 하천수의 수질오염 현황

3.1.1 pH, Eh 및 EC 값의 변화

2005년 7월과 8월에 채취한 세창광산 제 2갱에 모여 있는 갱내수(2번)와 제 2갱 앞에 쌓여있는 폐광석 하부에서 흘러나오는 침출수(3와 6번)의 pH는 각각 2.1과 2.6-3.0로 시료 채취시기 기간동안 일정한 pH 값을 보이고 있었다(Table 1). 제 3갱의 갱내수(9번)의 pH는 시료채취 1차부터 7차까지 8.0-8.1로 동일한 값을 보이고 있었으나, 제 3갱 앞에 쌓여있는 폐석장 하부로부터 흘러나오는 침출수(10번)의 pH는 3.4-7.9로 우기와 건기에 따른 변화가 뚜렷하였다. 건기에 해당하는 1, 2차 시료 및 여름철 우기 초반부인 3차 시료 채취기간에는 pH가 6.5-7.9이었으나, 우기로 접어들면서 침출수의 pH는 급격하게 낮아지기 시작하여 4차 시료에서 pH가 4.1이었으며, 5-7차 시료에서의 pH는 3.4-3.7로 산성화되는 것이 확인되었다(Fig. 2). 제 2갱의 갱내수의 Eh 값은 501-550 mV이었으며, 제 2갱 앞에 쌓여있는 폐광석 하부에서 흘러나오는 침출수(3와 6번)의 Eh 값도 515-624 mV로 매우 높은 값을 보이고 있었다. 제 3갱의 갱내수(9번)의 Eh는 57-250 mV로 시료 채취 시기별로 차이가 있는 것으로 나타났

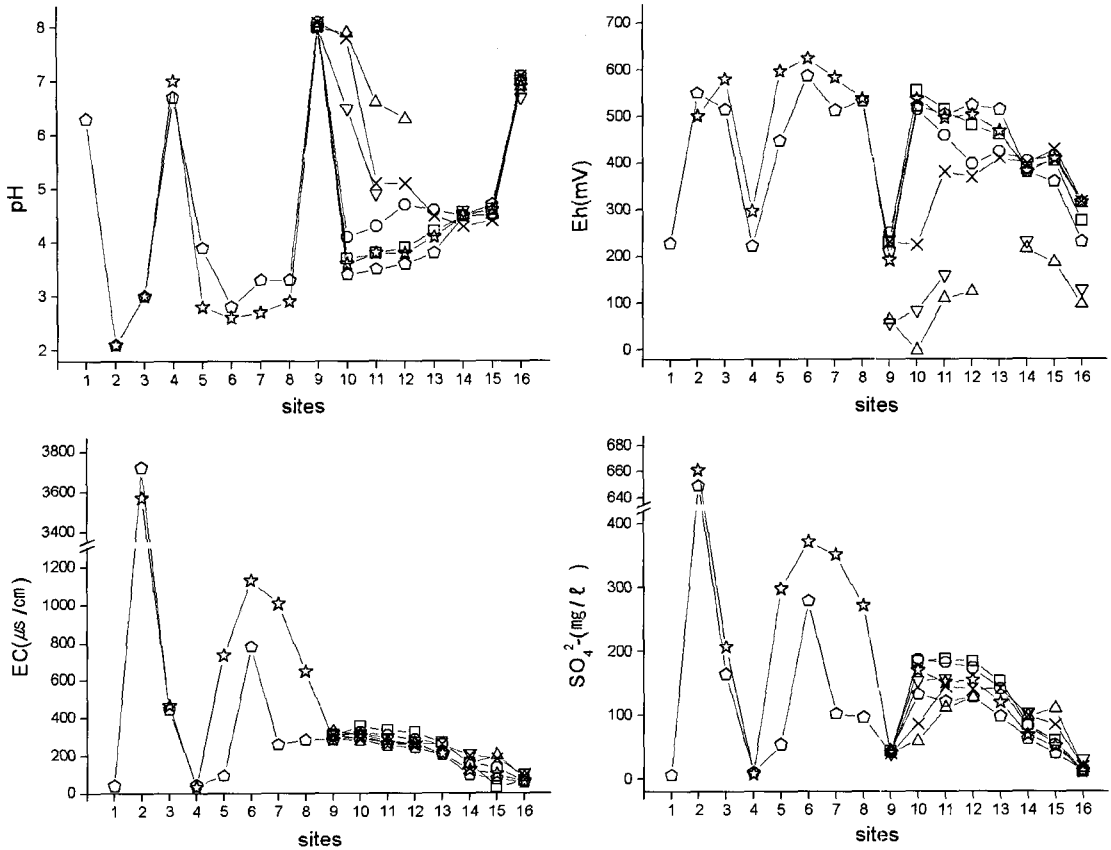


Fig. 2. pH, Eh, EC, and SO_4^{2-} in temporal water samples at each site of Sechang Mine creek. (mine drainage : 2, 9, leachate : 3, 6, 10, stream water : 1, 4, 5, 7, 8, 11-16).

으며, 건기에서 우기로 가면서 Eh 값이 증가하며 우기에는 191-250 mV로 일정하게 유지되는 것으로 관측되었다. 그리고 제 3갱 앞에 쌓여있는 폐석장 하부로부터 흘러나오는 침출수(10번)의 Eh 값도 건기에는 -2에서 83 mV로 낮은 값을 보이고 있었으나, 우기에는 급격하게 증가하여 224-554 mV로 관측되었다(Table 1). 즉 건기에서 우기로 가면서 Eh 값은 급격하게 증가되고 있음을 지시하고 있으며, 특히 우기에는 갱내수와 침출수의 Eh 값이 각각 191-550 mV 및 224-624 mV로 증가하여 황화광물의 산화작용이 크게 증가될 것으로 판단된다(Fig. 2). 이번 세창광산 하천수계 지표수, 갱내수 및 침출수의 Eh 값과 SO_4^{2-} 및 용존 Zn 함량의 상관관계를 비교한 결과, 300-400 mV 이상의 Eh 값에서부터 용존 SO_4^{2-} 및 Zn 함량이 급격하게 증가하였다(Fig. 3). 이와 같은 결과는 폐금속광산의 폐광석을 대상으로 강민주와 이평구(2005)가 실시한 용출실험 연구 결과에서도 관찰되었다. 이들의 연

구결과에 의하면, pH 5와 3의 용출실험에서 Eh 값이 약 200 mV 이상일 때부터 As와 Fe 용출함량이 증가하기 시작하였고 Eh 값이 증가할수록 용출된 As 및 Fe 함량도 같이 증가한다고 하였으며, 이와 같은 결과는 산화환경에서 불안정한 황화광물이 용해될 가능성이 높은 것임을 지시한다고 하였다. 또한 Carbonell-Barrachina *et al.*(2004)은 pH 7 환경에서 Eh 값을 변화시켜 실시한 용출실험에서도 200 mV 이상의 환경에서 첨가연석(ZnS)의 용해작용을 보고한 바 있다. 제 2갱과 3갱 입구에 쌓여있는 폐석장으로부터 흘러나오는 침출수와 이에 영향을 받는 지표수의 Eh와 용존 SO_4^{2-} 및 Zn 함량의 범위가 거의 동일하게 일치하는 것으로 나타났으며(Fig. 3), 이는 우기 및 건기 모두 지표수의 수질이 침출수에 의해 직접적으로 영향을 받고 있음을 지시한다. 제 2갱의 갱내수와 폐석장 하부 침출수의 EC는 각각 3,720-3,570 $\mu s/cm$ 과 444-1,130 $\mu s/cm$ 이었으며, 제 3갱의 갱내수와 폐석장 하부

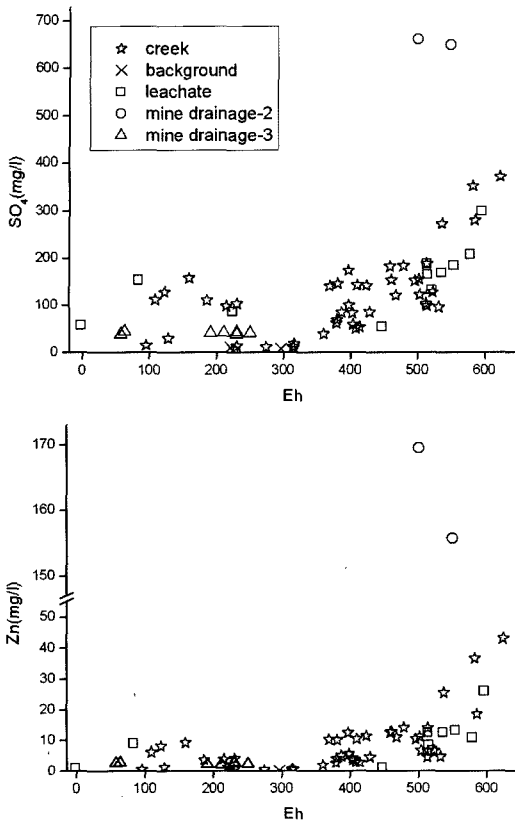


Fig. 3. Relationship of Eh(mV) versus SO_4^{2-} and Zn concentrations.

침출수광산배수와 침출수의 EC는 각각 281-327 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 와 282-355 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었다(Table 1).

2005년 7월 12일과 8월 12일 채취한 세창광산 하천수계의 오염되지 않은 지표수 시료(4번) pH와 Eh는 각각 6.7-7.0과 221-296 mV이었다(Table 1). 그 외 세창광산의 갭내수 및 침출수의 유입으로 영향을 받은 하천수계의 지표수 pH와 Eh는 각각 2.7-7.1과 95-596 mV 범위로 매우 변화가 크다. 다른 하천수계와 합류되는 16번(건기 및 우기 pH 6.7-7.1, Eh 95-316 mV)을 제외하면, 건기에 측정된 지표수의 pH는 4.5-6.6이었으나, 우기에는 2.7-5.1로 비온 후의 측정된 pH는 모두 산성에 해당되었으며 우기에 접어들수록 하천수계의 전반적인 지표수의 pH가 낮아졌다(Fig. 2). Eh의 경우 건기에 측정된 지표수는 109-231 mV인 데 반하여 우기에 측정된 값은 369-596 mV로 크게 증가하였으며(Table 1) pH와 마찬가지로 Eh 값도 우기로 가면서 증가하였다(Fig. 2). 세창광산 하천수계의 오염되지 않은 지표수 시료(4번)의 EC 값은 33-42 $\mu\text{S}/\text{cm}$

이었다. 다른 하천수계와 합류되는 16번(건기 및 우기 EC 59-107 $\mu\text{S}/\text{cm}$)을 제외하면, 그 외 세창광산의 침출수와 갭내수 유입으로 영향을 받은 하천수의 EC는 31-1,005 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이었으며(Table 1), EC는 하천수계를 따라 하류로 가면서 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). 이런 결과는 세창광산의 갭내수와 폐석장에서 흘러나오는 침출수가 하천수계에 유입됨으로써 지표수의 수질에 영향을 미치고 있음을 지시하고 있다.

3.1.2. 음이온 및 미량원소 함량의 변화

제 2갱 갭내수에 함유되어 있는 용존 SO_4^{2-} 함량은 649-661 mg/l로 채취된 물시료 중 가장 높았으나, 제 3갱에서 흘러나오는 갭내수에는 39-44 mg/l만이 함유되어 있어 폐석장으로부터 흘러나오는 침출수에 영향을 받은 지표수의 함량보다 현저하게 낮았다. 제 2갱과 3갱의 갭내수에 함유된 용존 HCO_3^- 는 각각 0 mg/l과 122-167 mg/l, Cl⁻은 각각 0.49-3.24 mg/l와 2.69-2.99 mg/l, NO_3^- 은 1.40-1.83 mg/l와 0.57-4.37 mg/l이었다(Table 1). 제 2갱 및 제 3갱 입구에 쌓여있는 폐광석으로부터 발생한 침출수의 용존 음이온은 HCO_3^- 는 각각 0 mg/l와 0-133 mg/l, Cl⁻은 각각 2.39-2.61 mg/l과 2.22-2.85 mg/l, NO_3^- 은 각각 1.59-3.04 mg/l와 0.63-4.87 mg/l 및 SO_4^{2-} 는 164-371 mg/l와 58-187 mg/l이었다(Table 1). 세창광산 갭내수와 침출수가 유입되어 수질오염이 우려되는 하천수계의 지표수에 용존된 음이온은 HCO_3^- 0.0-38 mg/l, Cl⁻ 2.08-3.26 mg/l, NO_3^- 0.79-7.07 mg/l SO_4^{2-} 6-351 mg/l이었다(Table 1). 일반적으로 SO_4^{2-} 의 함량은 하천수계의 하류방향으로 갈수록 급격하게 감소하는 경향이 관찰되었으며, 우기로 가면서 하천수계 전 구간에서 증가하였고 제 2갱 주변을 흐르는 하천수계의 SO_4^{2-} 함량이 제 3갱 주변을 흐르는 SO_4^{2-} 함량보다 현저하게 높았다(Fig. 2).

양이온은 갭내수, 침출수 및 하천수 모두 $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Si} > \text{Mg} > \text{K}$ 의 형태를 보이고 있다. 갭내수의 용존 양이온은 Ca 7.7-34.3 mg/l, Na 3.5-22.6 mg/l, Si 7.8-16.0 mg/l, Mg 3.4-8.9 mg/l, K 0.8-1.5 mg/l이었으며, 침출수의 용존 양이온은 Ca 1.8-31.9 mg/l, Na 2.6-22.0 mg/l, Si 7.2-20.6 mg/l, Mg 1.0-8.6 mg/l, K 0.5-1.0 mg/l, 하천수의 용존 양이온은 Ca 1.1-22.4 mg/l, Na 2.6-16.6 mg/l, Si 5.2-14.8 mg/l, Mg 0.5-7.0 mg/l, K 0.4-1.2 mg/l이었다(Table 1).

3.1.3. 중금속 원소 함량의 변화

갭내수 내 용존되어 있는 유해 중금속의 농도범위는

Table 1. Field parameters and chemical composition of water samples of Sechang Mine creek

Sample number	Field parameters				Major cations(mg/l)										Trace elements(mg/l)									
	pH	T (°C)	EC (µs/cm)	Eh (mV)	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Ni	Pb	Al	Zn	Cd	Co	Cu	As	
9	8.0	15.3	327	63	167	2.84	1.73	44	34.27	8.54	19.06	0.85	8.63	0.01	0.11	0.00	0.00	0.02	2.88	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
10	7.9	19.6	314	-2	133	2.85	0.63	58	31.94	8.60	19.77	0.95	7.77	0.01	0.06	0.00	0.00	0.03	1.07	0.01	0.00	0.00	0.00	0.13
11	6.6	18.1	275	109	38	2.84	0.91	111	22.08	6.60	16.05	0.77	8.95	0.00	0.27	0.00	0.00	0.02	6.24	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
12	6.3	18.9	264	123	6.6	2.76	0.97	127	19.26	5.88	14.86	0.73	9.85	0.00	0.35	0.00	0.00	0.02	8.17	0.06	0.01	0.02	0.00	0.00
14	4.5	18.4	155	215	0.7	2.74	1.87	98	12.62	4.15	12.04	0.84	9.24	0.10	0.28	0.00	0.27	0.62	4.11	0.03	0.00	0.01	0.07	0.00
15	4.5	18.5	199	186	0.7	2.79	2.58	110	11.85	3.92	10.87	0.97	8.96	0.01	0.28	0.00	0.24	0.52	3.81	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
16	6.9	19.4	82	95	20	3.26	4.54	15	7.34	1.59	3.93	0.55	5.52	0.00	0.10	0.00	0.00	0.03	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	8.0	31.3	57	149	2.88	0.58	39	33.37	8.04	18.70	0.83	8.18	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	2.65	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00
10	6.5	31.8	83	23	2.72	1.22	153	28.41	7.86	15.80	0.68	9.11	0.00	0.41	0.00	0.00	0.01	9.10	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
11	4.9	29.3	159	4.0	2.68	1.88	157	22.12	6.98	13.77	0.66	10.89	0.03	0.44	0.00	0.06	1.23	9.28	0.06	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
14	4.6	21.1	231	2.2	2.71	3.51	103	12.52	4.15	9.98	0.81	9.40	0.05	0.26	0.00	0.20	0.59	4.31	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
16	6.7	107	128	12	2.95	6.52	30	8.59	2.22	5.43	0.71	6.44	0.00	0.10	0.00	0.05	0.07	1.29	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
09	8.1	16.5	308	224	144	2.77	4.37	39	33.35	8.93	22.63	0.95	8.50	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	2.66	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
10	7.8	21.1	289	224	74	2.71	3.96	86	27.79	7.95	22.01	0.90	7.18	0.01	0.08	0.00	0.00	0.00	1.35	0.01	0.00	0.00	0.00	0.14
11	5.1	18.1	270	381	1.1	2.73	5.07	145	18.79	5.74	16.59	0.81	11.76	0.02	0.42	0.00	0.15	1.38	10.07	0.07	0.01	0.05	0.00	0.00
12	5.1	20.4	263	369	0.7	2.68	2.81	140	18.67	5.78	16.10	0.84	11.54	0.02	0.43	0.00	0.10	0.70	10.29	0.07	0.01	0.04	0.00	0.00
13	4.5	18.4	259	410	0.4	2.77	3.46	142	19.01	5.81	14.20	0.94	11.84	0.03	0.43	0.00	0.08	0.43	10.48	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00
14	4.3	22.4	201	398		2.59	3.28	99	14.01	4.50	9.99	1.03	10.21	0.10	0.34	0.00	0.29	0.64	5.63	0.03	0.00	0.02	0.07	0.00
15	4.4	21.7	183	429	0.4	2.64	4.45	85	12.97	4.11	9.28	1.15	9.84	0.00	0.33	0.00	0.26	0.50	4.77	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00
16	7.1	21.7	91	316	20	3.05	5.48	18	8.94	1.94	4.41	0.73	6.13	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	8.1	15.2	301	250	135	2.73	2.42	41	31.52	8.25	20.94	0.88	8.12	0.01	0.10	0.00	0.00	0.03	2.53	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
10	4.1	17.9	324	514		2.62	4.87	187	21.88	6.94	14.49	0.76	13.51	0.33	0.56	0.00	0.00	2.08	12.50	0.08	0.01	0.07	0.00	0.00
11	4.3	18.2	306	459		2.58	3.88	182	22.36	6.87	15.37	0.80	13.24	0.14	0.54	0.00	0.09	1.98	12.63	0.08	0.01	0.07	0.00	0.00
12	4.7	18.6	285	397		2.56	4.10	173	20.73	6.47	14.79	0.85	12.99	0.08	0.53	0.00	0.15	2.31	12.47	0.08	0.01	0.07	0.00	0.00
13	4.6	18.1	260	424	0.7	2.48	1.68	141	19.13	5.87	13.83	0.89	11.91	0.02	0.47	0.00	0.11	0.93	11.48	0.06	0.01	0.03	0.00	0.00
14	4.5	19.9	159	403	0.7	2.35	4.77	83	11.31	3.57	7.71	0.93	8.71	0.05	0.22	0.00	0.19	0.47	4.38	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
15	4.5	21.8	131	414	1.5	2.18	4.48	53	8.90	2.85	5.88	1.01	7.30	0.03	0.22	0.00	0.16	0.27	2.93	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
16	7.1	21.8	68	314	16	2.53	6.22	11	6.93	1.44	3.30	0.64	5.20	0.02	0.03	0.00	0.00	0.06	0.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
09	8.0	17.2	308	230	130	2.69	1.05	43	30.13	7.89	19.10	0.83	7.99	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	3.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
10	3.7	19.3	355	554		2.40	2.43	184	18.02	5.47	9.27	0.76	13.22	1.85	0.60	0.00	0.00	2.93	13.31	0.09	0.01	0.08	0.11	0.00
11	3.8	18.2	331	514		2.40	2.29	187	19.85	6.08	9.86	0.80	13.49	0.84	0.62	0.00	0.20	2.94	14.05	0.10	0.01	0.08	0.00	0.00
12	3.9	19.4	323	479		2.42	2.18	183	19.90	6.08	9.61	0.81	13.65	0.41	0.64	0.00	0.24	3.22	14.14	0.10	0.01	0.08	0.00	0.00
13	4.2	18.9	266	461		2.40	2.20	153	19.00	5.68	8.98	0.82	12.53	0.11	0.55	0.00	0.18	1.68	12.80	0.07	0.01	0.04	0.00	0.00
14	4.5	21.0	159	387	0.7	2.43	3.40	84	11.26	3.50	6.52	0.82	9.11	0.06	0.25	0.00	0.16	0.51	5.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00
15	4.6	21.5	31	404	2.2	2.35	3.62	59	9.41	2.95	5.60	0.90	8.16	0.02	0.22	0.00	0.15	0.30	3.76	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
16	7.0	21.3	68	274	14	3.02	7.07	11	6.94	1.37	3.18	0.58	5.17	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

*mine drainage: 2, 9; leachate: 3, 6, 10; background: 4

Table 1. Continued.

Sample number	Field parameters				Major anions(mg/l)								Major cations(mg/l)								Trace elements(mg/l)							
	pH	T (°C)	EC (µs/cm)	Eh (mV)	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Ni	Pb	Al	Zn	Cd	Co	Cu	As					
1	6.3	19.6	39	227	2.55	0.79	6	1.07	0.71	2.70	0.45	5.13	0.08	0.01	0.00	0.01	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
2	2.1	17.2	3720	550	3.24	1.83	649	7.66	3.36	3.50	0.77	12.63	182.70	1.88	0.00	2.38	6.65	155.72	1.38	0.08	2.36	11.46						
3	3.0	21.2	444	515	2.61	2.12	164	1.75	0.96	2.63	0.72	10.81	5.84	0.27	0.00	3.97	1.15	8.39	0.07	0.00	0.13	0.16						
4	6.7	19.5	42	221	2.39	0.88	10	1.26	0.48	2.59	0.48	5.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00						
5	3.9	18.8	93	447	2.45	1.49	54	1.32	0.50	2.61	0.51	5.74	0.88	0.04	0.00	0.94	0.17	1.30	0.01	0.00	0.01	0.00						
6	2.8	19.2	780	586	2.48	2.20	279	3.49	1.32	2.76	0.47	10.53	16.15	0.48	0.00	0.71	2.19	18.54	0.15	0.01	0.16	0.27						
7	3.3	19.0	258	513	2.26	0.93	102	1.79	0.68	2.67	0.47	6.73	3.59	0.13	0.00	1.05	0.59	4.70	0.04	0.00	0.04	0.00						
8	3.3	18.4	284	532	2.53	1.09	96	1.91	0.72	2.57	0.50	7.11	3.28	0.11	0.00	1.47	0.76	4.93	0.04	0.00	0.04	0.00						
9	8.0	16.0	282	211	122	2.99	1.02	42	26.67	6.96	16.57	0.94	7.76	0.01	0.11	0.00	0.00	2.11	0.01	0.00	0.00	0.00						
10	3.4	19.8	282	521	2.22	1.93	132	8.89	2.57	4.49	0.61	9.36	1.44	0.27	0.00	0.62	1.92	6.59	0.05	0.00	0.06	0.00						
11	3.5	19.4	252	504	2.21	1.79	121	9.07	2.56	4.48	0.64	9.29	1.23	0.27	0.00	0.75	1.78	6.70	0.05	0.00	0.05	0.00						
12	3.6	19.1	242	523	2.21	1.47	127	9.16	2.62	4.40	0.62	9.34	1.05	0.27	0.00	0.79	1.80	6.78	0.05	0.00	0.06	0.00						
13	3.8	19.5	205	514	2.27	1.59	98	8.67	2.47	4.08	0.60	8.75	0.66	0.25	0.00	0.60	1.32	6.49	0.05	0.00	0.04	0.00						
14	4.5	20.1	97	379	0.7	2.26	1.72	62	5.32	1.59	3.13	5.58	0.09	0.12	0.00	0.16	0.39	2.70	0.02	0.00	0.02	0.00						
15	4.7	20.6	76	360	2.2	2.30	2.21	39	4.56	1.42	2.84	6.63	6.17	0.05	0.10	0.00	0.12	2.08	0.02	0.00	0.01	0.00						
16	7.0	20.1	59	230	12	2.50	3.91	13	4.84	1.03	2.60	5.53	5.27	0.02	0.03	0.00	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00						
2	2.1	18.5	3570	501	0.49	1.40	661	10.28	4.47	3.86	1.52	15.98	182.13	2.22	0.04	3.08	6.97	169.45	1.88	0.08	2.99	27.46						
3	3.0	22.4	465	579	2.39	3.04	207	2.43	1.41	3.42	0.98	20.58	5.02	0.52	0.00	1.89	2.05	10.94	0.08	0.01	0.15	0.00						
4	7.0	21.4	33	296	11	2.15	0.54	7	2.15	0.70	2.93	0.51	5.83	0.04	0.00	0.00	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00						
5	2.8	20.3	730	596	2.31	1.39	298	3.25	1.39	3.19	0.54	10.80	25.95	0.56	0.00	1.36	2.09	25.94	0.21	0.01	0.23	0.59						
6	2.6	20.2	1130	624	2.51	1.59	371	4.49	1.91	3.35	0.47	13.62	45.99	0.94	0.00	0.35	3.41	43.04	0.36	0.03	0.39	1.29						
7	2.7	22.1	1005	583	2.47	1.52	351	4.04	1.73	3.26	0.41	12.62	33.94	0.80	0.00	1.64	3.02	36.52	0.29	0.02	0.32	0.64						
8	2.9	22.0	647	537	2.26	1.78	272	3.96	1.68	3.56	0.56	14.83	6.99	0.66	0.00	3.15	3.38	25.47	0.19	0.02	0.17	0.00						
9	8.0	16.9	281	191	141	2.72	0.57	41	29.99	8.04	19.31	0.85	8.29	0.01	0.12	0.00	0.00	2.27	0.01	0.00	0.00	0.00						
10	3.6	19.6	305	536	2.27	1.74	169	13.18	4.03	7.81	0.73	13.89	1.23	0.44	0.00	0.00	2.49	12.61	0.09	0.00	0.07	0.00						
11	3.8	20.1	263	496	2.26	1.43	151	12.92	3.89	8.13	0.73	13.16	0.34	0.39	0.00	0.33	2.35	10.44	0.08	0.00	0.06	0.00						
12	3.8	21.2	261	502	2.27	1.57	154	13.60	4.06	8.03	0.75	13.37	0.38	0.41	0.00	0.49	2.34	11.25	0.08	0.00	0.06	0.00						
13	4.1	22.0	209	468	2.17	1.47	120	12.91	3.80	7.23	0.77	12.37	0.10	0.37	0.00	0.28	1.14	11.05	0.08	0.00	0.03	0.00						
14	4.5	21.9	123	380	2.14	1.79	68	7.63	2.37	5.25	0.74	9.17	0.06	0.19	0.00	0.15	0.38	4.21	0.03	0.00	0.01	0.00						
15	4.6	22.5	101	408	2.2	2.08	1.80	51	6.19	1.92	4.42	7.94	0.02	0.16	0.00	0.14	0.23	2.98	0.02	0.00	0.01	0.00						
16	6.9	22.1	60	315	15	2.20	3.72	11	5.75	1.21	3.01	5.69	0.01	0.03	0.00	0.00	0.05	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00						

Seventh
(2005. 08. 02)

제 2갱의 경우, Zn이 156-169 mg/l로 가장 농도가 높은 원소였으며, 그 다음으로 As 11-27 mg/l, Pb 2.38-3.08 mg/l, Cu 2.36-2.99 mg/l 및 Cd 1.38-1.88 mg/l의 순서이었다. 제 2갱 입구에 쌓여있는 폐석장으로부터 흘러나오는 침출수는 Zn 8.39-43 mg/l, As 0-1.29 mg/l, Pb 0.35-3.97 mg/l, Cu 0.13-0.39 mg/l 및 Cd 0.07-0.36 mg/l이었다(Table 1). 제 2갱 갱내수와 침출수 내 용존하는 As, Cd 및 Pb는 하천수질 중 사람의 건강보호기준(각각 0.05, 0.01 및 0.1 mg/l)과 비교할 때 각각 As 약 230-549배와 n.d.-25배, Cd는 약 130-180배와 7-36배 및 Pb는 3.5-39배를 초과하고 있다. 제 3갱 광산배수 내 유해 중금속의 농도범위는 Zn 2.11-3.04 mg/l로 제 2갱의 경우와 마찬가지로 가장 농도가 높은 원소임이 확인되었으며, Cd(0.01 mg/l)과 함께 건기와 우기에 상관없이 항상 일정한 함량을 보였다(Fig. 4). 그 외 Cu는 2차 시료에서만(0.03 mg/l) 검출되었으며, Pb와 As는 검출되지 않았다(Table 1). 제 3갱 입구에 쌓여있는 폐석장 하부에서 흘러나오는 침출수에서도 가장 높은 함량을 보이는 원소는 Zn이었으며, 용존 함량은 1.07-13.31 mg/l이었다. 용존 Cd함량은 0.01-0.09 mg/l이었고, 우기에만 Cu는 0-0.08 mg/l, As는 0-0.14 mg/l이 검출되었고, Pb는 6차 시료에서만(0.62 mg/l) 검출되었다(Table 1). 즉, 제 2갱 갱내수 및 2갱 하부 폐석장에서는 나오는 침출수에서는 Zn 및 Cd 이외에도 As, Pb 및 Cu의 함량이 매우 높은 것으로 나타난 반면에 3갱 갱내수와 3갱 하부 폐석장의 침출수에는 Zn 및 Cd 이외 As, Pb 및 Cu의 함량이 검출되지 않거나 매우 낮은 것으로 나타났으며, 이러한 결과는 2갱과 3갱 사이의 이들 원소를 함유한 산화작용 및 산화물의 침전의 차이에 기인한다고 판단된다(Fig. 4).

세창광산의 하천수계에서 채취한 오염되지 않은 지표수(4번)에 용해되어 있는 중금속은 Zn 0.02-0.03 mg/l, Fe 0.03-0.04 mg/l, Mn 0-0.01 mg/l이었고 Pb, Cd, As 및 Cu는 검출되지 않았다(Table 1). 갱내수와 침출수의 영향을 받는 하천수계에서 채취한 지표수(5, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15 및 16번)에 용해되어 있는 Zn은 0.38-37 mg/l, Pb는 0-3.15 mg/l, Cu는 0-0.32 mg/l, Cd는 0-0.29 mg/l, As는 0-0.64 mg/l, Fe 0-33.94 mg/l, Mn 0.03-0.80 mg/l이었다(Table 1). 이 중금속 함량을 하천수질 중 사람의 건강보호기준(각각 As 0.05 mg/l, Cd 0.01 mg/l 및 Pb 0.1 mg/l)과 비교할 때 최대 As 약 13배, Cd는 약 29배 및 Pb는 30배를 초과하고 있다. 지표수에서 검출된 중금속 및 미량원소의 함량은 건기

에서 우기로 가면서 증가되는 경향이 뚜렷하였으며(Fig. 4), 제 2갱 하부에 쌓여있는 폐석장에서 흘러나오는 침출수의 영향을 받는 지표수(5, 7 및 8번)는 우기에만 흐르고 있지만 중금속 및 미량원소의 함량이 제 3갱 하부에 있는 폐석장의 침출수에 영향을 받는 지표수(11, 12, 13, 14, 15 및 16번)의 함량보다 현저하게 높은 것으로 나타났다(Fig. 4). 이는 우기에 세창광산 하천수계의 수질에 영향을 주는 주요 오염원이 제 2갱 앞에 쌓여있는 폐석장으로부터 흘러나오는 침출수인 것을 지시한다.

세창광산 하천수계 지표수의 중금속 함량은 13번까지 높다가 14번부터 뚜렷하게 낮아지는 경향이 관찰되었으며 다른 수계와 합류 지점인 16번에서는 중금속 함량이 매우 낮아졌다. Zn을 제외하면, 시료채취의 마지막 지점(16번)에서 검출되는 Pb, Cu, Cd 및 As 등 중금속 원소와 Fe, Mn 함량은 건기 및 우기에도 각각 검출한계 이하 혹은 오염되지 않은 자연배경값(4번)의 함량과 유사한 것으로 확인이 되었으며, 이는 이들 원소의 경우 세창광산의 갱내수 및 침출수에 의해 오염의 영향을 받는 영역이 13번까지인 것임을 지시한다(Fig. 4). 이러한 결과는 오염된 지표수가 하류방향으로 흐르면서 침전 및 흡착반응에 의하여 자연적으로 오염되지 않은 배경값까지 정화되는 것임을 지시한다. 최근 광산에서 발생하는 산성광산배수의 수질이 광산지역 수문학, 지질 및 지표환경의 지구화학 등 자연적인 요인에 의하여 조절되며, 물리화학적 반응(예: 침전반응, 흡착반응 등)에 의하여 자연적으로 배경값까지 저감된다는 기존 연구결과와 유사하다(Chapman *et al.*, 1983; Bigham, 1994; Kimball *et al.*, 1994; Bowel and Bruce, 1995; McCarty *et al.*, 1998; Webster *et al.*, 1998; Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Berger *et al.*, 2000; Fukushi *et al.*, 2003). 그러나 Zn의 경우에는 16번 지점에서 채취한 지표수의 함량이 건기에 424-1,291 mg/l, 우기에 383-544 mg/l로 배경값(4번)에 비교하여 15-50배 정도 높은 것으로 확인되어 16번의 하류 지점까지 지속적으로 영향을 주고 있는 것으로 나타나 추적조사가 더 필요하다(Fig. 4).

건기 및 우기에 채취한 제 2갱 갱내수 및 제 2갱 및 3갱 앞 폐석장의 침출수에서 As가 검출된 반면 지표수에서는 우기에 제 2갱 앞 폐석장의 영향을 받는 지점(5와 7번)을 제외하고는 제 3갱 하부의 지표수에서는 As가 검출되지 않았다(Fig. 4). 이러한 것은 As가 하천수계 환경에서 비교적 빠른 시간 내에 완전하게 제거된다는 것을 지시한다. 폐광산 주변 수계환경

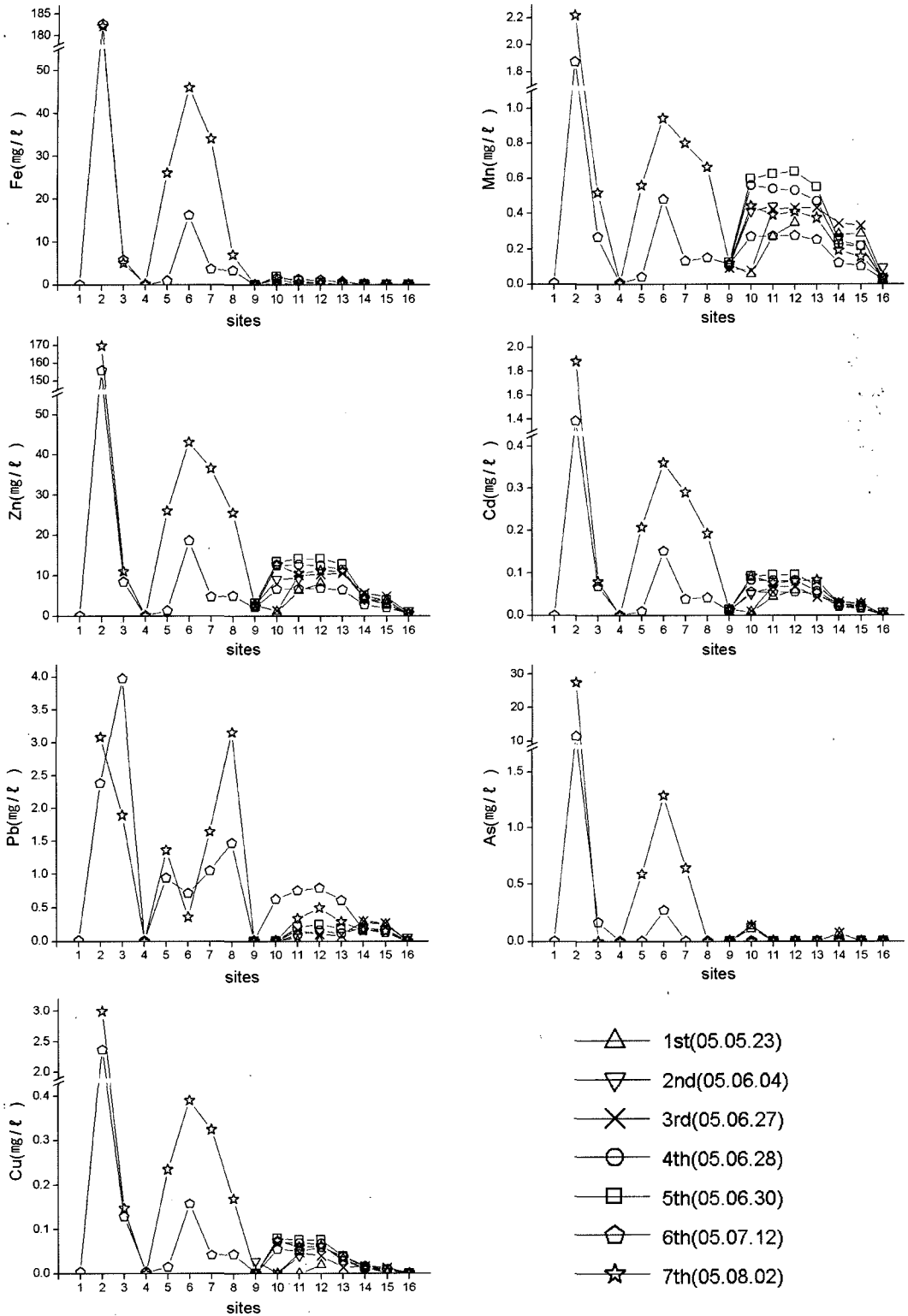


Fig. 4. Concentrations of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in temporal water samples at each site of Sechang Mine creek.

에서 빠른 시간 내에 As가 쉽게 제거되는 결과는 다른 AMD 환경에서도 보고된 결과이며(Leblanc *et al.*, 1996; Fukushi *et al.*, 2003; Casiot *et al.*, 2003), 이때 As의 제거는 철수산화광물(Fe-hydroxides) 혹은 철수산화황산염광물(Fe-oxhydroxysulfates) 등에 수착(sorption)에 의한 것으로 알려져 있다. As는 산성환경에서 HAsO_4^{2-} 와 같은 oxyanion으로 존재하며 이러한 As의 존재형태는 pH가 낮아지면서 흡착이 증가하는 것으로 알려져 있다(Dzombak and Morel, 1990; Davis and Kent, 1990; Smith, 1999). 실제 As가 검출되는 세창광산 제 2갱 주변 지표수의 pH는 폐석장으로부터 유입되는 침출수의 영향으로 pH 및 Eh는 각각 2.7-3.9 및 449-596 mV로 산성환경으로 oxyanion의 수착이 잘 일어날 것으로 판단된다. 특히 AsO_4^{3-} 와 같은 5가 oxyanion은 inner-sphere complexes로 결합하는 것으로 알려져 있어 재 탈착되기 어려운 것으로 알려져 있다(Bigham and Nordstrom, 2000).

한편, 갱내수와 침출수의 영향을 받는 하천수계 지표수의 Pb와 Fe 함량을 보면, 전기에 제 3갱 갱내수(9번)와 폐석장의 하부에서 흘러나오는 침출수(10번)에 영향을 받는 11번과 12번보다 하류인 14번과 15번의 Pb와 Fe 함량이 현저하게 높은 것으로 확인되었으며, 우기에도 제 3갱 갱내수(9번)와 침출수(10번)보다 11번과 12번에서의 이들 원소의 함량이 더 높은 것으로 나타났다(Table 1). 이는 수계의 하류방향으로 가면서 침출수 외에도 지하수로부터 용출된 물이 지표수에 유입되는 것으로 추정되며, 특히 상부 폐석장과 반응하여 폐석장 하부로 스며든 오염된 지하수가 복류되다가 11-15번 사이에서 용출되어 하천 하류 지표수를 Pb, Fe 등 중금속과 미량원소에 의한 오염을 발생시키는 것으로 추정된다. 특히 제 2갱 갱내수 및 2갱 하부 폐석장에서는 나오는 침출수에는 Zn 및 Cd 이외에도 As, Pb 및 Cu의 함량이 매우 높은 것으로 나타난 반면에 3갱 갱내수와 3갱 하부 폐석장의 침출수에는 Zn 및 Cd 이외 As, Pb 및 Cu의 함량이 검출되지 않거나 매우 낮은 것으로 나타나 이러한 추정을 뒷받침해준다(Fig. 4). 특히 우기에도 수량이 크게 증가함에도 불구하고 제 2갱 하부 폐석장으로부터 용출된 침출수(3번, 6번)의 Pb, Fe 등의 함량이 제 3갱 하부 침출수(10번)에 비해 각각 최대 6배 및 40배 이상 높아 이러한 추정을 가능하게 한다. 이러한 경향은 뚜렷하지 않지만 Zn, Cu, Cd 등 다른 원소에서도 관찰되었다(Table 1).

이러한 수질분석 결과를 종합하면, 하천수계 지표수의 수질을 오염시키는 중요한 오염원은 갱내수와 폐석

장으로부터 유출되는 침출수인 것으로 확인되었으며, 특히 제 3갱 입구에 쌓여있는 폐석장에서 흘러나오는 침출수(10번)보다 제 2갱 입구에 쌓여있는 폐석장에서 발생하는 침출수가 하천수계의 수질에 더 많은 영향을 주고 있음이 확인되었다(Fig. 4).

3.2. 세창광산 폐광석의 중금속 함량

세창광산 제 3갱 입구에 쌓여 있는 폐광석의 중금속 오염 유형과 함량을 파악하기 위하여 채취한 22개 시료에 대한 중금속 및 미량원소 함량에 대한 결과를 Table 2에 정리하였다. 제 3갱 입구에 쌓여 있는 폐광석에서 함량이 매우 높은 중금속 원소는 Pb와 As인 것으로 나타났으며, 각각 평균 $20,583 \pm 8,599 \mu\text{g/g}$ (5,962-35,618 $\mu\text{g/g}$)와 $19,830 \pm 16,360 \mu\text{g/g}$ (4,732-55,188 $\mu\text{g/g}$)이었다. 그 다음으로 함량이 높은 중금속 원소는 Zn으로 평균 $8,529 \pm 10,658 \mu\text{g/g}$ (797-32,004 $\mu\text{g/g}$)이었으며, 특히 Cd의 함량도 평균 $497 \pm 404 \mu\text{g/g}$ (112-1,307 $\mu\text{g/g}$)으로 매우 높은 것으로 나타났다. 그러나 Cu의 함량은 비교적 낮은 것으로 확인이 되었으며, 평균 $179 \pm 98 \mu\text{g/g}$ (66-489 $\mu\text{g/g}$)이었다. 이외 Fe와 Mn의 평균 함량은 각각 $89,962 \pm 41,074 \mu\text{g/g}$ (41,374-209,301 $\mu\text{g/g}$) 및 $305 \pm 366 \mu\text{g/g}$ (33-1,070 $\mu\text{g/g}$)이었다(Table 2). 한편 제 2갱 입구에 쌓여 있는 폐광석에 오염된 중금속 원소 중 Zn과 Mn의 함량이 가장 불균질한 특성을 보이고 있으며, CV 값이 각각 1.25와 1.20으로 가장 큰 값을 보이고 있고, Cd(CV=0.81)과 As(CV=0.82)도 균질하지 못한 것으로 나타났다. 그러나 폐광석더미에 함유되어 있는 Pb와 Fe는 폐석더미 전반적으로 균질한 함량을 보이고 있다(각각 CV=0.42 및 0.46).

폐광석더미에 함유되어 있는 각 중금속원소의 함량을 배경값(background values)과 비교한 결과, 가장 농집된 원소는 Cd으로 배경값에 비하여 약 497배 높은 것으로 나타났으며, 그 다음으로 As(320배), Pb(129배), Zn(54배), Cu(18배), Fe(4배), Mn(1.2배)의 순서로 농집정도가 낮아진다.

3.3. 폐광석의 중금속 존재형태

연속추출방법으로 각 중금속 및 미량원소의 지구화학적 존재형태를 연구한 결과, 일반적으로 Zn, Cd, Mn 및 Pb는 항상 갱내수와 반응하고 있는 SC4, SC11 및 SC12 시료와 건조한 상태로 있는 시료(SC6, SC9, SC14)의 존재형태의 차이가 뚜렷한 반면에 As, Cu 및 Fe 원소는 시료의 상태와 무관하게 모든 시료가 유사한 존재형태를 갖는 것으로 확인되었다(Fig. 5).

Table 2. The total concentrations($\mu\text{g/g}$) of trace metals in the waste rocks from Sechang mine

	Fe	Mn	Zn	Cu	Cd	Pb	As
SC-01	81,612	76	1,414	157	848	31,913	37,689
SC-02	77,294	292	7,241	182	923	24,505	38,841
SC-03	91,486	128	4,438	195	1,088	26,197	44,602
SC-04	128,533	1,070	32,004	318	1,042	16,908	36,569
SC-05	110,624	78	3,030	158	251	27,587	10,588
SC-06	106,310	40	2,449	208	367	33,564	15,916
SC-07	41,374	91	797	66	115	7,417	4,821
SC-08	62,116	33	1,057	145	381	26,252	16,706
SC-09	52,657	41	1,047	98	112	18,415	4,732
SC-10	59,588	633	15,754	143	238	5,962	7,287
SC-11	57,831	258	6,091	117	161	8,232	5,555
SC-12	86,321	1,000	24,853	219	379	11,233	11,668
SC-13	106,273	967	28,800	293	457	13,652	14,541
SC-14	73,362	64	1,519	111	277	25,748	12,239
SC-15	64,097	66	1,364	115	201	15,850	8,870
SC-16	67,716	98	1,336	88	224	18,108	9,990
SC-19	209,301	790	26,550	489	1,207	21,208	45,629
SC-20	172,182	38	3,293	214	1,307	35,618	55,188
SC-21	76,871	54	1,101	121	152	22,820	6,754
SC-22	73,695	275	6,444	133	217	20,475	8,417
mean	89,962	305	8,529	179	497	20,583	19,830
Median	77,083	94	3,162	151	322	20,841	11,954
Stdev	41,074	366	10,658	98	404	8,599	16,360
Min	41,374	33	797	66	112	5,962	4,732
Max	209,301	1,070	32,004	489	1,307	35,618	55,188
CV	0.46	1.20	1.25	0.55	0.81	0.42	0.82
backgrounmd	19,819	261	159	10	1.0	160	62

수분을 함유한 시료의 경우(SC4, SC11, SC12), Zn은 양이온 교환형태로 존재하는 함량이 전체 함량의 65.1-89.5%로 매우 높아 일반 강수에 의해서 쉽게 용출될 수 있는 형태인 것으로 나타난 반면에, 물과 반응할 때 쉽게 용해되지 않는 안정한 형태인 잔류형태와 황화광물형태는 각각 전체 Zn함량의 6.1-16.4%와 2.6-13.7%로 나타났다(Fig. 5). 탄산염광물형태와 산화광물형태로 존재하는 Zn함량은 각각 0.3-3.6% 및 0.5-1.4%이었다. Pb는 전체 함량의 50.8-55.2%가 산화광물형태로 존재하여 가장 우세하였고 그 다음으로 탄산염형태로 존재하는 함량이 전체 함량의 16.0-37.1%이었으며, 두 존재형태의 합은 전체 납 함량의 71.2-89.9%이었다. 그러나 Zn의 경우에는 납의 존재형태와는 달리 양이온 형태로 존재하는 함량은 전체함량의 0.0-1.2%로 매우 미약하였다(Fig. 5). 이외 안정한 형태인 잔류형태와 황화광물형태로 존재하는 납함량은 각각 6.2-23.1%와 4.0-11.4%인 것으로 나타났다. Cd의 존재형태는 잔류형태가 가장 우세하였으며(전체 함량의

64.0-80.5%), 이는 Cd이 Zn보다 매우 안정한 형태로 존재함을 지시한다. 양이온교환형태와 탄산염광물형태로 존재하는 Cd 함량은 전체 함량의 9.2-17.1%이었으며, 산화광물과 황화광물형태로 존재하는 함량은 각각 전체 함량의 7.5-16.3%와 2.7-2.9%이었다(Fig. 5). Mn은 산화광물형태(전체 함량의 50.7-79.9%)가 가장 우세한 형태로 존재하였고, 그 다음으로 탄산염광물형태(전체 함량의 10.6-15.2%)와 양이온교환형태의 순(전체 함량의 1.8-25.5%)으로 존재하는 것으로 나타났다(Fig. 5).

건조한 상태의 시료에서(SC6, SC9, SC14), Pb의 경우에는 양이온과 교환될 수 있는 형태로 존재하는 함량이 전체 함량의 33.7-48.2%로 가장 우세하였고, 그 다음으로 전체 함량의 25.8-50.1%가 잔류형태로 존재하였다(Fig. 5). 산화광물형태는 전체 함량의 3.9-14.2%이었고 황화광물과 탄산염광물 형태는 각각 0.8-3.7%과 0.2-0.9%로 낮았다. Zn은 대체로 잔류형태로 존재하는 함량이 가장 우세한 존재형태이었으며(전체 함량의

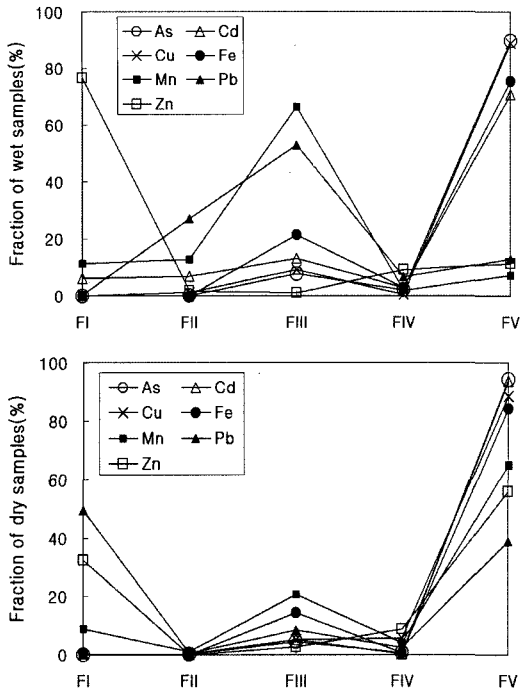


Fig. 5. The mean chemical partitioning of trace and major element within different fraction (FI-FV) in wet waste rocks and dry waste rocks from Sechang mine.

64.9-72.1%), 양이온교환형태로 존재하는 함량은 전체 함량의 11.5-26.4%로 젖어 있는 시료들과 존재형태의 차이가 반대인 것으로 나타났다(Fig. 5). 이외, 황화광물 형태로 존재하는 Zn함량은 11.2%와 7.2%인 것으로 나타났다. 탄산염광물형태와 산화광물형태로 존재하는 함량은 각각 0.0% 및 1.4-5.3% 이었다. Cd의 가장 우세한 존재형태는 잔류형태이었으며(전체 함량의 92.5-96.5%), 이는 Zn보다 Cd이 더 안정한 형태로 존재하는 것임을 지시하는 것으로 풍화작용에 의해 용해된 Cd이 산화환경에서 안정한 불용성 산화광물 혹은 탄산염광물로 침전되었거나 잔류형태로 존재하는 2차 광물에 포획되어 있음을 지시한다(Fig. 5). 양이온교환형태와 탄산염광물형태로 존재하는 카드뮴 함량은 전체 함량의 0.2-0.8%로 미약하였으며, 산화광물과 황화광물형태로 존재하는 함량은 각각 전체 함량의 2.7-7.2%와 0.0-1.1%이었다. Mn은 잔류형태(전체 함량의 42.5-76.9%)가 가장 우세한 존재형태이었고, 그 다음으로 전체 함량의 7.8-39.2%가 산화광물형태로 존재하였다. 양이온교환형태로 존재하는 함량은 전체 함량의 5.5-11.5%로 젖어 있는 시료보다 상대적으로 낮은 양이온교환형태를 보이고 있다. 황화광물형태와 탄산염광물형

태로 존재하는 함량은 각각 전체 함량의 2.4-5.5%와 0.0-3.4%로 낮았다(Fig. 5).

한편, Cu, As 및 Fe의 존재형태 연구결과 가장 우세한 형태는 시료의 상태와 상관없이 잔류형태(각각 전체 함량의 83-97%, 84.3-92.5% 및 73-88%)인 것으로 나타났으며, 그 다음으로 산화광물과 수반된 형태는 각각 전체 함량의 2-14%, 2.9-13.8% 및 9-24%를 차지하였다. 황화광물과 수반된 함량은 각각 전체 함량의 0-3%, 0.2-8.1% 및 0.1-3.7%이었다. 한편, 탄산염광물형태는 전체 함량의 2% 미만, 양이온교환형태는 검출한계 이하였다(Fig. 5). 이런 결과는 폐광석이 물에 젖어 있거나 또는 건조된 상태로 있더라도 세창광산의 폐광석에 함유되어 있는 As, Cu 및 Fe 원소는 잔류형태가 이들 원소를 고정하는 중요한 역할을 하고 있는 것으로 밝혀졌으며, 빗물 등 지표수와 반응하여도 쉽게 용해되지 않는 것임을 지시한다.

3.4. 지표수의 중금속 함량과 폐광석의 존재형태 연구결과와의 비교

제 3갱 입구에 쌓여 있는 폐광석에서 함량이 가장 높은 중금속 원소는 납(Pb)과 비소(As)인 것으로 나타났으며, 그 다음으로 함량이 높은 원소는 아연(Zn)과 카드뮴(Cd)이었으나 구리(Cu)의 함량은 비교적 낮은 것으로 확인되었다(Table 2). 그러나 광산배수 및 폐석장으로 부터 흘러나오는 침출수 내 중금속의 함량은 Zn이 가장 높고 As, Pb, Cu 및 Cd의 순서로 낮아지는 반면에, 갱내수와 침출수의 영향을 받는 지표수에서는 Zn이 가장 높고, Pb, Cu 및 Cd의 순서로 낮아지며 As는 거의 검출되지 않는 것으로 나타났다(Table 1).

폐광석에서 As 함량이 높은 반면 지표수에서 검출된 용존 As 함량이 낮게 검출된 원인은 폐광석 중에 전체 As 함량의 83-97%가 잔류형태로 존재하고 양이온교환형태 및 탄산염광물형태로 존재하는 As는 검출되지 않는 것으로 나타난 As의 존재형태 연구결과와 일치된다(Fig. 5). 또한 갱내수, 침출수 및 지표수에서 검출된 Cu와 Cd 함량이 비교적 낮은 원인은 양이온교환 및 탄산염광물형태로 존재하는 각 원소의 함량이 매우 낮은 반면에 용출이 매우 어려운 잔류형태로 존재하는 함량이 전체 함량의 각각 84-92% 및 64-96%인 존재형태 연구결과를 반영한다고 판단된다(Fig. 5).

갱내수와 침출수뿐만 아니라 지표수에 용해된 Zn 함량이 다른 원소와 비교하여 가장 높은 함량을 보이고 있는 세창광산 하천수계 지표수의 수질오염특성은(Table 1) 항상 갱내수에 젖어있는 폐광석의 경우 양이온교환

형태의 Zn 함량이 전체 함량의 65-89%를 차지하고, 건조된 상태로 있는 폐광석에 함유된 Zn도 전체 함량의 약 11-26%가 양이온교환형태로 존재하는 것으로 나타난 존재형태연구결과와 일치된다(Fig. 5). Pb의 경우 갯내수와 침출수 및 침출수와 갯내수에 영향을 받은 제 2갱 주변 pH 2.7-3.9의 지표수(SC5, SC7, SC8)에 높은 함량이 검출되었는데 (Fig. 4), 이러한 결과도 물에 젖어있는 폐광석에서 전체 Pb 함량의 71-90%가 산화광물형태 및 탄산염광물형태로 존재하고 건조된 상태로 있는 폐광석에서도 양이온교환형태로 존재하는 Pb가 전체 함량의 34-48%인 존재형태 연구결과와 관련성이 있는 것으로 보인다(Fig. 5).

4. 결 론

세창광산 하천수계 지표수의 수질특성은 건기에서 우기로 가면서 pH는 급격하게 낮아지고 Eh, 용존 SO_4^{2-} 및 중금속 원소의 함량은 증가되는 경향이 뚜렷하였다. 중요한 오염원은 갯내수와 폐석장으로부터 유출되는 침출수인 것으로 확인되었으며, 특히 하부 폐석장보다 상부 폐석장(제 2갱 입구 주변)에서 발생하는 침출수가 하천수계의 수질에 더 많은 영향을 주고 있음이 확인되었다. 갯내수와 침출수의 Eh와 용존 SO_4^{2-} 및 금속함량의 상관관계를 검토한 결과, 우기에 300-400 mV 이상의 Eh 값에서부터 용존 SO_4^{2-} 및 Zn 함량이 급격하게 증가하는 것이 관찰되었으며, 이는 황화광물의 산화작용이 증가되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

지표수의 중금속 함량은 하천수계 하류로 가면서 뚜렷하게 낮아지는 경향이 관찰되었으며, 이는 침전 및 흡착반응과 오염되지 않은 수계와 합류되면서 자연적으로 저감되고 있음을 지지하고 있다. 특히 중금속 원소 중 As는 하천수계에 침전된 철수산화광물(Fe-hydroxides) 혹은 철수산화황산염광물(Fe-oxyhydroxy-sulfates) 등에 수착(sorption)에 의해 비교적 빠른 시간 내에 제거되는 것으로 판단된다. 그러나 Zn의 경우에는 마지막 채취지점에서 건기와 우기 모두 배경값에 비교하여 15-50배 정도 높은 것으로 확인되어 이후 추적조사가 필요하다.

한편, 폐광석에서 함량이 가장 높은 중금속 원소는 Pb와 As이고, 그 다음으로 함량이 높은 원소는 Zn, Cd, Cu의 순서로 낮은 것으로 확인되었으나, 지표수에서는 Zn이 함량이 가장 높고, Pb, Cu 및 Cd의 순서로 낮아지며 As는 거의 검출되지 않았으며, 이는 폐광

석에서의 각 원소의 지구화학적 존재형태와 일치된다. As의 경우, 전체 As 함량의 83-97%가 잔류형태로 존재하고, 양이온교환형태 및 탄산염광물형태로 존재하는 As는 검출되지 않으며, Cu와 Cd도 각각 전체 함량의 84-92% 및 64-96%가 잔류형태로 존재하는 것을 반영한다고 판단된다. 지표수에 용해된 Zn 함량이 다른 원소에 비교하여 가장 높은 함량을 보이고 있는 것은 전체 함량의 11-89%가 양이온교환형태로 존재하는 것과 일치된 결과이며, Pb의 경우 전체 함량의 71-90%가 산화광물형태 및 탄산염광물형태로 존재하거나 혹은 전체 함량의 34-48%가 양이온교환형태로 존재하는 것과 관련성이 있다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(전국 금속광화대 권역별 중금속해제 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발, OAA2004030-2005(2))의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강민주, 이평구, 최상훈, 신성천 (2003) 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화, 자원환경지질, 36권, 177-189.
- 강민주, 이평구 (2005) 폐광산 지역 폐광석 및 광미에서 비소의 고정 메커니즘과 용출특성. 자원환경지질, 38권, p. 499-512.
- 대한광업진흥공사 (1977) 광상시추조사보고 3호.
- Berger, A.C., Bethke, C.M. and Krumhansl, J.L. (2000) A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district. *Appl. Geochem.*, v. 15, p.655-666.
- Bigham, J.M. (1994) Mineralogy of ochre deposits formed by sulfide oxidation. In: Jambor, J.L. and Blowes, D.W., Editors, 1994. *Short Course Handbook on Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*, Mineralogical Association of Canada, p. 103-132.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds) *Sulfate minerals: crystallography, geochemistry, and environmental significance*. *Rev Mineral Geochem.* v. 40, p. 351-403.
- Bowell, R.J. and Bruce, I. (1995) Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Appl. Geochim.*, v. 10, p. 237-250.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., García-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F. and Burló, F. (2004) Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster, *Geoderma*, v. 122, p. 195-203.
- Casiot C., Morin G., Juillot F., Bruneel O., Personne J.C., Leblanc M., Duquesne K., Bonnefoy V. and Elbaz-Pou-

- lichet (2003) Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoule's creek, France). *Water Res.* v. 37, p.2929-2936.
- Chapman, B.M., Jones, D.R. and Jung, R.F. (1983) Processes controlling metal ion attenuation in acid mine drainage stream. *Geochim. Cosmochim., Acta* 47, p. 1957-1973.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialès, Aveyron. France. *Appl. Geochem.*, 18, 395-408.
- Davis, J.A. and Kent, D.B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Hochella M.F., White A.F.(eds) *Mineral-water interface geochemistry: reviews in mineralogy*. Mineralogical Society of America, Washington, v. 23, p. 177-260.
- Dold, B. and Fontboté, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile, *Chem. Geol.*, v. 189, p. 135-163.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990) Surface complexation modeling-hydrous ferric oxide. Wiley, New York, p. 393.
- Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications, *Mineral. Mag.*, v. 64, p. 995-1006.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., and Ikeda, H. (2003) A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Appl. Geochem.*, v. 18, p. 1267-1278.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C. and Macklin, M.G. (1999) Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 1015-1030.
- Kimball, B.A., Broshears, R.A., McKnight, D.M. and Bencala, K.E. (1994) Effects of instream pH modification on transport of sulfide-oxidation products. In: Alpers, C.N. and Blowes, D.W., Editors, 1994. *The Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, Am. Chem. Soc. Symp. Series, v. 550, p. 224-243.
- Leblanc, M., Achard, B., Ben Othman, D., Luck, J. M., Bertrand-Sarfati, J. and Personné, J.Ch. (1996) Accumulation of arsenic from acidic mine waters by ferruginous bacterial accretions (stromatolites). *Appl. Geochem.*, v. 11, p. 541-549.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H. and Touray, J.C. (2005) Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea, *Appl. Geochem.*, v. 20, p. 1687-1703.
- Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne(southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact*, *Environ. Geol.*, 41, 417-429.
- McCarty, D.K., Moore, J.N. and Marcus, W.A. (1998) Mineralogy and trace element association in an acid mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extraction. *Appl. Geochem.*, v. 13, p. 165-176.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada, *J. Contaminant Hydrol.*, v. 33, p. 247-271.
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J. and Stuparyk, R.A. (1998) Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters, *Environ. Geol.*, 33, 209-217.
- Smith, K.S. (1999) Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. In: Plumlee, G.S., Losdon, M.J. (eds) *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A. Processes, Techniques, and Health Issues*: Society of Economic Geologists. *Rev. Econ. Geol.* v. 6A, p. 161-182.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-850.
- Webster, J.G., Swedlund, P.J. and Webster, K.S. (1998) Trace metal adsorption onto an acid mine drainage Fe(III) oxyhydroxysulphate. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 1361-1368.