

인대광산 지역 광산배수에 영향을 받은 하천에서 미량원소의 계절적인 수질변화와 자연저감

강민주^{1,2} · 이평구^{1*} · 최상훈²

¹한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ²충북대학교 지구환경과학과

Seasonal Variation and Natural Attenuation of Trace Elements in the Stream Water Affected by Mine Drainage from the Abandoned Indae Mine Areas

Min-Ju Kang^{1,2}, Pyeong-Koo Lee^{1*} and Sang-Hoon Choi²

¹Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University

Seasonal and spatial variations in the concentrations of trace elements, pH and Eh were found in a creek watershed affected by mine drainage and leachate from several waste rock dumps within the As-Pb-rich Indae mine site. Because of mining activity dating back to about 40 years ago and rupture of the waste rock dumps, this creek was heavily contaminated. Due to the influx of leachate and mine drainage, the water quality of upstream reach in this creek was characterized by largest seasonal and spatial variations in concentrations of Zn(up to 5.830 mg/l), Cu(up to 1.333 mg/l), Cd(up to 0.031 mg/l) and SO₄²⁻(up to 173 mg/l), relatively acidic pH values (3.8-5.1) and highly oxidized condition. The most abundant metals in the leachate samples were in order of Zn(0.045-13.909 mg/l), Fe(0.017-8.730 mg/l), Cu(0.010-4.154 mg/l) and Cd(n.d.-0.077 mg/l), with low pH(3.1-6.1), and high SO₄²⁻(up to 310 mg/l). The mine drainage also contained high concentrations of Zn, Cu, Cd and SO₄²⁻ and remained constantly near-neutral pH values(6.5-7.0) in all the year. While the leachate and mine drainage might not affect short-term fluctuations in flow, it may significantly influence the concentrations of chemicals in the stream. The abundance and chemistry of Fe-(oxy)hydroxide within this creek indicated that the Fe-(oxy)hydroxide formation could be responsible for some removal of trace elements from the creek waters. Spatial and seasonal variations along downstream reach of this creek were caused largely by the influx of water from uncontaminated tributaries. In addition, the trace metal concentrations in this creek have been decreased nearly down to the background level at a short distance from the discharge points without any artificial treatments after hydrologic mixing in a tributary. The nonconservative(i.e. precipitation, adsorption, oxidation, dissolution etc.) and conservative(hydrologic mixing) reactions constituted an efficient mechanism of natural attenuation which reduces considerably the transference of trace elements to rivers.

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

비소와 납 함유량이 높은 인대광산 지역에 분포하는 여러 폐광석 적치장으로부터 유출된 침출수와 광산배수에 영향을 받은 수계에서 미량원소, pH 및 산화환원전위차의 계절적 및 공간적인 변화가 관찰되었다. 채광활동이 약 40년 전이었고 폐광석 적치장이 유실되었기 때문에 이 수계는 심각하게 오염된 상태이었다. 침출수와 광산배수의 유입으로 인하여 수계 상류구간의 지표수는 비교적 약 산성 및 강한 산화환경 특성이 있으며, 아연(최대 5.830 mg/l), 구리(최대 1.333 mg/l), 카드뮴(최대 0.031 mg/l) 및 황산염(최대 173 mg/l) 함량의 계절적 및 공간적인 변화가 큰 특징이 있었다. 침출수에서 가장 함량이 높은 원소의 순서로 나열하면 아연(0.045-13.909 mg/l), 철(0.017-8.730 mg/l), 구리(0.010-4.154 mg/l) 및 카드뮴(n.d.-0.077 mg/l)이며, pH는 낮으며 황산염 함량(최대 310 mg/l)은 높았다. 광산배수도 아연, 구리, 카드뮴 및 황산염 함량이 높았으며, pH는 연중 중성으로 일정하게 유지되었다. 침출수와 광산배수가 단기적인 수계 유량의 변동에 영향을 줄 수 없을 지라도 수계의 화학원소 함량에 강한 영향을 주었다. 수계 내 철(수)산화광물이

*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

풍부하다는 것과 화학적 특성은 철(수)산화광물의 침전이 이 수계의 지표수로부터 미량원소를 제거하는 데 중요한 역할을 하고 있음을 지시하였다. 이 수계의 하류 구간에서의 공간적 및 계절적인 변화는 오염되지 않은 지류로부터 유입되는 지표수에 의해 크게 기인하였다. 또한, 이 구간에서의 미량원소의 함량은 어떠한 인위적인 처리 없이도 광산 배수와 침출수가 배출되는 지점으로부터 가까운 거리에서 지류와 수리학적으로 혼합되어진 후 배경값과 거의 유사한 함량으로 낮아졌다. 비보존성 반응(즉 침전, 흡착, 산화, 용해 등)과 보존성 반응(예; 수리학적 혼합)은 미량원소가 강으로 이동되는 것을 크게 감소시키는 효과적인 자연저감 기작이었다.

주요어 : 미량원소, 광산배수, 침출수, 폐광석, 자연저감

1. 서 론

황화광물이 다양으로 함유되어 있는 광산 폐기물(광미와 폐광석 등)이 계곡에 적치되어 있거나 계곡에 인접한 사면에 부적절하게 방치되어 있을 경우 계곡을 따라 흐르는 지표수와 반응할 뿐만 아니라 비가 올 경우 광산폐기물과 빗물이 반응하여 발생된 강한 산성의 침출수가 유입되어 하천 생태계에 중요한 환경문제를 일으킬 수 있다. 이 침출수는 일반적으로 낮은 산도 (pH)와 높은 함량의 황산염(SO_4^{2-})과 중금속 등의 유해한 미량원소(trace elements)를 함유하고 있는 것이 특징이다(Fukushi *et al.*, 2003; Kang *et al.*, 2006). 한편, 침출수가 유입된 하천의 수질은 광화작용의 특성과 광산지역에 분포하는 모암의 지구화학적 특성 차이에 따라 다양한 양상을 보이고 있으며(Bowell and Bruce, 1995; Hudson-Edwards *et al.*, 1999; Berger *et al.*, 2000), 인위적인 처리를 하지 않아도 오염원으로부터 가까운 거리에서 지표수 중 미량원소의 함량이 배경농도까지 낮아지기도 한다(Chapman *et al.*, 1983; Kimball *et al.*, 1994; Berger *et al.*, 2000). 침출수에 의해 오염된 지표수의 미량원소 함량이 오염원으로부터 비교적 가까운 거리에서 자연적으로 낮아지는 원인은 지역적인 수문학적 특성에 의하여 오염되지 않은 지표수와 합류되어 발생한 희석(dilution) 등 물리적인 요인과 화학적 특성(즉, pH , Eh, 미량원소의 함량 등)의 변화에 따라 용해되었던 미량원소가 2차 광물로 침전(공침)되거나 침전된 다른 광물에 흡착되어 자연적으로 저감되는 화학적인 요인(McGregor *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Frau, 2000; Mascaro *et al.*, 2001)이 있다. 폐광산 지역 하천수계에서 흡착 혹은 공침을 통하여 지표수의 미량원소 함량을 자연적으로 저감 혹은 제어하는 2차 광물로는 (수)산화철광물(Fe-(oxy)hydroxides)이 대표적으로 침철석(goethite), 폐리하이드라이트(ferrihydrite), 슈워트마나이트(schwertmannite) 등이 일반적으로 관찰되고 있다. 한편, 폐광석과 광미에

서 채취한 산화된 황화광물에 대한 광물학적 연구결과에서도, 산화환경에서 안정한 불용성 2차 광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 현장에서 자연적으로 고정화되고 있는 것으로 밝혀지고 있다(Dold and Fontboté, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003; Kang *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005). 따라서 금속광산을 폐광함으로 인하여 발생하고 있는 환경오염 문제를 가장 경제적이고 적절한 복원방법을 이용하여 처리하기 위해서는 유해한 미량원소의 오염원(source)에 대한 정확한 특성평가와 더불어 그 지역에서 발생하고 있는 오염 확산경로(pathway)와 이를 제어하는 메커니즘(희석, 침전, 흡착, 치환 등)에 대한 정밀한 관측과 평가가 필요하다고 할 수 있다.

이번 연구는 인대광산 지역 수계를 대상으로 상부에서 하부로 거리에 따라 광산배수, 침출수 및 지표수를 채취하여 광산배수와 침출수가 폐광산지대 집수유역 수계의 미량원소 오염에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 또한 집수유역 내 지표수의 계절 및 공간적 수질 변화를 관찰하여 오염범위를 파악하고 하천에 침전된 이차광물에 대한 지구화학적 연구결과와 종합하여 오염된 미량원소의 자연저감의 주요 요인과 기작을 규명하고자 하였다.

2. 연구지역 개요

인대광산은 전북 진안군 성수면 구신리(동경 $127^{\circ}22'$, 북위 $35^{\circ}41'$)에 위치한다. 광산 부근 일대의 지질은 경상계 낙동충군 하부에 속하는 사암, 셰일, 역암 등이 넓게 분포하고 있다(KORES, 1987). 광상은 퇴적암층의 열곡을 충진한 합금은석영맥으로 4-5개이다. 광석광물은 황동석, 방연석, 섬아연석, 유비철석 및 황철석 등이다. 초기 개발되었던 시기는 불화실하나 소규모의 채광 및 탐광을 실시되었었고 연간 600여톤(Au 10-15 g/t, Ag 200-250 g/t, Cu 2-3%)씩 생산한 바 있으며 현재는 휴광중이다(KORES, 1987). 인대광산의 폐석장은

모두 5개소에 분포하였다. 제 1-4 폐석장으로부터 폐광석이 유실되고 있으며 유실된 폐광석은 인대광산 주수계로 유입되어 하천바닥에 쌓여 있다. 제 5폐석장은 해발 510-570 m 부근에 주수계의 계곡을 매워 적치되어 있어 상류에서 흘러오는 지표수가 5폐석장 상부를 흐르다 스며들어 복류를 한다.

인대광산의 영향을 받는 하천수계는 해발 700 m부

터 시작되었으며, 제 2, 3 및 4폐석장의 측면을 따라 발달되었으며, 제 5폐석장 상부로 흐르다가 수많은 지류와 합류되어 유량이 증가하면서 구신리 염북마을 앞을 지나 섬진강으로 흘러간다. 제 2 및 3폐석장에서 광산폐기물과 빗물이 반응하여 발생한 침출수(각각 ID1, 2 및 ID 3, 5, 6)는 비가 올 때만 간헐적으로 흘러 하천으로 유입되고 있었으며, 건기에는 침출수가

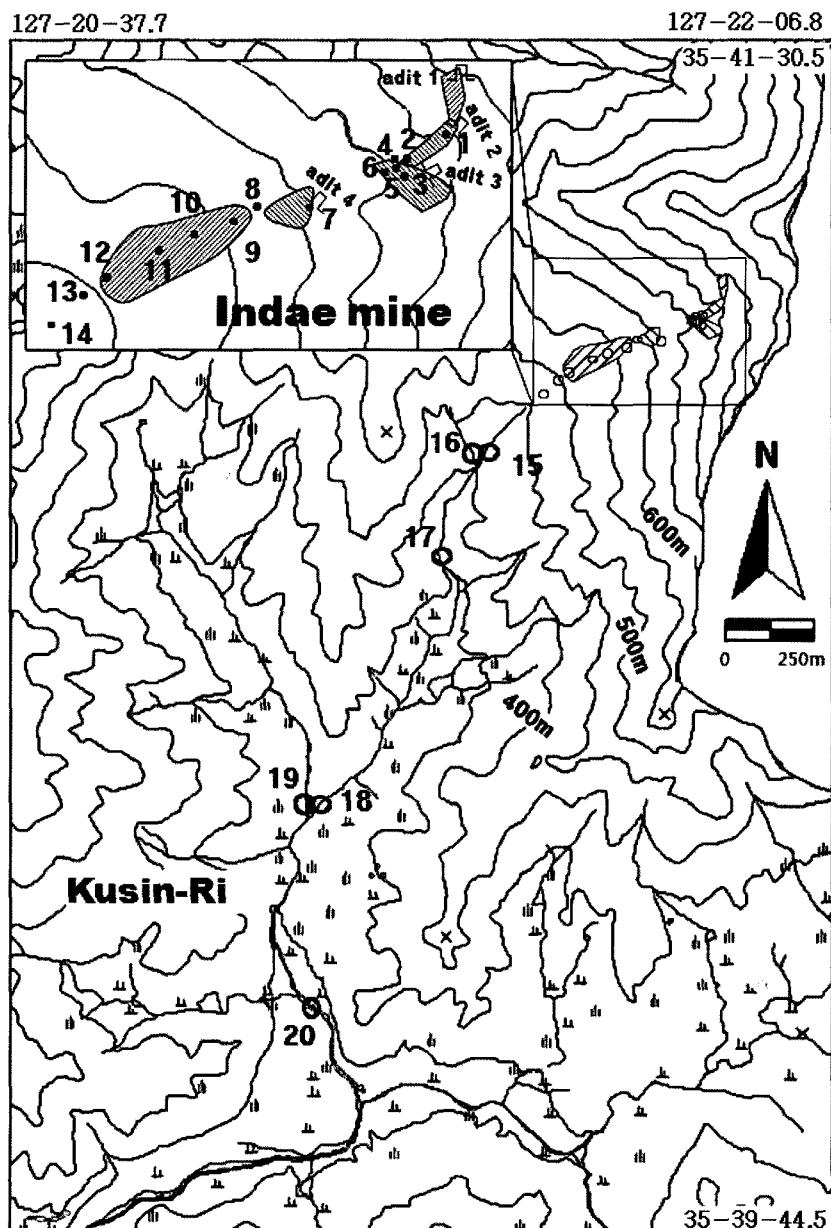


Fig. 1. Location map showing the studied area in relation to the Indae Mine district. Numbers indicate waster sample sites.

발생되지 않는 것으로 확인되었다. 제 1개, 2개 및 3개에서는 광산배수가 관찰되지 않았다. 제 4개에서 훌러나오는 광산배수(ID 7)는 우기는 물론이고 건기에도 계속해서 흐르고 있으며, 개 앞의 폐석 적치장(제 4폐석장) 위로 흐르거나 폐석더미 하부로 스며들어 하천으로 유입된다(ID 8). 제 4개 입구와 제 4폐석장 상부에는 광산배수로부터 침전된 산화물로 인하여 적화현상을 보이고 있다. 제 4개 광산배수와 합류된 지표수는 제 5폐석장 위로 흐르고 있으며(ID 9, 10, 11, 12 및 13) 일부는 하부로 스며들어 복류를 하는 것으로 추정된다. 제 5폐석장 상부로 흐르는 하천 바닥에는 침전물이 괴복되어 있다. 제 5폐석장이 끝나는 지점에서부터 하천수계(ID 14, 15, 17, 18 및 20)는 광산지대를 경유하지 않은 여러 수계의 지표수(ID 16, 19)와 합류하면서 흐르는 물의 양이 크게 증가하였다.

3. 시료채취 및 분석

3.1. 하천수계 지표수, 침출수 및 광산배수의 시료 채취

인대광산의 주요 오염원인 광산 폐기물과 광산배수의 영향을 직접적으로 받는 하천수계의 공간적 및 계절적인 수질변화를 관찰하기 위하여, 인대광산 접수유역 내 지표수(ID 4, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 및 20), 침출수(ID 1, 2, 3, 5 및 6) 및 광산배수(ID 7)를 대상으로 2005년 5월부터 2006년 2월까지 건기(2005년 5, 11월 및 2006년 2월)와 우기(2005년 6, 7 및 8월)로 구분하여 7회 채취하였다. 지표수는 침출수와 광산배수의 영향을 받아 수질이 악화되는 상류(upstream reach: ID4, 8, 9, 10, 11, 12, 13)와 오염되지 않은 지류(ID16, 19)와 합류되어 회석으로 인하여 수질이 급격하게 회복되는 하류(downstream reach: ID14, 15, 17, 18, 20)로 구분하였다(Fig. 1). 이 중에서, ID4는 2 및 3 폐석장에서 발생된 침출수의 영향을 받는 지점이며, ID 8은 광산배수에 영향을 받는 지점 및 ID9-13은 제 5 폐석장 상부표면으로 유입되어 흐르는 지점이다. 지표수, 침출수 및 광산배수 등의 시료 채취는 0.45 μm의 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 냉장 보관하였다. 그리고 음이온 중 중탄산 이온(HCO_3^-) 함량은 현장에서 pH 종말점을 4.3으로 하는 적정법을 이용하여 측정하였다. 수소이온

pH, 온도, 산화환원전위(Eh) 및 전기전도도(EC) 등은 시료채취 시 현장에서 측정하였다. pH는 Orion사의 측정기이고 완충용액(pH=4, 7, 10)으로 보정하여 사용하였다. DO, EC 및 Eh는 TOA사의 측정기를 이용하였다.

3.2. 폐광석 시료 채취

인대광산의 폐석장은 적치된 위치에 따라 상부로부터 제 1, 2, 3, 4 및 5폐석장으로 구분하였다. 인대광산 주수계가 제 5폐석장 상부로 흐르고 있기 때문에 제 5폐석장은 제 4개에서 훌러나오는 광산배수와 함께 중금속 등 미량원소의 직접적인 오염원인 것으로 확인되었다. 그러나 제 1, 2, 3 및 4폐석장이 유실되어 인대광산 주수계 하천바닥에는 광산 폐기물이 쌓여 있으므로 하천수계의 수질에 영향을 줄 것으로 판단된다. 따라서 제 1-5폐석장에 적치된 폐광석에 함유된 중금속의 총합량에 관한 정보는 건기 및 우기에 발생할 수 있는 인대광산 주변 하천수계 중금속 오염의 유형과 오염정도 및 오염학산에 대한 중요한 정보를 제공한다.

인대광산에 적치된 폐광석에 함유된 미량원소의 함량을 측정하기 위하여 제 1-4폐석장을 대상으로 각 폐석장의 규모를 고려하여 제 1폐석장에서 4개 지점, 제 2폐석장에서 8개 지점, 제 3폐석장에서 17개 지점 및 제 4폐석장에서 4개 지점 등 33개 지점에서 시료를 채취하였다. 5폐석장은 폐광석의 입도가 자갈 이상의 매우 큰 조립질로 구성되어 있어 화학분석용 시료 채취가 불가능하여 제외하였다. 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.

3.3. X-선회절분석

하천 수계에서 채취한 침전물의 광물학적 조성을 규명하기 위해 강원대학교의 산업광물은행의 X-선회절분석(Rigaku model D/Max-2200)을 실시하였다. X-선회절분석은 CoKα를 사용하여 40 kV/30 mA의 가속전압 및 전류 조건과 5-80°의 2θ 범위에서 0.04°/sec 간격의 연속적 주사방식(continuous-scan)으로 실시하였다.

3.4. 화학분석

전합량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1 g에 HNO_3 5 mL를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후, HClO_4 와 HNO_3 (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.

화학분석 시료와 물시료의 양이온 분석은 고려대학

교 전략광물자원연구센터의 ICP-AES (Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 W, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow

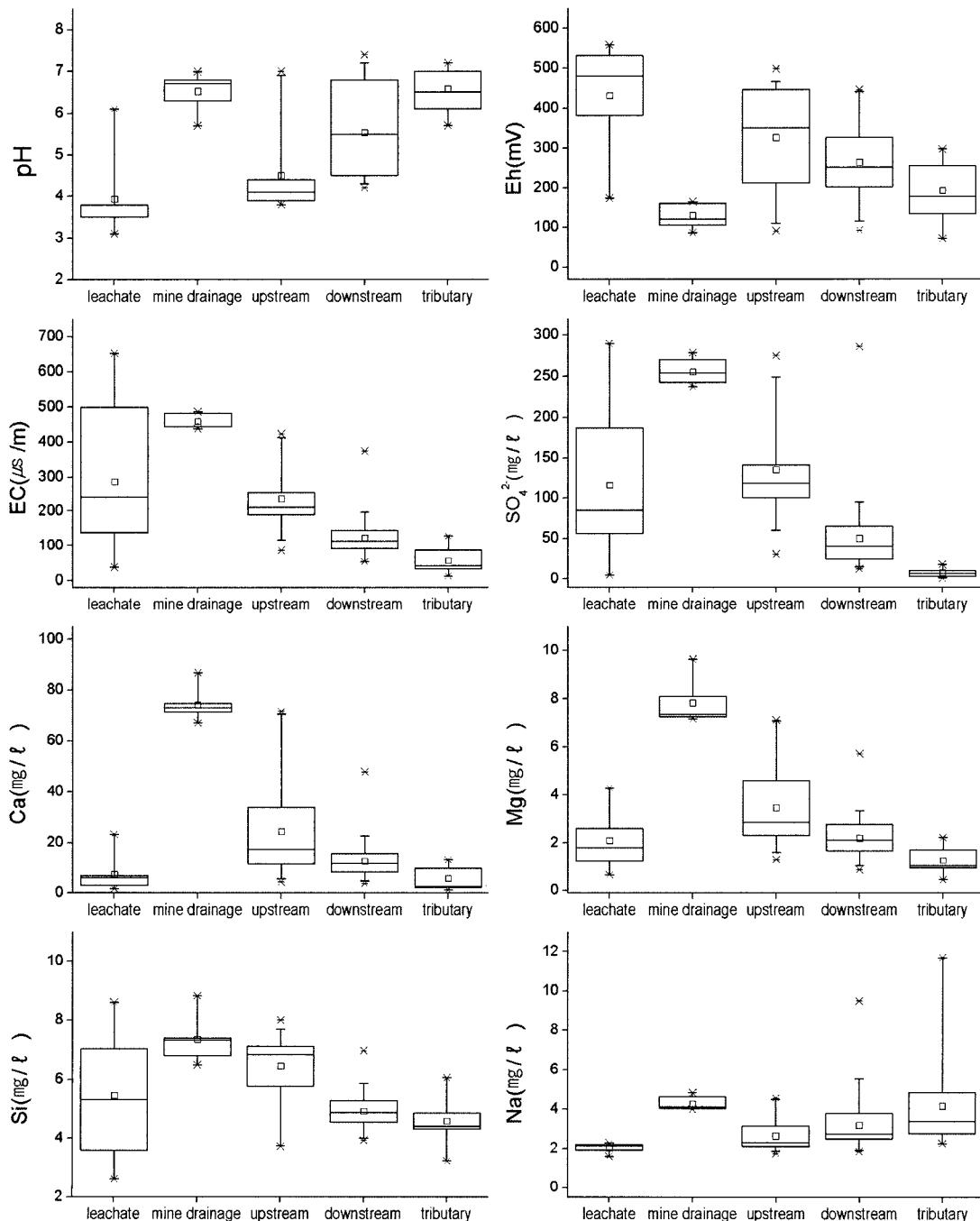


Fig. 2. Boxplots of pH, Eh, EC, SO_4^{2-} and concentrations of major cations in seasonal water samples of Indae Mine creek(from May 2005 to February 2006).

Table 1. Mean and range of physicochemical parameters, major anions, and trace elements in water samples within Indae mine area (from May 2005 to February 2006).

	Field parameters				Major anions(mg/l)				Major cations(mg/l)								Trace elements(mg/l)						
	T (°C)	pH	EC (μs/cm)	Eh (mV)	DO (mg/l)	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Al	Zn	Cd	Pb	Cu	As	
limit a																							
limit b	5.8-8.6	5.8-8.6	5.8-8.6	5.8-8.6																			
limit c																							
leachate	mean	20.3	3.9	286	432	6.5	4.39	2.66	5.52	116	7.50	2.11	2.04	0.51	5.47	2.595	0.281	2.456	5.355	0.031	0.002	1.703	0.018
	min	14.2	3.1	39	174	5.8	2.93	2.03	3.88	5	1.73	0.67	1.61	0.24	2.64	0.017	0.006	0.000	0.045	0.000	0.000	0.010	0.000
	max	30.9	6.1	652	559	7.0	5.86	3.68	8.42	290	23.36	4.30	2.29	1.85	8.61	7.724	0.663	6.065	13.338	0.073	0.023	4.094	0.123
	Stddev	5.3	1.0	213	126	0.5	1.46	0.44	1.79	95	7.20	1.25	0.21	0.41	2.07	3.019	0.232	2.044	4.524	0.025	0.006	1.598	0.043
	CV	0.3	0.2	0.7	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3	0.8	1.0	0.6	0.1	0.8	0.4	1.2	0.8	0.8	0.8	0.8	3.6	0.9	2.4
mine	mean	12.5	6.5	459	130	5.5	17.88	2.85	0.57	255	74.10	7.82	4.27	0.97	7.36	0.671	2.700	0.008	6.791	0.023	0.000	0.069	0.000
	min	7.5	5.7	438	87	2.9	10.98	2.47	0.00	237	67.12	7.17	4.01	0.85	6.50	0.000	2.137	0.000	4.405	0.000	0.000	0.000	0.000
	max	14.5	7.0	487	165	7.4	27.82	3.42	0.87	279	86.79	9.63	4.85	1.09	8.83	1.457	3.671	0.024	10.110	0.035	0.000	0.138	0.000
	Stddev	3.0	0.4	21	30	2.4	6.63	0.31	0.29	15	6.14	0.88	0.33	0.09	0.73	0.659	0.554	0.011	2.040	0.012	0.000	0.051	0.000
	CV	0.2	0.1	0.0	0.2	0.4	0.4	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	0.2	1.3	0.3	0.5	0.0	0.7	0.0	
upstream	mean	15.2	4.5	235	326	5.9	6.53	2.53	4.28	136	24.57	3.48	2.66	0.63	6.46	0.142	0.707	2.073	4.435	0.018	0.012	0.771	0.005
	min	2.5	3.8	86	91	2.5	0.73	1.89	0.61	31	4.45	1.30	1.75	0.31	3.74	0.000	0.131	0.000	1.698	0.000	0.000	0.036	0.000
	max	25.4	7.0	423	498	11.6	19.76	3.23	7.40	275	71.54	7.10	4.58	0.99	8.01	0.456	1.717	3.316	6.591	0.031	0.077	1.333	0.108
	Stddev	6.8	0.9	84	131	2.5	6.78	0.29	1.90	58	19.65	1.60	0.79	0.16	1.06	0.118	0.429	1.052	0.933	0.010	0.019	0.365	0.020
	CV	0.4	0.2	0.4	0.4	0.4	1.0	0.1	0.4	0.4	0.8	0.5	0.3	0.3	0.2	0.8	0.6	0.5	0.2	0.5	1.6	0.5	
down-stream	mean	15.2	5.5	123	265	5.6	10.28	3.75	5.07	50	12.61	2.21	3.20	0.81	4.93	0.020	0.208	0.602	1.484	0.004	0.001	0.216	0.001
	min	7.4	4.2	54	93	2.8	0.00	2.11	0.00	13	3.93	0.88	1.86	0.38	3.95	0.000	0.000	0.000	0.038	0.000	0.000	0.000	0.000
	max	24.9	7.4	374	446	9.9	43.92	12.99	14.73	286	48.10	5.71	9.48	1.97	6.97	0.082	1.242	3.822	5.364	0.025	0.021	0.834	0.030
	Stddev	6.4	1.1	59	94	2.6	11.30	2.26	3.74	49	7.89	0.93	1.40	0.46	0.61	0.019	0.244	0.847	1.353	0.006	0.004	0.215	0.006
	CV	0.4	0.2	0.5	0.4	0.5	1.1	0.6	0.7	1.0	0.6	0.4	0.4	0.6	0.1	0.9	1.2	1.4	0.9	1.5	4.1	1.0	
tributary	mean	14.9	6.6	57	192	4.8	18.72	4.07	6.36	8	5.86	1.27	4.16	0.93	4.59	0.017	0.005	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
	min	7.6	5.7	12	72	3.2	3.66	2.25	0.38	1	1.26	0.46	2.25	0.40	3.24	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	max	25.2	7.2	128	297	6.8	51.24	8.86	14.12	18	13.25	2.22	11.69	2.03	6.07	0.052	0.017	0.051	0.011	0.000	0.000	0.005	0.000
	Stddev	6.4	0.5	34	68	1.8	15.10	1.98	3.96	5	4.43	0.57	2.39	0.71	0.19	0.005	0.016	0.003	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
	CV	0.4	0.1	0.6	0.4	0.4	0.8	0.5	0.6	0.7	0.8	0.4	0.6	0.2	1.1	1.0	1.6	1.8	0.0	0.0	3.7	0.0	

limit a : Surface water quality standards for human health protection

limit b : Drinking water standards

limit c : Effluent limitation guidelines of contaminants

CV: Coefficient Variation (%), Max: Maximum, Min: Minimum, Stddev: Standard deviation

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 회석하여 사용하였다. 물시료의 음이온(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)는 한국지질자원연구원의 IC(Model Dionex 120)을 이용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 침출수 및 광산배수의 수질 특성

우기에 2폐석장 및 3폐석장으로부터 흘러나오는 침출수(각각 ID1, 2 및 ID3, 5 6)의 pH는 각각 3.5-6.1과 3.1-3.9(평균 3.9±1.0)이었으며, 각각 Eh 174-532 mV 및 303-559 mV(평균 432±126 mV), EC 39-193 µS/cm 및 241-652 µS/cm(평균 286±213 µS/cm), 황산염(SO₄²⁻) 5-81 mg/l 및 85-290 mg/l(평균 116±95 mg/l) 이었다(Table 1). 침출수에 용해된 미량원소 중 용존 함량이 가장 높은 원소는 Zn(평균 5.355±4.524 mg/l, 0.045-13.338 mg/l)이었으며 Fe (평균 2.595±3.019 mg/l, 0.017-7.724 mg/l), Cu(평균 1.703±1.598 mg/l, 0.010-4.094 mg/l), Mn(평균 0.281±0.232 mg/l, 0.006-0.663 mg/l) 및 Cd(평균 0.031±0.025 mg/l, n.d.-0.073 mg/l)도 비교적 높은 함량이 검출된 것으로 나타났으나, Pb(평균 0.002±0.006 mg/l, n.d.-0.023 mg/l)와 As(평균 0.018±0.043 mg/l, n.d.-0.123 mg/l)는 대체로 검출한계 이하였다(Fig. 2). 3폐석장의 침출수에서 검출된 미량원소 함량이 2폐석장의 침출수에서 검출된 함량보다 현저하게 높았으며(Fig. 2), 이는 2폐석장보다 3폐석장이 지표수의 수질에 더 심각한 영향을 주고 있음을 지시한다. 우기에 발생되는 침출수의 수질은 시기에 따라 변화가 큰 것으로 나타났으며(CV: 0.8-3.6), 특히 Pb와 As의 함량은 CV 값이 각각 3.6과 2.4이었다(Table 1).

제 4갱에서 흘러나오는 광산배수(ID7)의 수질은 건기와 우기와 상관없이 항상 일정한 것으로 나타났으며 (Fe와 Al를 제외하면 CV 값이 최대 0.7), pH 5.7-7.0, Eh 87-165 mV, EC 438-487 µS/cm 및 SO₄²⁻ 237-279 mg/l을 보이고 있다(Table 1). 광산배수에서 검출된 미량원소의 함량은 침출수의 경우와 마찬가지로 Zn(4.405-10.110 mg/l, 평균 6.791±2.040 mg/l)이 가장 높았으며, Mn(평균 2.700±0.554 mg/l, 2.137-3.671 mg/l), Fe n.d.-1.457 mg/l(평균 0.671±0.659 mg/l), Cu n.d.-0.138 mg/l(평균 0.069±0.051 mg/l) 및 Cd n.d.-0.035 mg/l(평균 0.023±0.012 mg/l)이 검출되었으나, Pb, As는 모두 검출한계 이하였다(Fig. 2). 이는 광산배수가 하천수계의 Zn과 Cd 오염을 가중시키는 주요 오염원

임을 지시한다. 광산배수에 용해된 Ca(평균 74.10±6.14 mg/l)와 Mg(평균 7.82±0.88 mg/l)의 함량은 침출수의 Ca와 Mg 함량(각각 7.50±7.20 mg/l과 2.11±1.25 mg/l)보다 3-8배 증가되었으며(Fig. 3), 이는 광산배수와 모암의 탄산염광물(방해석 및 백운석 등)과 반응하였기 때문인 것으로 해석된다. 따라서 광산배수의 pH가 계절적인 영향을 받지 않고 항상 중성을 보이고 미량원소의 함량도 시기에 따른 변화를 보이지 않는 것은 간내부에서 발생한 산성광산배수(AMD)가 흘러나오면서 모암에 함유된 탄산염광물과의 중화반응에 기인하는 것으로 판단된다. 이는 침출수와 광산배수의 pH 및 Eh를 비교한 결과에서도 추정이 가능하게 한다(Fig. 4). 즉, 광산배수의 pH가 상승함으로써 광산배수에 용해된 Fe가 철수산화광물을 침전되고 광산배수에 용해되어 있던 미량원소가 흡착되었기 때문인 것으로 해석된다.

4.2. 오염원으로부터 거리에 따른 지표수의 수질변화 특성

인대광산 수계 상류의 경우, 침출수와 광산배수의 영향으로 하류방향으로 가면서 지표수의 pH는 감소하고 (평균 4.5±0.9, 3.8-7.0), Eh(평균 326±131 mV, 91-498 mV), EC(평균 235±84 mV, 86-423 mV) 및 SO₄²⁻(평균 136±58 mg/l, 31-275 mg/l)와 Zn(평균 4.435±0.933 mg/l, 1.698-6.591 mg/l), Mn(평균 0.707±0.429 mg/l, 0.131-1.717 mg/l), Fe(평균 0.142±0.118 mg/l, n.d.-0.456 mg/l) 및 Cd(평균 0.018±0.010 mg/l, n.d.-0.031 mg/l) 등 미량원소의 함량은 증가되는 경향이 뚜렷하므로 수계의 오염이 심화되는 구간이라고 판단된다(Fig. 5). 일부 구간에서 Fe 함량은 감소하는 경향이 관찰되었으며, 이는 산화철광물의 침전반응에 의한 것으로 판단된다. 이 구간 지표수에 용해된 음이온과 Zn, Fe 및 Cd의 함량은 침출수와 광산배수보다 낮은 함량을 보이고 있다(Fig. 2, 3). 그러나 용존 Cu 함량은 0.036-1.333 mg/l(평균 0.771±0.365 mg/l)으로 광산배수의 함량보다 더 높은 것으로 나타났으며, 이는 5폐석장의 영향으로 증가된 것으로 판단된다(Fig. 2). 침출수 및 광산배수에서 대체로 검출한계 이하이었던 Pb와 As 함량은 각각 평균 0.012±0.019 mg/(n.d.-0.077 mg/l)와 0.005±0.020 mg/(n.d.-0.108 mg/l)이 검출되었으며(Table 1), 이는 5폐석장 상부로 흐르는 지표수와 폐광석의 반응에 의한 영향으로 판단된다. CV 값을 검토한 결과, Zn, Cu 및 Cd은 0.2-0.5로 시료채취 시기 및 위치에 따른 함량 변화가 미약한 반면, Pb와 As는 각각 1.6과 4.3으로 시료채취 시기에 따른 함량의 변화가 매우 큰 것

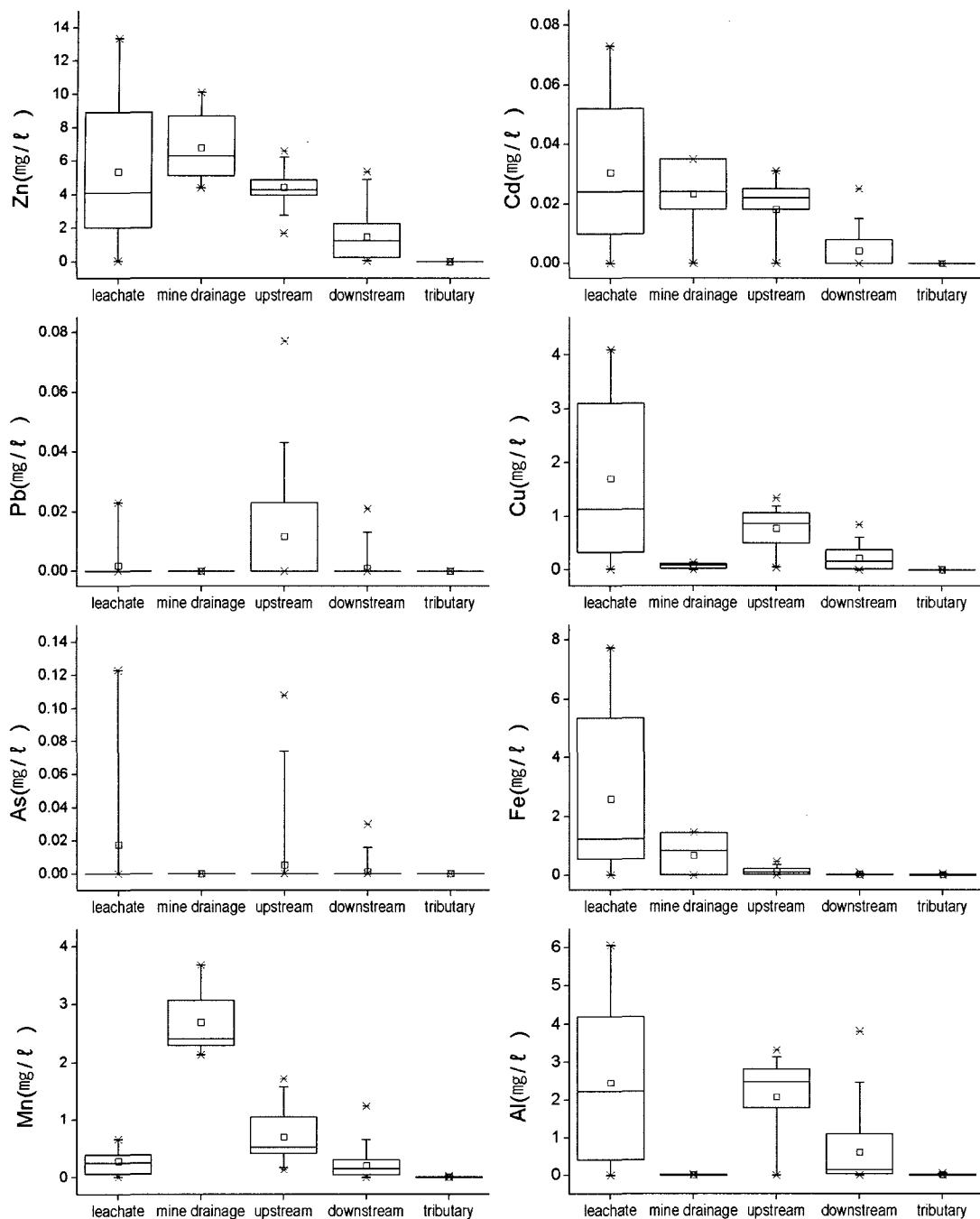


Fig. 3. Boxplots of concentrations of metals in seasonal water samples of Indae Mine creek (from May 2005 to February 2006).

으로 나타났다(Table 1). 또한 지표수에 용해된 Ca, Mg 및 Na 함량은 광산배수의 영향으로 높은 함량을 보이고 있으며(각 평균 $24.57 \pm 19.65 \text{ mg/l}$, $3.48 \pm 0.160 \text{ mg/l}$, $2.66 \pm 0.079 \text{ mg/l}$), Si의 함량은 유사하였다(Fig. 3).

수계 하류에서 지표수는 ID16과 ID19와 같은 광산지대를 경유하지 않은 지표수와 합류된 후 pH는 급격히 증가하고 SO_4^{2-} 및 미량원소 함량은 크게 감소하였다 (Fig. 5). 하류의 경우 pH가 평균 5.5 ± 1.1 (4.2-7.4),

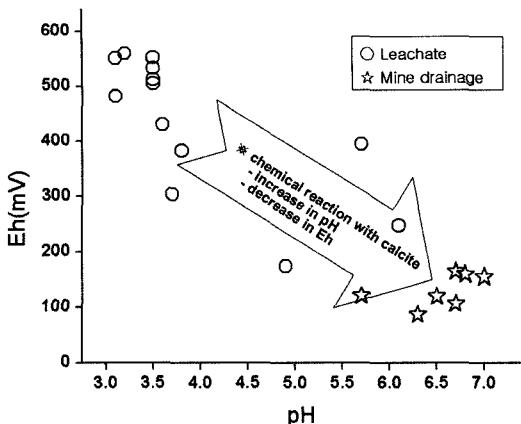


Fig. 4. Relationship of Eh(mV) versus pH of leachate and mine drainage.

Eh 평균 265 ± 94 mV(93-446 mV) 및 SO_4^{2-} 평균 50 ± 49 mg/l(13-286 mg/l)이었다. 미량원소의 함량은 Zn 0.038-5.364 mg/l(평균 1.484 ± 1.353 mg/l), Cu n.d.-0.834 mg/l(평균 0.216 ± 0.215 mg/l), Mn n.d.-1.242 mg/l(평균 0.208 ± 0.244 mg/l), Fe n.d.-0.082 mg/l(평균 0.020 ± 0.019 mg/l), Cd n.d.-0.025 mg/l(평균 0.004 ± 0.006 mg/l)이었다(Table 1). Zn의 평균함량이 여전히 1 mg/l보다 높은 것은 5폐석장 하부에서 채취한 14번 지점의 함량이 높았기 때문이다. 또한 Zn와 SO_4^{2-} 의 함량이 일부 전기로 높게 검출되었다(Fig. 5). 이는 하천수계의 유량이 우기에 비교하여 크게 감소한 것에 기인한 것으로 판단되며, 우기에 희석에 의한 자연저감 효과가 더 크게 작용할 수 있음을 지시한다. 상류지역 ID8부터 ID13지점까지에서만 검출되었던 Pb와 As는 이 구간의 상류인 ID14와 ID15에서만 검출되었고 그 하류의 시료채취 지점에서는 검출되지 않았다(Table 1). 따라서 오염되지 않은 지표수(ID16)의 유입량이 많은 ID17부터는 인대광산의 하천수에 오염의 주요 원인인 폐광석으로부터 발생하는 침출수와 광산배수의 영향이 거의 없는 것으로 판단된다.

4.3. 미량원소 함량과 국내 수질분류기준과의 비교

인대광산 지역에서 부적절하게 방치된 폐광석에 의해 유출되는 침출수와 이로 인하여 오염된 하천수계의 지표수 및 제 4갱에서 유출되고 있는 광산배수의 수질을 “하천수 수질기준” 중 “사람의 건강보호기준”, “먹는물의 수질기준” 및 “오염물질 배출허용기준” 중 청정지역”과 비교하여 중금속 등 미량원소의 오염정도를 판단하였다(Table 1).

제 2 및 3폐석장에서 발생하는 침출수의 경우, 하천 수 수질기준(사람의 건강보호 기준)과 비교하면 Cd가 기준을 초과하며 As는 일부 시료에서만 기준을 초과하였고 Pb는 기준을 초과하지 않는다. 오염물질배출허용기준(청정지역)과 비교한 경우, Zn 및 Cd은 2와 3폐석장에서 발생하는 침출수 모두 기준을 초과하였으나 Cu는 3폐석장에서 발생한 침출수에서만 초과하였고 As는 3폐석장 중 일부 시료에서만 기준을 초과하였다. 한편 Pb는 모든 시료에서 기준을 초과하지 않았다. 먹는 물 수질기준과 비교한 경우는 오염물질배출허용기준(청정지역)과 동일한 결과를 보였다.

광산배수의 경우, 하천수수질기준(사람의 건강보호기준)과 비교한 결과 6차 시료를 제외하면 우기와 전기에 채취한 시료 모두 Cd만 기준을 초과하였고 Pb와 As는 기준보다 낮은 함량을 보였다. 오염물질배출허용기준(청정지역)과 비교한 경우, 6차 시료를 제외하면 우기와 전기에 채취한 모든 시료에서 Zn와 Cd이 기준을 초과하였으며 Cu, Pb 및 As는 모두 기준보다 낮은 함량이 검출되었다. 먹는물 수질기준과 비교하면 오염물질배출허용기준(청정지역)의 결과와 동일하였다.

지표수의 경우, 하천수수질기준(사람의 건강보호기준)과 비교하면 Pb는 광산배수에 영향을 받는 ID8(해발 570 m)과 ID9(해발 560 m)에서 채취한 시료가 우기에만 기준을 초과하였다. Cd 경우, 전기에는 광산배수로부터 영향을 받는 ID8(해발 570 m)부터 ID17(해발 355 m)까지 기준을 초과하였으며, 우기에는 2 폐석장의 침출수에 영향을 받는 ID4(해발 670 m)에서부터 ID17(해발 355 m)까지 기준을 초과하였다. As의 경우, 전기에는 마을 앞에서 채취한 시료(ID18, 해발 325 m)에서만 기준을 초과하였으며 우기에는 5 폐석장 상부로 흐르는 수계인 ID9(해발 560 m)에서부터 ID13(해발 490 m)에서 채취한 시료와 마을 앞에서 채취한 ID18(해발 325 m)에서만 기준을 초과하였다. 오염물질 배출허용기준(청정지역)과 비교한 경우 Pb는 모든 수계에서 기준을 초과하지 않았다. Zn은 우기와 전기에도 ID4(해발 670 m)에서부터 ID17(해발 355 m)까지 기준을 초과하였다. Cd의 경우 전기에는 ID8(해발 570 m)에서부터 ID13(해발 490 m)까지 기준을 초과하였고 우기에는 ID4(해발 670 m)에서부터 ID13(해발 490 m)까지 기준을 초과하였다. As는 우기 중 일부 기간(5차, 2005. 8. 5)에 채취한 시료 중 ID9(해발 560 m)만 기준을 초과하였다. 먹는물수질기준과 비교한 경우, Zn과 Cd는 우기에 ID4(해발 670 m)에서부터 ID17(해발 355 m) 범위에서 기준을 초과하였고 Cu와

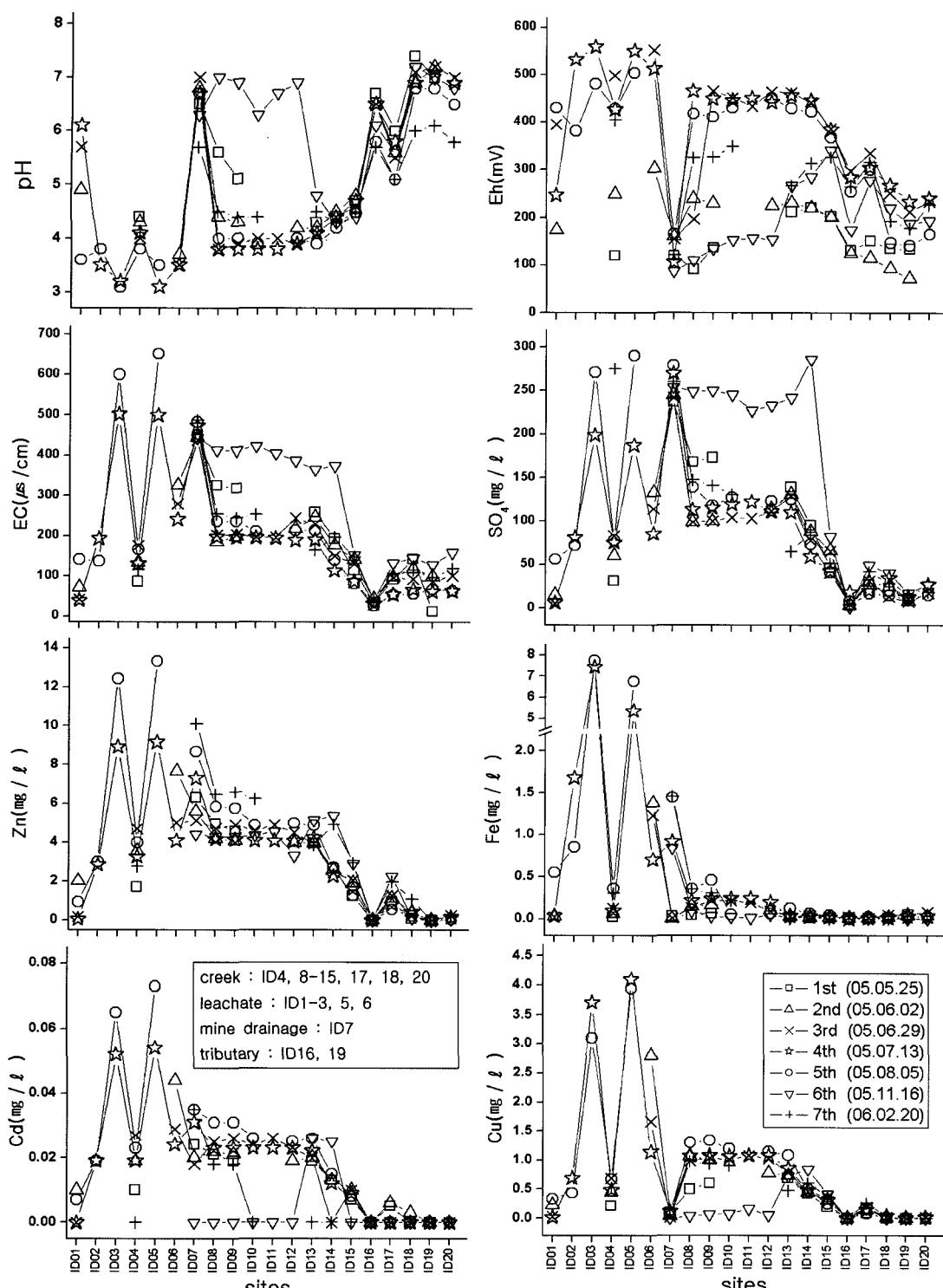


Fig. 5. pH, Eh, EC, SO_4^{2-} , and concentrations of metals in seasonal water samples at each site of Indae Mine creek.

Pb는 ID8(해발 570 m)에서부터 ID13(해발 490 m)까지 기준을 초과하였다. 한편 As는 ID9(해발 560 m)에서부터 ID13(해발 490 m)까지와 ID18(해발 325 m)에서만 기준을 초과하였다. 건기에는 Zn가 ID4(해발 670 m)에서부터 ID17범위까지 기준을 초과하였고 Cd는 광산배수에 영향을 받는 site 8에서부터 최대 ID17(해발 355 m)까지 기준을 초과하였다. 그러나 As는 1차(2005. 5. 25) 시료채취에서만 마을 앞에서 채취한 시료인 ID18(해발 325 m)에서 기준을 초과하였다.

국내 하천수수질기준(사람의 건강보호기준), 오염물질 배출허용기준(청정지역) 및 먹는물수질기준과 침출수, 광산배수 및 지표수의 미량원소 함량과 비교한 결과, 폐광석이 적치된 광산지역으로부터 발생한 침출수와 광산배수에 의해 오염된 수계는 ID4(해발 670 m)에서부터 ID17(해발 355 m)까지이며, 건기뿐 아니라 우기에도 이들 미량원소에 의한 오염이 마을 앞까지 확산되지 않는 것으로 판단된다. As는 우기에 5폐석장의 영향을 받는 수계의 일부 시료에서 기준을 초과하였으나, 마을 앞에서 채취한 시료에서는 우기와 건기 모두 기준을 초과하였다. 그러므로 마을 앞에서 채취한 시료의 As오염은 농업활동에 의한 영향으로 추정된다.

4.4. 경 입구 및 하천수계 바닥에 침전된 철수산화 광물의 중금속 총함량

인대광산에서 광산배수가 유출되는 경입구(ID7)와 유출된 광산배수와 하천수계가 혼합되어진 곳(ID8) 및 5폐석장의 상부로 흐르는 지표수를 채취한 지점(ID9) 등 3개 지점에 침전된 침전물을 채취하여 X-선회절분석 및 화학분석을 실시한 결과, 침전물은 모두 비정질의 페리하이드라이트(ferrihydrite)와 침철석 등이었으며, 일부 슈워트마나이트(schwertmannite)가 관찰되었다.

침전물에서 검출된 미량원소 중 함량이 가장 높은

원소는 Cu이었으며, 개입구에서 채취된 침전물(ID7)에서는 19,000 µg/g, ID8의 침전물은 25,900 µg/g 및 ID9의 침전물은 14,900 µg/g이 검출되었다. Zn 함량은 ID7, ID8 및 ID9가 각각 17,400 µg/g, 17,200 µg/g 및 2,900 µg/g이 검출되었다(Table 2). 침전물의 Cu와 Zn 함량은 오염원인 광산배수와 합류된 이후 하류로 가면서 점진적으로 감소하는 경향이 관찰되었다. 그러나 Pb의 경우, ID7과 ID8 지점에서 채취한 침전물에서 검출된 함량(각각 298 및 580 µg/g)보다 ID9 지점에서 채취된 침전물(1,300 µg/g)에서 검출된 함량이 약 2-4 배 정도 높은 것으로 확인되었으며, 이는 Pb 오염원이 광산배수 이외 5폐석장의 폐광석과 지표수의 화학반응으로 인해 용해된 Pb가 철수산화광물에 흡착된 결과로 해석된다. 한편 침전물에서 검출된 As의 함량은 3개 지점에서 거의 유사한 함량을 보이고 있으며, 7,000-8,500 µg/g에 이르는 것으로 나타났다. 이외 침전물에서 검출된 Cd 함량은 148-246 µg/g인 것으로 나타났으며, 광산배수와 합류된 후 하류로 가면서 감소하는 경향이 관찰되었다(Table 2).

ID7, ID8 및 ID9에서의 지표수 시료의 미량원소 함량과 각 시료 채취 지점의 침전물에서의 함량사이의 관련성을 분산계수(distribution coefficient: $K_D = [MS]/[ML]$)로 표현할 수 있다. 여기서 [MS]와 [ML]은 각각 고체 침전물에 함유된 미량원소 함량과 지표수에서의 용해된 미량원소 함량을 나타내는 것이다. 지표수에 용해된 미량원소 함량에는 콜로이드형태로 존재하는 미량원소 함량도 포함되어 있을 수 있으므로 겉보기분산계수(apparent distribution coefficient)이다. 특히 지표수의 Fe 함량은 콜로이드 형태로 존재하는 함량이 많은 것으로 알려져 있으므로 Fe의 겉보기분산계수 값을 계산하지 않았다(Buffie *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 1997). 지표수에서 Pb와 As 함량이 검출되지 않았

Table 2. The total concentrations(µg/g) and log K_D values of trace elements for precipitates in the creek.

		Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	As
ID 7	precipitate(mg/kg)	11,000	17,400	246	19,000	298	8,500
	water(mg/l)	2.410	6.306	0.024	0.095	n.d.	n.d.
	log K_D (l/kg)	3.65	3.44	4.01	5.30	-	-
ID 8	precipitate(mg/kg)	4,600	17,200	216	26,000	580	7,300
	water(mg/l)	1.348	4.959	0.021	0.494	n.d.	n.d.
	log K_D (l/kg)	3.53	3.54	4.01	4.72	-	-
ID 9	precipitate(mg/kg)	378	2,900	148	15,000	1,300	7,000
	water(mg/l)	1.099	4.575	0.019	0.597	n.d.	n.d.
	log K_D (l/kg)	2.54	2.81	3.89	4.40	-	-

으로 Pb와 As의 겉보기분산계수 값을 계산할 수 없었으며(Table 2), 이는 두 원소가 모두 침전물에 의해 완전하게 제거되었음을 지시하며, Cu, Zn 및 Cd에 비교하여 침전물에 의해 선택적으로 흡착이 더 잘된다는 것을 지시한다. Zn, Cu 및 Cd의 경우 침전물에 흡착된 함량이 매우 높은 것으로 나타났지만 용해된 상태로 존재하는 함량이 As와 Pb에 비교하면 여전히 높았다(Table 1). Zn과 Cd의 겉보기분산계수 값의 차이가 크지 않으므로 Zn과 Cd 이온이 침전물과 비교적 빠르게 평형을 이루는 것임을 지시하며 Cu는 느리게 평형 상태에 이루어거나 혹은 여러 흡착제와 상호반응을 이루고 있음을 지시한다(Table 2). 겉보기분산계수 값을 이

용한 각 미량원소의 상대적인 이동도(mobility)를 구하면 다음과 같다: Mn>Zn>Cd>Cu>Pb=As. 이러한 결과는 광산배수와 지표수에 용해된 상태로 존재하는 As와 Pb가 침전물에 의해 완전하게 제거되지만 Zn, Cu 및 Cd는 완전하게 제거되지는 못하는 것을 의미한다. 즉, 광산배수와 지표수에 용해된 중금속 등 미량원소가 오염원으로 가까운 범위 내에서 침전 및 흡착반응에 의해 자연적으로 저감되어 용존 함량이 뚜렷하게 감소하거나 완전하게 제거되고 있음을 의미한다. 그러나 침전에 의한 자연저감기작 효과가 폐광산과 연결된 지표수의 하류에서 나타난다하여도, 갑작스러운 하천환경변화가 발생할 경우 탈착반응에 의해 수계 오염

Table 3. The total concentrations($\mu\text{g/g}$) of trace elements in the waste rocks from Indae mine.

	Fe	Mn	Zn	Cd	Cu	Pb	As
waste rock dump 1 (4)	mean	79,513	377	1,562	471	523	2,582
	Min	73,105	307	1,193	317	278	1,432
	Max	84,144	423	2,473	815	1,013	3,820
	Median	80,402	389	1,291	375	400	2,538
	Stdev	4,625	56	610	234	333	1,022
waste rock dump 2 (8)	CV	0.06	0.15	0.39	0.50	0.64	0.40
	mean	87,834	504	2,403	463	685	2,230
	Min	23,003	87	221	82	132	311
	Max	124,459	1,750	12,750	1,516	2,107	5,649
	Median	89,544	370	1,119	368	552	1,893
waste rock dump 3 (17)	Stdev	23,003	482	3,723	407	544	1,476
	CV	0.26	0.96	1.55	0.88	0.79	0.66
	mean	64,527	141	406	762	470	4,166
	Min	40,402	39	112	213	131	762
	Max	108,393	419	1,938	1,584	1,061	8,169
waste rock dump 4 (4)	Median	62,595	122	304	689	451	3,995
	Stdev	16,409	88	439	349	230	2,144
	CV	0.25	0.62	1.08	0.46	0.49	0.51
	mean	72,518	1,364	1,222	95	458	539
	Min	41,919	252	65	3	199	142
Total	Max	85,784	3,217	1,708	181	598	907
	Median	81,184	994	1,558	99	518	552
	Stdev	20,582	1,286	777	81	182	361
	CV	0.28	0.94	0.64	0.85	0.40	0.67
	mean	72,962	406	1,129	573	527	3,065
	Min	40,402	39	65	3	131	142
	Max	124,459	3,217	12,750	1,584	2,107	8,169
	Median	73,360	177	449	514	457	2,756
	Stdev	20,581	615	2,179	406	362	2,159
	CV	0.28	1.52	1.93	0.71	0.69	0.70
							0.68

가능성이 있으므로 침전물에 대한 적절한 대책이 필요 한 것으로 판단된다.

4.5. 폐광석시료의 중금속 총함량

인대광산에서 채취한 폐광석시료에서 분석된 원소 중 가장 함량이 높은 금속 원소는 As이었다. 검출된 As함량은 100-64,000 $\mu\text{g/g}$ 이었고 가장 높은 함량이 검출된 3 폐석장에서의 As함량은 9,200-64,000 $\mu\text{g/g}$ (평균 약 32,000 $\mu\text{g/g}$)이 검출되었다. 폐광석에 함유되어 있는 Pb함량은 평균 3,000 $\mu\text{g/g}$ (140-8,200 $\mu\text{g/g}$)이 검출되었다. 가장 높은 함량이 검출된 3 폐석장에서의 Pb 함량은 평균 약 4,200 $\mu\text{g/g}$ (800-8,200 $\mu\text{g/g}$)이 검출되었다. Zn함량은 약 70-12,800 $\mu\text{g/g}$ (평균 약 1,100 $\mu\text{g/g}$)이 검출되었고 4 폐석장(평균 1,200 $\mu\text{g/g}$)에서 가장 높은 함량이 검출되었다. 폐광석에 함유되어 있는 Cd 함량은 3.0-1,600 $\mu\text{g/g}$ (평균 570 $\mu\text{g/g}$)이었으며 가장 높은 함량이 검출된 폐석장은 3폐석장으로 평균 762 $\mu\text{g/g}$ (213-1,600 $\mu\text{g/g}$)이었다. Cu함량은 130-2,100 $\mu\text{g/g}$ (평

균 530 $\mu\text{g/g}$)으로, 2폐석장에서 검출된 함량이 평균 690 $\mu\text{g/g}$ (130-2,100 $\mu\text{g/g}$)으로 폐석장 중에서 가장 높게 검출되었다(Table 3).

인대광산의 폐광석시료에서 함량이 높은 미량원소의 순서는 As>Pb>Zn>Cd>Cu>이었다. 원소별 함량이 높은 폐석장 순서는 As의 경우, 3폐석장>2폐석장>1 폐석장>4폐석장, Pb는 3폐석장>1폐석장>2폐석장>4폐석장, Zn은 2폐석장>1폐석장>4폐석장>3폐석장, Cd은 3폐석장>1폐석장>2폐석장>4폐석장, Cu는 2폐석장>1폐석장>3폐석장>4폐석장 순으로 나타났다 (Table 3).

4.6. 미량원소의 지구화학적 특성과 자연저감

폐광석에서는 As와 Pb 함량이 Zn, Cu 및 Cd 함량 보다 현저하게 높은 것으로 나타났으나 침출수뿐만 아니라 광산배수에서도 Zn, Cu 및 Cd 함량은 검출되었지만 As와 Pb가 검출되지 않았다. 한편 수계에 침전된 철(수)산화광물에서 검출된 미량원소 함량은 Zn와 Cu

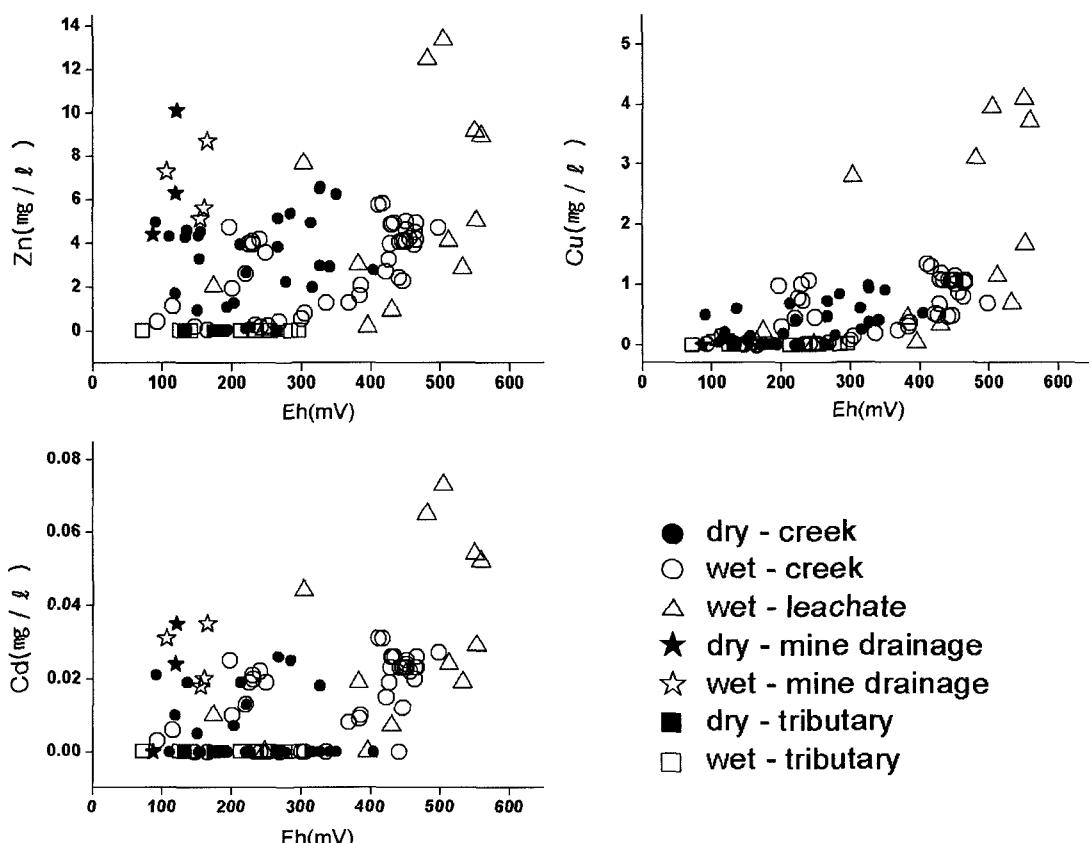


Fig. 6. Relationship of Eh(mV) versus Zn, Cd, and Cu concentrations.

가 매우 높았으며 As와 Pb도 비교적 높은 함량이 검출되었다. 이런 결과는 As(유비철석)과 Pb(방연석)를 함유하고 있는 황화광물의 산화작용보다 섬아연석 및 황동석의 산화작용이 더 잘 일어났기 때문이며, 여기에 용해된 As와 Pb 이온이 2차광물인 철(수)산화광물에 선택적으로 흡착이 잘되었기 때문인 것으로 판단된다.

광산지대를 경유하지 않은 오염되지 않은 수계인 ID16 및 ID19를 제외하면 지표수의 Eh는 전기 및 우기애 각각 90~250 mV와 170~560 mV이었다. Eh 값과 용존 미량원소 함량의 상관관계를 도시한 결과 일반적으로 Eh 값이 증가할수록 Zn, Cd 및 Cu의 용존 함량이 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 6). 이러한 결과는

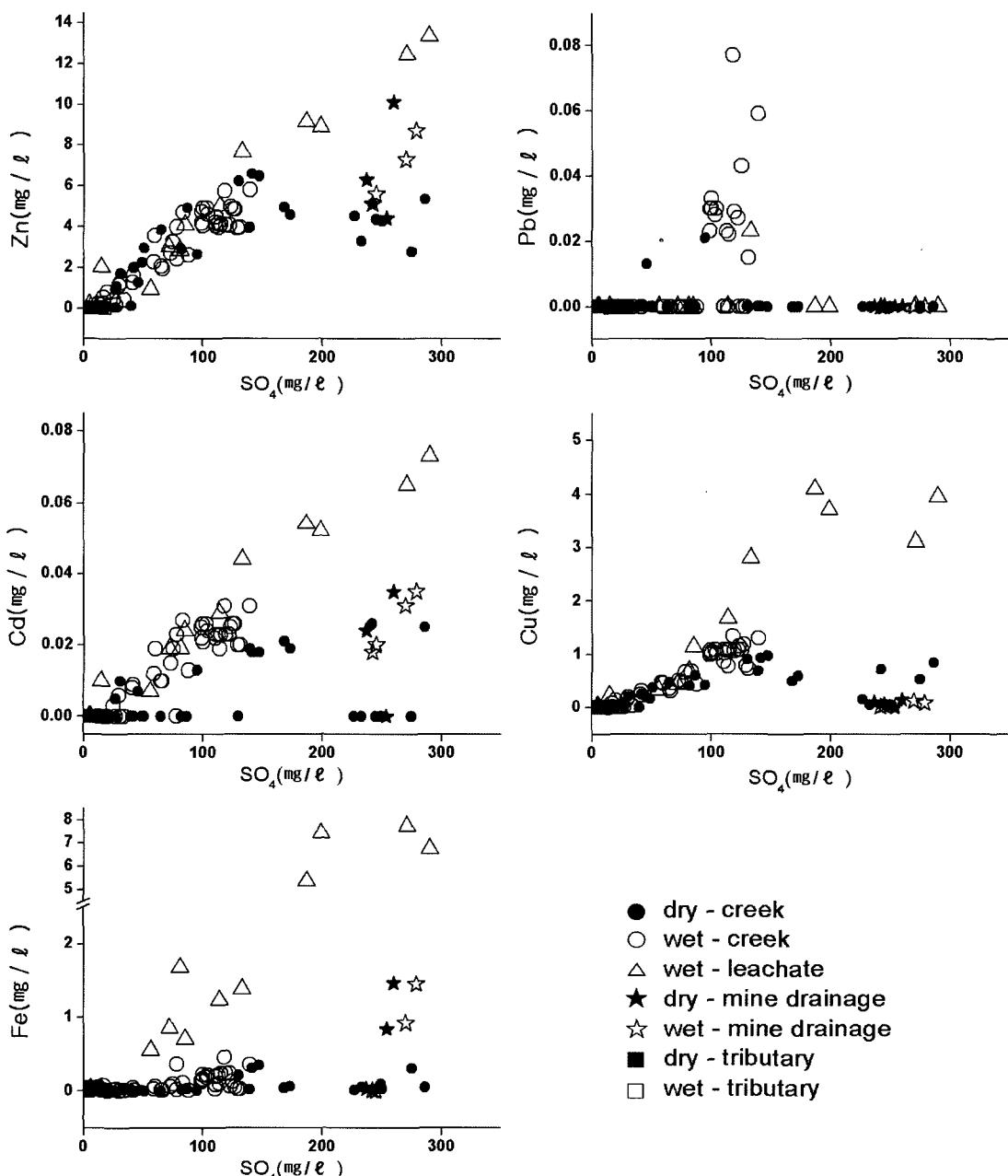


Fig. 7. Relationship of $\text{SO}_4^{2-}(\text{mg/l})$ versus Zn, Cd, and Cu concentrations.

Kang and Lee(2005)가 실시한 pH 5와 3의 실내 용출 실험에서 Eh값이 약 200 mV이상일 때부터 중금속 용출함량이 Eh와 비례하여 증가하기 시작한 결과와 동일한 결과이다. 또한 Carbonell-Barrachina *et al.*(2004)은 pH 7 환경에서 Eh 값을 변화시켜 실시한 용출실험에서 200 mV 이상의 환경에서 섬아연석(ZnS)의 용해작용을 보고한 바 있다. 이러한 결과는 침출수, 광산배수 및

지표수의 용존 미량원소 함량과 황산염(SO_4^{2-}) 함량과의 상관관계를 도시한 Fig. 7에 의해서도 설명이 가능하다. Zn, Cd 및 Cu의 함량은 SO_4^{2-} 함량과 뚜렷한 상관관계를 보이고 있으며, Fe 및 Pb 용존 함량도 SO_4^{2-} 함량과 미약하지만 상관관계가 있음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 침출수, 광산배수 및 지표수에 용해된 미량원소가 인대광산의 폐광석에 험유되어 있는

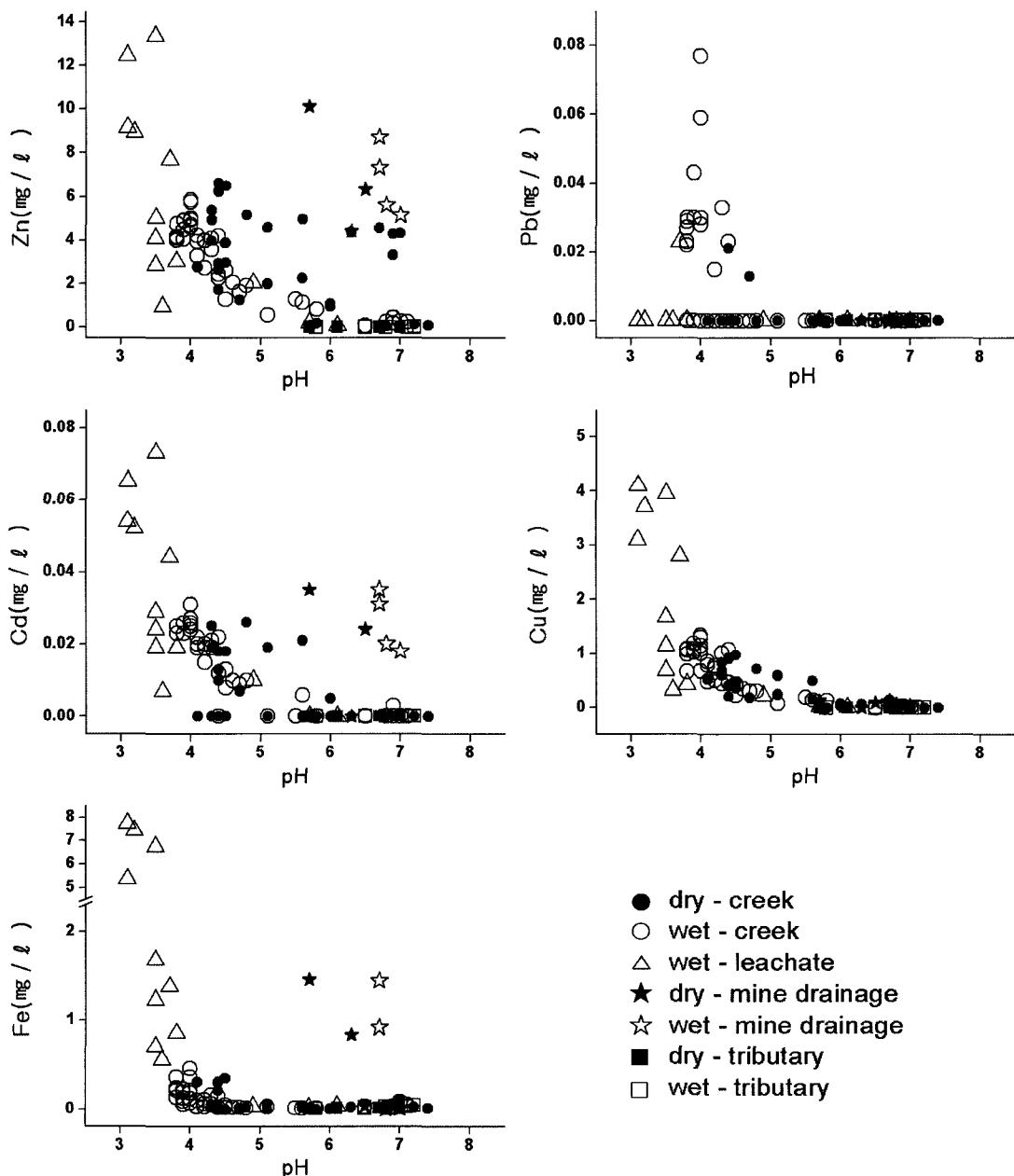


Fig. 8. Relationship of pH versus Zn, Cd, and Cu concentrations.

황화광물의 산화작용에 기인한 것임을 지시한다. 한편 Pb 용존함량과 SO_4^{2-} 함량의 상관관계가 뚜렷하지 않은 것은 이들 원소가 pH 변화에 따라 2차 광물로 침전되었기 때문인 것으로 해석된다. Lee *et al.*(2005)가 폐광석을 대상으로 pH를 변화시킨 실내 용출실험에서도 용출된 Pb가 Pb-황산염(예: PbSO_4) 광물로 침전되고 있음을 확인한 바 있다.

한편 침출수, 광산배수 및 지표수의 pH와 용존 미량원소 함량을 도시한 결과, pH와 용존 미량원소 함량은 뚜렷한 상관관계가 있음이 확인되었으며, 이는 Lee *et al.*(2005)의 실내 용출실험 결과와 동일한 결과이다 (Fig. 8). 이런 결과는 침출수와 지표에 용해된 미량원소의 함량이 지표수의 pH에 의해 결정적으로 조절되고 있다는 것을 지시한다. 즉 수계의 pH가 증가하면서 철수산화광물 등 2차 광물이 침전되고 Zn, Cu, As, Pb 및 Cd이 흡착되면서 지표수에 용해된 함량이 급격하게 감소되는 것으로 해석된다. Zn, Cd 및 Cu는 pH 6 이상의 조건, Pb는 pH 5 이상의 조건, Fe는 4.5 이상의 조건에서 용존 함량이 최저 함량까지 낮아지는 것으로 확인되었다(Fig. 8). 인대광산 집수유역 상류지역(ID4, 8-13)은 폐광석 적치장으로부터 유실되어 하천 바닥에 쌓인 광산 폐기물의 영향과 침출수의 유입으로 지표수의 오염이 심화되고 있지만, 철(수)산화광물의 침전과 침전된 철(수)산화광물에 의한 흡착 및 공침반응으로 중금속 등 미량원소의 함량이 자연적으로 저감되는 현상이 관찰되었다. 한편 인대광산 집수유역 하류(ID14-20)에서는 2차 광물의 침전 및 흡착반응 등의 화학적인 요인보다 광산지대를 경유하지 않은 지표수가 합류되면서 유량이 급격하게 증가하고 있어 희석에 의한 물리적인 요인에 의해 지표수에 용해된 미량원소 함량이 자연적으로 저감되는 것으로 해석되었다.

5. 결 론

인대광산 하천수계의 중금속 원소 등 미량원소의 오염 원인은 제 4갱에서 유출되는 광산배수와 5개의 폐광석 적치장으로부터 유출되는 침출수 때문인 것으로 확인되었다. 광산배수는 전기에도 지속적으로 유출되는 반면 폐광석 적치장으로부터 흘러나오는 침출수는 비가 올 때에만 간헐적으로 유출되는 것으로 확인되었다. 또한 한 폐석장으로부터 유실되어 하천바닥에 쌓여 있는 폐석도 하천수계의 수질에 영향을 주는 오염원으로 판단된다. 인대광산 하천수계 지표수의 수질특성은 전기에서 우기로 가면서 폐석장으로부터 유출되는 침출수의

유입으로 pH는 급격하게 낮아지고 Eh, 용존 SO_4^{2-} 및 중금속 원소의 함량은 증가되는 경향이 뚜렷하였다. 특히, 우기예 200-300 mV 이상의 Eh와 pH 4.5-5.0이하의 조건에서는 용존 SO_4^{2-} , Zn, Cd 및 Cu 함량이 급격하게 증가하는 것이 관찰되었으며, 이는 황화광물의 산화작용에 기인하는 것으로 판단된다. 폐광석에 함유된 미량원소의 총함량은 $\text{As} \gg \text{Pb} > \text{Zn} \gg \text{Cd} > \text{Cu}$ 이었으나, 침철석 등 철(수)산화광물에 함유된 미량원소의 함량은 $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 이었고, 지표수, 광산배수 및 침출수의 미량원소 함량은 $\text{Zn} \gg \text{Cu} > \text{Cd}$ 의 순서로 낮아졌으며, Pb와 As는 검출한계 이하이었다. 이는 As와 Pb를 함유한 황화광물보다는 Cu와 Zn를 함유한 황화광물이 상대적으로 더 잘 산화되어 용해되고 있음을 지시하며, 용해된 As와 Pb 이온이 2차광물인 철(수)산화광물에 선택적으로 흡착이 잘되었기 때문인 것으로 판단된다.

폐석장이 산재된 상류지역에서는 하류로 가면서 침출수와 광산배수의 유입으로 지표수의 중금속 함량이 증가되는 경향이 뚜렷하였으나 제 5폐석장 이후 하류로 가면서 pH는 증가되고 Eh, 용존 SO_4^{2-} 및 중금속 등 미량원소의 함량은 급격하게 감소되는 경향이 관찰되었다. 이러한 결과는 철수산화광물의 침전과 이에 따른 미량원소의 흡착반응 등과 같은 화학적인 요인과 오염되지 않은 수계와 합류에 의한 희석 등 물리적인 요인에 의해 자연적으로 저감되고 있음을 지시하고 있다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(전국 금속광화대 권역별 중금속재해 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발, OAA2004030-2006(3))의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 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.
- 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.
- Buffle, J., Filella, M., Stoll, S. and Zhang, J. (1995) Nature and behavior of colloids in surface waters (abstract). *Terra Abstract*, v. 7, p. 247.
- 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.
- 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.
- 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.*, v. 18, p. 395-408.
- Dold, B., 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.
- 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.
- Kang, M.J., Lee, P.K., Dhoi, S.H. and Shin, S.C. (2003) Heavy metal retention by secondary minerals in mine waste rocks at the abandoned Seobo mine. *Econ. Environ. Geol.*, v. 36, p. 177-189.
- Kang, M.J. and Lee, P.K. (2005) Mechanisms of immobilization and leaching characteristics of arsenic in the waste rocks and tailings of the abandoned mine areas. *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 499-512.
- Kang, M.J., Lee, P.K. and Choi, S.H. (2006) Characteristics of Geochemical Behaviors of Trace Metals in Drainage from Abandoned Sechang Mine. *Econ. Environ. Geol.*, v. 39, p. 213-227.
- 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.
- KORES (1987) Ore deposits of Korea. v. 10, p. 664-665.
- Lee, P.K., Baillif, P. and Touray, J.C. (1997) Geochemical behaviour and relative mobility of metals(Mn, Cd, Zn and Pb) in recent sediments of a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Environmental Geology*, v. 32, p. 142-152.
- 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.*, v. 41, p. 417-429.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 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., Han-ton-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.*, v. 33, p. 209-217.

2007년 3월 29일 원고접수, 2007년 6월 21일 게재승인.