

달천 폐광산 지역에서 광미적재지와 기반암 지하수의 수질특성 연구

양성일¹ · 강동환^{2*} · 김태영¹ · 정상용¹ · 김민철³

¹부경대학교 환경지질과학과, ²부경대학교 지질환경연구소, ³한국농촌공사 환경지질처

Characteristics of Groundwater Quality in Bedrock and Tailing Dumps at the Abandoned Dalcheon Mine Area

Sung Il Yang¹, Dong Hwan Kang^{2*}, Tae Yeong Kim¹, Sang Yong Chung¹ and Min Chul Kim³

¹Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan, Korea

²Institute of Environmental Geosciences of Pukyong National University, Korea

³Environmental Geology Team, Korea Rural Community & Agriculture Corporation

pH and Eh were measured at 25 points in the abandoned Dalcheon mine. And, major ion components (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-) were analyzed through groundwater sampling at 41 points. pH and Eh were measured the highest concentration in serpentinite area. And, pH was between weak alkaline and intermediate values in study area. Groundwater in study area was dominated oxidation-reduction environment caused by reaction with carbonate rock. Because sulfur components contained in carbonate, serpentinite, arsenopyrite and pyrite was dissolved by groundwater, SO_4^{2-} component was high in study area. And Ca^{2+} , Mg^{2+} of cations were high. Correlation coefficients of ion components in tailing dumps were 0.95 between Ca^{2+} and SO_4^{2-} , 0.86 between Ca^{2+} and Mg^{2+} , 0.85 between Mg^{2+} and SO_4^{2-} . Correlation coefficients of ion components in bedrock were 0.86 between Mg^{2+} and SO_4^{2-} , 0.68 between Ca^{2+} and SO_4^{2-} . Concentration range of Ca^{2+} in tailing dumps was 6.85~323.58 mg/L, and 3.18~207.20 mg/L in bedrock. Concentration range of SO_4^{2-} in tailing dumps was 21.54~1673.17 mg/L, and 2.04~1024.64 mg/L in bedrock. By the result of Piper diagram analysis with aquifer material, groundwater in tailing dumps was Ca-SO₄ type. Groundwater quality types with bedrock material were Mg-SO₄ and Mg-HCO₃ types in serpentinite area, Ca-HCO₃ type in carbonate area, Na-K and CO₃+HCO₃ types in hornfels, respectively. As a result of this study, groundwater in tailing dumps were dissolved Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-} components with high concentration. Also, these ion components were transported into bedrock aquifer.

Key words : Tailing dumps, Bedrock, Oxidation-reduction environment, Major ion component analysis

본 연구에서는 달천 폐광산 지역 내 25개 지점에서 현장수질(pH, Eh)을 측정되었고, 41개 지점에서 지하수를 채수하여 주이온 성분을 분석되었다. pH와 Eh 성분은 모두 사문암 지역에서 가장 높았으며, pH는 악알칼리성에서 중성의 범위로 나타났다. 연구지역 내 지하수는 탄산염암과의 반응에 의한 산화·환원 환경이 지배적이었으며, 다른 암종에 의한 영향은 매우 적은 것으로 나타났다. 연구지역의 지하수 중 양이온은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 음이온은 SO_4^{2-} 성분이 높게 나타났다. 이는 탄산염암과 사문암, 유비철석과 황철석에 함유된 황 성분이 지하수에 다량 용해되었기 때문이다. 지하수 내 이온성분 사이의 상관계수는 광미적재지에서 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.95, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 성분이 0.86, Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.85로서 높게 나타났다. 또한 기반암 지하수에서는 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.86, Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.68 정도로 나타났다. 양이온 중 Ca^{2+} 성분이 광미적재지에서 46.85~323.58 mg/L, 기반암에서 3.18~207.20 mg/L로서 가장 넓은 농도 범위를 나타내었으며, 음이온 중 SO_4^{2-} 성분이 광미적재지에서 21.54~1673.17 mg/L, 기반암은 2.04~1024.64 mg/L로 가장 넓은 농도 범위를 나타내었다. 대수총 매질 종류에 따른 파이퍼 다이아그램 분석 결과, 광미적재지는 Ca-SO₄형, 사문암 지역은 Mg-SO₄형과 Mg-HCO₃형, 탄산염암 지역은 Ca-HCO₃형, 혼펠스 지역은 Na-K형과 CO₃+HCO₃형이 우세한 것으로 나타났다. 본 연구를 통해 달천 폐광산 지역의 광미적재지에서 Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 SO_4^{2-} 성분이 지하수에 다량 용해되어 지하수의 주 흐름 방향에 위치한 기반암 지하수에 유입되었음을 알 수 있었다.

주요어 : 광미적재지, 기반암, 산화환원환경, 주이온 성분 분석

*Corresponding author: dhkang@pknu.ac.kr

1. 서 론

현재 국내에는 약 2,000여 개의 휴·폐광된 금속 광산들이 산재되어 있으며, 이들 중 상당수는 광미나 폐석에 대한 방지시설이 충분하지 못하여 주변 하천이나 토양의 오염원으로 작용하고 있다(Jun *et al.*, 1999).

지하수의 수질은 기반암(bedrock)의 종류와 양, 물-암석과의 반응시간에 따라 달라지며 지표에서 유입되는 인위적인 오염원에 의해 변화한다. 이와 관련된 연구 사례로는 선캡브리아기 편마암류로 구성된 지역에서 점토 광물과 지표수별 지하수와의 평형관계 연구(Jeong *et al.*, 1994), 화강암질암 대수층에서 심도에 따른 용존물질의 절대 및 상대 함량과 거동 특성을 지하수의 물-암석 반응과 열역학적 해석에 결부시켜 규명한 연구(Lee *et al.*, 1997), 자연수의 수리화학특성을 시·공간적으로 조사하여 지하수계의 수리특성을 규명한 연구(Yun *et al.*, 1998) 등이 수행되었다. 또한 Koh *et al.*(1999)은 동위원소 자료의 해석 기술을 이용하여 화강암 지역에서 산출되는 탄산수(CO_2 -rich

groundwater)의 특성과 진화를 지구화학적 성인에 대한 재해석과 모델로서 제시하였다. 국외 사례로는 지구화학적으로 미성숙한(immature) 지하수 중 특히 양이온은 국부적인 암석 조성과 용해 반응에 의해 지배되며(Frape *et al.*, 1984), 지하수의 수질은 기반암의 종류와 산소와의 접촉 정도 그리고 인위적인 오염물질에 의해 결정된다고 보고되었다(Robins, 2002).

본 연구에서는 41개 콩에서 측정한 pH, Eh, EC 및 주이온 성분 자료를 바탕으로 산화환원환경, 상관성분석, 상자그림 및 파이퍼 다이아그램 분석 등을 실시하여 연구지역 내 광미적재지와 기반암의 수질특성을 규명하였다.

2. 연구지역 현황

연구지역은 행정구역상 울산광역시 북구 달천동에 위치한 달천 폐광산이다. 최근 2002년 생산을 중단한 후, 주거지역으로 재개발하던 중 비소, 아연 및 니켈의 농도가 토양환경보전법 중 토양오염 우려기준을 초과

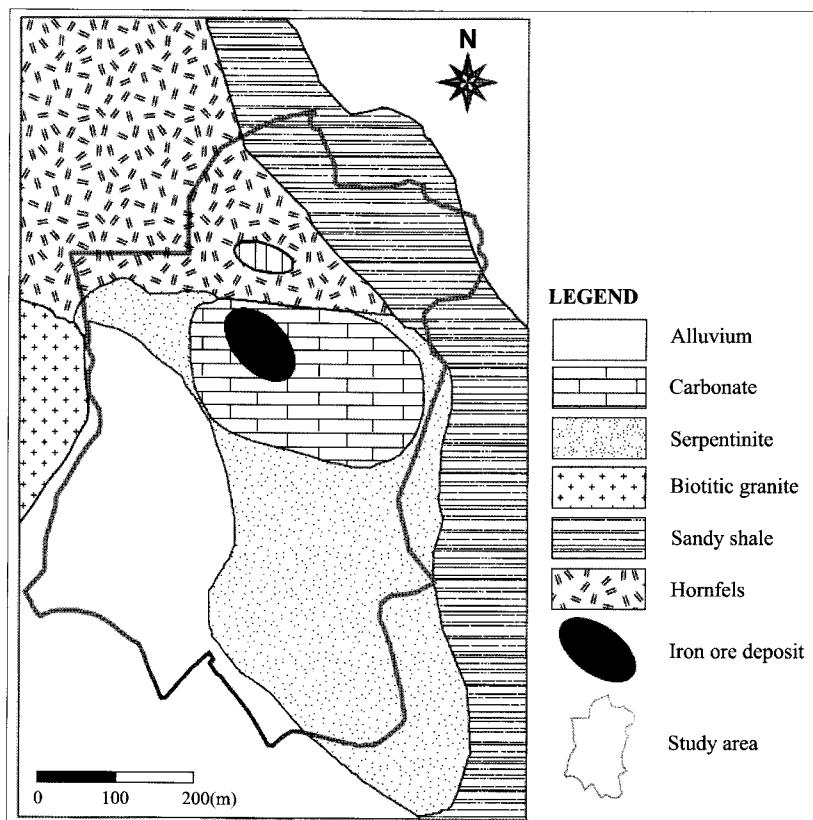


Fig. 1. Geologic map in study area.

하여, 2003년 토양오염 실태조사를 실시하였다(Korea Rural community & Agriculture corporation, 2004).

철광석 생산 시 광산 중앙에서 노천채굴하여 남쪽에 위치한 선광장(concentrator)으로 이동하여 선광하였으며, 선광을 거친 광미는 남서쪽에 쌓아 두었다. 사문석 생산 시 남쪽 채석장(quarry)에서 노천채광하여 서쪽의 사문석 악적장(serpentinite dump)에 쌓아두었다. 광미 적재지(tailing dumps)는 계곡부에 광미댐을 설치하여 침전지로 사용함에 따라 형성되었으며, 침전지의 포화로 외곽에 점토제방을 축조하여 확장하였다.

본 연구지역은 경상분지의 동남쪽에 위치해 있으며, 울산단층과 양산단층이 각각 동쪽과 서쪽에서 북북서 및 북북동 방향으로 발달해 있다. 사암과 세일로 구성된 백악기 퇴적암인 울산층이 연구지역 주위에 광범위하게 분포하고 있다(Fig. 1). 이를 관입 내지 분출한 화강암류가 발달해 있으며, 울산층과의 접촉부에서는 혼펠스화 되어 접촉교대광물이 존재한다. 울산층과 화강암을 초염기성암이 관입하여 열수변질에 의해 상당 부분 사문암화 되었다. 탄산염암체는 사문암체와 접하고 있으며 북쪽과 북서쪽 일부에서 화산암류 및 화강암체와 접하고 있다(Lee and Lee, 1995). 거정질 방해석 맥을 다수 포함한 시대미상의 탄산염암체가 울산층 하부에 부정합으로 위치해 있으며(Kim et al., 1993), 화산암류의 접촉부는 혼펠스화 되어 접촉교대광물이 발달해 있다(Choi, 1983). 연구지역 내 북쪽의 기반암은 혼펠스로 20 m 이내의 풍화대가 발달해 있다. 중앙의 석회암 지역은 울산철광상의 모암으로서 주로 백색의 결정질 석회암과 담회색 결정질 석회암으로 구성되어 있으며, 거정질 방해석 세맥(vein)이 다수 발달해 있다. 광체 주위의 석회암은 스카른화되어 있으며, 재결정에 의한 방해석이 거정질 결정형으로 나타난다(Kim et al., 1993). 노두에서 타원상으로 나타나는 석회암 지역은 5~12 m의 풍화대가 발달해 있으며, 적갈색 점토층이 발달해 있다. 남쪽은 감람석, 휘석, 각섬석 등 마그네슘이 많은 광물이 열수변질작용을 받아 만들어진 사문암이 연구지역 내에 넓게 분포하고 있으며 15 m 이내의 풍화대가 발달해 있다. 남서쪽의 광미침전지는 10~20 m 두께로 쌓여있으며 상부 1 m 내외로 복토되어 있다.

본 연구지역은 0.4 km^2 정도의 좁은 면적임에도 불구하고 다양한 암상이 형성되어 있으며, 연구지역 내 다양한 기반암의 종류에 따른 지하수공 위치가 Fig. 2에 도시되어 있다. 주이온 성분이 분석된 지하수 공은 41개 공이었으며, 이 중 25개 공에서 pH, Eh 및 EC 성분이 측정되었다(필줄로서 표기함).

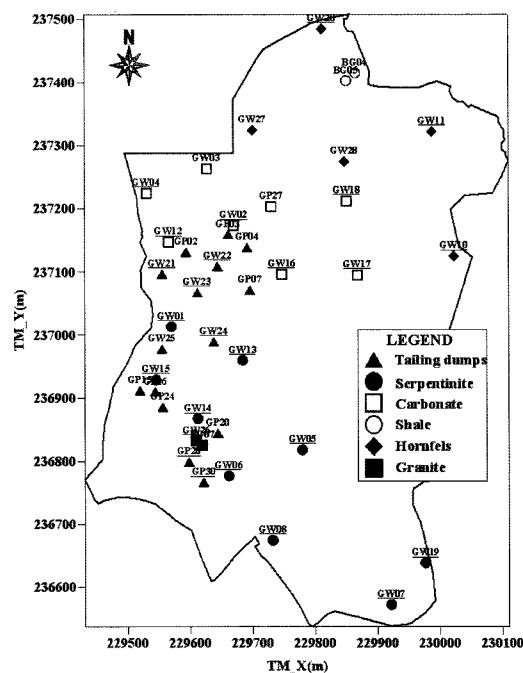


Fig. 2. Location map of groundwater sampling points in study area.

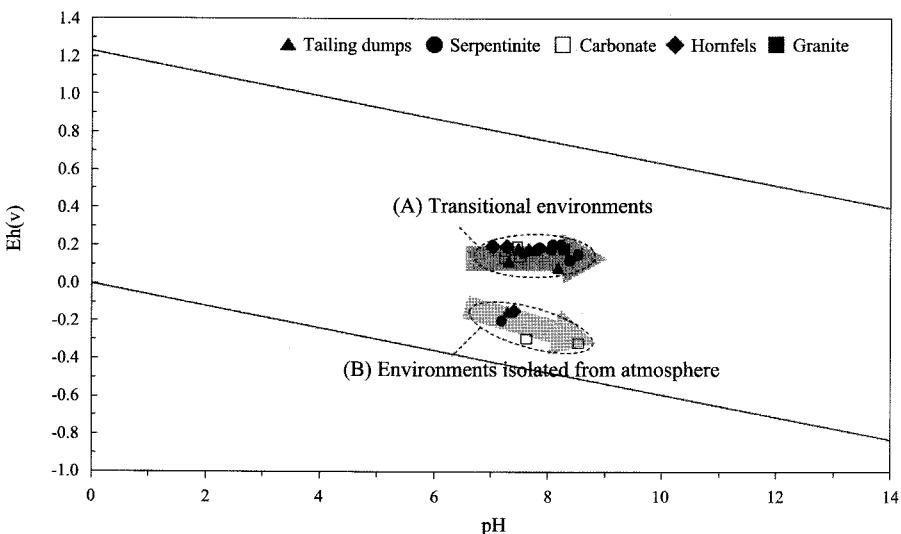
3. 산화환원환경

연구지역 내 광미적재지(6개 공), 사문암(9개 공), 탄산염암(6개 공), 혼펠스(3개 공), 화강암(1개 공) 지역에서 pH 및 Eh 성분이 현장 측정되었으며(Fig. 2), 일반통계분석 결과가 Table 1에 정리되어 있다.

연구지역 내 25개 지점에서 채수된 지하수의 pH는 7.06~8.54의 범위로서, 중성에서 약알칼리성으로 나타났다. 이는 탄산염암 지역에 철광석 광화대(iron ore deposit)가 관입하여 탄산염암의 중화작용(neutralization)으로 지하수의 산성화(acidification)가 진행되지 않았기 때문이다(Kim et al., 1995). 평균 pH는 화강암 지역에서 8.30으로 가장 높았고, 탄산염암 지역에서 가장 높은 pH 값이 나타났다(Appeloo and Postma, 2006). 연구지역 내 Eh의 범위는 -316.5~202.1 mV이며, 평균 Eh 값은 사문암 지역 > 광미 지역 > 혼펠스 지역 > 화강암 지역 > 탄산염암 지역으로 나타났다. 이는 본 연구지역 내 탄산염암 지역에서 높은 pH에 의해 Eh가 낮게 나타났기 때문이다(Benjamin, 2002). 기존의 연구에 의하면 중발암은 Eh 범위 중 방해석-돌로마이트 영역과 황철석 영역에 포함된다고 보고되었다(Bass Becking et al., 1960). 따라서 본 연구지역에서 탄산

Table 1. General statistic for pH and Eh with aquifer materials

Component	Aquifer material	Number	Minimum	Maximum	Mean	Variance
pH	Total	25	7.06	8.54	7.72	0.20
	Tailing dumps	6	7.30	8.18	7.60	0.11
	Serpentinite	9	7.18	8.52	7.97	0.17
	Carbonate	6	7.25	8.54	7.61	0.23
	Hornfels	3	7.06	7.36	7.21	0.02
	Granite	1	8.30	8.30	8.30	-
Eh (mV)	Total	25	-316.5	202.1	87.4	26753.4
	Tailing dumps	6	-146.3	187.	101.7	16478.7
	Serpentinite	9	-195.2	202.1	131.6	15693.2
	Carbonate	6	-316.5	189.7	4.7	57363.3
	Hornfels	3	-165.4	180.0	59.9	38136.1
	Granite	1	181.9	181.9	181.9	-

**Fig. 3.** Eh-pH diagram with aquifer materials in study area.

염암은 방해석과 돌로마이트에 속하고(Cheong, 1986), 황철석이 소량으로 존재(Park *et al.*, 2005)하기 때문에 방해석-돌로마이트 영역과 황철석 영역에 포함된다.

Eh-pH 다이아그램은 자연수의 산화·환원 환경을 나타낼 수 있으며, 각 환경에서 자연수 종류별 전형적인 Eh-pH의 범위를 개략적으로 나타낸다(Brown, 2006). Eh-pH 다이아그램을 작성한 결과, 전체 25개 지점 중 20개 지점은 전이환경(transitional environments), 5개 지점은 환원환경(environments isolated from atmosphere)으로 나타났다(Fig. 3). 환원환경이 나타난 5개 지점(B)은 탄산염암 지역과 근접하게 위치하고, 지하수 흐름 방향이 탄산염암 지역을 통과하여 흐르기 때문이다(Lee and Yu, 2002). 환원환경 영역의 5개 지점에서는 Eh와 pH가 음(-)의 상관관계를 가진다.

전이환경(A)으로 정의된 20개 자료들에서 Eh 성분의 범위는 85.0~202.1 mV 정도로 유사하게 나타났다. 본 연구지역 내 지하수는 탄산염암과의 반응에 의해 산화·환원 환경이 지배되며, 다른 암종에 의한 영향은 매우 적은 것으로 나타났다.

4. 주이온 성분 분석

연구지역에서 지하수의 주이온 성분(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 및 HCO_3^-)을 분석하기 위해 광미적재지(15개 공), 사문암(9개 공), 탄산염암(8개 공), 세일(2개 공), 혼펠스(5개 공), 화강암(2개 공) 지역의 41개 지점에서 시료를 채수하였다(Fig. 2).

연구지역 내 41개 지점에서 채수된 지하수의 주이온

Table 2. General statistic for major ion components with aquifer materials (unit : mg/L)

Component	Aquifer material	Number	Minimum	Maximum	Mean	Variance
Na^+	Total	41	3.76	51.14	18.81	116.12
	Tailing dumps	15	10.28	51.14	25.37	135.16
	Serpentinite	9	7.54	29.69	14.76	58.34
	Carbonate	8	8.47	37.80	18.93	127.01
	Shale	2	10.15	11.35	10.75	0.72
	Hornfels	5	8.30	16.19	12.38	9.86
	Granite	2	3.76	19.19	11.48	119.04
K^+	Total	41	0.22	28.55	3.07	19.49
	Tailing dumps	15	2.08	28.55	5.40	42.66
	Serpentinite	9	0.80	8.02	2.21	5.44
	Carbonate	8	0.89	2.51	1.97	0.30
	Shale	2	0.88	1.57	1.23	0.24
	Hornfels	5	0.77	1.57	1.09	0.10
	Granite	2	0.22	1.28	0.75	0.56
Ca^{2+}	Total	41	3.18	323.85	92.14	6555.48
	Tailing dumps	15	46.85	323.85	154.84	7433.25
	Serpentinite	9	11.83	157.00	58.12	2658.02
	Carbonate	8	24.32	207.20	84.27	3457.49
	Shale	2	13.62	19.82	16.72	19.22
	Hornfels	5	3.18	96.02	34.05	1303.18
	Granite	2	5.90	48.60	27.25	911.65
Mg^{2+}	Total	41	1.29	128.30	40.71	1072.99
	Tailing dumps	15	19.85	115.80	52.86	924.30
	Serpentinite	9	22.60	128.30	54.92	1237.04
	Carbonate	8	3.07	48.07	23.05	291.90
	Shale	2	1.93	13.51	7.72	67.05
	Hornfels	5	3.59	41.61	16.03	267.60
	Granite	2	1.29	100.70	51.00	4941.17
Cl^-	Total	41	4.77	61.27	18.67	139.81
	Tailing dumps	15	6.92	61.27	24.18	261.99
	Serpentinite	9	10.79	21.54	17.25	10.63
	Carbonate	8	6.37	20.25	12.04	30.83
	Shale	2	10.12	29.95	20.04	196.61
	Hornfels	5	8.01	32.88	16.60	90.11
	Granite	2	4.77	23.57	14.17	176.72
SO_4^{2-}	Total	41	2.04	1673.17	342.63	174533.57
	Tailing dumps	15	21.54	1673.17	639.88	247578.78
	Serpentinite	9	4.53	1024.64	287.94	95473.15
	Carbonate	8	12.54	502.40	146.68	25451.25
	Shale	2	2.67	3.53	3.10	0.37
	Hornfels	5	2.80	56.19	21.86	600.86
	Granite	2	2.04	567.17	284.61	159685.96
CO_3^{2-}	Total	41	0.00	3.96	0.23	0.69
	Tailing dumps	15	0.00	0.00	0.00	0.00
	Serpentinite	9	0.00	3.96	0.73	2.23
	Carbonate	8	0.00	2.64	0.33	0.87
	Shale	2	0.00	0.00	0.00	0.00
	Hornfels	5	0.00	0.00	0.00	0.00
	Granite	2	0.00	0.00	0.00	0.00
HCO_3^-	Total	41	18.30	353.80	166.81	7757.32
	Tailing dumps	15	54.90	283.04	188.45	4346.74
	Serpentinite	9	73.20	195.20	125.39	1915.49
	Carbonate	8	68.32	353.80	235.16	11792.70
	Shale	2	45.14	52.46	48.80	26.79
	Hornfels	5	18.30	290.36	143.96	12062.74
	Granite	2	61.00	124.44	92.72	2012.32

성분 양이온과 음이온 중 Cl^- 와 SO_4^{2-} 성분은 한국기초 과학지원연구원 부산대 분소에서 분석되었으며, CO_3^{2-} 와 HCO_3^- 성분은 현장에서 알칼리도 실험에 의해 분석되었다. 이온 성분의 농도를 대수층 매질 종류에 따라 일반통계분석을 실시하였으며, 그 결과는 Table 2에 정리되어 있다.

광미적재지의 Ca^{2+} 성분의 평균은 154.84 mg/L로서 기반암 55.98 mg/L 보다 높았으나, Mg^{2+} 성분의 평균은 광미적재지에서 52.86 mg/L로 기반암 33.7 mg/L 보다 낮았다. 또한 광미적재지의 SO_4^{2-} 성분의 평균은 639.88 mg/L로 매우 높았으며, 기반암은 171.14 mg/L로 나타났다. HCO_3^- 성분의 평균은 광미적재지에서 188.45 mg/L 이었으며, 기반암은 154.33 mg/L로 나타났다.

광미적재지가 기반암에 비해 양이온과 음이온의 평균 농도가 높게 나타났으며, 이는 광미적재지에서 암석-물 반응이 빠르게 발생하였기 때문이다. 특히, 연구 지역에서 높게 나타난 양이온 성분은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 음이온 성분은 SO_4^{2-} , HCO_3^- 이었다. Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분은 주로 지하수에 의한 광물의 용해와 해안 지역에서는 해수의 영향으로 인해 농도가 높아지고, SO_4^{2-} 성분은 지하수 내에서 황화광물의 산화작용 및 용해에 의해 증가한다(Lee, 2001). 사문암과 화강암 지역에서 음이온 중 SO_4^{2-} 성분이 높은 농도를 나타내었는데, 이는 광미적재지 지하수 유입에 의한 것으로 판단된다. 광미적재지에서는 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 및 SO_4^{2-} 성분이 높게 나타났다. 반면에 Mg^{2+} 과 CO_3^{2-} 성분은 사문암 지역에서 높게 나타났는데, Mg^{2+} 성분은 사문암의 높은 MgO 함량비에 의한 것이며, CO_3^{2-} 성분은 pH 8.30 이상 지역이 2개 지역 존재하기 때문이다(Koh *et al.*, 2006). 또한 HCO_3^- 성분은 탄산염암 지역에서 높게 나타났다.

4.1. 상관성 분석

지하수 내에 용해되어 있는 이온 성분 사이의 관련성 여부를 파악하기 위하여 상관성 분석(correlation analysis)이 수행되었으며, 연구지역의 광미적재지(15개 공)와 기반암(26개 공)에서 주이온 성분 자료 사이의 상관계수(correlation coefficient)가 Table 3에 정리되어 있다.

광미적재지에서 상관계수는 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.95, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 성분이 0.86 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.85로서 높게 나타났다. 이는 광미적재지에서 탄산염암, 사문암 및 유비철석과 황철석이 주요 구성 암석

Table 3. Correlation coefficients between major ion components with aquifer materials

	Tailing dumps	Bedrock
Na-Cl	0.55*	0.27
Na-CO ₃	-	-0.26
Na-SO ₄	0.54*	0.48*
Na-HCO ₃	-0.35	0.66**
K-Cl	0.21	0.1
K-CO ₃	-	-0.19
K-SO ₄	0.27	0.23
K-HCO ₃	-0.26	0.26
K-Na	0.18	0.29
Ca-Cl	0.28	-0.13
Ca-CO ₃	-	-0.22
Ca-SO ₄	0.95**	0.68**
Ca-HCO ₃	-0.01	0.61**
Ca-Na	0.51	0.57**
Ca-K	0.16	0.30
Mg-Cl	0.15	0.12
Mg-CO ₃	-	-
Mg-SO ₄	0.85**	0.86**
Mg-HCO ₃	0.13	0.21
Mg-Na	0.47	0.35
Mg-K	0.17	0.18
Mg-Ca	0.86**	0.37
CO ₃ -Cl	-	0.04
SO ₄ -Cl	0.28	-0.12
SO ₄ -CO ₃	-	-0.10
HCO ₃ -Cl	-0.49	-0.11
HCO ₃ -CO ₃	-	-0.27
HCO ₃ -SO ₄	-0.17	0.21

- : CO_3 was not exist

* : significant at 5% level

** : significant at 1% level

으로 적재되어 경우의 유입으로 인해 Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} 성분이 용해되어 지하수 내에서 높은 농도를 나타내었기 때문이다. 기반암에서의 상관계수는 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.86, Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 0.68로서 높게 나타났다. 이는 사문암 지역과 화강암 지역이 광미적재지와 근접하여 광미적재지에서 유출되는 지하수가 유입되었기 때문이다. 또한 기반암에서 Na^+ 와 HCO_3^- 성분의 상관성 0.66 정도로 약간 높았으며, 이는 사장석 내 Na^+ 성분(Im, 2004)과 탄산염 내 HCO_3^- 성분에 의한 것이다.

광미적재지(6개 공)와 기반암(19개 공)에서 측정된 전기전도도(EC)와 주이온 성분 사이의 상관계수가 Table 4에 정리되어 있다. 전기전도도는 오염물질의 이온강도(ion strength)를 나타내는 수질인자로서 물에 용해되어 있는 용질의 총량을 나타낸다(Lee, 2001). 광

Table 4. Correlation coefficients of major ion components versus hydraulic conductivity with aquifer materials

Aquifer material	Tailing dumps	Bedrock
EC-Cl	-0.47	-0.17
EC-CO ₃	-	-0.35
EC-SO ₄	0.96**	0.79**
EC-HCO ₃	0.29	0.68**
EC-Na	0.57	0.68**
EC-K	0.79	0.21
EC-Ca	0.98**	0.78**
EC-Mg	0.98**	0.67**

-: CO₃ was not exist

**: significant at 1% level

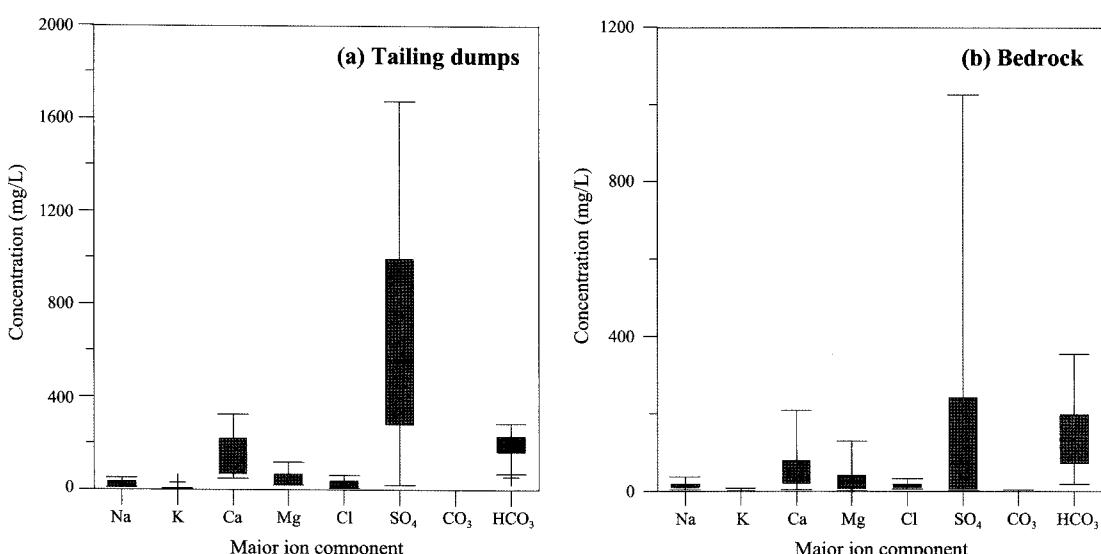
미적재지에서 전기전도도와 양이온은 Ca²⁺와 Mg²⁺가 0.98로서 동일하게 높았으며, K⁺, Na⁺의 순으로 상관관계를 보였으며, 음이온의 경우에는 SO₄²⁻>Cl⁻>HCO₃⁻의 순으로 나타났다. 또한, 기반암에서 전기전도도와 양이온은 Ca²⁺>Na⁺>Mg²⁺>K⁺의 순으로 상관관계를 보였고, 음이온의 경우에는 SO₄²⁻>HCO₃⁻>CO₃²⁻>Cl⁻ 순으로 나타났다. 본 연구지역에서 전기전도도에 가장 큰 영향을 미치는 이온 성분은 Ca²⁺, Mg²⁺와 SO₄²⁻인 것으로 나타났으며, 전반적으로는 광미적재지에서 암석-물의 빠른 반응으로 인해 전기전도도와 이온 성분간의 상관성이 높게 나타났다. 또한 광미적재지에는 탄산염암, 사문암 및 유비철석과 황철석이 주요 구성 암석으로 적재되어 있기 때문에, 광미적재지에 강우의 유입으로 Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ 성분이 용해되어 지하로 유입되어 지하수 내에서 높은 농도를 나타내게 된다. 기반암 지하수에서 Na⁺ 성분의 상관성 0.68로 나타났는데, 이는 사장석에 포함되어 있던 Na⁺ 성분이 용해되었기 때문이다(Im, 2004).

해되어 지하로 유입되어 지하수 내에서 높은 농도를 나타내게 된다. 기반암 지하수에서 Na⁺ 성분의 상관성 0.68로 나타났는데, 이는 사장석에 포함되어 있던 Na⁺ 성분이 용해되었기 때문이다(Im, 2004).

4.2. Box-whisker plot

광미적재지(15개 공)와 기반암(26개 공)의 주이온 성분을 이용하여 지하수의 수질특성을 비교하기 위해 상자그림(box-whisker plots)이 작성되었다(Fig. 4). 광미적재지 내 양이온의 중앙값은 Ca²⁺ 성분 151.90 mg/L, Mg²⁺ 성분 51.32 mg/L, Na⁺ 성분 24.78 mg/L 및 K²⁺ 성분 3.77 mg/L 이었으며, 음이온의 중앙값은 Cl⁻ 성분 18.70 mg/L, SO₄²⁻ 성분 555.24 mg/L, CO₃²⁻ 성분 0.00 mg/L 및 HCO₃⁻ 성분 195.20 mg/L로 나타났다. 기반암 내 양이온의 중앙값은 Ca²⁺ 성분 37.40 mg/L, Mg²⁺ 성분 32.55 mg/L, Na⁺ 성분 11.95 mg/L 및 K²⁺ 성분 1.33 mg/L 이었으며, 음이온의 중앙값은 Cl⁻ 성분 15.80 mg/L, SO₄²⁻ 성분 71.67 mg/L, CO₃²⁻ 성분 0.00 mg/L 및 HCO₃⁻ 성분 131.76 mg/L로 나타났다.

양이온 중 Ca²⁺ 성분이 광미적재지에서 46.85~323.85 mg/L, 기반암에서 3.18~207.20 mg/L로서 가장 넓은 농도 범위를 나타내었는데, 이는 광미에서 방해석이 70%의 모달 함량을 나타내기 때문에(Park *et al.*, 2005), 탄산염암의 Ca²⁺ 성분이 지하수에 다량 용해되어 Ca²⁺ 성분의 농도가 높게 나타났다. Koh *et*

**Fig. 4.** Box-whisker plots of major ion components with aquifer materials.

al.(2006)에 의하면 사문암의 화학조성은 SiO_2 37~41 wt%(평균 40 wt%), Al_2O_3 0.2~0.8 wt%(평균 0.5 wt%), Fe_2O_3 7.7~8.9 wt%(평균 8.2 wt%), CaO 0.1~2.5 wt% (평균 0.9 wt%), MgO 36~39 wt%(평균 38 wt%)의 화학조성을 보이는 것으로 보고되었다. 따라서 연구지역에서 사문암의 Mg^{2+} 성분이 지하수에 용해되어 22.60~128.30 mg/L로 높은 농도를 나타내었다. 음이온 중 SO_4^{2-} 성분이 광미적재지에서 21.54~1673.17 mg/L, 기반암은 2.04~1024.64 mg/L로 가장 넓은 농도 범위를 나타내었다. 이는 광미적재지에서 유비철석과 같이 비소를 함유한 황화광물(sulfide mineral)이 지하수에 용해되어 기반암 지하수에 영향을 미쳤기 때문이다. Lee(2001)에 의하면 HCO_3^- 성분은 규산염 및 탄산염 광물의 탄산에 의해 용해되며, pH 8.3 이상에서만 CO_3^{2-} 형태로 존재한다. 따라서, 본 연구지역에서 2개 지점을 제외한 대부분의 지역의 pH가 8.30 이하므로 CO_3^{2-} 성분은 거의 존재하지 않았다.

4.3. 파이퍼 다이아그램

주이온 성분을 당량(epm)으로 환산하여 대수층 매질에 따른 파이퍼 다이아그램을 작성하였다(Fig. 5). 본 연구지역에서 양이온은 Ca^{2+} , Mg^{2+} 성분이 1개 지점(GW11)을 제외한 40개 지점에서 60 %*meq/L* 이상으로 높게 나타났으며, 음이온은 SO_4^{2-} 와 $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ 성분이

3개 지점을 제외한 38개 지점에서 70 %*meq/L* 이상으로 높게 나타났다.

광미적재지 15개 지점 중 12개 지점이 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형에 속하며, 3개 지점은 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형에 포함되는 것으로 나타났다. 광미의 구성광물은 방해석(calcite), 석류석(garnet), 자철석(magnetite) 및 스카른 광물(skarn mineral)이며, 모탈함량은 방해석(70%), 석류석을 제외한 유색 스카른 광물(20%), 유비철석(5%), 유비철석, 황철석 순으로 구성되어 있다(Park *et al.*, 2005). 이와 같이 광미를 구성하는 유비철석과 황철석 등에 함유된 황(S) 성분이 지하수에 용해되어 SO_4^{2-} 이온의 함량이 높고, 탄산염암과 가까운 3개 지점은 방해석의 영향으로 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형이 우세하게 나타났다.

사문암 지역 내 9개 지점 중 6개 지점이 $\text{Mg}-\text{SO}_4$ 형에 속하며, 3개 지점은 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형에 포함되는 것으로 나타났다. 사문암은 감람석, 희석, 각섬석 등 Mg^{2+} 성분이 다량 함유된 광물이 열수변질작용을 받아서 생성된 암석이기 때문이며(Kim *et al.*, 1990), 파이퍼 다이어그램에서도 Mg^{2+} 성분이 61 %*meq/L*로 매우 높게 나타났다. 1개 지점(GW01)에서 Ca^{2+} 성분이 70 %*meq/L*로 매우 높게 나타났는데, 이는 광미적재지 주변에 위치하여 광미적재지의 지하수가 유입된 것으로 판단된다.

탄산염암 지역은 8개 지점 중 7개 지점이 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형에 속하며, 1개 지점(GW02)이 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형에 포

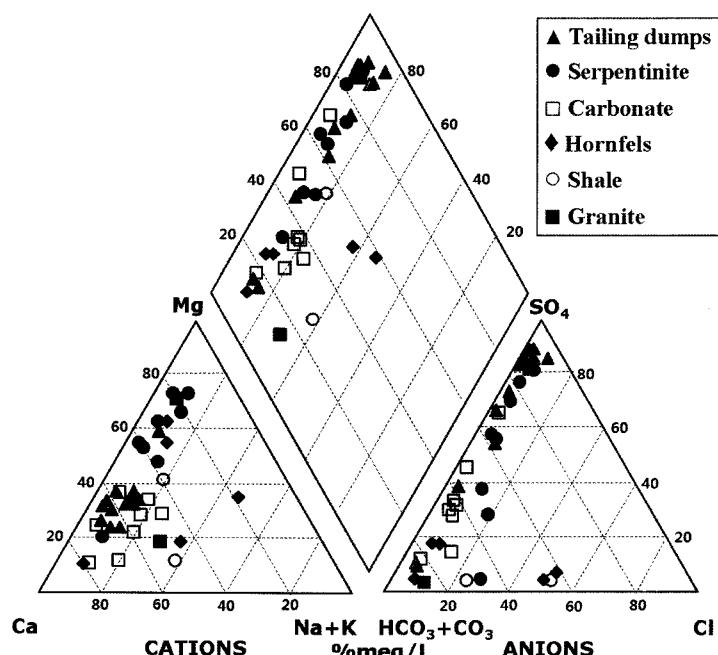


Fig. 5. Piper diagram with aquifer materials in study area.

함되는 것으로 나타났다. 탄산염암은 탄산염(carbonate)을 다량 함유하고 있으므로, $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ 성분이 평균 60% meq/L 이상으로 높게 나타났다. 그러나, $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형이 나타난 1개 지점은 광미적재지에 매우 근접하며, 이로 인해 광미적재지의 지하수가 유입된 것으로 판단된다.

흔펠스 지역은 $\text{Na}+\text{K}$ 성분 18% meq/L, Mg^{2+} 성분 50% meq/L, Ca^{2+} 성분 32% meq/L로 나타났다. 흔펠스의 원암(source rock)은 사암과 셰일로 구성된 울산층 이므로(Park et al., 2005), 일칼리장석과 CaCO_3 성분이 풍부하여 $\text{Na}+\text{K}$ 와 $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ 성분의 비가 다른 지역보다 높았다.

세일 지역 2개 지점 중 1개 지점(BG04)은 $\text{Ca}-\text{Cl}$ 형이 우세하였으며, 이는 세일 내 장석의 함량이 많기 때문이다. 다른 1개 지점(BG05)은 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형에 포함되는 것으로 나타났으며, $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형이 풍부한 흔펠스 지역의 지하수가 유입된 것으로 판단된다.

화강암 지역은 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형과 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형이 각각 1개 지점씩 포함되어 있다. 연구지역 내 화강암 지역의 지하수에는 Ca^{2+} 성분이 70% meq/L 이상 용존되어 있는 것으로 나타났으며, Hwang(2002)에 의해 연구된 결과인 60% meq/L 보다 더 높았다. 이는 지하수 흐름상 상류에 위치한 광미적재지의 지하수가 화강암 지역으로 유입되었기 때문이다.

이상의 분석 결과, 지하수 흐름 방향이 남쪽으로 형성된 연구지역에서 광미적재지의 하부에 위치한 사문암 지역(GW05, GW06 및 GW08)은 광미적재지의 영향성이 높았고, 광미적재지의 상부에 위치한 흔펠스 및 세일 지역은 광미적재지의 영향성이 없었다.

5. 결 론

달천 폐광산 지역에서 광미적재지와 기반암 지하수의 수질특성이 규명되었으며, 그 결과는 아래와 같이 도출되었다.

1. 연구지역의 pH는 중성에서 약알칼리성으로서 평균 pH는 사문암 > 탄산염암 > 흔펠스 지역 순이며, 또한 평균 Eh는 사문암 > 흔펠스 > 탄산염암 지역 순으로 나타났다. 연구지역의 20개 지점에서는 전이환경이었으며, 환원환경으로 나타난 5개 지점은 탄산염암 지역과 근접하거나 탄산염암 지역의 하류부에 위치하고 있다.

2. 연구지역 내 41개 지점에서 시료를 채취하여 주이온 성분의 농도를 대수총 매질 종류에 따라 일반통계분석을 실시하였다. 주이온 성분의 평균농도가 광미

적재지에서 대부분 높게 나타났으며, 이는 광미적재지에서 다량의 강우 침투에 의한 빠른 반응에 의한 것이다. 특히 광미적재지에서는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 SO_4^{2-} 성분이, 탄산염암 지역에서는 HCO_3^- 성분이 높게 나타났다. 그리고 사문암 및 화강암 지역에서 SO_4^{2-} 성분이 높았으며, 이는 두 지역이 광미적재지에서 지하수 흐름방향의 하류부에 위치하고 있기 때문이다.

3. 연구지역의 지하수 중 주이온 성분 사이의 상관성 분석 결과, 광미적재지에서는 상관계수가 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분 0.95, Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 성분 0.86, Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분 0.85로 나타났다. 이러한 결과는 탄산염암, 사문암, 유비철석 및 황철석이 주요 구성 암석으로 적재된 광미적재지에 강우가 유입되어 Ca^{2+} , Mg^{2+} 그리고 SO_4^{2-} 성분이 지하수에 다량 용해되었기 때문이다. 그리고, 광미적재지 지하수의 유입으로 인해 하류부의 사문암 지역과 화강암 지역에서도 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 및 Mg^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분 간의 상관성이 높게 나타났다. 전기전도도와 이온성분 간의 상관성 분석 결과 광미적재지에서는 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 및 Mg^{2+} 성분이, 기반암에서는 Ca^{2+} 와 SO_4^{2-} 성분이 우세하게 함유되어 있는 것으로 나타났다.

4. 연구지역의 양이온은 Ca^{2+} , Mg^{2+} , 음이온은 SO_4^{2-} , HCO_3^- 성분이 높게 나타났다. 이는 광미에서 방해석이 70%의 모탈 함량을 가지고 있어, Ca^{2+} 성분이 지하수에 다량 용해되었기 때문이다. 연구 지역에서 사문암은 MgO 36.39 wt%(평균 38 wt%)의 화학조성을 보이기 때문에 사문암에 다량 함유되어 있는 Mg^{2+} 성분이 지하수에 용해되어 22.60~128.30 mg/L로 높은 농도를 나타내었다. 또한 SO_4^{2-} 성분의 농도는 2.04~1673.17 mg/L의 범위로 높게 나타났으며, 이는 유비철석과 같이 비소를 함유한 황화광물이 지하수에 용해되었기 때문이다.

5. 파이퍼 다이아그램 분석에 의하면 광미적재지는 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형이 우세하였으며, 이는 방해석의 Ca^{2+} 성분과 유비철석과 황철석의 황(S) 성분이 지하수에 다량 용해되었기 때문이다. 감람석, 휘석 및 각섬석이 열수변질을 받아 생성된 사문암 지역은 $\text{Mg}-\text{SO}_4$ 형과 $\text{Mg}-\text{HCO}_3$ 형이 지배적이었으며, CaCO_3 성분이 풍부한 탄산염암 지역은 $\text{Ca}-\text{HCO}_3$ 형과 $\text{Ca}-\text{SO}_4$ 형이 우세하였다. 흔펠스 지역에서는 $\text{Na}+\text{K}$ 와 $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ 의 비가 다른 지역보다 높게 나타났으며, 이는 일칼리장석과 CaCO_3 성분이 풍부하여 $\text{Na}+\text{K}$ 와 $\text{CO}_3 + \text{HCO}_3$ 성분의 비가 다른 지역보다 높게 나타났기 때문이다. 이러한 분석 결과를 통해 사문암 지역(GW05, GW06 및 GW08)은

광미적재지 지하수의 유입으로 인해 영향성이 높았으며, 광미적재지의 상부에 위치한 탄산염암, 혼펠스 및 세일 지역에서는 영향성이 없었음을 알 수 있었다.

6. 본 연구를 통해 달천 폐광산 지역에 방치된 광미적재지 지하수에는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 및 SO_4^{2-} 성분이 다량 용해되어 있음을 알 수 있었으며, 이러한 성분이 광미적재지의 하류부에 위치한 사문암과 화강암 지역으로 확산되어 기반암 지하수에 유입되고 있음이 확인되었다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발사업단의 연구비지원(과제번호: 3-3-3)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2006) Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema, 649p.
- Bass Backing, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, D. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, *The Journal of Geology*, v. 68, p. 243-284.
- Benjamin, M.M. (2002) Water chemistry, McGRAW-HILL, 668p.
- Brown, A.C. (2006) Close linkage of copper (and uranium) transport to diagenetic reddening of upstream-basin sediments for sediment-hosted stratiform copper (and roll-type uranium) mineralization, *Journal of Geochemical Exploration* v. 89, p. 23-26.
- Choi, S.G. (1983) Skarn evolution and iron-tungsten mineralization and the associated polymetallic mineralization at the Ulsan mine, Republic of Korea. Unpub. Ph. D. Dissertation, Waseda Uni., 271p.
- Frape, S. K., Fritz, P. and McNutt, R. H. (1984) Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 1617-1627.
- Hwang, J. (2002) Geochemistry of groundwater in limestone and granite of Hwanggangri fluorite mineralized area, *Jour. Korean Earth Science Society*, v. 23, p. 486-493.
- Im, H.C. (2004) A study on the quality of groundwater in Sahagy, Busan, Korea, *J Korean Geophysical Soc.*, v. 7, p. 217-224.
- Jeong, C.H., Kim, S.J. and Koh, Y.K. (1994) Formation of clay minerals by water-rock interaction in the fracture of Gneiss, *J. Miner. Soc. Korea*, v. 7, p. 49-61.
- Jun, K.S., Lee, C.H., Won, Y.S., Jeung, J.W., Park, B.S. and Shin, D.G. (1999) Heavy metal concentrations in soils and stream around the abandoned mine land, *J. of the Korean Environmental Sciences Society*, v. 8(2), p. 197-204.
- Kim, J.Y., Chon, H.T. and Oh, D.G. (1995) Neutralization Processes of acid mine drainage(AMD) from the abandoned Donghae coal mine, *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, v. 2, p. 38-47.
- Kim, K.H., Park, J.K., Yang, J.M. and Hiroshi, S. (1993) A study on Serpentinitization of serpentinites from the Ulsan iron mine, *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 26, p. 267-278.
- Kim, K.H., Park, J.K., Yang, J.M. and Yoshida, N. (1990) Petrogenesis of the carbonite and serpentinite rocks from the Ulsan iron mine, *Jour. Geol. Soc. Korea*, v. 26, p. 407-417.
- Koh, Y.K., Yun, S.T., Kim, C.S., Choi, H.S. and Kim, G.Y. (1999) Geochemical evolution of CO₂-rich groundwater in the Jungwon area, *Econ. Environ. Geo.*, v. 32, p. 469-483.
- Koh, S.M., Park, C.K. and Soh, W.J. (2006) Preliminary study on the formation environment of serpentinite occurring in Ulsan area, *J. Miner. Soc. Korea*, v. 19, p. 325-336.
- Korea Rural community & Agriculture corporation. (2004) soil contamination precision investigation and test of construction method at new apartment construction area in Dalcheon-dong, Buk-gu, Ulsan metropolitan city, 322p.
- Lee, P.K. and Yu, Y.H. (2002) The effects of carbonate minerals in gully-pot sediment on the leaching behavior of heavy metals under acidified environment, *Econ. Environ. Geol.*, v. 35, p. 257-271.
- Lee, J.Y. and Lee, I.H. (1995) A geochemical study on the behaviors of major and trace elements in the Ulsan granite and its contact serpentinite, *Econ. Environ. Geol.*, v. 28, p. 53-67.
- Lee, Y.D. (2001) Characteristics of groundwater quality by elevation in Cheju island, *Journal of the KoSES*, v. 5, p. 65-75.
- Park, M.E., Sung, K.Y., Lee, M.H., Lee, P.K. and Kim, M.C. (2005) Effects of pH-Eh on natural attenuation of soil contaminated by arsenic in the Dalcheon mine area, Ulsan, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 513-523.
- Robins, N. S. (2002) Groundwater quality in Scotland : major ion chemistry of the key groundwater bodies, *The Science of the Total Environment*, v. 294, p. 41-56.
- Yun, S.T., Chae, G.T., Koh, Y.K., Kim, S.R., Choi, B.Y., Lee, B.H. and Kim, S.Y. (1998) Hydrogeochemical and environmental isotope study of groundwater in the Pungki area, *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, v. 5, p. 177-192.