

## 중부 옥천대 구룡산층 내 채석장에 의한 수질오염의 수리화학적 특성

이병선\* · 한원식 · 문상기 · 신우식 · 우남철  
연세대학교 지구시스템과학과

\*E-mail : byungsun94@korea.com

### 요약문

중부 옥천대 구룡산층 분포지역에서, 채석장 지류는 특징적으로 낮은 pH와 높은 EC를 나타내는 산성광산폐수의 형태를 보이고 있었으며, 황갈색 철 침전물을 나타내고 있었다. 이들은 탄산염이 풍부한 화전리층(상층) 지류와의 혼합으로 백색 알루미늄 침전물을 형성시켰으며, 따라서 산성수의 영향 범위가 크게 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 포화지수와 열역학 데이터를 이용한 결과, 본 연구지역 채석장 지류에 황갈색 침전물을 생성시키는 용존철은 래피도크로사이트와 침철석의 복합적인 작용에 의해 농도가 조절되고 있음을 확인하였다.

**key word** : 구룡산층, 산성배수, 백화현상, 황갈색 침전물, 포화지수

### 1. 서론

중부 옥천대 구룡산층 내 흑색 셰일층은 우라늄과 자연발생적인 유독성 중금속 물질이 다량 부화되어 있어, 국내에서는 다양한 수리화학적 연구가 진행되어왔다<sup>1),2),3),4)</sup>. 본 연구는 기존 옥천대에 관한 수리화학적인 연구의 연장으로, 충북 청원군 미원면 금관리 일대를 따라 발달된 구룡산층 분포지역에서, 채석장 시설에 의한 광해의 영향 범위 고찰과 수질오염의 수리화학적 특성 연구를 목적으로 한다.

### 2. 연구지역 및 연구방법



충북 청원군 미원면 금관리에 위치한 본 연구지역은, 흑색 슬레이트와 암회색천매암을 주로 하여 유화물에 광염된 세립질 사암이 협재하는 중부 옥천대 구룡산층의 일부이다. 그리고 서북부 일부에는 흑색 슬레이트, 세립사질 셰일 혹은 천매암 등 이질원암과 석회질 셰일 및 판상~호상 석회암등의 석회질 원암으로 구성된 화전리층(상층)이 위치하고 있다<sup>5)</sup>. 연구지역의 북동부에는 흑색 슬레이트~천매암을 채취하는 채석장이 위치하고 있다.

채석장에 의한 수질오염을 알아보기 위하여, 채석장 침출수의 영향을 받는 지류천을 따라 단계별로 거리를 이동한 후 7개의 지표수 시료를 채취하였다. 또한 광해의 영향범위를 살펴보기

Figure 1. Sampling location

위하여 채석장 지류와 합쳐지기 이전의 지표수 시료 2개와 합쳐진 이후의 지표

수 시료 2개, 그리고 인근 가정집에서 지하수 시료 3개를 채취하였다(Figure 1). 채취된 각각의 시료는 현장에서 수온, pH, EC, Eh등을 측정하였다. 양이온과 음이온 분석을 위한 시료는 0.45 $\mu$ m Membrane filter를 이용하여 부유물질 등을 제거한 후, 양이온 시료는 농축질산을 이용, TOC시료는 농축염산을 이용하여 pH 2 이하로 보관하였고, 음이온 시료는 4 $^{\circ}$ C 이하로 냉장 보관하였다. 분석항목은 주음이온(F, Cl, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>)과 주양이온(Na, K, Ca, Mg, Si) 및 NH<sub>4</sub>, 그리고 미량 중금속(Li, Al, Mn, Fe, Zn, Cr, Cu, Cd, Pb, V, Ni, Mo, U, As)이었다. 음이온은 IC를 이용하여, 양이온은 ICP-AES를 이용하여 분석하였으며, 이 중 휘발성분(As)은 ASV를 이용하여 분석하였다. 알칼리도는 0.01N-HCl을 이용한 적정법으로 측정하였다.

### 3. 결과

#### 3.1. 배경수질

전반적인 지하수와 지표수의 현장 수질요소들은 Table 1과 같다.

Table 1. In-Situ Water Quality Parameters of the Water Samples.

		Temp( $^{\circ}$ C)	pH	EC( $\mu$ S/cm)	Eh(mV)
Main Stream (SW8,9)	AVE	12.49	7.12	178.7	375
	STD	1.24	0.45	222.5	56
Tributary (SW1~SW7)	AVE	13.06	4.35	444.0	494
	STD	1.24	0.45	222.5	56
Main Stream (SW10,11)	AVE	13.81	6.24	228.5	335
	STD	1.42	0.03	21.9	35
Groundwater(GW1)		13.09	6.34	318.0	352
Groundwater (GW2,3)	AVE	12.15	6.17	253.0	368
	STD	1.53	0.29	58.0	4

모든 지하수와 지표수 시료의 온도는 시료채취 기간에 따른 계절적인 요인에 비교했을 때, 특별한 이상치가 없는 것으로 판단된다. 그리고 채석장 지류 시료에서는 특징적으로 낮은 pH와 높은 EC를 나타내어 산성광산폐수의 형태를 띄고 있었다. Eh는 지하수와 지표수 모두 전반적으로 산화환경임을 알 수 있다.

#### 3.2. 배경수질의 유형과 채석장 지류의 영향범위 고찰

배경수질을 알아보기 위하여, 주이온의 농도를 Stiff Diagram으로 나타내 보았다(Figure 2). 채석장 지류 시료들은 (Ca, Mg)-SO<sub>4</sub> 유형이며, 현장조사시 하천바닥에 황갈색 침전물(yellow boy)을 침전시키는 전형적인 산성광산폐수의 형태를 띄고 있었다. 화전리층(상층)의 지류천 시료로서 pH가 평균 7.12를 나타내는 SW8과 SW9는 화전리층(상층)내에 협재된 탄산염암의 영향으로 Ca-HCO<sub>3</sub>유형을 보인다. 지하수 시료의 경우, GW2, GW3 시료에 대해 대조군으로 설정된 GW1은 탄산염암이 풍부한 화전리층(상층)의 영향으로 Ca-HCO<sub>3</sub>유형을 보였다. GW2와 GW3은 Ca-SO<sub>4</sub>유형을 보였으며, 이는 인근 지표수에 의한 유도함양(induced recharge)의 결과로 해석된다.

채석장 지류와 화전리층(상층) 지류가 합쳐진 이 후에 채취한 시료(SW10, SW11)는 Ca-SO<sub>4</sub>유형을 보이고 있었으나, pH 평균 6.15인 약산성~중성으로 조절되어, 채석장 지류에서 수중에 안정하게 용해되었던 다량의 독성 중금속 물질들의 용해도를 급속히 감소시키는 결과를 낳아, 산성 배수의 영향범위가 채석장 지류로 한정됨을 확인할 수 있었다(Figure 3). 알루미늄의 경우를 예로

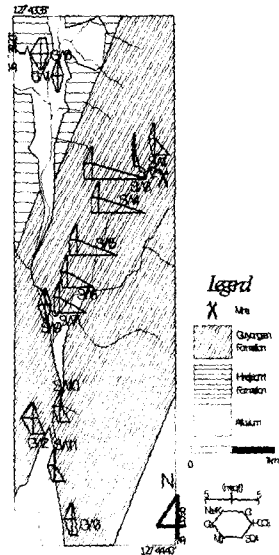


Figure 2. Major cation and anions in water on the Stiff diagram

드는 바, 광해의 영향범위가 급속하게 확대될 가능성이 있다. 그렇게 되면 GW2와 GW3과 같이 유도함양이 일어나는 가정에는 심각한 건강상의 위해를 초래할 것이다. 또한 본 연구지역처럼 탄산염암등이 주변에 없어 buffer효과를 기대할 수 없는 여타의 구룡산층 채석장이나 광산 등에서는, 그 영향범위가 심각하게 넓혀질 가능성이 있는 바, 보다 많은 구룡산층 채석장 혹은 광산 등에 대해 정밀한 광해영향조사가 필요하다.

들면, 채석장 지류인 SW3에서 최고 42.4 mg/L를 보였으나, pH가 중성~약 염기성인 SW9와 합쳐져 중성으로 변한 SW10에서는 0.241 mg/L를 나타내었다. pH가 상승함에 따라 수중의 용존 알루미늄은 하천의 바닥에 침전, 백화현상 (white precipitation)을 일으켰으며, 이 침전물에 대해 SEM으로 살펴본 결과, 고농도의 알루미늄과 황산염을 포함한 비정질 물질임을 확인할 수 있었다 (Figure 4).

이로서, 본 연구지역의 채석장에 의한 광해는, 탄산염이 풍부한 화전리층(상층) 지류의 영향으로 인해 산성수의 pH가 증가하게 되므로, 영향범위가 크게 나타나지 않는 것으로 확인되었다. 그러나 장마의 영향등으로 채석장 지류수가 풍부한 유량과 급속한 유속을 지닌 채 흘러내려 온다면, 화전리층(상층)지류와 buffer를 할 수 있는 시간이 크게 줄어

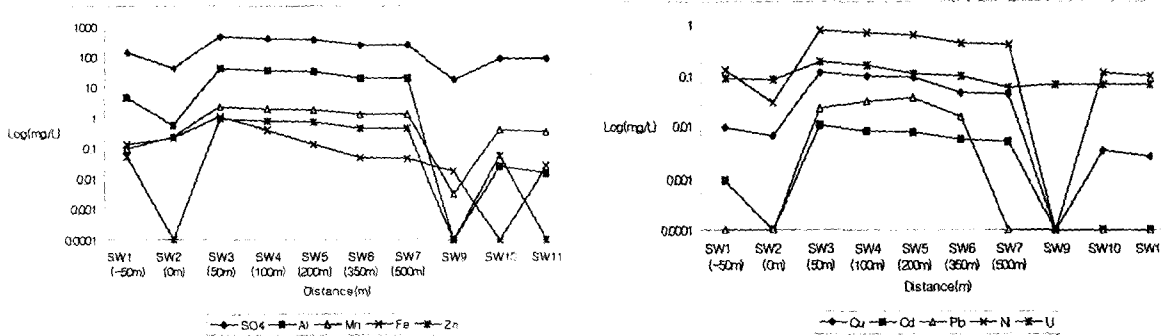
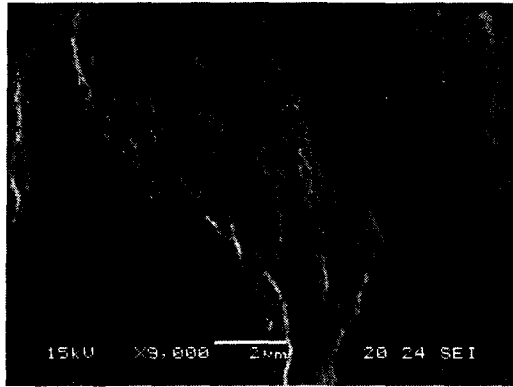
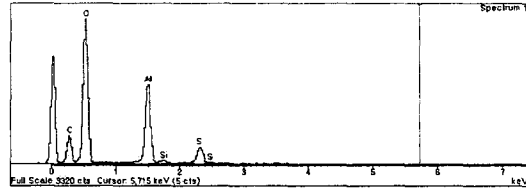


Figure 3. Concentration comparison of surface water samples



(a) SEM image of Al precipitation, ×9000



(b) EDS peaks

Figure 4. SEM images of white precipitation at SW10 site

### 3.3. 포화지수와 열역학 자료를 이용한 반응광물상 고찰

채석장 지류 시료의 수중 용존 이온들과 이들의 지질매체와의 반응은 Minteq2a<sup>6)</sup> 데이터 베이스를 이용한 Phreeqi<sup>7)</sup> 지화학 모델링 프로그램을 통해 도출된 광물의 포화지수로부터 유추하였다. Deutsch<sup>8)</sup>는, 포화지수가 -2보다 작거나, 2보다 큰 광물들은 존재하지 않거나, 존재하더라도 물과 반응이 거의 이루어지지 않는 것으로 보고하였다. Table 2에는 채석장 지류 시료들에 대하여, 백화현상과 황갈색 침전물을 남긴 알루미늄과 철에 대한 주요 반응광물상을 나타내었다.

알루미늄의 경우, 비정질 AlOHSO<sub>4</sub>와 베마이트(Boehmite), 깁사이트(Gibbsite) 그리고 할로이사이트(Halloysite)등이 알루미늄의 수중 농도를 조절하고 있음을 알 수 있었다. 이 가운데 AlOHSO<sub>4</sub>는, 채석장 지류와 화전리층 지류가 만나 pH가 달라진 지점에서부터 백화현상을 일으킨 침전물의 SEM 사진(Figure 4)과 비교해 보았을 때, 화학 원소가 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 AlOHSO<sub>4</sub>에 의해 용존알루미늄의 수중 농도가 일정부분 조절되고 있음을 판단하게 한다.

Table 2. Saturation Indices of the water Samples for the Mineral Phases

Mineral	Formula	SW1	SW2	SW3	SW4	SW5	SW6	SW7
AlOHSO <sub>4</sub>	AlOHSO <sub>4</sub>	-0.01	-0.54	0.89	0.96	1.16	1.24	1.2
Boehmite	AlOOH	-1.43	0.44	-1.39	-0.94	-0.28	0.53	0.45
Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	-1.49	0.43	-1.43	-0.99	-0.31	0.52	0.44
Halloysite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	-2.62	0.96	-2.25	-1.36	0.03	1.53	1.33
Goethite	FeOOH	0.97	2.16	0.81	0.86	1.19	0.95	2.6
Lepidocrocite	FeOOH	0.48	1.78	0.36	0.39	0.75	0.58	2.22
Magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.94	5.64	0.96	0.97	1.6	1.36	4.42
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-34.78	-40.5	-32.83	-33.7	-34.77	-37.88	-34.42
Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub>	Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>8</sub>	-14.22	-9.14	-14.07	-14.14	-13.36	-13.4	-10.36

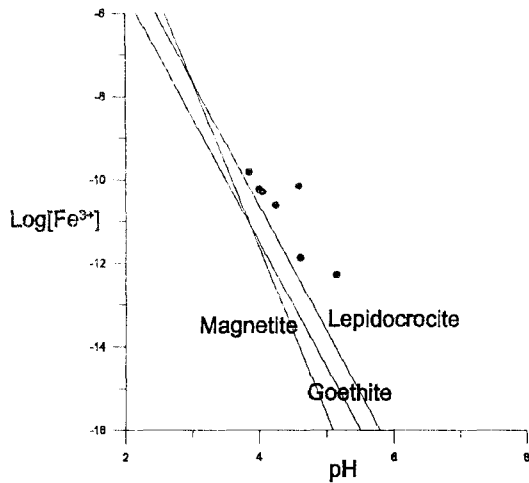


Figure 5. Log activity( $Fe^{3+}$ ) vs pH for the samples from mine-affected stream water

황갈색 침전물을 남긴 철의 경우, 수중 농도를 조절할 수 있다고 판단되는 광물상은 침철석(Goethite), 래피도크로사이트(Lepidocrocite), 자철석(Magnetite) 등이었으며, 비정질  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_3(OH)_6$  등은 실제 반응과 관련이 없을 것으로 예상된다. 나아가, 열역학 자료(Table 3)를 이용한 Curve Matching 결과, 래피도크로사이트 및 침철석이 채석장 지류천 내 용존철의 수중농도를 주로 조절할 가능성이 확인하였다(Figure 5).

Figure 5에서 그래프가 데이터에 정확히 Match되지 않는 이유는, 열역학식은 평형상태를 가정한 이후 계산되는 식임에 비하여, 현실세계는 평형상태가 아니므로 이에 따른 오차가 작용하기 때문이며, 이외에  $CO_2$  분압이나 기타 염의 존재를 가정하지 않았기 때문이다. 도시한 그래프 가운데, 자철석 그래프에서  $Fe^{2+}$ 의 활동도는 모델링을 통해 구해낸 SW2의 열역학 데이터를 사용하였다.

Table 3. Equilibrium activity constants( $K_{eq}$ ) used to construct the Fe solubility diagram(from Minteq2a data base).

Equilibrium Reaction		Log $K_{eq}$
$FeOOH(Goethite)+3H^+$	$\rightleftharpoons Fe^{3+} + 2H_2O$	0.5
$FeOOH(Lepidocrocite)+3H^+$	$\rightleftharpoons Fe^{3+} + 2H_2O$	1.371
$Fe_3O_4(Magnetite)+8H^+$	$\rightleftharpoons 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4H_2O$	3.737

#### 4. 결론

채석장 부근의 지류에서는 황화광물의 산화로 인한 황갈색 침전현상을 보이고, 물시료에서는 고농도의 알루미늄이 발견되며, 기타 미량 중금속 이온들이 용탈되는 현상을 보인다. 채석장의 지류와 화전리층(상층)의 지류가 만나는 지점에서 채취한 SW10, SW11시료에서는 수계에 백화현상이 발생되며, 대부분의 원소들의 농도가 검출한계 이하이거나, 채석장 지류에 비해 매우 소량으로 나타난다. 이로 살펴볼 때, 본 연구지역에서는 탄산염이 풍부한 화전리층(상층) 지류의 영향으로 인해 광해의 범위가 조절되는 것으로 판단된다. 그러나 장마가 발생하였을 때나, 본 연구지역처럼 탄산염암과 같은 buffer효과를 기대할 수 없는 여타의 구룡산층 채석장이나 광산등에서는 그 영향범위가 심각하게 넓혀질 가능성이 존재한다. 포화지수와 열역학 데이터를 이용하여 수중 용존이온의 농도를 조절하는 반응광물상을 확인한 결과, 알루미늄은  $AlOHSO_4$ , 베마이트, 깁사이트, 할로사이트 등이, 철은 래피도크로사이트와 침철석 등이 주요 광물로 규명되었다.

#### 5. 사사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술개발단의 연구비 지원(과제번호 3-5-1)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

## 6. 참고문헌

- 1) 김통권 외, 1999, 국내 우라늄 산출지 부근의 지하수에 대한 지화학적 연구, 대한지하수환경학회 · 한국토양환경학회 1999년도 춘계 공동학술발표회
- 2) 김형돈 외, 1998, 충북 괴산군 덕평리 일대의 지하수 수질과 오염, 지하수환경, Vol5, No.3, pp.141~148
- 3) 최미정, 2000, 중부 옥천대 흑색세일 분포지역의 천부지하수의 수질 및 오염특성, 연세대학교 대학원 석사학위 논문집
- 4) Chon, H.T. and Oh, S.Y., 1999. Hydrogeochemical characteristics and contamination of surface water and groundwater in the middle Okchon zone, Proceedings of 2nd Asia Pacific Symposium on Environmental Geochemistry, 56p
- 5) 이종혁 외, 1980, 자원개발연구소 - 한국지질도-미원도폭 (1: 50000)
- 6) Allison, J.D., Brown et al, 1991, Minteq2a/Proefa2, A Geochemical assessment model for environmental systems : Version 3.0 User's manual, Washington, DC, USEPA.
- 7) Charlton, S.R., Macklin, C.L. and Parkhurst, D.L., 1997, PHREEQCI--a graphical user interface for the geochemical computer program PHREEQC: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 97-4222, 9 p.
- 8) Deutsch, W. J., Groundwater Geochemistry : fundamentals and applications to contamination, Lewis Publishers, New York, 221p, 1997