

금속폐광산주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지화학적 연구 - 달성 및 경산광산 -

이재영* · 이인호* · 이순영*

Geochemical Study on Pollution of Heavy Metals in Soils, Plants and Streams in the Vicinity of Abandoned Metal Mines - Dalseong and Kyeongsan Mines -

Jae Yeong Lee*, In Ho Lee* and Sun Yeong Lee*

ABSTRACT : The tonnage of copper and tungsten produced at Dalseong mine by Taehan Tungsten Mining Company from 1961 to 1971 was 48,704 tons (M/T) of 4 wt.% Cu and 1,620 tons (S/T) of 70wt.% WO₃, but the mine was closed in 1974. Kyeongsan mine is a small abandoned cobalt mine with no data of production. To investigate the pollution level of the mine areas, soils, plants (Ohwi and Pampanini), stream waters and stream sediments were taken and Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd and Cr were analysed by ICP. Soils are considerably contaminated by the heavy metals related to ore deposits, The heavy metal contents in plants vary with the species and parts of plants. Stream waters are anomalously high in heavy metals in the vicinity of the mines but the contents decrease downstream in the process of dilution and precipitation. However, heavy metal contents increase very high in stream sediments due to precipitation. To protect environmental damages caused by acid mine drainages wetlands must be constructed outside pits, and it is necessary to fill pits with waters, limestone chips and organic materials, which give reducing and alkaline condition to ores. Under the condition pyrite is protected from oxidation and aqueous iron sulphates precipitate to form stable secondary pyrite.

서 언

강원도 광산지대를 비롯한 낙동강 상류에는 현재 여러 곳에 휴·폐광된 광산이 많이 산재해 있는데, 이들 광산들은 광해에 대한 아무런 조치와 대책없이 장기간 방치되어 왔으므로 그 대부분이 인근지역 주민의 생활환경과 건강 및 각종 농작물에 적지않은 피해를 주었을 것으로 생각된다. 따라서 이들 휴·폐광산은 적절한 조치없이 방치할 경우 심각한 환경문제를 야기시킬 것으로 우려되며, 이에 대한 대책이 강구되어야 한다.

그런데 국내에서는 아직 휴·폐광산을 환경보전의 측면에서 체계적으로 처리하여 본 실적이 거의 없으므로 무

엇보다 먼저 대책 수립에 필요한 전문적 지식과 기술은 물론 자료의 축적이 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 폐금속광산의 환경오염에 대한 자료를 수집하기 위하여 달성군 가창면 상원리에 있는 우리나라의 대표적 금·중석광산이었던 달성광산과 경상군 압량면 평산동에 있는 소규모 코발트광산이었던 경산광산을 선정하여 광산 주변의 토양, 식물, 하천의 오염현황을 환경지화학적 측면에서 연구하였다.

달성광산은 주변일대는 물론 작업당시 부유선광을 위하여 현 대한중석 본사가 있는 달성군 가창면 용계동으로 원광을 공중색도로 운반하였기 때문에 색도 아래쪽의 토양은 오염에 노출되어 있고 1974년 폐광이 된 이후에는 적절한 대책 없이 방치되어 왔으므로 광산일대는 광산과 관련된 유해한 중금속으로 심히 오염되어 있다. 경산광산도 오랜 광산작업으로 광산주변은 물론 갱구와 폐석야적

* 경북대학교 지질학과 (Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

장에서 멀리 떨어진 곳까지 심히 오염되어 중금속의 함량이 매우 높다.

지질 및 광상개요

한 광산지역의 토양, 식물, 하천 및 하천퇴적물중에 함유된 중금속의 종류와 함량 및 거동은 그 지역의 광상과 암석 및 이들이 기후와 어울려 형성하는 풍화환경과 밀접한 관계를 가진다. 따라서 본 광산지역의 환경지화학적 연구도 광상과 지질에 기초하여 수행되어야 한다. 달성광상은 몬조니암을 관련암으로 하여 주산안산암질암류내 각력대에 배태된 열수충전 동·중석광상이며 경상광상은 몬조니암자체내에 발달한 질리에 배태된 열수충전 코발트광상이다. 지질계통표와 지질도는 각각 Table 1과 Fig. 1에 있다.

달성광산지역

달성광산일대는 안산암질암, 안산반암 및 석영안산암질

각력암과 이를 차례로 관입한 화강반암과 석영몬조니암으로 되어 있으며, 중성 내지 산성 암맥은 여러 곳에서 안산암질암을 관입하고 있다. 광산주변에 넓게 분포하는 안산암질암은 대체로 암녹색-암갈색을 띄우나 관입한 석영몬조니암에 의하여 프로필라이트화, 견운모화 및 규화된 곳에서는 회백색을 띤다. 프로필라이트화는 안산암질암이 유화수소, 유화알카리 및 탄산알카리 등을 많이 포함하는

Table 1. Geological system.

Quaternary	alluvium ~unconformity~ dykes felsite quartz monzonite granite porphyry - intrusion -	Quaternary
		Bulgugsa granites
Cretaceous	andesite breccia - relation unknown - andesite porphyry andesitic rocks - intrusion - Jain formation Panyawoel formation	Gyeongsang System Chusan andesitic Silla series

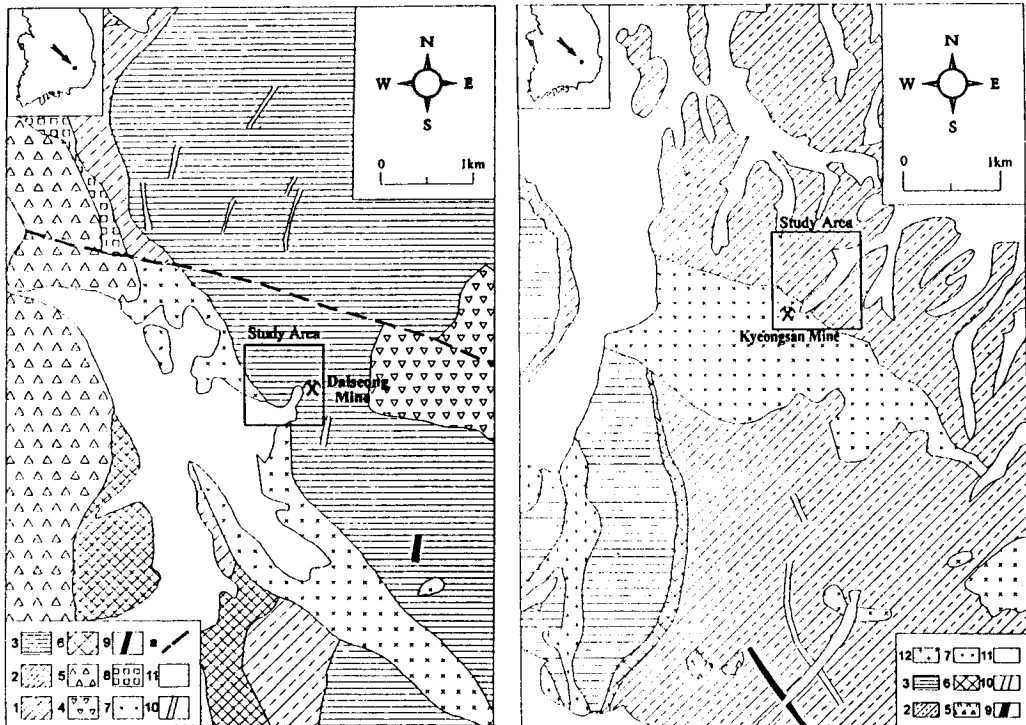


Fig. 1. Geological maps of Dalseong (left), and Kyeongsan (right) mine area. 1; Panyawoel formation, 2; Jain formation, 3; Andesitic rocks, 4; Andesite porphyry, 5; Intrusive dacite breccia, 6; Granite porphyry, 7; Quartz monzonite, 8; Felsites, 9; Intermediate dyke, 10; Acidic dyke, 11; Alluvium, 12; Compact andesitic rocks, a; Fault. See Fig. 3 for sampling sites in the study areas.

Table 2. Modal composition of monzonite from Dalseong and Kyeongsan mines.

	Dalseong mine					Kyeongsan mine				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
quartz	24.7	20.3	14.3	29.6	35.1	28.1	27.3	34.3	27.1	31.5
K-feldspar	45.4	50.2	42.2	50.6	54.5	36.7	45.6	47.2	46.3	47.8
plagioclase	9.2	16.8	27.9	13.6	3.6	31.7	25.0	15.9	23.1	17.3
muscovite	2.2	3.1	5.2	3.7	2.3	1.9	1.9	1.9	2.8	2.2
hornblende	12.4	3.7	6.4	1.2	1.6	1.1	0.2	0.3	0.3	0.5
diopside	1.7	2.4	0.6	0.8	-	-	-	-	-	-
magnetite	3.7	2.7	2.8	-	2.3	0.5	-	0.5	0.4	0.7
apatite	0.7	0.7	0.4	-	-	0.1	-	-	-	-
total (%)	100	99.9	100	99.9	100	101	100	101	100	100

Source: Lee et al. (1971), Seo (1975)

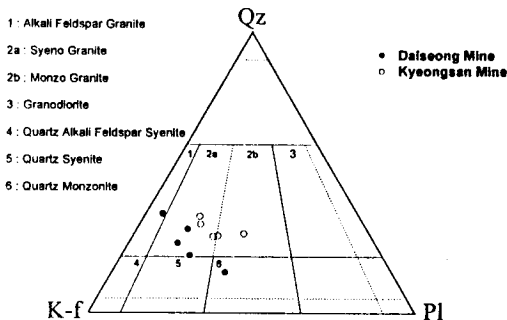


Fig. 2. Triangular diagram of modal quartz-alkali feldspar-plagioclase for the monzonite of Dalseong and Kyeongsan mines

열수용액으로 변질될 때 일어나는데, 본 역의 안산암질암은 광상 부근만이 아니라 상당히 넓은 범위에 걸쳐서 변질되어 있으며, 미립의 황철석으로 광염되어 있다 (김옥준, 박희인, 1962; 원종관, 김기태, 1966; 이재영 등, 1971; 서승조, 1975). 석영몬조니암은 모달조성에 의하면 화강암영역에 점진된다 (Table 2, Fig. 2).

광상은 석영몬조니암의 관입으로 파쇄된 안산암질암 내의 각력간을 충전한 파이프형 열수광상으로 주광석광물은 흑중석과 황동석이나 이 외에 미량의 휘창연석, 휘수연석, 회중석이 수반되며, 갱내의 안산암질 모암은 프로필라이트화로 황철석과 유비철석의 미정으로 많이 광염되어 있다 (김옥준, 박희인, 1962; 원종관, 김기태, 1965).

광화작용과 관련된 지질구조를 보면, 단층은 N40°E, 70°NW-60°SE 및 N60°-70°W, 70°SW-70°NE가 지배적이며, 절리는 N-S계, E-W계 및 NW계로 대별된다. 주향이 N40°E계인 단층은 본 타원형 광체의 장축방향과 거의 일치되고, N70°W계의 단층은 광체의 단축방향과 거의 일치되며 광체를 끊고 있다. 광체는 수직 파이프상을 하고 있

으며, 수평단면은 타원형으로 상부에서는 약 100×50 m 이나 하부로 가면서 250 m×120 m로 커진다 (김선억, 1982).

달성광산의 연혁은 1938년에 금·은·동·황화철광산으로 등록되어 1954-1975년사이 대한중석회사에 의하여 흑중석이 채광되고 1971년까지 갱도 하8번까지 개설하여 1961년부터 1971년까지 11년간 총 WO₃ (70 wt.%)이 1,620 (S/T), Cu (4 wt.%)이 48,704 (M/T)이 채광되었으나 (대한광업진흥공사, 1972) 1975년 7월에 휴광, 1994년 6월에 폐광된 상태에 있다.

경산광산지역

경산광산일대는 자인층과 이를 관입 또는 분출한 화산암류 그리고 이들을 관입한 석영몬조니암으로 되어 있다. 자인층은 주로 흑색 내지 암회색 세일, 실트스톤, 사질세일, 세립사암 및 혼펠스 등으로 구성되어 있으며, 녹색 내지 자색 세일이 협재한다 (박봉순 등, 1973; 서승조, 1975; 정원우, 1981). 석영몬조니암과의 접촉부는 열변질되어 혼펠스화되어 있다. 화산암류는 세립-조립질 안산암질암, 각력질 안산암 및 용회암 등으로 구성되어 있는데, 대체로 암회색 내지 암갈색을 띄우며, 석영몬조니암과의 접촉부는 회백색을 띤다. 석영몬조니암은 모달조성에 의하면 주로 화강암에 해당되며 (Table 2 및 Fig. 2 참조) 화강반암을 수반한다.

광상은 석영몬조니암내에 발달한 절리를 충전한 열수광상으로 본 맥은 N10°W 및 NS~N10°N, 동맥과 서맥은 각각 NS~N5°W, N30°W의 방향을 가지며, 거의 수직의 경사를 가진다. 가형대상광물은 코발트화 및 함Co유비철석으로 휘수연석, 황동석, 휘창연석이 산출되나 양이 매우 적어 경제성은 없다. 기타 광물로는 황철석, 능철석, 유비철석도 수반된다. 광맥은 휘수연석과 능철석은 심부로 갈

수록 증가하는 경향이 있으며, 광맥은 거의 방해석맥으로 충전되어 있다 (정원우, 1981).

토 양

시료의 채취, 분석 및 결과

달성광산과 경산광산 두 지역에서 1994-5년 봄-가을 사이에 토양, 식물, 하천수 및 하천퇴적물을 채취하고 본 학과에서 보유한 ICP로 분석하였으며 1996년에 자료를 더 보완하였다. 토양조성의 측정과 식물의 회화는 본 대학 농화학과 실험실에서 실시되었다. 시료채취지점은 Fig. 3에 점시하였으며 분석결과는 Table 3~Table 7에 있다.

달성광산에서는 심도별 토양은 4개 지점에서 8개, 식물 (취, 쭉)별 토양은 8개 지점에서 16개, 총 24개를 채취하였고 경산광산에서는 식물 (절레, 억새)별 토양은 3개 지점에서 6개를 채취하였는데 식물이 토양의 금속함량에 어떤 영향을 주는 지를 알기위하여 식물을 채취할 때 그 옆에서 같이 채취하였다. 토양의 윗 부분은 제거하고 대충 0-30 cm의 깊이에서 취하였으며, 폐석더미가 있는 곳과 오염이 심한 곳은 피하였다. 심도별 (0-30 cm, 31-60 cm) 함량변화를 알기위한 시료는 달성광산 갱구 앞쪽에서 취하였다. 갱구 앞쪽은 식물이 자라고 있지 않아 식물종

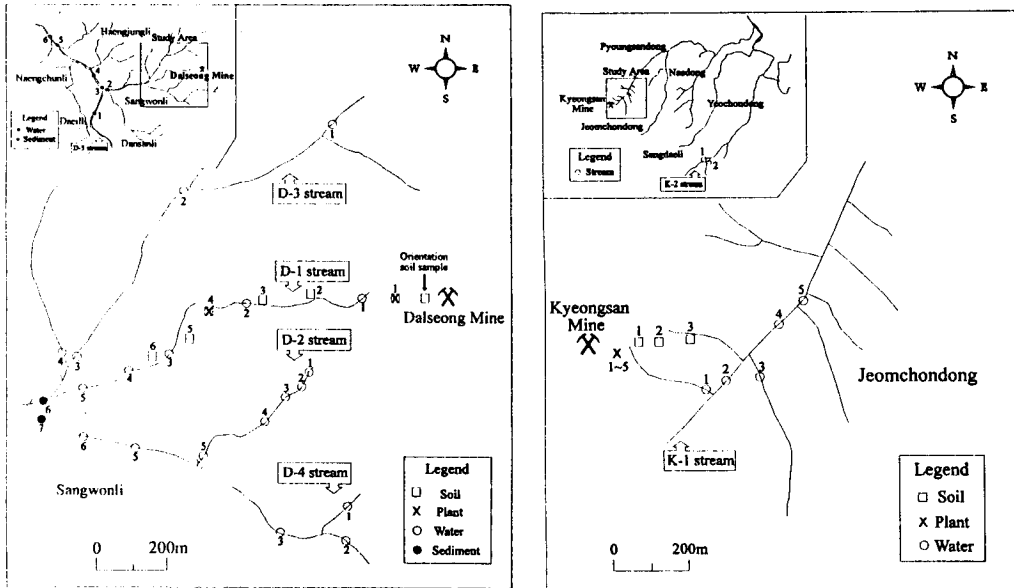


Fig. 3. Maps showing sampling sites of soils, plants, stream water and sediments at Dalseong (left) and Kyeongsan (right) mine area. Sampling points of D-5 and K-2 stream are shown in the upper left and right small map, respectively. See Fig. 1 for geology.

Table 3. Chemical analysis of orientation soils from Dalseong mine (units in $\mu\text{g}\text{g}^{-1}$).

No.	depth (cm)	0.05 N CHI extractable Me						1N HCl extractable Me					
		Fe	Mn	Cu	pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd
1	0-30	216	201	115	2.5	89	0.25	2233	478	414	20	172	1.5
	31-60	281	215	133	2.5	91	0.45	3357	496	459	21	195	2.7
2	0-30	212	123	98	2.4	55	0.45	2461	297	381	21	163	1.3
	31-60	263	143	137	2.5	63	0.5	2618	416	434	22	171	165
3	0-30	210	145	83	2.6	83	0.6	2618	408	387	22	174	1.65
	31-60	244	115	89	2.6	90	0.5	2747	426	430	22	185	2.15
4	0-30	214	152	120	3.1	60	0.65	2934	479	384	27	162	1.7
	31-60	317	143	127	2.9	63	0.75	3585	481	398	27	183	2.25

Table 4a. Chemical analysis of soils from Dalsung mine (units in $\mu\text{g g}^{-1}$), Depth: 0~30 cm, HCl: 0.05N

No.	soil	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr
1	O-soil	69.6	9.54	3.76	0.98	0.96	0.02	0.06	0.02	0.01
	P-soil	11.0	91.19	6.77	0.78	3.17	0.04	2.16	0.11	0.05
2	O-soil	45.3	41.13	2.89	1.98	1.21	0.04	0.54	0.02	0.01
	P-soil	37.4	33.67	3.89	1.64	1.14	0.03	0.63	0.02	0.02
3	O-soil	226.1	1.99	1.76	0.12	0.50	0.02	0.14	0.03	0.01
	P-soil	58.2	2.94	2.67	2.05	0.31	0.02	0.03	0.004	0.01
4	O-soil	4.62	32.65	9.15	0.65	2.78	0.05	0.57	0.04	0.02
	P-soil	41.1	17.84	5.28	0.98	0.52	0.02	0.41	0.003	0.01
5	O-soil	21.1	27.19	12.66	1.49	1.77	0.02	0.71	0.03	0.02
	P-soil	143	2.08	4.00	1.10	0.29	0.03	0.06	0.01	0.01
6	O-soil	38.8	15.22	8.63	1.69	1.32	0.02	0.26	0.02	0.02
	P-soil	45.7	10.86	3.59	3.16	0.61	0.02	0.15	0.01	0.02
7	O-soil	21.2	20.81	1.45	0.66	1.12	0.03	0.41	0.02	0.02
	P-soil	104.3	9.81	8.83	1.27	1.64	0.02	0.14	0.02	0.02
8	O-soil	85.4	3.42	3.23	0.78	0.22	0.02	0.03	0.002	0.01
	P-soil	25.5	5.30	3.24	1.25	0.30	0.02	0.05	0.001	0.01
av.	O-soil	64.0	18.99	5.44	1.04	1.24	0.02	0.34	0.02	0.01
	P-soil	58.9	21.71	4.78	1.53	1.02	0.03	0.45	0.02	0.02

O-soils were taken near Ohwi and P-soils near Pampanini.

Table 4b. Chemical analysis of soils from Kyeongsan mine (units in $\mu\text{g g}^{-1}$), Depth: 0~30 cm, HCl: 0.05N

No.	soils	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd
1	A-soil	122	530.8	238.9	2.42	130.4	1.06	55.16	3.08
	T-soil	120	442	191.8	19.94	124.4	2.94	88.48	3.58
2	A-soil	53	548.6	26.22	4.16	45.64	1.16	14.56	0.99
	T-soil	14	294	26.2	3.01	17.02	1.86	6.08	-
3	A-soil	35	166.2	10.42	3.68	10.56	1.86	6.08	0.12
	T-soil	13	244.8	5.84	3.26	10.5	1.20	7.46	0.04

A-soils were taken near Andersen and T-soils near Thunberg.

에 의한 영향은 없을 것으로 생각된다.

시료는 햇빛과 건조기 (105°C)로 건조하고 체 (60 mesh)로 친 시료 2.5 g를 2개의 시험관에 정확히 평량하여 넣고 각각 0.05N HCl 또는 1N HCl를 20 ml씩 첨가하여 항온 진탕기 (50°C)에서 6시간 진탕하고 약 24시간 방치한 후 5C 여지로 여과하였다. 여액은 증류수로 50 ml로 희석한 후 유기물은 tyurin법으로, 양이온 치환용액은 1N CH_3COOCa (pH 7.0)법으로, 그리고 토성은 pitte법으로 분석하였다. 토양의 물리화학적 분석은 토양학 실험서 (최정, 1993)에 준하였다. 달성광산의 분석결과는 Table 3 및 Table 4a 경산광산의 분석결과는 Table 4b에 있다.

식물

연구결과를 지역적인 제한 없이 활용할 수 있도록 하기

위하여 달성광산과 경산광산뿐만 아니라 우리나라에 많이 분포하는 칩과 쑥을 대상으로 하였다. 식물은 실내에서 세척, 건조 (105°C)하고 달성광산의 식물은 부위별로 구분하여 그리고 경산광산의 식물은 전체를 각각 믹서로 갈아 분말로 만들었다.

분말시료는 체 (20 mm)로 쳐서 10 g씩을 자체도가니에 정확히 평량하고 뚜껑을 닫은 후 회화로 (600°C)에서 6시간 가열하였다. 가열한 시료는 꺼내어 식힌 후 킬달플라스크에 넣고 H_2O_2 10 ml와 혼합 분해액 ($\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4\text{:HClO}_4=10\text{:1:4}$) 10 ml를 주입하여 분해액이 백색이 될 때까지 완전분해시켰다. 분해된 시료를 Toyo 5C 여지로 여과시켜 유기물을 제거한 후 20 ml로 검량한 것을 AA로 분석하였다.

달성광산의 2개 지점에서 취한 식물시료는 잎, 줄기, 뿌리로 구분하여 총 12개 시료를 분석하였고 경산광산의

Table 5a. Metal contents in different parts of plants from Dalseong mine (units in $\mu\text{g}\text{g}^{-1}$)

No.	plants	parts	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr
1	Ohwi	Leaves	141	27.9	6.96	1.44	17.59	0.34	0.04	0.20	6.96
		stem	73.3	16.8	2.76	0.84	12.12	0.18	0.02	0.17	0.11
		root	109.3	22.4	8.24	1.78	9.76	0.58	0.26	0.38	0.39
		soil	69.6	9.5	3.76	0.98	0.96	0.02	0.06	0.02	0.005
	Pampanini	Leaves	20.1	145.2	12.8	0.43	12.8	0.49	0.63	0.06	0.09
		stem	13.6	11.5	2.26	0.46	6.13	0.64	0.10	0.09	0.07
		root	116.1	43.1	19.3	5.27	11.8	1.60	2.05	0.36	1.64
		soil	11.0	91.2	6.77	0.78	3.17	0.04	2.16	0.11	0.05
4	Ohwi	Leaves	18.1	16.1	9.24	0.67	23.4	0.4	0.10	0.19	0.11
		stem	87.4	120.7	3.98	1.72	17.1	1.40	0.38	0.19	0.55
		root	10.6	0.78	0.25	0.05	0.05	0.02	0.00	0.01	0.03
		soil	226.1	1.99	1.76	0.12	0.50	0.02	0.14	0.03	0.01
	Pampanini	Leaves	9.4	63.4	1.22	0.34	3.48	0.27	0.24	0.08	0.06
		stem	1176	26.6	8.41	1.1	46.8	1.13	0.57	0.18	1.08
		root	102	6.00	4.50	6.29	2.50	0.36	0.02	0.04	1.70
		soil	58.2	2.94	2.67	2.05	0.31	0.02	0.03	0.004	0.01

Table 5b. Metal contents in plants from Kyeongsan mine (units in $\mu\text{g}\text{g}^{-1}$)

No.	plant	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd
1	Ohwi	169.8	810	24.3	3.49	54	1.175	1.06	0.27
	Pampanini.	178.2	132	36	1.55	12.2	0.89	3	0.27
2	Ohwi	139.3	164	29.3	3.8	43	1.77	1.70	0.32
	Pampanini.	255.2	89.2	20.4	2.56	22.2	1.32	0.82	0.15
3	Ohwi	148.8	646	17.2	2.07	56	0.956	1.02	0.12
	Pampanini.	176.8	658	39.2	2.21	87.8	1.65	0.6	0.18
4	Ohwi	254.2	638	23.8	7.73	97	1.60	6.42	0.18
	Pampanini.	371.8	1363	72.5	3.85	97.8	1.93	0.50	0.32
5	Ohwi	216	424	40.8	2.04	74.8	1.33	0.24	0.13
	Pampanini.	278.6	170	39.2	1.57	32.8	1.45	0.20	0.24
av.	Ohwi	185.6	536.4	28.0	3.83	64.96	1.18	2.09	0.21
	Pampanini.	233.5	482.4	41.46	2.35	50.56	1.45	1.02	0.23

5개 지점에서 취한 식물시료는 부위별 구분없이 전체로서 총 10개 시료를 분석하였다. 분석결과는 Table 5a 및 Table 5b에 있다.

하 천

달성광산지대의 하천은 광산폐수가 유입되는 하천은 D-1천 및 D-2천, 비광화지대의 하천은 D-3천, D-4 및 D-5천으로 구분하고 경산광산지대의 하천은 전자는 K-1천, 후자는 K-2천으로 구분하여 각각 하류쪽에서 상류 쪽으로 불일정 간격으로 채수하였다. pH와 Eh는 채수 시 같이 측정하였고 하천퇴적물도 필요에 따라 같이 채 취하였다. 시수는 중금속의 침전을 막기 위하여 염산을 소량 가하여 실내로 운반 분석하였고 하천퇴적물은 실

내에서 건조, 채질하고 염산으로 분해한 후 ICP로 분석 하였다. SO_4 분석은 시수를 50 ml 메스플라스크에 10 ml씩 취한 후 공해공정실험법에 의하여 시료를 처리한 후 spectronic 2D (Milton Roy co.)를 사용하여 측정하였다.

달성광산에서는 하천수 24개, 하천퇴적물 4개 총 28개 시료를 채취하여 분석하였고 경산광산에서는 하천수 총 7개를 채취하였다 (Fig. 3). 분석결과는 각 Table 6에 있다.

환경지화학적 검토

달성 및 경산 광산에는 여러가지 황화광물이 산출되고 이에 황철석이 수반되어 있으며 모암도 광화작용의 영향

Table 6. Chemical analysis of stream waters at Dalsung and Kyeongsan mines ares (mg/l)

Stream	No.	pH	Eh	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	SO ₄
D-1	1	3.9	503	1.8	12.2	18.7	0.13	5.5				
	2	3.5	375	0.3	11	18		5	0.07	0.34	0.05	658
	3	6.2	159	0.1	0.03	0.4		0.13	0.02	0.05	0.02	66.5
	4	4.2	473	0.7	11.46	16.75	0.12	5.13				
	5	3.7	480	0.27	13.5	12.97	0.10	7.37	0.56	0.24	0.06	
	6 (sed.)	5.2		1403	404.8	550	29.2	52.9	0.9	8.2	1.1	
D-2	1	4.1	374	197.4	76.2	6.93	0.15	19.4	0.02			
	2	5.4	280	211.7	87.8	4.51	0.16	18.54	0.02			
	3	3.6	354	354	76	7.5		25	0.19	1.9	0.3	1760
	4	5.0	175	201.5	81	6		24	0.19	1.82	0.25	1845
	5	3.6	391	39.5	37.5	2.3		12.5	0.10	0.73	0.13	554
D-3	1	7.5	129	0.2	0.12	0.1		0.19	0.02	0.05	0.02	44.5
	2	6.9	136	0.1	0.13	0.1		0.21	0.02	0.05	0.02	64.5
	3	6.8	154	0.1	0.02	0.1		0.02	0.02	0.05	0.02	76.5
	4	6.7	66	2	0.19	0.1		0.21	0.02	0.05	0.02	52.5
D-4	1	6.9	220	0.1	0.02	0.1		0.03	0.02	0.05	0.02	42
	2	7.1	211	0.1	0.02	0.1		0.01	0.02	0.05	0.02	9.5
	3	6.6	207	0.1	0.02	0.1		0.01	0.02	0.05	0.02	20.5
	4	6.9	308	0.2	0.15	0.1		0.04	0.02	0.05	0.02	25
	5	5.6	238	2.3	5.5	0.3		0.35	0.03	0.11	0.03	72.5
	6	4.9	400	3.29	7.17	1.09	0.05	1.32	0.002	0.07	0.03	
	7 (sed.)	5.9		2184	1069	587.2	26.26	139.7		21.88	3.89	
D-5	1	8.0	161	0.1	0.02	0.1		0.06	0.02	0.05	0.02	64.5
	2	7.1	182	0.1	0.78	0.20		0.57	0.02	0.05	0.02	
	3 (sed.)	5.9		2555	564.3	32.25	23.5	35	2	3.5	1	42.5
	4	8.4	151	0.1	0.05	0.1		0.08	0.02	0.08	0.02	
	5 (sed.)	6.1		2633	848.3	98.5		71.75	2.25	6.75	1.0	37.5
	6	7.8	153	0.1	0.02	0.1		0.17	0.02	0.05	0.02	
K-1	1	7.0	115	46		0.3	14.5	36	6		39	5.64
	2	7.1	111	30		0.1	8.1	35	3		29	6.64
	3	7.1	130	56		0.9	9.3	34	8		17	17.1
	4	7.2	126	35		1.5	5.3	59			14	32.5
	5	7.5	135	43			7.1	29	6		8	10.6
K-1	1	7.8	110	48			2.6	49			19	18.7
	2	7.2	115	42				36	7		6	18.9

Source: Lee (1995), Kwo *et al.* (1995), sed.; stream sediment

Table 7. Metal contents of andesite and monzonite from Dalseong and Kyeongsan mines (unit in $\mu\text{g}\text{g}^{-1}$)

	Dalseong mine			Kyeongsan mine		granite (world average)
	andesitic rocks			monzonite***	monzonite***	
	mineralized*	altered**	unaltered**	outcrop	outcrop	
Cu	20-50 (26.7)	4-23 (9.9)	5-28 (12.8)	12-51.5 (25.5)	10.8-13.7 ()	12
Pb	100-1000 (538.9)	-	14-23 (22)*	15-51 (31)	18.21 ()	18
Zn	200-2000 (687.5)	44-398 (141.5)	78-114 (97.2)	-	-	
Ni	-	5-25 (12.3)	14-27 (18.8)	5-7 () 6.3	7.2-8.2 ()	4.5
Co	-	8-23 (15.8)	14-27 (19.2)	2.2-5.1 (3.5)	3.5-3.7 ()	1
Cr	-	10-59 (21.6)	21-51 (36.4)	15-22 (18.8)	15 ()	4.1

*Lee (1971), **Kim (1995), ***Seo (1975), numbers in parentheses are average values.

으로 광상과 관련된 금속의 함량이 높다 (Table 7). 특히 달성광상의 안산암체는 황철석이 많이 광염되어 있어서 광산주변의 환경은 황철석의 분해작용으로 침출된 중금속으로 많이 오염되어 있다. 갯내 황철석은 박테리아의 작용으로 분해가 촉진된다 (Bridwell, Travis, 1995). 오염 현상은 대상시료별로 검토하였다.

토 양

토양의 조성

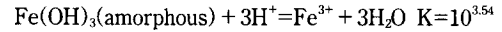
토양의 양이온교환용량 (CEC:meg/100 g)은 점토, 유기물, 산화-수산화철과 관련되며 중금속의 흡착에 영향을 주는데 달성광상의 CEC는 11.5 (3.0~18.0)이고 경산광산의 것은 6.36 (4.78~9.50)로 낮은 편이다. 달성광산의 점토는 X-선 회절분석 (이진국 등, 1991)에 의하면 녹니석, 운모, 일라이트, 그리고 모래는 주로 석영, 장석 등으로 되어 있으며, SEM/EDS (권광수 등, 1995)에 의하면 폐수로 오염된 토양에서 녹반 (melanterite, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)이 검출된다. 두 광산지역의 토양은 점토량이 적어 점토가 금속의 흡착에 미치는 영향은 적으나 철함량이 많아 (Table 3 참조) 철에 의한 영향이 큰 편이다. 토양의 점토-모래-실트조성은 달성광산 (Cheong, 1995)이 모래 85.6% (70.0~97.0%), 점토 5.5% (0.1~16%), 실트 8.7% (1.0~15.0%)이고 경산광산 (이순영, 1994)이 모래 63% (58.1~72.1%), 점토 15.1% (8.0~20.0%), 실트 21.7% (15.7~24.7%)이다.

염산의 금속추출비 (0.05N HCl/1N HCl)

일반적으로 토양 중 금속함량이 높을 수록 식물에의 집적량도 증가되 집적량은 식물의 뿌리와 토양수간의 작용으로 용해된 금속량에 관련되므로 토양 중 함량과 식물에 집적량이 반드시 비례하는 것은 아니다. 따라서 토양의 금속분석에서는 식물의 집적량과 상관관계가 있는 함량을 알아 내는 것이 중요하며 추출에 사용되는 산도 농도를 적절히 조절하여야 한다. 渡邊와 小山(1988)에 의하면 토양 중 카드뮴은 0.05N HCl로 추출할 때 식물의 집적량과 상관관계가 비교적 잘 나타나므로 본 조사에서는 함량은 낮으나 인체에 유독한 카드뮴을 고려하여 토양의 금속추출에 0.05N HCl를 사용하였다.

한편 토양 중에는 금속흡착력이 높은 철산화물이 많이 섞혀 있는데 철산화물은 pH가 한 단위 증가하면 그 용해도는 1000배나 감소 (Lindsay, 1979)하므로 역으로 0.05N HCl (pH=1.3)보다 pH가 약 한 단위 낮은 1N HCl (pH=0)의 추출량과 비교하였다. 주요 철산화물의

용해도는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorphous) > $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (soil) > $1/2 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghematite) > $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocite) > $1/2 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) > $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) 로 비정질 수산화철이 제일 높고 침철석이 제일 낮는데 비정질 수산화철의 1N HCl에 대한 0.05N HCl의 용해도는 1/7.94 $\times 10^3$ 로 감소한다 (아래 계산식 참조). 따라서 1N HCl에 비하여 0.05N HCl에 의한 철 및 기타 금속 추출량이 현저히 낮은 것도 pH와 관련된다.



$$K = [\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^3 = [\text{Fe}^{3+}]/[10^{-\text{pH}}]^3 = 10^{3.54}$$

$$\text{pH}=0 \text{이면, } [\text{Fe}^{3+}]/[10^0]^3 = 10^{3.54}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{3.54} \times 10^0 = 10^{3.54}$$

$$\text{pH}=1.3 \text{ 이면, } [\text{Fe}^{3+}]/[10^{-1.3}]^3 = 10^{3.54}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{3.54} \times 10^{-3.9} = 10^{-0.36}$$

따라서 pH=0의 $[\text{Fe}^{3+}]$ / pH=1.3의 $[\text{Fe}^{3+}]$ 는

$$10^{3.54}/10^{-0.36} = 10^{3.9}$$

$$= 7.94 \times 10^3$$

철이온은 처음에는 비정질 수산화철 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 로 토양 중에 침전되더라도 여러 산화물형태를 거쳐 점차 난용성의 침철석 (goethite)으로 변하게 되므로 철산화물의 용해도는 시간이 지날 수록 감소한다. 따라서 철과 수산화철에 흡착된 금속을 추출하는데 0.05N HCl 정도의 강염산이 필요하게 된다. 일반적으로 토양의 금속추출비는 금속의 토양 중 산출상태와 그 용해도에 관련되는데 달성광산 상/하층 토양의 1N HCl에 대한 0.05N HCl의 금속추출비는 Zn이 42.5%/41.6%로 가장 높고 Fe은 8.4%/8.8%로 가장 낮다. 자연계에서의 이온 풍화물은 주로 탄산염, 황산염 등으로 산출되고 0.05N HCl로 추출이 잘 되나 철 풍화물은 산화물로 산출되며 난용성이다. Zn, Mn 등은 상층 토양에서 높고 Fe, Cu 등은 하층토양에서 높은 경향을 보이나 상층과 하층토양간의 금속추출비는 대부분의 금속이 대동 소이하다 (Table 8).

금속간 함량관계

토양의 금속함량은 $\text{Fe} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ 로 철이 제일 높고 카드뮴이 제일 낮는데 달성광산 토양의 중금속추출량 (0.05N HCl 및 1N HCl)은 원소간에 간단한 관계식이 성립된다 (Table 10).

$$C_{\text{S}_{\text{Me}'}} = C_{\text{S}_{\text{Me}}} \times n$$

$$(C_{\text{S}_{\text{Me}'}} , C_{\text{S}_{\text{Me}}}; \text{ 토양중 의미의 금속함량, } n; \text{ 정수})$$

함량순위는 광상의 광물조성 및 광물의 용해도와 밀접

Table 8. Extraction ratios of metals in soils from Dalseong mine (unit in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)

Element	No.	0~30*				31~60*				av. of B/A	av. of b/a
		1N HCl (A)	0.05N HCl (a)	% (a/A)	av.	1N HCl (B)	0.05N HCl (b)	% (b/B)	av.		
Fe	1	2233	216	9.7		3357	281	8.4			
	2	2461	212	8.6	8.4	2971	263	8.9	8.8	1.2	1.4
	3	1618	210	8.0		2747	244	8.9			
	4	2934	214	7.3		3585	317	8.8			
Mn	1	478	201	42.1		496	215	43.3			
	2	297	123	41.4	37.7	416	143	34.4	36.0	1.1	1.1
	3	408	145	35.5		428	156	36.4			
	4	479	152	31.7		481	143	29.7			
Cu	1	414	115	27.8		459	133	29.0			
	2	381	98	25.7	26.6	434	137	31.6	28.3	1.1	1.2
	3	387	83	21.4		430	89	20.7			
	4	384	120	31.3		398	127	31.9			
Pb	1	20	2.5	12.5		21	2.5	11.9			
	2	21	2.4	11.4	11.8	22	2.5	11.4	11.5	1.0	1.0
	3	22	2.6	11.8		22	2.6	11.8			
	4	27	3.1	11.5		27	2.9	10.7			
Zn	1	172	89	51.7		195	91	46.7		1.1	
	2	163	55	33.7	42.5	171	63	36.8	41.6		1.1
	3	174	83	47.7		185	90	48.6			
	4	162	60	37.0		183	63	34.4			
Cd	1	1.5	0.25	16.7		2.7	0.45	16.7			
	2	1.3	0.45	34.6	31.5	1.65	0.5	30.3	25.9	1.4	1.2
	3	1.65	0.6	36.4		2.15	0.5	23.3			
	4	1.7	0.65	38.2		2.25	0.75	33.3			

* depth in cm

Table 9. Formular of metal contents in soils ($C_{\text{Fe-Pb}}$) (0~30 cm) from Dalseong mine

	1N HCl extractable					0.05N HCl extractable				
	1	2	3	4	av.	1	2	3	4	av.
Fe/Mn ratio	4.67	8.29	6.42	6.13	6.38	1.07	1.72	1.45	1.41	1.41
Fe content	$C_{\text{Fe}}=C_{\text{Mn}}\times N1, N1=6.4 (4.5\sim 8.5)$					$C_{\text{Fe}}=C_{\text{Mn}}\times n1, n1=1.4 (1.1\sim 1.8)$				
Mn/Cu ratio	1.15	0.78	1.05	1.25	1.06	1.75	1.26	1.75	1.27	1.51
Mn content	$C_{\text{Mn}}=C_{\text{Cu}}\times N2, N2=1.1 (0.7\sim 1.3)$					$C_{\text{Mn}}=C_{\text{Cu}}\times n2, n2=1.5 (1.2\sim 1.8)$				
Cu/Zn ratio	2.41	2.34	2.22	2.37	2.34	1.29	1.78	1.00	2.00	1.51
Cu content	$C_{\text{Cu}}=C_{\text{Zn}}\times N3, N3=2.3 (2.2\sim 2.5)$					$C_{\text{Cu}}=C_{\text{Zn}}\times n3, n3=1.5 (1\sim 2.0)$				
Zn/Pb ratio	8.6	7.76	7.91	6	7.57	35.6	22.9	31.9	19.35	27.44
Zn content	$C_{\text{Zn}}=C_{\text{Pb}}\times N4, N4=7.6 (6\sim 8.7)$					$C_{\text{Zn}}=C_{\text{Pb}}\times n4, n4=27.4 (19.3\sim 35.7)$				
Pb/Cd ratio	13.3	16.2	13.2	15.9	14.68	10	5.33	4.33	4.77	6.11
Pb content	$C_{\text{Pb}}=C_{\text{Cd}}\times N5, N5=14.7 (13\sim 16)$					$C_{\text{Pb}}=C_{\text{Cd}}\times n5, n5=6.1 (4.7\sim 10)$				

한 관계를 가진다. 즉, 주광석광물인 흑중석과 황동석의 구성원소인 Fe, Mn, Cu는 함량이 높고 수반광물인 석아

연석과 방연석의 주구성원소인 Pb, Zn은 함량이 낮다. 황 화광물에 함유되는 미량원소인 Cd은 매우 낮다. 그리고

Table 10a. Metal accumulation in soils at Dalseong mine, Depth: 0~30 cm, HCl: 0.05N

No.	soil	Fe(μgg^{-1})	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	remark
1	O-soil	69.6	-	-	+	-	-	-	-	-	0
	P-soil	11	+	+	-	+	+	+	+	+	
2	O-soil	45.3	+	-	+	+	+	-	+	-	3*
	P-soil	37.4	-*	+	-	-	-*	+	-*	+	4*
3	O-soil	226.1	-	-	-	+	=	+	+	+	0
	P-soil	58.2	+	+	+	-	=	-	-	-	1*
4	O-soil	4.6	+	+	-	+	+	+	+	+	7*
	P-soil	41.1	-	-	+	-	-	-	-	-	0
5	O-soil	21.1	+	+	+	+	-	+	+	=	4*
	P-soil	148	-	-	-	-	+	-	-	=	
6	O-soil	38.8	+	+	-*	+	+	+	+	-	1*
	P-soil	45.7	-	-	+	-	-	-	-	+	2*
7	O-soil	21.2	+	-	-	-	+	+	=	-*	1*
	P-soil	104.3	-	+	+	+	-	-	=	+	3*
8	O-soil	85.4	-	=	-	-	+	-	=	-	0
	P-soil	25.5	+	=	+	+	-	+	=	+	0
total	O-soil		5+, 3-	3+, 4-	3-, 5+	5+, 3-	5+, 2-	5+, 3-	5+, 1-	2-, 5-	15*
	P-soil		3+, 5-	4+, 3-	5+, 3-	3+, 5-	2+, 5-	3+, 5-	1+, 5-	5+, 2-	17*
trend	O-soil	metal contents are higher in Mn, Zn, Ni, Co and Cd.									
	P-soil	metal contents are higher in Pb and Cr.									

Data from Table 4a. Higher contents are marked with "+", and lower contents with "-" between O-soils and P-soils. Highest two values of each element and soil type were marked with "*".

Table 10b. Metal accumulation in soils at Kyeongsan mine, Depth: 0~30 cm, HCl: 0.05N

No.	plant	Fe (μgg^{-1})	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	remark	
1	A-soil	122	+	+	-	+	-	-	-	3+, 4-	
	T-soil	120	-	-	+	-	+	+	+	4+, 3-	
2	A-soil	53	+	=	+	+	-	+	-	4+, 1-	
	T-soil	14	1	=	1	-	+	-	-	1+, 4-	
3	A-soil	35	-	+	+	=	+	-	+	4+, 2-	
	T-soil	13	+	-	-	=	-	+	-	2+, 4-	
av.	A-soil		2+, 1-	2+	2+, 1-	2+	1+, 2-	1+, 2-	1+, 1-	11+, 7-	
	T-soil		1+, 2-	2-	1+, 2-	2-	2+, 1-	2+, 1-	1+, 1-	7+, 11-	
trend	A-soil	metals are higher in Cu, Zn, Mn, Pb									
	T-soil	metals are higher in Ni and Co									

Data from table 4b. Between O-soils and P-soils, higher contents are marked with "+" and lower contents with "-".

가용성인 Zn는 난용성의 Pb보다 함량이 높다. Fe, Mn은 흑중석[(Fe,Mn)WO₄]외에도 안산암질 모암과도 관계되며, Fe은 Mn망간보다 산화물과 수산화물로서 지표에 집적이 잘 되기 때문에 Fe함량은 Mn보다도 높다.

Table 9에 있는 관계식은 가용성의 어떤 원소에 대하여 이보다도 덜 가용성의 다른 원소의 상대적인 함량을 예측하는데 이용할 수 있다. 만일 이 관계식보다 지나치게 높거나 낮은 값은 일단 검토해서 재분석할 필요가 있다. 그러나 이러한 관계식은 보다 많은 자료에 의하여 보

완되어야 한다. 토양중 중금속의 함량은 본 연구결과에 의하면 식물의 종류에 따라서도 차이가 일어나므로 본 비교에서는 식물이 자라지 않는 갱구가까운 토양을 대상으로 하였다.

철함량 및 식물 (취, 썩)의 영향

일반적으로 광산지대 토양의 금속함량은 광산에 의한 오염, 모재 (암류), 토양조성 등의 영향을 많이 받으나 주 연구대상인 달성광산지대의 토양은 철함량이 높고 광산

부근에 칩과 썩이 많이 분포하고 있으므로 철과 식물류의 영향을 검토하였다.

달성광산지대 토양은 철과 다른 금속의 함량간에 반비례하는 경향이 있다. 예로 칩토양 중에서 철함량 (148 ppm)이 가장 높은 No.5의 P-soil은 다른 금속의 함량이 매우 낮고 *표(원소별로 상위 두 값에 표시되어 있음)는 하나도 없으며 반대로 철함량 (11 ppm)이 가장 낮은 No. 1의 P-soil은 다른 금속의 함량이 높고 *표는 7개나 된다. 썩토양도 같은 양상을 보이는데 철함량 (226 ppm)이 가장 높은 No.3의 O-soil은 다른 금속의 함량은 매우 낮고 *표는 하나도 없으며 반대로 철함량 (4.6 ppm)이 가장 낮은 No.4 O-soil은 다른 금속의 함량이 높고 *는 7개나 된다 (Table 10a).

토양중 철은 시간이 오래될 수록 0.05N HCl정도의 염산으로는 쉽게 추출되지 않는 난용성의 산화물로 변하게 되므로 철함량이 낮을 수록 토양중에 흡착·고정되는 금속의 양은 줄어들고 반대로 용동성 금속의 함량은 높아질 것으로 생각된다.

그리고 식물별 토양의 금속함량을 보면 칩토양에는 Mn, Zn, Ni, Co, Cd이 많이 집적되고 썩토양에는 Pb, Cr이 더 집적되는 경향이 있다. 이는 식물은 종류에 따라 선호하는 금속이 다르고 잎, 줄기 및 뿌리를 통해 토양 중에 특정 금속을 더 많이 집적하게 되기 때문이 아닌가 생각

된다. 경산광산에서도 비슷한 현상이 관찰는데 역시토양에 집적되는 원소의 종류가 더 많으며 Cu, Zn 등은 역시 토양이 높고 Ni, Co는 썩토양이 높은 경향을 보인다 (Table 10b).

따라서 광산지대의 오염토양에서 중금속을 제거하는데 생활력이 강한 야생식물을 이용할 경우에는 식물의 종류를 적절히 선택할 필요가 있다.

식물

칩과 썩의 특성

썩은 다년초로 전국 산야에 넓게 분포하며 높이는 50~100 cm, 잎은 타원형 (6~12 cm×4~8 cm)으로 8~10월에 개화한다. 썩썩의 원료로 사용되며 통경, 지혈, 산란, 제습, 지통의 효과가 있다. 그리고 칩은 덩굴형 다년생으로 전국 산기슭의 양지에 분포한다. 잎은 3출엽으로 소엽은 길이와 폭이 10~20 cm로 7~9월에 개화한다. 발한, 해열, 감기, 두통, 편도성염, 주독 (잎)에 효과가 있다 (육창수, 1990; 고경식, 김윤식, 1989). 칩과 썩은 생활력이 강하여 오염된 광산지대에서도 잘 죽지 않을 뿐만 아니라 중금속의 흡착력이 강하여 오염토양에서 중금속을 제거하는데 이용할 수 있다. 또한 이들은 약용식물에 속하므로 본 연구자료는 약용식물의 연구에도 도움이 될 것으로 생각된다.

Table 11a. Comparison of metal contents among different parts of same plants from Dalseong mine

No.	plant	part	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	remark	
1	Ohwi	leaves	+++	+++	++	++	+++	++	+	++	+++	4 +++	
		stem	+	+	-	-	++	+	-	+	+		
		root	++	++	+++	+++	+	+++	+++	+++	++	5 +++	
		soil	-	-	+	+	-	-	++	-	-		
		trend	roots > leaves > stems										
	Pampanini	leaves	++	+++	++	-	+++	+	+	-	-	++	2 +++
		stem	+	-	-	+	+	++	-	+	+	+	
		root	+++	+	+++	+++	++	+++	++	+++	+++	+++	6 +++
		soil	-	++	+	++	-	-	+++	++	-	-	
		trend	roots > leaves > stems										
4	Ohwi	leaves	+	++	+++	++	+++	++	+	++=	++	2 +++	
		stem	++	+++	++	+++	++	+++	+++	+++	++=	+++	4 +++
		root	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	
		soil	+++	+	+	+	+	-	++	-	-	-	
		trend	stems > leaves > roots										
	Pampanini	leaves	-	+++	-	-	++	+	++	++	++	+	1 +++
		stem	+++	++	+++	+	+++	+++	+++	+++	+++	++	6 +++
		root	++	+	++	+++	+	++	-	+	+	+++	2 +++
		soil	+	-	+	++	-	-	+	-	-	-	
		trend	stems > leaves > roots										

Data from table 5a. Order of contents: +++ > ++ > + > -

Table 11b. Comparison of metal contents in the same parts between two plants from Dalseong mine

No.	part	plant	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	remark
1	leaves	Ohwi	+	-	+	+	+	-	-	+	+	6+, 3-
		Pampanini	-	+	+	-	-	+	+	-	-	4+, 5-
		O/P	7.03	0.19	0.54	3.37	1.38	0.69	0.06	3.37	1.74	
	stem	Ohwi	-	-	-	-	-	-	-	+	-	1+, 8-
		Pampanini	+	+	+	+	+	+	+	-	+	8+, 1-
		O/P	5.39	1.45	1.22	1.82	1.98	0.08	0.23	1.84	1.62	
	root	Ohwi	+	+	+	+	+	-	-	+	+	7+, 2-
		Pampanini	-	-	-	-	-	+	+	-	-	2+, 7-
		O/P	0.94	0.52	0.43	0.34	0.83	0.36	0.13	1.07	0.24	
4	leaves	Ohwi	+	-	+	+	+	+	-	+	+	7+, 2-
		Pampanini	-	+	-	-	-	-	+	-	-	2+, 7-
		O/P	1.93	0.25	7.60	1.93	6.73	1.50	0.44	2.56	1.84	
	stem	Ohwi	-	+	-	-	-	-	-	-	-	1+, 8-
		Pampanini	+	-	+	+	+	+	+	+	+	8+, 1-
		O/P	0.07	4.53	0.47	1.57	0.36	1.23	0.67	1.07	0.51	
	root	Ohwi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9-
		Pampanini	+	+	+	+	+	+	+	+	+	9+
		O/P	0.10	0.13	0.05	0.00	0.02	0.06	0.09	0.12	0.04	

Data from table 5a

Table 11c. Comparison of metal contents between two plants from Kyeongsan mine

site	plant	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	
1	Ohwi	-	+	-	+	+	+	-	=	
	Pampanini	+	-	+	-	-	-	+	=	
2	Ohwi	-	+	+	+	+	+	+	+	
	Pampanini	+	-	-	-	-	-	-	-	
3	Ohwi	-	-	-	=	-	-	+	-	
	Pampanini	+	+	+	=	+	+	-	+	
4	Ohwi	-	-	-	+	=	-	+	-	
	Pampanini	+	+	+	-	=	+	-	+	
5	Ohwi	-	+	=	+	+	=	+	-	
	Pampanini	+	-	=	-	-	=	-	+	
total	Ohwi	5-	3+, 2-	1+, 3-	4+	3+, 1-	2+, 2-	4+, 1-	1+	
	Pampanini	5+	2+, 3-	3+, 1-	4-	1+, 3+	2+, 2+	1+, 4-	3+	
trend	Ohwi	metal contents are higher in Pb, Zn and Co.								
	Pampanini	metal contents are higher in Fe, Cu and Cd.								

Data from table 5b

흙과 썩의 중금속 함량

중금속이 식물조직에 집적되는 양은 중금속의 토양 중 함량, 산성, 이동도, 식물의 흡취능력 등의 영향을 받으며 (Thornton, 1983) 일반적으로 토양보다도 많은 양의 원소를 체내에 집적하게 되는데 달성광산에서도 흙과 썩은 토양보다도 많은 양의 중금속을 체내에 집적하고 있으며 그 양은 대체로 토양의 중금속량이 높을 수로 증가하는 경향이 있다 (Table 5a참조). 그리고 집적량은 부위별로 다른데 No.1지점에서는 대부분의 금속은 흙과 썩 모두 뿌

리에서 제일 높고 잎, 줄기의 순위로 낮아진다. 그러나 No.4지점에서는 이와는 반대로 대부분의 금속은 흙과 썩 모두 줄기에서 제일 높고 잎 (썩) 또는 뿌리 (흙)에서 제일 낮은 양상을 보인다. 그러나 이는 금속에 따라 다르며 대체로 이동도가 높은 Mn과 Zn은 뿌리보다도 잎에 집적이 많이 되는 경향이 있다 (Table 11a).

한편 같은 부위간의 함량을 비교해 보면 No.1지점에서 잎과 뿌리는 흙이 높고 줄기는 썩이 높으며 No.4지점에서는 잎은 흙이 높고 줄기와 뿌리는 썩이 현저히 높다

(Table 11b). 이처럼 일반적 경향과는 달리 줄기에 집적이 많이되는 것은 썩과 칩은 다년생이므로 잎은 일년 단위로 금속이 집적되는데 반하여 줄기는 수년간 집적되기 때문이며 따라서 식물의 나이도 고려되어야 한다. 이러한 식물의 특성이 식물의 종류에 따라 토양 중 금속의 집적량을 다르게 하는 하나의 요인이 될 것으로 생각된다.

경산광산에서는 부위별 구분없이 식물 전체를 분석하였는데 칩은 Mn, Pb, Zn, Co의 함량이 높고 썩은 Fe, Cu의 함량이 높은 경향이 있다 (Table 11c). 달성광산과 경산광산의 조사결과를 비교함으로써 지질환경의 차이와 식물의 분석을 부위별로 하느냐 전체로서 하느냐에 따라 중금속의 함량에 현저한 차이가 있음을 알 수 있다.

하 천

달성광산시대 하천은 병풍산과 비내고개간의 안산암질암과 안산반암지역에서 발원하여 상원교(橋)에서 합류하여 소규모의 총적층을 지나 신천상류로 유입되고 있는데 D-1천과 D-2천은 오랜 채광작업과 1974년 폐광된 이후 아무런 환경보전적 조치없이 방치되어 온 달성광산 인근에 위치하므로 심하게 오염되어 있으며 현재도 산성폐수가 유입되고 있다. 하천의 Eh-pH조건은 pH=3~4, Eh=0.3~0.4 volt로 철, 망간 및 기타 중금속들이 이온으로서 존재할 수 있는 환경이므로 하천수 중 중금속의 함량이 높다. 한편, D-3천, D-4천 및 D-5천은 광산에서 멀리 떨어진 안산암질암 및 몬조니암지역을 흐르고 있기 때문에 광산에 의한 오염은 없고 경도가 낮은 자연수질을 가진다. 하천의 Eh-pH조건은 pH=6~8, Eh=0.0~0.3 volt로 철, 망간 및 기타 중금속들이 수산화물, 탄산염 등으로 침전되기 쉬운 환경이므로 하천수 중 중금속의 함량은 낮고 비오염 하천수 (이재영 등, 1992)에 가깝다.

하천을 따라 중금속의 함량변화를 보면 D-1천은 광산 직하류이기 때문에 광산쪽에 가까울 수록 중금속의 함량이 증가한다. 예로 광산에 가장 가까운 No.1은 주광석원소인 Cu함량은 평균 18.7 ppm이고 No.2는 황산기의 함량이 658 ppm나 된다. 물론 하류로 내려 오면서 No.3에서는 중금속과 황산기의 함량은 현저히 감소하여 비오염 하천수정도로 낮아 진다. 그러나 오염이 심한 No. 4지점에서는 침출수의 유입으로 중금속이 다시 증가한다.

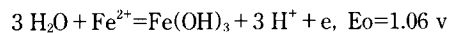
D-2천도 약대를 따라 갭내에서 침출된 폐수가 유입되고 있기 때문에 광산하류천인 D-1천보다는 낮으나 비오염천인 D-3, D-4, D-5천에 비하여 중금속의 함량이 높다. 그러나 하류로 내려오면서 하천은 희석되고 침전되어 No.5에서는 중금속의 함량이 현저히 감소한다. 광산

주변의 D-1 및 D-2천은 여러 중금속의 함량이 음료수 기준치 (한국 및 미국)를 훨씬 초과하고 있으므로 음용수는 물론 농업용수로서도 적합치 않다. D-3천, D-4천 및 D-5천은 비광화지대를 흐르고 있어 전체적으로 중금속의 함량이 매우 낮다. 다만 No.D-5천의 No.2는 D-2천의 유입으로 Mn, Zn, Cu 등의 가용성 원소에서 약간의 증가를 보인다. 비오염천의 하천수는 중금속의 함량이 낮으나 하상퇴적물은 침전된 중금속의 집적으로 함량이 매우 높다.

경산광산시대 하천도 규모는 적고 폐광된 지 오래되었으나 K-1천의 Co함량은 달성광산에 비하여 현저히 높으며 Pb 및 Zn의 함량도 높은 편이다. 그러나 하천의 pH-Eh영역은 pH= 약 7, Eh=0.1~0.2로 철, 망간 및 기타 중금속이 침전되기 쉬운 환경이므로 다른 중금속의 함량은 낮은 편이다. K-2천은 비광화지대로 알려진 몬조니암지역에서 발원되거나 석회질 성분이 많은 자연층을 흐르고 있으므로 경도가 높고 유해한 Cd과 Co가 검출되므로 정밀 조사를 계속해 볼 필요가 있다.

달성광산과 경산광산의 Eh-pH조건과 금속의 산출상태의 관계를 쉽게 알아 볼 수 있도록 하기 위하여 농도가 제일 높은 철을 대상으로 측정된 pH와 Eh로 철농도 (C_1)를 계산하고 하천의 철농도 (C_2)와 비교하여 하천수의 철이 과량의 포화상태 ($C_2 > C_1$, $\log C > 0$)인지, 비포화상태 ($C_2 < C_1$, $\log C < 0$)인지를 검토하였다 (Table 12). Fig. 4는 그 결과를 점시한 것이다.

철이 포화상태인 하천수 (Fig. 4에 "+"로 표시)는 공통적으로 pH가 높고 (>7) Eh가 낮다. 이런 Eh-pH조건에서는 과량의 철은 수용성 수산화철로도 존재할 수 있다 (Lindsay, 1979; Bridwell, Travis, 1995). C_1 값 및 $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ 경계선에 필요한 반응식과 계산식은 다음과 같다.



$$Eh = 1.06 - 0.059 \log [Fe^{2+}] - 0.177 pH$$

$$\log [Fe^{2+}] = \frac{1.06 - 0.177 pH - Eh}{0.059}$$

$$\log [Fe^{2+}] = 17.97 - 3 pH - 16.95 Eh$$

$$Eh = 1.06 - 0.177 pH - 0.059 \log [Fe^{2+}]$$

산성광산폐수의 처리

달성광산과 경산광산의 산성폐수는 주로 산성 갭수와 야적장의 폐석 및 광미의 침출수에 의하여 발생되고 산성폐수는 황철석의 산화로 부터 시작된다. 따라서 산성폐수에

Table 12. Iron concentrations in stream waters at Dalseong and Kyeongsan mines

stream	No.	pH	Eh (mv)	C ₁ =[Fe ²⁺] logC ₁ mol	Fe			remark
					ppm	C ₂ =[Fe ³⁺] logC ₂ mol	C=C ₂ /C ₁ logC	
D-1	1	3.9	503	-2.256	1.8	-4.492	-2.236	C ₁ >C ₂
	2	3.5	375	1.114	0.3	-5.270	-6.384	"
	3	6.2	159	-3.325	0.1	-5.747	-2.422	"
	4	4.2	473	-2.647	0.7	-4.902	-2.255	"
	5	3.7	480	-1.266	0.27	-5.316	-4.050	"
D-2	1	4.1	374	-0.669	197.4	-2.452	-1.782	"
	2	5.4	280	-2.976	211.7	-2.421	0.555	C ₂ >C ₁
	3	3.6	354	1.170	354	-2.198	-3.368	C ₁ >C ₂
	4	5.0	175	0.004	201.5	-2.443	-2.446	"
	5	3.6	391	0.543	39.5	-3.150	-3.693	"
D-3	1	7.5	129	-6.717	0.2	-5.446	1.271	C ₂ >C ₁
	2	6.9	136	-5.035	0.1	-5.747	-0.712	C ₁ >C ₂
	3	6.8	154	-5.040	0.1	-5.747	-0.707	"
	4	6.7	66	-3.249	2	-4.446	-1.197	"
D-4	1	6.9	220	-6.459	0.1	-5.747	0.712	C ₂ >C ₁
	2	7.1	211	-6.906	0.1	-5.747	1.159	"
	3	6.6	207	-5.339	0.1	-5.747	-0.408	C ₁ >C ₂
	4	6.9	308	-7.951	0.2	-5.446	2.505	C ₂ >C ₁
	5	5.6	238	-2.864	2.3	-4.385	-1.521	C ₁ >C ₂
	6	4.9	400	-3.510	3.29	-4.230	-0.720	"
D-5	1	8.0	161	-8.759	0.1	-5.747	3.012	C ₂ >C ₁
	2	7.1	182	-6.415	0.1	-5.747	0.668	"
	4	8.4	151	-9.789	0.1	-5.747	4.042	"
	6	7.8	153	-8.023	0.1	-5.747	2.276	"
K-1	1	7.0	115	-4.979	46	-3.084	1.895	"
	2	7.1	111	-5.211	30	-3.270	1.942	"
	3	7.1	130	-5.534	56	-1.812	2.535	"
	4	7.2	126	-5.766	35	-3.203	2.563	"
	5	7.5	135	-6.818	43	-3.144	3.705	"
K-2	1	7.8	110	-7.295	48	-3.066	4.229	"
	2	7.2	115	-5.579	42	-3.124	2.455	"

C₁; calculated [Fe²⁺] from pH and Eh of stream waters, C₂=[Fe³⁺]; total Fe concentration in stream waters, logC<0 (C₁>C₂); undersaturation, logC>0 (C₂>C₁); supersaturation

의한 광해를 막기 위해서는 갭내 및 야적장에 잔존하는 황철석이 산화되지 않도록 산소의 유입을 차단하고 환원환경을 조성하여야 한다. 즉, 황철석은 혐기성의 낮은 Eh와 알카리성에서는 안정하나 호기성의 높은 Eh와 강산성에서는 Fe²⁺/Fe³⁺, SO₄²⁻로 분해되어 산성폐수의 발생원이 되므로 황철석의 분해를 막고 황산철을 다시 황철석으로 되돌려 안정하게 유지하려면 인위적으로 Eh를 낮추고 pH를 올려야 한다. Eh는 공기를 차단하고 용존산소 (DO)를 줄여 낮추어야 하고 석회석을 사용하여 pH를 올려야 한다. 이 때 유기물을 혼합하면 박테리아에 의한 H₂S 생성작용이 촉진된다 (Nicholson *et al.*, 1988a, 1989b; Blowes *et al.*, 1992, 1995). 아래에 처리방안을 요약한다 (이재영, 1995a, 1995b).

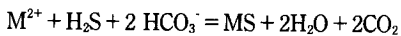
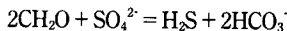
1. 구갭내 광체의 산화방지

강수의 갭내 침투 방지 — 점토로 지표를 피복, 식생하고 배수로를 설치한다.

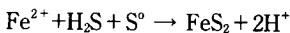
갭내 빈 공간의 최소화 — 폐석, 광미 및 슬러지로 채운다.

2. 구갭의 환원환경 조성

산성폐수의 유출차단 — 갭구쪽을 콘크리트벽으로 봉쇄 나무조각, 유기물의 혼입 — 미생물학적 환원환경의 조성



(M²⁺: 용존 금속이온)



석회석조각의 혼입 — 중화에 의한 이차 황화물의 침전 촉진

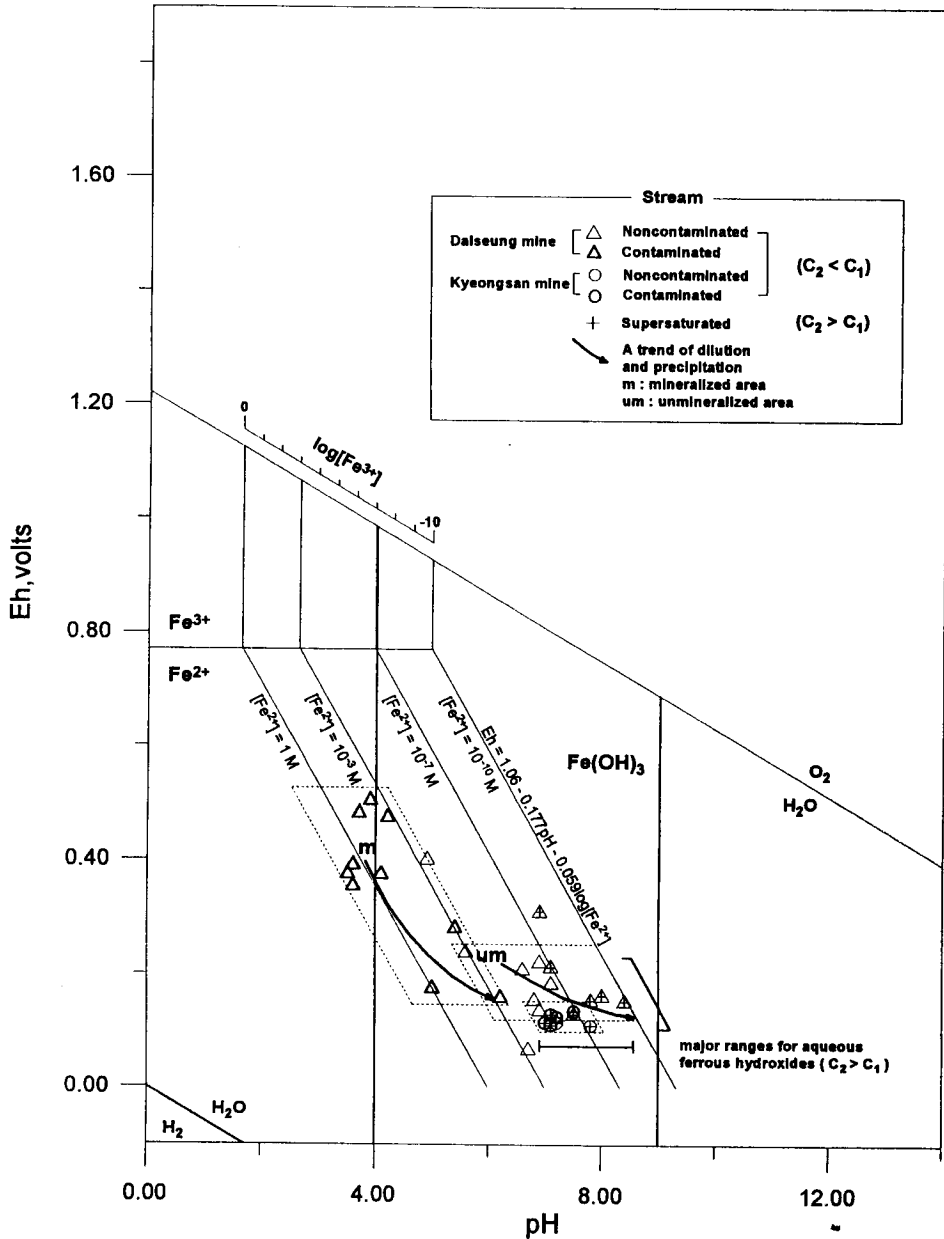


Fig. 4. Eh-pH diagram of stream waters at Dalseong and Kyeongsan mines areas. The boundaries were calculated for equilibrium condition. When C_2 exceeds C_1 , ferric hydroxides precipitate under oxidizing acid-neutral condition, but under reducing alkaline condition they may be present as aqueous ferrous hydroxides. See table 12 for C_1 and C_2 .

3. 폐석 야적장의 관리

- 폐석담의 붕괴 방지 — 안정도 측정, 관리 필요
- 퇴적물의 유실방지 — 지표복구, 조립필요
- 습지 설치 — 반영구적이고 경제적인 생물학적 처리법이 된다.

4. 슬러지의 처리

폐수처리 슬러지 — 탈수, 고화후 갱내 충전

달성광산은 이미 1994년에 지표의 암석과 토양으로 상부 함몰지가 매립되었고 본 광산에서 갱외로 유출되는 산성폐수는 그 양이 비교적 적은 편이므로 이차 오염원을 유발하기 쉬운 화학적 처리보다 장기적으로 자연처리가 가능한 습지법 (Michelutti, Wiseman, 1995)을 활용하는

것이 경제적이다 (이재영, 1995; 권광수 등, 1995). 화학적 폐수처리장을 설치할 경우는 슬러지의 재처리문제가 발생하게 되는데 다른 곳에 매립하면 이차오염원이 될 수 있으므로 작업상의 어려운 점은 있으나 구덩에 매우는 것이 장기적으로 가장 안전하고 경제적이다.

결 언

달성광산은 몬조니암을 관련암으로 하여 안산암질암의 각력대에 배대된 파이프상의 열수충전광상으로 흑중석과 황동석을 주광석광물로 하고 휘수연석, 휘창연석, 섬아연석, 방연석 및 많은 양의 황철석이 수반된다. 경산광산은 석영몬조니암내의 절리를 충전한 열수광상으로 가행대상광은 코발트화 및 합Co유비철석이다. 극히 소량의 휘수연석, 황동석, 휘창연석 그리고 황철석과 유비철석이 수반된다.

광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염은 광산을 구성하는 광물조성과 화학조성 및 지질환경과 밀접한 관계를 가지며, 특히 황철석의 분해로 형성된 황산과 황산철은 다른 황화광물을 분해하여 산성폐수와 중금속 오염의 주요인이 된다.

광산주변의 토양은 중금속의 오염이 매우 심하며 각 중금속의 농도는 식물의 종류와도 관계된다. 예로 달성광산의 No.1지점에서는 Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Cr의 함량은 칩 토양이 썩토양보다 높고 이와는 반대로 No.4지점에서는 썩토양이 칩 토양보다 현저히 높다.

중금속이 식물에 집적되는 량은 식물의 종류 (칩과 썩)와 부위에 따라 다르며 부위별로는 대체로 뿌리 > 잎 > 줄기의 경향을 보이나 수명이 긴 식물은 줄기쪽이 높아질 가능성이 있다. 따라서 광산지역에서의 오염정도를 파악하기 위하여 토양을 채취할 때에는 식물의 종류, 식물을 채취할때는 부위 및 수명을 고려할 필요가 있다.

하천수 중 중금속의 함량과 상태는 pH-Eh환경과 밀접한 관계를 가진다. 산성을 띄는 광산주변의 하천수 중 중금속은 주로 이온상태로 존재하며 용존량이 매우 높으나 하류로 가면서 회석, 중화, 침전되어 현저히 감소한다. 반면에 하상퇴적물은 중화로 인한 침전으로 중금속의 함량이 현저히 증가한다.

광해에 대한 대책으로서 토양의 중금속 제거에 야생초를 이용코저 할 때는 원소의 종류에 따라 칩과 썩 등 적절한 식물을 선택할 필요가 있다. 칩과 썩은 중금속에 저항력이 강할뿐만 아니라 약용식물이므로 일부 중금속의 집적이 약적효과에 도움이 될 경우는 폐광산을 이들 약용식물 재배의 적지로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

산성광산배수는 갠구쪽을 콘크리트벽으로 막아 갠내를 지하수로 채워진채 유지하여 황철석의 산화를 방지하고 배출되는 소량의 폐수는 갠외에서 습지법으로 처리하면 경비가 절감되고 자연적 처리가 가능하다.

사 사

본 연구는 1995년도 교육부 학술진흥연구조성비와 전략광물자원 연구센터의 지원으로 수행되었으며, 대학원생 백진희양, 김석기군, 김병철군이 실내의 작업에 많은 수고를 하였고 베르린 공과대학 지질학과에서 온 윤 미경양(교민)은 작업의 마지막 단계에서 실습과정을 통해 수고하였다. 이상의 지원과 수고에 대하여 감사한다.

참고문헌

- 고경식, 김윤식 (1989) 원색한국식물도감. 아카데미서적, 500p.
- 권광수 등 (1995) 달성광산 공해방지시설 설치방안 조사연구. 대구광역시 달성군청, 191p.
- 김선익 (1982) 한국의 지질과 광물자원: 금속광상편. 김옥준 교수 정년퇴임기념 논문집, 521p.
- 김옥준, 박희인 (1962) 달성광산 지질광상조사 보고서. 한국지하자원조사소.
- 대한광업진흥공사 (1972) 한국의 광상. 제 4호, 373p.
- 박봉순, 윤윤영 (1973) 자인도폭 (1:50,000, 6921-II). 과거지국립지질조사소.
- 서승조 (1975) 달성광산 부근지역의 monzonite에 의한 광화작용과 미량원소와의 관계에 관한 지화학적 연구. 경북대 석사학위논문, 45p.
- 육창수 (1990) 원색한국약용식물도감. 아카데미서적, 665p.
- 원종관, 김기태 (1966) 달성광산부근의 지질과 광화작용에 대하여. 지질학회지, 2권, p. 652-668.
- 이재영 (1995a) 달성폐광산의 지질, 광상, 환경오염 및 지화학적 광해저감방안에 대한 조사연구. 경북대학교 환경과학연구소, 24p.
- 이재영 (1995b) 휴·폐광산 폐수에 의한 수질의 오염과 조사 및 광해대책. 대한광업진흥공사, 4p.
- 이재영 등 (1971) 안산암지대 광화작용의 지화학적 연구. R-71-41, 25p.
- 이재영, 김영기, 김창동 (1992) 대구시 지하수의 수질과 지질환경의 관계 및 수질오염에 대한 지화학적 연구. 경북대 환경과학연구소, 54p.
- 이재영, 김영기, 이진국, 서정울 (1992) 대구시 지하수의 금속오염에 대한 지화학적 연구. 지질공학회지, 2권, p. 173-200.
- 이재영 (1995) 달성폐광산의 지질, 광상, 환경오염 및 지화학적 광해저감방안에 대한 조사연구. 경북대학교 환경과학연구소.
- 이재영 (1994) 팔공산 자연공원 생태계 조사 보고서: 제 1장 자연환경. 363p.
- 이재영 (1995) 휴·폐광산 폐수에 의한 수질의 오염과 조사 및 광해대책. 대한광업진흥공사.
- 이재영, 김종근, 이인호, 이진국 (1993) 경북지역 폐금속광산이 환경에 미치는 영향. 광산지질, 26권, p. 465-472.
- 이진국, 최옥진, 이재영 (1989) 달성폐광산에 의한 중금속오

- 염에 관한 조사연구. 경북대 환경과학 연구소 논문집, 3권, p. 120-133.
- 이진국, 이재영 (1991) 대구시 신천 상류의 중금속 오염에 관한 지화학적 연구. 경북대 환경과학 연구소 논문집, 5권, p. 1-22.
- 최정 (1993) 토양학실습. 형설출판사.
- 渡邊久男, 小山雄生 (1988) 토양중 미량원소의 추출법 (일어). 일본토양비료학잡지, 29권, p. 226-236.
- Blowes, D.W. (1992) Temporal observation of the geochemistry and mineralogy of a sulfide-rich mine-tailings impoundment, Heath Steele Mines, New Brunswick. *Explor. Mining Geol.*, v. 3, p. 251-264.
- Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Bain, K.R., Waybrant, K.R. and Robertson, W.D. (1995) Treatment of mine drainage water using in situ permeable reactive walls. *Sudbury '95 Conference Proceeding on Mining and the Environment*, v. 3, p. 979-988.
- Bridwell R.J. and Travis, B.J. (1995) Numerical simulation of acid mine drainage (AMD) in a fully-coupled 3-D ground water flow and chemical transport model: part I, field example and validation. *Sudbury '95 Conference Proceeding on Mining and the Environment*.
- Jung, M.C. (1995) Heavy metal contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of metal-liferous mines in Korea. 455p.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press.
- Michelutti, B. and Wiseman, M. (1995) Engineered wetlands as tailings rehabilitation strategy: Restoration and recovery of an industrial region. *Springer-Verlag*, p. 135-142.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W. and Reardon, E.J. (1988). Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 1077-1085.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., Cherry, J.A. and Reardon, E.J. (1989) Reduction of acid generation in mine tailings through the use of moisture-retaining cover layers as oxygen barrier. *Can. Geotech. J.*, v. 26, p. 1-8.
- Thornton, I (1983) *Geochemistry applied to agriculture*. In "Applied Environmental Geochemistry", Academic Press, p. 231-266.

1996년 8월 21일 원고접수