

錦山 大成炭礦地域 酸性廢水에 의한 汚染

宋錫煥* · 閔一植** · 金明姬*** · 李鉉具****

Pollution by Acid Mine Drainages from the Daeseong Coal Mine in Keumsan

Suckhwan Song*, Ell Sik Min**, Myung Hee Kim*** and Hyun Koo Lee****

ABSTRACT : This study is for extent of polluted area by acid mine drainage from the Daeseong coal mine, Keumsan. Black shales of the Changri Formation containing the Daeseong coal mine are geochemically similar to those from the North America as well as Europe. Comparing with geochemical compositions and relative ratios, coal bearing and non-coal bearing soils are similar to the stream sediments influenced and not influnced by the acid mine drainage, respectively. These characteristics suggest that acidification of the soils and of the stream sediments are related to the the coal bearing black shale. Soil waters beneath the coal bearing soil have low pH and high cation contents than those beneath non-coal bearing soil, suggestive of extractions of cations with increasing oxidizations within the soils. Surface waters show that those influenced by the acid mine drainage are low pH, and have high SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn and slightly lower DO, suggesting that heavy pollutions have been progressed in these area. Geochemical comparisons between the polluted surface water and adjacent black shales suggest that pollutions of the surface water are related to the black shales.

序 言

우리나라 대부분의 炭礦은 沃川地向斜帶 北東-南西方向을 따라 주로 분포하고 있으며 이들 대부분은 80년대 후반부터 90년대 초반 동안 政府의 石炭產業合理化 政策에 의해 廢礦 또는 休礦되었다. 하지만 이들 중 일부는 그 후의 충분한 사후 調置를 취하지 않아 炭礦의 坑內로부터 流出되는 酸性廢水 (AMD; Acid Mine Drainage)에 의해 炭礦周邊 地域의 土壤, 地表水 및 地下水 를 크게 汚染시키고 있다.

최근 石炭產業合理化事業團에 의한 報告書 (1995)는 事業 수행 이후에 廢礦된 鑛山周邊의 地表水의 汚染程度

에 대한 廣範圍한 研究 結果를 제공한다. 이 結果는 炭礦廢水의 影響을 받는 地域들의 水系는 pH 4 이하로 酸性이며 一般 地表水에 비해 Fe, Al, Mn 및 SO_4^{2-} 元素의 含有度 및 硬度가 높아서 生活 및 工業用水로 不適當한 水質임을 지적한다.

忠南 錦山郡 福壽面에는 현재 廢礦 또는 休礦되었던 다수의 金屬礦山 및 石炭礦山이 산재해 있는데 대표적인 金屬礦山으로는 福壽礦山이 있으며 石炭礦으로 天一礦山 및 大成炭礦 등이 있다. 이 大成炭礦은 1960년 중반에 開發되기 시작하여 70년대 말부터 80년대 전반에 걸쳐 활발하게 개발이 되다가 80년대 후반 石炭產業合理化 政策에 의해 廢礦되었던 鑛山이다.

이 炭礦이 위치했던 壽永里에는 南쪽으로 緩慢하게 뻗은 小規模 溪谷인 작은골과 南西쪽으로 急傾斜를 이루며 길게 뻗어 있는 큰 溪谷인 큰골이 위치하고 있는데 대부분의 炭礦은 後者 溪谷을 따라 분포했었다. 현재 작은골 대부분 田畠에서는 農事를 짓고 있으나 큰골에서는 거의 農事를 짓지 않은 田畠이 放置되어 있다. 이 큰골 溪谷에는 2 개의 地表水가 흐르는데 鑛山廢水가 流入되는 溪谷을 따라 上流에 小規模 沼澤池와 이 溪流가 炭礦廢水의 影響을 받지 않는 地表水와 합쳐지는 溪谷 下部에 큰 貯

* 고려대학교 지구환경과학과 (Department of Earth and Environmental Sciences, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea)

** 중부대학교 산림자원학과 (Department of Forest Resource, Joongbu Univ., Keumsan, Chungnam 312-940, Korea)

*** 중부대학교 원예학과 (Department of Horticultural Science, Joongbu Univ., Keumsan, Chungnam 312-940, Korea)

**** 충남대학교 지질학과 (Department of Gology, Chungnam National Univ., Taejeon 305-764, Korea)

水池가 위치하고 있다. 이後者の貯水池는 解放 전 日本人들에 의해 農業用水 供給을 위해 만들어졌으나 80년대 초반 활발한 炭礦開發로 인한 河川水의 汚染때문에 다시增築되었다. 이 貯水池의 물은 여름철 洪水시나 그 외의期間 동안 滿水가 되면 自動的으로 둑을 따라 논과 밭 周邊을 흘러 大田의 서부지역을 관통해서 흐르는 柳等川과 合流한다.

廢水에 影響을 받지 않은 溪谷의 地表水에서는 清淨水에서만 棲息하는 가재가 흔히 발견되나, 위에 언급한 炭礦廢水의 影響을 받은 溪谷에는 가재나 물고기가 발견되지 않았다. 또한 下部 貯水池로부터 柳等川과 마주치기 전의 地表水에도 漁類가 거의 發見되지 않으며 貯水池 밑의 炭礦廢水를 利用한 田畠에는 인삼, 고추, 참깨와 같은 作物들을 栽培하나 成長率이 매우 낮다. 한편 廢水의 流入에 의하여 鐵에 의한 앤로우 보이 (Yellow Boy) 現象 및 알루미늄에 의한 白色沈澱物의 生成으로 溪谷 바닥 및 周邊 土壤은 赤色에서 白色으로 被服되어 있다.

이 地域은 炭礦開發과 田畠의 이용으로 山林植生이 크게 毀損되었으나 그후 砂防用 植生을 造林하였고 전체 지역의 樹種은 針闊混生林으로 비교적 單純하게造成되어 있다. 한편 矽礦 이후 復舊가 진행되었으나 지금도 부분적으로는 炭質을 함유하고 있는 廢炭石 및 부스러기와 研究地域의 溪谷을 따라 露出되어 있다.

住民數는 鐵山 가행시 많을 때는 500여명이었으나 現在는 200여명 정도가 거주하며 住民들의 食水源은 炭礦의 개발시 1970년 중반에 작은골에 설치한 60 여 m 깊이의 管井으로부터 얻고 있다.

이 研究는 大成炭礦의 廢水流出에 의한 周邊 地域의 汚染程度를 調査하여 向後 對策을 수립하기 위한 基礎 資料로 제공하기 위함이다. 이를 위해 炭礦廢水가 流入되는 溪流를 따라 地表水 및 河床堆積物에 대한 地化學的研究가 수행되었으며 汚染의 特性 및 根源을 추정하기 위해 鐵山 周邊의 上部土壤 및 岩石에 대해 鑛物學的研究와 함께 主元素 및 微量元素의 分析을 실시하였다.

一般地質

研究地域은 忠南 錦山郡 福壽面 谷南里, 壽永里, 白岩里 일대로 大田市의 南西部地域을 관통해서 흐르는 柳等川의 上流地域에 위치한다. 이 地域의 地質은 下부로부터 馬田里層, 倉里層, 大德里層으로 구성되는 沃川累層群의 變成堆積岩類 및 쥬라기와 白堊期의 火成岩類로 구성되어 있다 (김옥준, 1968; 이종혁, 김정환, 1972; 장기홍, 박봉순, 1977).

基底岩인 馬田里層은 研究地域의 南東部에 분포하며 構成岩石은 結晶質石灰岩 및 石灰質粘板岩 등이며 이들은 보통 交互되어 나타난다. 結晶質石灰岩은 暗灰色或白色을 띠며 대부분이 方解石으로 구성되어 있으며 白雲母, 石英, 炭質物을 소량 함유한다. 石灰質粘板岩은 黑雲母, 白雲母, 石英, 斜長石, 正長石, 磁鐵石, 赤鐵石, 綠泥石으로 구성되어 있으며 드물게 長柱形의 저어콘을 포함한다. 倉里層은 본 研究地域에서 가장 넓게 분포하며 下부의 馬田里層과는 整合의으로 놓여져 있다. 이 層은 下부의 黑色, 暗灰色 또는 暗褐色의 片岩, 千枚岩, 砂質千枚岩으로 構成된 部分 및 千枚岩質粘板岩, 黑色 세일, 炭層 및 石灰岩薄層으로 構成된 部分으로 나뉘며 上부는 綠色내지 談綠色의 千枚岩 및 片岩으로 構成되어 結晶質石灰岩이 狹在되어 있다.

下부의 千枚岩 내지 粘板岩은 片理와 線狀構造가 잘 발달되어 있고 石英, 長石, 黑雲母로 구성되어 있으며 부수적으로 綠鹽石, 綠泥石, 絹雲母, 炭質物, 方解石, 磁鐵石, 赤鐵石, 黃鐵石, 黃銅石, 白雲母와 저어콘을 포함하기도 한다. 上부의 千枚岩은 細粒質이며 片岩은 中粒 내지 細粒質岩石으로서 모두 片理가 잘 발달되어 있다. 前者の 千枚岩은 石英, 白雲母, 黑雲母, 綠泥石, 黑鉛으로 구성되어 있으며 부수적으로 長石, 綠鹽石, 炭質物, 方解石, 磁鐵石, 赤鐵石, 黃鐵石, 黃銅石, 白雲母와 저어콘, 스펜을 포함한다. 後자의 片岩은 小褶曲構造를 보이는 부분에서 再結晶된 石英이 優勢한 層과 黑雲母의 壓碎된 部분이 두드러진 層으로 나누어져 있고 主構成礦物로 石英, 黑雲母, 綠泥石이 있으며 副構成礦物로 白雲母, 綠鹽石, 絹雲母, 炭質物, 方解石, 磁鐵石, 赤鐵石, 黃鐵石, 黃銅石과 저어콘과 스펜을 함유한다.

大德里層은 本域의 北西部에 分布하며 倉里層을 整合으로 덮고 있다. 이 層은 硅岩을 다수 狹在하는 砂質의 綠灰色 千枚岩으로 구성되어 있다. 千枚岩은 주로 石英, 黑雲母로 구성되어 있으며 附隨의로 長石類, 白雲母, 綠鹽石, 黃鐵石, 綠泥石, 絹雲母, 저어콘, 不透明礦物들을 함유한다. 硅岩은 주로 모자이크 및 縫合狀組織을 보이는 石英으로 구성되어 있으며 附隨의로 白雲母, 絹雲母, 저어콘과 스펜을 함유한다.

黑雲母 花崗岩은 本域 北部와 南東部에 分布하며 主構成礦物로 石英, 斜長石, 微斜長石, 黑雲母가 있으며 副構成礦物로 正長石, 白雲母, 저어콘, 不透明礦物이 있다. 石英班岩은 本域에서 南-北 및 東-西 方向으로 분포하며 細粒 및 組粒質의 石英 및 微斜長石斑晶과 微文象組織이 특징적이다. 主構成礦物로 石英, 微斜長石, 斜長石, 正長石가 있으며 副構成礦物로 白雲母 및 不透明礦物이 있다.

大成炭礦의 可行對相이었던 炭層은 倉里層의 黑色 세일 내에 2枚 또는 3枚 狹在되어 나타난다. 이 炭層은 전체적으로 北東方向의 走向을 보이나 地域에 따라 膨化 및 薄化가 甚하여 정확한 走向 및 傾斜은 측정할 수 없다. 현재는 南西等 溪谷인 큰골의 條線 및 溪谷을 따라 산재해 있었던 炭田들의 痕跡만을 보이고 있다.

큰골 溪谷을 따라 분포하는 河床堆積物의 modal 조성 치는 鏡下에서 측정한 결과 石英 (16.5~24.4%), 長石 (15.6~26.9%), 黑雲母 (38.4~44.5%), 不透明礦物 (1.8~3.8%), 岩片 (8.7~10.4%), 炭質 (0.2~4.5%)로 구성되어 있으며 부수적으로 白雲母, 綠泥石, 粘土礦物, 저어콘을 또한 포함한다. 이 河床堆積物 중 炭礦廢水의 影響下의 堆積物은 그렇지 않은 堆積物에 비해 黑雲母 (42.0~44.5%), 不透明礦物 (2.5~3.8%), 炭質物 (3.2~4.5%) 含量이 높으며 石英 (16.5~17.8%), 長石 (15.6~18.6%) 含量이 낮다.

試料採取

廢礦廢水에 의한 汚染程度를 알기 위해 廢水가 流出되고 있는 溪流를 따라 河床堆積物 및 地表水 試料가 채취

되었고 炭礦廢水의 影響을 받지 않은 인접 水系 및 마을에서도 각각 試料를 채취하였다. 한편 汚染의 特性과 根源을 추정하기 위해 炭礦周邊部의 대표적인 岩相, 大成炭礦의 개발대상이었던 倉里層群의 黑色 세일, 이 세일이 分포하는 地域에서 上部土壤 및 土壤水에 대해 체계적으로 試料를 채취하였다. 河床堆積物, 上部土壤 및 물 試料에 대한 試料採取 位置는 Fig. 1에 있다.

地表水는 炭礦이 개발되어 採礦되던 地域에서 地表로 露出되어 廢炭더미 사이를 흐르는 汚染溪流地域 (ST 2, 3, 5, 6), 非污染地의 溪流가 합쳐지기 전의 작은 貯水池 (ST 4) 및 非污染地 및 汚染地의 溪流가 합쳐지는 큰 貯水池 (ST 7)에서 9월 중순에 채취되었다. 이와 비교하기 위하여 採礦地域 보다 위쪽에 汚染이 없는 清淨한 地域 (ST 1), 마을에서 住民들이 따로 管井하여 사용하고 있는 食水 (ST 8) 및 마을을 지나 柳等川과 合水되는 지점 (ST 9)에서도 試料를 채취하였다. 河床堆積物은 炭礦廢水의 影響하에 있는 두 지점 (SE 1-1, 1-2) 및 廢炭의 影響을 받지 않는 溪谷의 두 지점 (SE 2-1, 2-2)에서 각각 試料를 채취하였다. 土壤水는 表土로부터 15~20 cm 깊이에서 土壤水샘플러 (Soil Water Sampler, Model 1900, Soil Moisture Equipment Corp.)를 설치하여 10월 하순

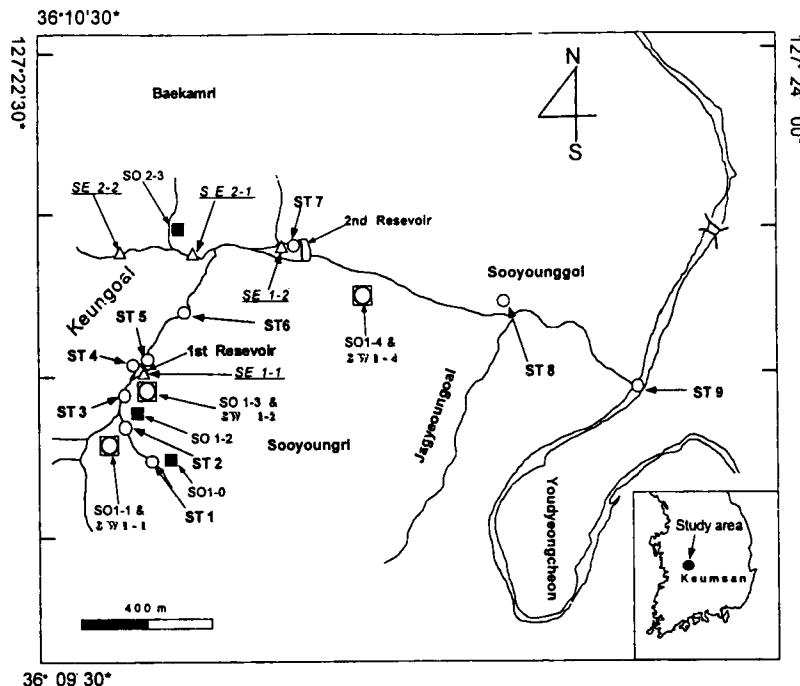


Fig. 1. Sample localities of the top soil (SO), soil water (SW), stream sediment (SE) and stream water (ST) samples from the Daesong coal mine area, Keumsan. Symbols: (plain, filled square) for the top soil, (bold, open circle) for the stream water, (italic and underline, triangle) for the stream sediment, and (open square and circle) for the top soil and soil water (outline) samples.

에降雨 후 收去하였다. 試料는 廢炭이 넓게 분포되어 있는 地域 (SW 1), 落葉松 (*Larix leptolepis*)을 造林한 山林地域 (SW 3), 그리고 炭質層 土壤위에 落葉松이 植財된 地域 (SW 4)에서 각각 收去하였다.

上部 土壤은 廢炭의 影響을 받은 地域과 직접적인 影響을 받지 않은 地域으로 分류하여 試料를 채취하였다. 조사 대상 지역중 SO 1-1과 SO 1-2는 露川에 廢炭이 表土를 被服하고 있어 草本類 조차 거의 없는 地域이며 SO 1-4는 炭礦으로 採掘되지는 않았지만 炭質을 함유하고 있는 母岩層이 風化된 土壤 위에 落葉松이 식재되어 分포하는 곳으로 모두 廢炭에 의한 직접적인 影響을 받은 곳이다. 한편 SO 1-0는 炭礦 위쪽의 食水源으로 사용할 수 있는 샘이 分포하는 地域이고 SO 1-3는 採炭한 矽礦物을 운반하는 道路 위쪽의 落葉松을 造林한 地域이며 SO 2-3은 廢礦地域과는 다른 溪谷方向의 山林地로서 이 地域들은 모두 廢炭에 의한 직접적인 影響을 받지 않은 곳이다.

分 析

地表水는 酸度 (Orion pH meter), 溶存酸素 (Dissolved oxygen: DO meter DO-14P), 陽이온類 (Mg^{2+} , Ca^{2+} : Atomic Absorption Spectrophotometer), 陰이온類 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-} ; HPIC, Dionex SP 4400) 및 重金属類 (Fe , Cu , Mn , Zn : Atomic Absorption Spectrophotometer)가 분석되었다. 土壤水는 Na^+ , K^+ (Flame photometer) 및 Ca^{2+} , Mg^{2+} (Atomic Absorption Spectrophotometer)가 분석되었고 酸度 (Orion pH meter)가 测定되었다. 河床堆積物 및 上부土壤 試料들은 實驗室에서 5일 간 風乾후 2 mm 체를 通過시켜 分析 試料로 선택하였다. 이 선택된 試料 및 周邊岩의 主元素 및 微量元素造成을 알기 위해 Canada ACT - LABS에서 INAA로 분석하였다

結果 및 考察

周邊岩

周邊岩에 대한 主元素 및 微量元素 造成值와 相對的인 比가 Table 1 및 Fig. 2, 3에 있다. 이들 岩石들은 優勢한 構成礦物 組合에 따라 부분적인 地化學의 造成 差異를 보인다. 周邊岩 중 方解石을 많이 함유하는 馬田里層 岩石은 CaO , Sr 含量이 높고, 綠泥石化된 雲母類를 비교적 많이 함유하는 倉里層 및 大德里層의 綠色 千枚岩은 Al_2O_3 , Cs , Zn 含量이 높다. 方解石들은 비교적 높은 CaO , Sr 含量을 보일 수가 있는데 (Palmer, Lyons, 1996) 馬田里層 岩石

은 이 結果와 일치한다. 倉里層의 岩石 중 비교적 炭質物 및 黃化礦物을 많이 함유하는 黑色세일 (KS 7A)은 Al_2O_3 , CaO , K_2O , FeO , Ba , Pb , Zn , Mo 含量이 높다.

북아메리카 세일 平均值 (NASC, Gromet et al., 1984; Taylor, McLennan, 1985)의 相對的인 比와 비교해 볼 때 馬田里層의 石灰岩質 千枚岩은 높은 Sr 造成 때문에 Rb/Sr , Ba/Sr 比가 매우 낮고 大德里層의 綠色片麻岩은 낮은 Ni 含量 때문에 V/Ni , Cr/Ni 比가 매우 높다. 倉里層의 岩石들 중에서 結晶質 硅酸鹽은 黑色세일에 비해 SiO_2/Al_2O_3 , Cr/Zr , La/Yb 比가 높고 Th/U 比가 낮으며 千枚岩質 片岩은 K_2O/Na_2O 比가 높다. 연구지역 周邊岩 중 倉里層의 黑色세일은 타 岩相에 비해 북아메리카 세일 平均值 造成에 가까왔으며 Govett (1983)이 보고한 세일의 平均值, Vine, Tourtelot (1970)에 의한 黑色세일의 平均值와도 대체로 유사했다 (Fig. 4)

河床堆積物

污染地 및 非污染地域간의 河床堆積物은 主元素 및 微量元素의 造成值 및 相對的인 比에서 명확한 地化學의 造成 差異를 보인다 (Fig. 2, 3). 일반적으로 炭礦廢水의 影響을 받은 河床堆積物의 元素 造成은 그렇지 않은 河床堆積物에 비해 Al_2O_3 , MgO , Na_2O , Ni , V , Sc , Cr , Rb , Sr , U , As , W , Mo 의 含量이 높고 SiO_2 , MnO , CaO 含量이 낮다. 특히 前者는 後者에 비해 U, W, Mo의 含量이 눈에 띌 정도로 높다. 한편 炭礦廢水에 의해 影響을 받은 河床堆積物은 그렇지 않은 堆積物에 비해 V/Ni , Cr/Zr 比가 높으며 K_2O/Na_2O , SiO_2/Al_2O_3 , Th/U , Cr/V , Co/Th 比가 낮다. 炭礦廢水에 의해 影響을 받은 河床堆積物이 그렇지 않는 경우에 비해 轉移金屬 元素들 (V , Cr , Sc) 및 親石元素들 (Na_2O , Rb , Sr) 含量이 대체적으로 높은 것은 前者的 河床堆積物이 後者에 비해 黑雲母의 含量이 높고 長石 含量이 낮기 때문으로 사료된다.

上部 土壤

炭質物을 많이 포함하는 岩石 周邊의 土壤은 그렇지 않은 土壤과 主元素 및 微量元素의 組成值와 相對的인 比에서 差異가 나타난다 (Fig. 2, 3). 炭質物을 많이 포함하는 岩石 周邊의 土壤은 그렇지 않은 地域에 비해 Na_2O , V , Rb , U , Be , Mo 含量 및 V/Ni , Cr/Zr 比가 높으며 반면에 Co , Zr , Ce , Hf , MnO 含量 및 K_2O/Na_2O , Th/U , Cr/V , Co/Th 比는 낮다. 이 上부 土壤 元素들의 含量 및 相對的인 比에 대한 전체적인 경향에서 炭質物을 많이 함유하는

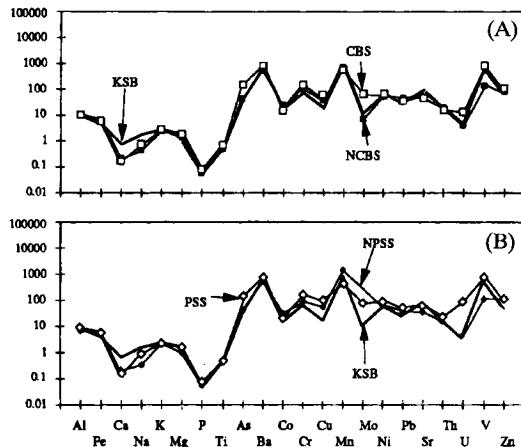


Fig. 2. Major and trace element comparisons of the black shales of Changri Formation, top soil and stream sediment from the Daeseong coal mine area, Keumsan. Abbreviations : KSB; Keumsan Black Shale (Avg.), NCBS; Non-Coal Bearing Soil (Avg.), CBS; Coal Bearing Soil (Avg.), NPSS; Non-Polluted Stream Sediment (Avg.), PSS; Polluted Stream Sediment (Avg.) for this study. In this element order, wt % from Al to Ti and ppm for the other elements. Scale is Logarism.

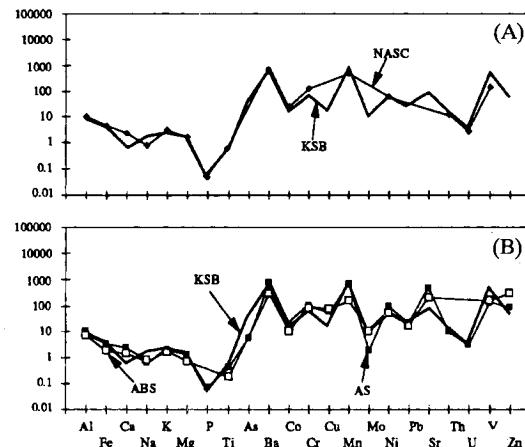


Fig. 4. Major and trace element comparisons of the black shales of Changri Formation (KSB) with available data. Data of AS (Average Shale) from Govett *et al.* (1983), ABS (Average Black Shale) from Vine, Tourtelot (1970), NASC (North American Shale Composites) from Gromet *et al.* (1984) and Taylor, McLennan (1985). In this element order, wt % from Al to Ti and ppm for the other elements. Scale is Logarism.

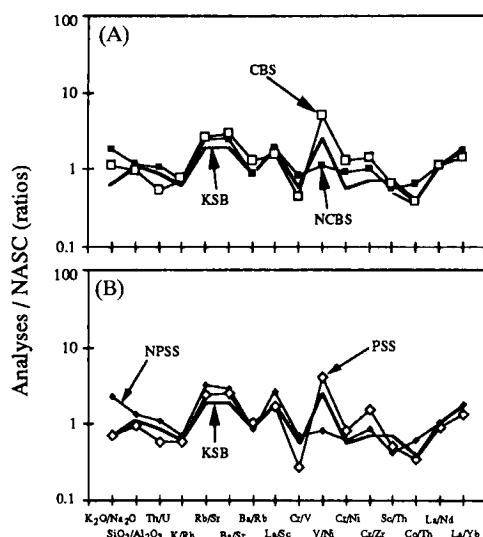


Fig. 3. NASC (North America Shale Composites) normalized major and trace element ratios of the top soil, soil water, stream sediment and stream water samples from the Daeseong coal mine area, Keumsan. NASC (North American Shale Composites) from Gromet *et al.* (1984) and Taylor, McLennan (1985). Abbreviations are in the Fig. 2.

관련이 있음을 암시한다.

土壤, 河床堆積物, 세일내에서 元素들의 相互 關係

大成炭礦 地域의 試料들에 대한 元素들간의 관계가 Fig. 5, 6 에 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Zr-Yb, Rb-K₂O, La-P₂O₅ 元素雙에서 正의 關係가 나타나고, Zr-La 元素雙에서는 다소 산만하나 負의 關係가 나타나고 있다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 轉移金屬 元素들은 (Co, Cr, Sc, Fe) 河床堆積物이 周邊岩인 黑色세일 보다 均質하게 높다. 한편 親石元素들 (Cs, Rb, Na, Ba)의 組成에서 土壤 및 河床堆積物은 倉里層의 黑色 세일에 비해 Na 含量이 낮으며 炭質物의 含量이 높은 土壤과 炭礦發水 影響을 받은 河床堆積物은 그렇지 않는 경우보다 Na 含量이 높다. 炭質物의 含量이 높은 土壤에서는 그렇지 않은 土壤보다 Ba 含量이 높으며 炭礦發水의 影響을 받은 地域의 河床堆積物에서는 그렇지 않은 堆積物에 비해 높은 Rb 含量을 보인다.

研究 地域 試料들이 보여주는 有的的인 Zr-Yb, Zr-La 關係는 세일 및 이의 堆積物에서 重礦物인 쥐어콘이 稀土類元素 組成에 커다란 影響을 끼치고 있음을 보여준다 (Cullers *et al.*, 1979; Murali *et al.*, 1983; Gromet *et al.*, 1984; Condie, 1991). 한편 研究 地域 試料들의 Rb와 K₂O 關係는 알칼리 長石 또는 雲母類 (또는 일라이트질 粘土礦物)에 의한 影響을 보여주고 (Cullers, 1995) 稀土類와 P₂O₅ 關係는 燐灰石 및 모나사이트에 의한 影響을 반영하는 것으로 생각된다 (Condie, 1991).

風化 과정동안 위에 언급한 轉移金屬 元素들의 造成은 岩石 및 河床堆積物내의 磁鐵石, 黑雲母, 스펜과 관계가 있을 수 있는데 (Carr, Turekian, 1961; Matzat, Shiraki,

1970) 研究地域 河床堆積物과 周邊岩인 黑色 세일과의 關係는 河床堆積物에 存在하는 豐富한 黑雲母 및 磁鐵石 含量과 관계있는 것으로 사료된다.

土壤 및 河床堆積物의 倉里層의 黑色 세일에 비해 낮은 Na含量을 보이는 이유는 이 元素의 높은 溶解度 때문에 생활된다 (Anderson, Hawkes, 1958; Short, 1961). 風化 과정 동안 Ba含量은 季節, 粘土礦物의 類型, 有機物의 含量, 黃酸鹽의 含量과 관련되며 (Butler, 1953) 매우 溶解性이 크기 때문에 河床堆積物 중에서는 쉽게流失되는데 (Cullers, 1988) 研究地域 炭質物의 많은 土壤에서 높은 Ba含量은 含炭質 岩石의 높은 Ba含量과 일치한다. 알칼리 長石과 黑雲母는 矿物 중 높은 Rb, Cs, Ba含量을 가질 수 있으며 (Heier, Adams, 1964) 黑雲母는 알칼리 長石에 비해 Rb, Cs含量이 높다 (Cullers, 1988). 연구지역 試料에서 Cs含量은 변화가 심하나 炭礦發水 影響을 받은 地域 河床堆積物은 그렇지 않은 경우에 비해 높은 Rb含量을 보이는데 이는 前者 河床堆積物내에서 黑雲母含量이 높은 것과 일치한다.

地表水

地表水에 대한 化學的 分析結果는 汚染에 의한 明確한 差異를 보여준다 (Table 2, Fig. 7). 炭礦發水의 影響을

받은 地域의 地表水는 酸性이며 SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn含量이 높다. 한편 DO는 汚染地가 대체적으로 낮고 Cu 및 Zn含量은 汚染을 받은 地域에서만이 소량 검출되었다. 하지만 NO_3^- , Cl^- 및 Ca^{2+} 의含量은 汚染地와 非汚染地간의 明確한 差異를 나타내지 않았다.

地表水 中 清淨地域 (ST 1)은 pH 5.9이나 대부분의 汚染地域은 일반적인 正常降雨의 基準值인 pH 5.65 (Freedman, 1986) 보다 낮은 pH 3.72~4.29이었으며 특히 煙炭더미를 관통하여 흐르는 溪流 (ST 2)는 pH 3.5로 전체 测定值 중에서 가장 낮았다. 研究地域의 汚染水에 함유된 黃

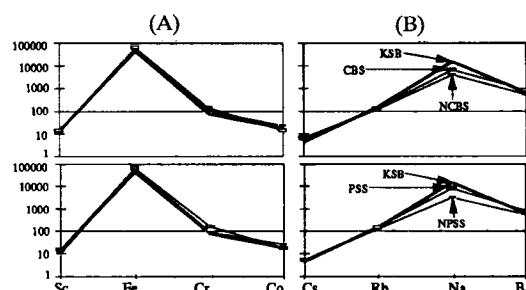


Fig. 6. Average cation propositions (ppm) of the black shale, stream sediment and top soil from the Daeseong coal mine, Keumsan. Abbreviations are in Fig. 2. Scale is Logarithm.

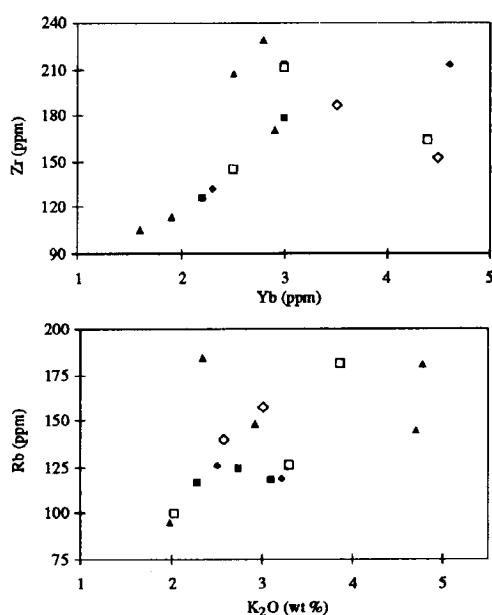


Fig. 5. Bi-variate plots of geochemical compositions for the black shale, top soil and stream sediment from the Daeseong coal mine, Keumsan. Filled square; NCBS, Open square; CBS, Filled diamond; NPSS, Open diamond; PSS and Filled triangle; KSB, Abbreviations are in Fig. 2.

Table 2. Chemical analyses of the stream water (ST) samples from the Daeseong coal mine area, Keumsan (Except pH, all elements are in mg/l)

Number	Type	Pollution	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻	DO	Mg ⁺²	Ca ⁺²	Fe	Cu	Mn	Zn
ST 1	spring	non-polluted	5.90	3.205	0.224	29.105	-	8.71	3.32	0.081	4.79	-	0.029	-
ST 2	stream	polluted	3.46	3.461	0.347	206.463	0.224	5.25	71.10	1.275	10.58	0.133	0.832	0.668
ST 3	stream	polluted	3.81	3.012	0.357	276.535	-	3.83	49.00	0.745	6.23	0.137	0.619	0.246
ST 4	1st reservoir	polluted	3.78	3.170	0.370	310.496	-	5.63	62.60	1.171	7.92	0.218	0.737	0.670
ST 5	stream	polluted	3.72	2.771	0.716	294.999	-	5.09	59.30	1.184	8.08	0.235	0.796	0.673
ST 6	stream	polluted	3.74	2.644	0.478	281.631	-	6.91	58.30	1.125	7.19	0.249	0.793	0.689
ST 7	2nd reservoir	polluted	4.29	2.472	1.178	236.732	-	6.29	35.70	0.897	5.89	0.140	0.561	0.333
ST 8	edible	non-polluted	7.01	3.051	5.567	7.940	-	6.85	2.00	0.914	4.78	-	0.040	-
ST 9	Anyangcheon	non-polluted	8.38	9.611	2.067	31.891	-	9.40	5.30	1.952	4.97	-	0.036	-

- means elements not detected.

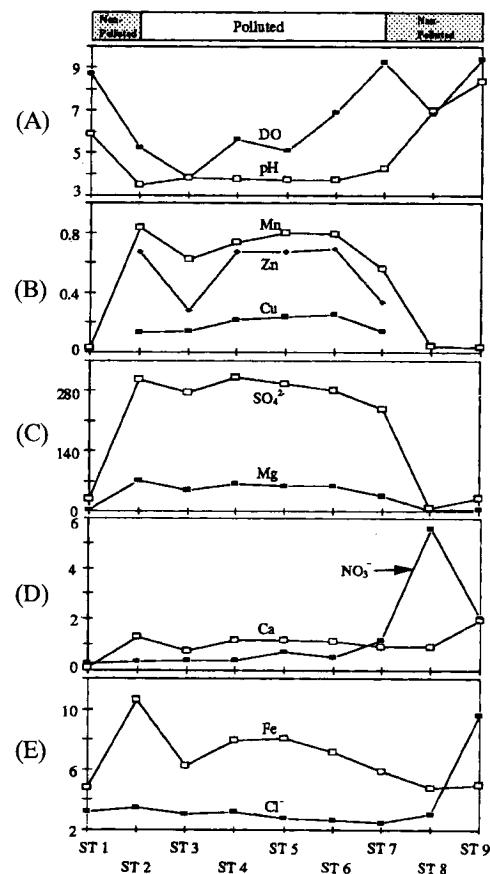


Fig. 7. Chemical analyses of the stream water samples from the Daeseong coal mine area, Keumsan. All elements are in mg/l.

酸⁻은 236~310 mg/l로 32 mg/l 이하를 보이는 非污染水와는 약 10배 정도의 뚜렷한 差異를 나타내고 있다. 置換性陽이온 중 Mg⁺²는 汚染水에서 35.7~71.1 mg/l로 非污染水의 5.3 mg/l로 뚜렷히 구분되었다. Fe 含量은 汚染地

에서 5.9~10.6 mg/l 범위로 非污染地 4.8~5.0 mg/l보다 높았으며 국내 飲用水 基準值인 0.3 mg/l (환경부, 1996) 보다 매우 높게 测定되었다. Mn 含量은 汚染地에서 0.56~0.83 mg/l로 국내 飲用水 基準值 0.3 mg/l (환경부, 1996) 보다 약 2倍以上 높은 값을 보이고 있고 0.03 mg/l 이하를 보이는 非污染地와 明顯한 差異를 보인다.

陰이온 중 Cl⁻含量은 전체적으로 국내 水質基準值인 150 mg/l (환경부, 1996) 보다 낮았으나 柳等川에서 9.6 mg/l로 제일 높았다. NO₃⁻는 汚染地에서 국내 水質基準值인 10 mg/l (환경부, 1996) 보다 전체적으로 매우 낮은 含量値를 나타냈지만 飲用水에서는 다른 地域보다 높은 값을 보였다. 한편 汚染地에서 溶存酸素의 含量은 3.83 mg/l에서 6.29 mg/l 범위로 국내 環境基準의 農業用 水 基準值인 2.0 mg/l (환경부, 1995) 보다는 높았으나 柳等川 (ST 9)에서 9.40 mg/l로 가장 높았다.

이렇게 廢水가 酸性化되는原因是 採炭時 地下의 각 종 硫黃酸化物이 空氣에 露出되면서 鐵山酸性廢水를 形成하며 黃化礦物이 空氣 및 坑內水에 酸素에 의해 黃化鹽과 黃酸으로 酸化되고 박테리아에 의한 微生物學의 作用 때문이다 (Alexander, 1977). SO₄²⁻는 一次의 硫黃酸化物의 酸化作用으로 發生되어 철 및 알루미늄 黃酸鹽 혹은 無水石膏 및 石膏와 같은 黃酸鹽 등으로 沈澱하며 (Dixon et al., 1977) 黃化礦物이 褊은 石炭礦地域에서 흔히 報告되고 있다 (石炭產業合理化事業團, 1995).

이러한 酸性條件下에서는 表土로부터 置換性陽이온의 溶脫이 발생하며, 重金屬이온들의 移動性도 활발해지고 (Freedman, 1986), 土壤의 pH 값과 土壤의 元素 含量에 중요한 要素로 작용하게 된다 (정명채, 1996). 汚染地의 높은 Mg⁺², Fe 含量은 Mg⁺²의 경우 廢炭地의 汚染에 기인한 酸性화로 岩石이나 土壤내에 존재하고 있는 Mg⁺²이온이 置換作用에 의해 地表水로 빠져 나갔기 때문이다며 Fe 含量은 土壤 및 岩石내의 黃鐵石 및 磁鐵石 含

Table 3. Chemical analyses of the soil waters (SW) from 15 to 20 cm-depth at the Daeseong coal mine area, Keumsan (Except pH, all elements are in ppm).

Number	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	pH
SW 1-1	8.2	13.2	7.9	4.2
SW 1-3	3.2	0.9	-	6.2
SW 1-4	2.3	1.5	0.5	6.0

- not detected.

量과 밀접한 관계가 있다고 사료된다.

이로 보아 炭礦廢水의 影響을 받은 大成炭礦 주변의 汚染地域에서는 酸性化가 이미 많이 진행되었음을 알 수 있다. 국내 廢礦地域을 조사한 鐵山地域 環境改善 研究 報告書 (石炭産業合理化事業團, 1995)도 이 地域에서 廢礦에 의한 酸性廢水 汚染 현상을 지적하였다.

土壤水

廢炭이 넓게 분포되어 있는 汚染地域의 土壤水 (SW 1)는 落葉松을 造林한 山林地域 (SW 3) 인 非污染地域의 土壤水보다 陽이온 含量이 높으며 pH가 낮았다 (Table 3). 이에 반해 炭質層이지만 地上部에서 生長하고 있는 落葉松에 의해 表土가 보호되고 있는 SW 1-4地域은 汚染地域의 土壤水 (SW 1)보다 陽이온 含量은 낮았고 pH는 높았다.

일반적으로 降雨가 내리면 土壤孔隙 사이로 排水가 이루어지면서 微細土壤粒子의 表面에 존재하는 擴散二重層내에서 각종 離離陽이온들의 置換作用이 발생한다 (Foth, 1990). 그러나 土壤이 汚染이나 기타 原因으로 酸性化가 진행되면 土壤중에 投入된 水素이온에 의해 陽이온이 과도하게 置換되며 排水에 의해 植物의 뿌리가 吸收할 수 없는 深土나 地下水로 溶脫되어 버린다. 또한 酸性化가 더욱 심화되면 土壤의 結晶格子내에 존재하는 알루미늄이나 실리케이트등도 水素이온과 置換하여 消費하게 되어 결국 土壤내의 陽이온置換容量이 낮아지게 된다 (Ulrich, 1980; Olson, 1982; Ulrich, 1983; 민일식, 이수욱, 1990).

따라서 研究地域에서 汚染地의 土壤水와 非污染地의 土壤水의 차이는 前者의 地域에 酸性化가 심하게 진행되어 각종 陽이온들이 이미 溶脫되고 있는 때문이며 炭質層이지만 落葉松에 의해 表土가 보호되고 있는 SW 1-4地域은 落葉 등에 의한 有機物의 公급으로 陽이온의 溶脫은 크지 않은 것으로 사료된다.

地表水의 汚染源 및 汚染 程度

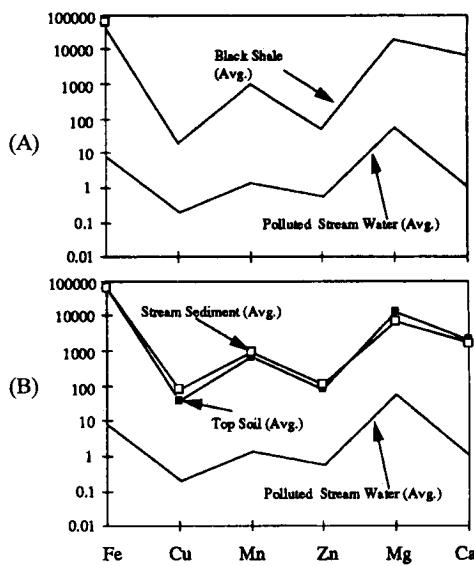


Fig. 8. Average cation propositions (ppm) of the black shale, polluted stream water, stream sediment and top soil from the Daeseong coal mine, Keumsan. Scale is Logarithm.

앞부분에서 설명했던 바와 같이 大成炭礦 周邊의 廢水에 의해 影響을 받는 水溪地域은 심하게 汚染되었음을 알 수 있다. 이런 水系污染은 鐵山 周邊의 鐵尾와 廢礦더미에서 溶出된 重金属들이 小河川을 따라 移動, 分散되는 것과 관련이 있다. 研究地域 汚染地의 地表水와 周邊岩인 倉里層의 黑色 세일, 河床堆積物 및 土壤과의 관계가 Fig. 8에 있다.

污染地 地表水내의 陽이온 含量은 그외 全試料의 平均值에 비해 로그 크기로 10000배의 差異를 보이며 後者の 각 試料들은 비교적 均質한 分布傾向을 보인다. 이런 경향은 이 炭礦廢水에 의한 影響을 받은 地域의 地表水의 根源이 주변 倉里層의 黑色세일로부터 유래되어 왔음을 암시한다.

結 言

1. 大成炭礦 周邊岩에 대한 전체적인 主元素와 微量元素 含量 및 比率은 優勢한 構成礦物인 黑雲母, 黃化鐵母, 炭質物, 方解石의 含量에 의하여 部分적 差異를 보인다. 이들 元素들의 含量 및 比率의 比較에서 大成炭礦의 가행 대상이었던 炭層을 포함하는 倉里層의 黑色세일은 全世界的인 세일 平均值들과 유사하다.

2. 元素들의 含量 및 相對的인 比에서 炭質物을 많이 함유하는 土壤은 炭礦廢水에 의해 影響을 받은 河床堆積物과 유사하며, 炭質物을 포함하지 않는 土壤은 炭礦廢水

에 의해 影響을 받지 않은 河床堆積物과 유사하다. 이런 특징은 土壤 및 河床堆積物의 酸性化가 炭礦 및 倉里層의 黑色세일과 관련이 있음을 암시한다.

3. 土壤 및 河床堆積物에서 나타나는 元素含量의 부문적 인 差異는 이들 내에 함유되어 있는 黑雲母, 磁鐵石, 알칼리長石, 저어콘, 燐灰石, 모나사이트와 같은 鑽物 組合의 差異 및 Na와 같은 元素들의 높은 溶解度와 관계가 있다.

4. 石炭層이 덮혀 있는 汚染地域의 土壤水는 다른 地域 보다 酸性이며 陽이온 含量이 높은 것으로 보아 이 地域 土壤이 酸性化로 인하여 각종 陽이온들이 이미 溶脫되고 있는 것으로 생각된다.

5. 채취된 地表水에 대한 化學分析 結果 炭礦廢水의 影響을 받은 地域의 地表水는 酸性이며, SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn 含量이 높고 DO는 汚染地가 낮았는데 이는 이 地域의 水系가 炭礦廢水에 의해 심하게 汚染되어 있음을 지시 한다.

6. 主邊岩, 河床堆積物 및 土壤과 汚染된 地表水의 地化學的 比較는 汚染源이 周邊 倉里層의 黑色 세일로부터 유래되어 왔음을 암시한다.

謝 辭

이 研究는 韓國科學財團 後援 戰略礦物資源研究센타의 研究費 支援으로 이루어졌으며 이에 感謝한다.

參考文獻

- 김옥준 (1968) 충주 문경간의 옥천계 층서와 구조. 광산지질, 1 권, p. 35-46.
- 민일식, 이수우 (1990) 인공산성우가 삼립토양의 완충능에 미치는 영향. 한국임학회, 79권, p. 376-387.
- 석탄산업합리화사업단 (1995) 폐광에 따른 광산지역 환경계 선연구 (폐수, 폐석), 기술총서, p. 226-230.
- 이종혁, 김정환 (1972) 한국지질도 괴산도 폭설명서. 국립지질조사소, p.1-19.
- 장기홍, 박봉순 (1977) 옥천군 시대미상 암회색 저변성 이질 안내에서의 혼적화석 콘드라이트의 산출과 의의. 지질학회지, 13 권, p. 13-14.
- 정명재 (1996) 달성 Cu-W 광산주변 지구화학적 환경의 중금속 오염. 대한자원환경지질학회 제29차 학술발표회 발표 논문 요약집, p. 54-55.
- 환경부 (1995) 환경통계연감 -수질환경기준, 531p.
- 환경부 (1996) 환경백서-먹는 물의 수질기준, 259p.
- Alexander, M (1977) Introduction to soil microbiology, John Wiley and Sons, p. 350-367.
- Anderson, D.H. and Hawkes, H.E. (1958) Relative mobility of some common elements in weathering of some schist and granite areas. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 14, p. 204-210.
- Bavinton, O.A. and Taylor, S.R. (1980) Rare earth element geochemistry of Archaean metasedimentary rocks from Kambalda, western Australia. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 44, p. 639-648.
- Butler, J.R. (1953) The geochemistry and mineralogy of rock weathering, I. The Lizard area, Cornwall, The Nordmarka area, Oslo. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 4, p. 157-178.
- Carr, M.H. and Turekian, M.H. (1961) The geochemistry of cobalt. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 23, p. 9-60.
- Condie, K.C. (1991) Another look at rare earth elements in shales. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 55, p. 2527-2531.
- Cullers, R.L. (1988) Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granites Georgia, U.S.A.. Lithos, v. 21, p. 301-314.
- Cullers, R.L. (1995) The controls on the major-and trace-element evolutions of shales and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the West Mountains region, Colorado, U.S.A. Chem. Geol., v. 123, p. 107-131.
- Cullers, R.L., Sambhudas, C., Kilbane, N. and Koch, R. (1979) REE in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian Permian age from the midcontinent of U. S.A. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 43, p. 1285-1301.
- Dixon, J.B., Weed, S.B., Kittrick, J.A., Milford, M.H. and White, J.L. (1977) Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, USA, p. 90-96.
- Freedmann, B. (1986) Environmental Ecology-The impacts of pollution and other stresses on ecosystem structure and function. Congres Press, p. 81-123.
- Foth, H.D. (1990) Fundamentals of soil science. John Wiley and Sons, p. 64 -185.
- Gibbs, A.K., Montogomery, C.W., O'Day, P.A. and Ersley, E.A. (1986) The Archaean-Proterozoic transition: Evidence from the geochemistry of metasedimentary rocks of Guyana and Montana. Geochim. Cosmochim. Acta., v. 50, p. 2125-2141.
- Govett, G.J.S. (1983) Rock geochemistry in mineral exploration. Elsevier Scientific Publishing, p. 461.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L. A. and Korotev, R.L. (1984) The North American shale composite: Its compilation, major and trace element characteristics. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 48, p. 2469-2482.
- Heier, K.S. and Adams, J.A.S. (1964) The geochemistry of alkali metals. Phys. Chem. Earth, v. 5, p. 253-381.
- Matzat, E. an Shiraki, K. (1970) Chromium. In: K. H. Wedepohl (editor), Handbook of Geochemistry. Springer, Berlin, p. 24-A-1-21-O-1.
- Murali, A.V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T.M. and Das, S.M. (1983) Trace element characteristics, REE patterns, and partition coefficients of zircons from different geological environments-A case study on Indian zircons. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 47, p. 2047-2052.
- Olson, R.J., Johnson, D.W. and Shriner, D.S. (1982) Regional assessment of potential sensitivity of soils in the Eastern United States to acidprecipitation, Ork, Tennessee. ORNL/TM-8374.
- Palmer, C.A. and Lyons, P.C. (1996) Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA: implications for removing environmentally sensitive elements from coal. Inter. J.

- Coal Geology, v. 32, p. 151-166.
- Short, N.M. (1961) Geochemical variations in four residual soils. J.Geol., v. 69, p. 543-571.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The continental crust; its composition and evolution. Blackwell, p. 1-311.
- Ulrich, B. (1980) Production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. in Hutchinson, T.C. and Havas, M. (ed.) "Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems" Plenum Press, p. 255-282.
- Ulrich, B. (1983) A concept of forest ecosystem stability and acid deposition as driving force for destabilization. in Ulrich, B. and Parkrath, J. (ed.) "Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystem" D. Reidel Pub. p. 1-29.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits-a summary report-Econ. Geology, v. 65, p. 253-272.

1997년 4월 3일 원고접수