

공주제일광산 수계에 분포하는 지하수, 지표수, 토양 및 퇴적물의 환경지구화학적 특성과 중금속 오염

이찬희* · 이현구* · 조애란*

Environmental Geochemistry and Heavy Metal Contamination of Ground and Surface Water, Soil and Sediment at the Kongjujeil Mine Creek, Korea

Chan Hee Lee*, Hyun Koo Lee* and Aeran Cho*

ABSTRACT: Environmental geochemistry and heavy metal contamination at the Kongjujeil mine creek were undertaken on the basis of physicochemical properties and mineralogy for various kinds of water (surface, mine and ground water), soil, precipitate and sediment collected of April and December in 1998. Hydrogeochemical composition of the water samples are characterized by the relatively significant enrichment of Ca+Na, alkali ions, NO₃ and Cl in ground and surface water, whereas the mine waters are relatively enriched in Ca+Mg, heavy metals and SO₄. Therefore, the groundwaters belong to the (Ca+Na)-HCO₃ type, and the peripheral water of the mining creek have the characteristics of the (Ca+Mg)-(HCO₃+SO₄) type. The pH of the mine water is high acidity (3.24) and high EC (613 μS/cm) compared with those of surface and ground water. The range of δD and δ¹⁸O values (relative to SMOW) in the waters are shown in -50.2 to -61.6‰ and -7.0 to -8.6‰ (d value=5.8 to 8.7). Using computer program, saturation index of albite, calcite, dolomite in mine water show undersaturated and progressively evolved toward the equilibrium state, however, ground and surface water are nearly saturated. The gibbsite, kaolinite and smectite are supersaturated in the surface and ground water, respectively. Calculated water-mineral reaction and stabilities suggest that the weathering of silicate minerals may be stable kaolinite owing to the continuous water-rock reaction. Geochemical modeling showed that mostly toxic heavy metals may exist largely in the form of metal-sulfate (MSO₄²⁻) and free metal (M²⁺) in mine water. These metals in the ground and surface water could be formed of CO₃ and OH complex ions. The average enrichment indices of water samples are 2.72 of the groundwater, 2.26 of the surface water and 14.15 of the acid mine water, normalizing by surface water composition at the non-mining creek, respectively. Characteristics of some major, minor and rare earth elements (Al/Na, K/Na, V/Ni, Cr/V, Ni/Co, La/Ce, Th/Yb, La/Th, La_N/Yb_N, Co/Th, La/Sc and Sc/Th) in soil and sediment are revealed a narrow range and homogeneous compositions may be explained by acidic to intermediate igneous rocks. And these suggested that sediment source of host granitic gneiss could be due to rocks of high grade metamorphism originated by sedimentary rocks. Maximum concentrations of environmentally toxic elements in sediment and soil are Fe=53.80 wt.%, As=660, Cd=4, Cr=175, Cu=158, Mn=1010, Pb=2933, Sb=4 and Zn=3740 ppm, and extremely high concentrations are found in the subsurface soil near the ore dump and precipitates. Normalizing by composition of host granitic gneiss, the average enrichment indices are 3.72 of the sediments, 3.48 of the soils, 10.40 of the precipitates of acid mine drainage and 6.25 of the soils near the main adit. The level of enrichment was very severe in mining drainage sediments, while it was not so great in the soils. Mineral composition of soil and sediment near the mining area were partly variable being composed of quartz, mica, feldspar, chlorite, vermiculite, berthierin and clay minerals. Reddish brown precipitation mineral in the acid mine drainage identified by schwertmannite. From the separated mineralogy, soil and sediment are composed of some pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, malachite, goethite and various kinds of hydroxide minerals.

*충남대학교 지질학과 (Department of Geology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea, E-mail: chanlee@hanbat.chungnam.ac.kr)

서 언

대기, 지하수 및 토양의 중금속 오염은 광산폐기물, 화석연료, 산업폐수, 폐기물, 비료와 농약 등에서 비롯되나 가장 많은 중금속을 배출하는 것은 광업활동으로 알려져 있다. 여기에서 배출된 중금속들은 대기과 순환수(강수, 지표수 및 지하수)를 따라 이동하다가 토양, 식물, 동물을 거쳐 인간에게까지 전파되고, 경우에 따라 질병을 유발하는 독성원소로 활동하게 된다(Nriagu, Pacyna, 1988). 토양의 중금속 오염에 관한 심각성은 이미 잘 알려진 사실이며 국내외의 전문가들에 의하여 많은 연구가 있어 왔고 현재도 꾸준한 연구가 진행중이다. 또한 오염토양에 대한 중금속 제거와 복구시스템에 관한 연구도 이루어 지고 있다.

최근에는 음용수의 수질에 관한 관심이 높아지면서, 국내에서도 지표수, 지하수 및 지열수의 환경수리지구 화학적 연구가 활발하다. 또한 폐탄광수계의 수질오염, 온천지역의 지열수와 지하수, 심부 지하수 및 지표수와 기반암의 물-암석 반응, 산업 및 상업 시설과 관련된 지하수 등이 많이 연구되고 있다(김선준, 안종성,

1993; 유재영 등, 1994; 이종운 등, 1996; Jeong *et al.*, 1995; Yu, 1996; 윤성택 등, 1998). 그러나 중금속의 오염원을 대량 생산하는 금속광산 주변의 갯내수, 지표수 및 지하수의 수문지구화학적 환경에 관하여는 아직도 많은 연구가 필요할 것으로 보인다.

공주 지역은 소규모의 금-은 광상이 밀집 분포하여 하나의 광상구를 이루고 있다. 공주제일광산은 금-은을 생산한 광상으로서, 충남 공주시 계룡면 내흥리 일대에 분포한다. 광상은 경기육괴에 속하는 선캄브리아기의 편마암류내에 석영맥으로 산출되나, 광맥의 노두 및 폐석장에서는 황철석과 유비철석을 제외한 광석광물이 거의 관찰되지 않는다. 광산부근에는 폐석장, 수평갱, 사갱, 채굴적 등의 광산시설물이 아무런 안전장치 없이 그대로 방치되어 있어 미관을 해치는 것은 물론이고 안전사고 및 환경오염을 야기할 수 있는 근원으로 존재한다 (Fig. 1).

이 연구는 공주제일광산을 대상으로 광업활동에 의한 광산주변 토양, 퇴적물, 수계 침전물, 지표수 및 지하수의 유해원소에 관하여 환경지구화학적 특성을 규명한 것이다. 따라서 광산부근에 분포하는 경작토양

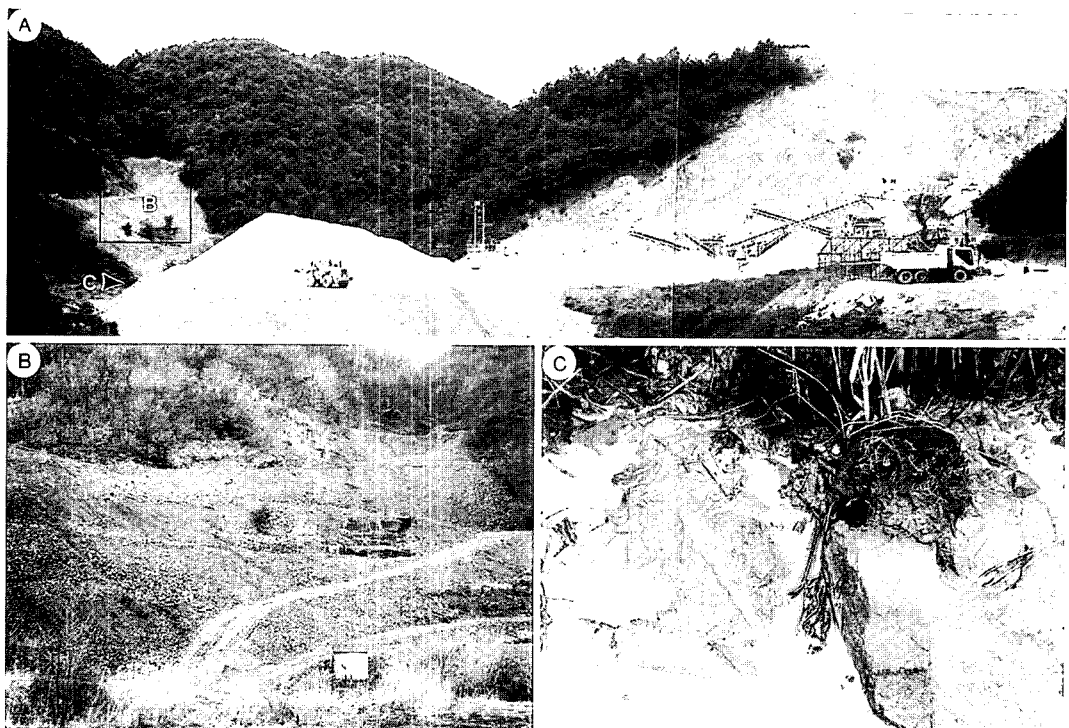


Fig. 1. Photographs of new mining quarry for stone aggregates (A), old mining quarry for gold (B) and yellow boy under the mining waste dump (C) at the Kongjujeil mine area.

(논과 밭 토양), 수계의 퇴적물과 침전물, 지표수, 갯내수, 주민들이 음용수로 이용하는 지하수 및 기반암 (화강편마암) 등을 채취하여 정량분석하였고, 광업활동 (채광 및 선광)과 폐광 (광폐석, 수갱 및 갯내수)에 따른 환경적 독성원소들의 오염실태와 이들의 지구화학적 거동, 부화 및 오염도를 고찰하였다.

지질환경 및 연구방법

환경지질학적 배경

공주제일광산은 한때 금성광산으로 불리던 것으로서 현재 금-은의 생산은 중단되어 있으나, 광맥의 북동쪽 연장선에서는 대규모의 쇄석골재 광산이 가행중이다 (Fig. 1A). 광산부근에는 광폐석, 채굴적 및 폐갱도, 선광장 등의 광산시설이 아무런 대책 없이 방치되어 있다 (Fig. 1B). 폐갱도에서 유출되는 갯내수는 여과 없이 상수원 및 농경지로 유입되고 있으며, 인근의 농경지에는 시안화합물들이 산재해 있는 실정이다. 폐갱도 부근에도 황갈색 또는 적갈색의 침전물들이 많이 있어 시각적 혐오와 함께 중금속의 용출이 진행되고 있음을 보여준다 (Fig. 1C).

광산부근에는 선캄브리아기의 경기편마암복합체에 속하는 호상편마암이 넓게 분포한다. 공주도폭 지질도에서는 이 편마암 복합체를 호상편마암과 운모편암으로 대별하였다. 이들은 시대미상의 편마상 화강암과 화강암질암에 관입되어 있다 (김서운 등, 1976). 운모편암에는 석회규산염암, 흑연편암 및 규암 등이 불연속적으로 협재하며, 호상편마암에는 혼성편마암, 흑운모 편마암, 안구상 편마암, 편마상 화강암, 화강편마암 등이 혼재되어 있다. 광맥이 노출되어 있는 내흥리 일대에는 화강편마암류가 우세하다. 광상의 모암은 대체로 조립질의 석영, 정장석, 사장석, 미사장석, 흑운모 및 녹니석으로 구성된 편마암상을 보인다. 그러나 우흑대와 우백대가 뚜렷한 호상구조를 보여주며, 부분적으로는 석류석이 반상변정으로 산출되기도 한다. 이 염리의 일반적인 주향은 N35-40°E이며 50-70°SE로 경사한다.

대한광업진흥공사의 보고 (1977; 1983; 1987)에 의하면, 이 광산에 분포하는 광맥의 평균품위는 Au; nd~4.5 g/t 및 Ag; 31~48 g/t 이다. 주맥인 내흥갱맥의 대체적인 주향과 경사는 N20-60°E, 15-50°SE이며, 폭은 10~70 cm 정도이나 땀대부에서는 7~8 m 정도를 보이기도 한다. 부광대의 연장은 70~80 m 이며 1갱, 2갱, 3갱으로 개설하여 채굴하였다. 1갱은 약 140 m 연맥굴

진 하였고 부광대는 50 m 정도로서 품위는 Au; 4.5 g/t, Ag; 10 g/t 이다. 2갱은 200 m 연맥굴진을 실시하였으나 부광대의 연장은 70~80 m로 상하부 고품위대는 채진되었다. 3갱은 450 m 굴진한 갯도로 주 광맥을 착맥하기 위하여 서측으로 대절갱도를 개설한 것이다.

광석 및 수반광물은 황철석, 자류철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 에렉트럼, 백철석 등이 산출된다. 맥석광물로는 석영, 방해석, 녹니석, 견운모, 점토광물 등이 관찰되며, 모암은 견운모화, 녹니석화 및 황철석화 작용을 받았다. 균일화온도와 염농도는 220~390 °C와 1.6~6.3 wt.% 이다. 황화광물에 대한 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 5.4~6.5 ‰, 석영에 대한 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 값은 8.1~10.9 ‰, 85~95 ‰ 이다. 모암변질 산물인 백운모의 K-Ar 연대는 150 Ma로서 광화작용이 말기 슈라기에 있었음을 시사한다 (Kim *et al.*, 1993).

시료채취 및 분석

이 연구에서는 광상 및 광맥 주위에 분포하는 경작 토양, 수계 퇴적물과 침전물, 광폐석장 부근의 표층토양 및 광상의 모암이자 기반암인 화강편마암 시료를 대상으로 주원소, 미량원소 및 희토류 원소를 분석하였다 (Table 1). 지하수는 광산의 영향권에 분포하며 주민의 음용수로 이용되고 있는 시료와 광화작용의 영향을 받지 않았을 것으로 보이는 시료, 갯도내에 존재하는 갯내수, 광산수계 및 비광산 수계에 분포하는 지표수 등을 채취하여 분석하였다 (Table 1, Fig. 2). 토양과 퇴적물 시료는 1998년 4월에, 지하수와 지표수는 1998년 4월과 12월에 채취하였다.

지하수와 지표수의 온도 (°C), 수소이온농도 (pH), 산화-환원전위 (Eh; mV)와 전기전도도 (EC, electric conductivity; $\mu\text{S}/\text{cm}$)는 시료채취와 동시에 측정하였다. 측정은 원충용액 (pH=4, 7, 10)으로 보정하여, HANNA사의 pH-Eh 및 EC 측정기를 이용하였다. 모든 시료들은 0.45 μm 공극의 질산염 섬유소 여과지 (cellulose nitrate filter)를 이용한 수동펌프로 부유물을 완전히 제거하고 음이온 및 양이온 측정시료로 나누어 채수하였다. 양이온 측정시료는 용기에 금속이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 6N 질산 (HNO_3)을 1 ml 투여하여 pH를 2 이하로 유지하였다. 화학분석에 필요한 시료는 합성수지 (polypropylene) 병에 담아 분석까지 냉장 보관하였다.

물시료의 음이온 및 양이온 분석은 고려대학교 전략 광물자원연구센터와 충남대학교 공동실험실습관의 이온

Table 1. Description of analytical samples from the study area.

No.	descriptions
KJ-1	groundwater (72 m deep) of the non-mining area
KJ-2	surface water from the mountain valley
KJ-3	surface water from the mountain valley
KJ-4	groundwater (70 m deep) near the mine area
KJ-5	surface water near the old ore dump and adit
KJ-6	mine water from the No. 3 adit
KJ-7	mine water from the No. 2 adit
KJ-8	mine water from the main adit
KJ-9	surface water near the mining area
KJ-10	groundwater (12 m deep ?) of the mining area
KJ-11	surface water from the mountain valley
KJ-12	groundwater (15 m deep ?) of the non-mining area
KJ-13	groundwater (15 m deep) of the non-mining area
KJ-14	groundwater (70 m deep) of the non-mining area
KJ-15	stream sediment from the mountain valley
KJ-16	farmland soil from the non-mining area
KJ-17	paddy soil from the non-mining area
KJ-18	paddy soil from the mining area
KJ-19	surface soil near the ore dump
KJ-20	deep brown precipitates of No. 3 adit
KJ-21	reddish brown precipitates of No. 3 adit
KJ-22	surface soil near the No. 2 adit and ore dump
KJ-23	yellowish brown precipitates of main adit
KJ-24	surface soil near the main adit
KJ-25	paddy soil of the mining area
KJ-26	stream sediment of the mining area
KJ-27	paddy soil of the mining area
KJ-28	farmland soil of the mining area
KJ-29	farmland soil of the mining area
KJ-30	stream sediment of the mining area
KJ-31	basement rock of granitic gneiss

크로마토그래피 (IC; Model Dionex 120), 유도결합 아르곤 플라즈마 방출 분광분석기와 질량분석기 (ICP-AES; Model Perkin-Elmer Optima 3000XL 및 ICP-MS; Model Perkin-Elmer Elan 6000)를 이용하였다. 음이온 중 HCO_3^- 는 0.05N의 HCl로 적정된 것이며 알카리도는 그랜법 (Gran method; Wetzel, Likens, 1991)에 의하여 계산하였다. 용존 고형물 (TDS; total dissolved solids)의 총량은 분석된 이온을 합산한 것이다.

물시료의 환경동위원소 ($\delta^{18}\text{O}$ 및 δD) 분석은 고려대학교 전략광물자원연구센터에 설치된 가스/동위원소 비질량분석기 (Gas/Isotope Ratio Mass Spectrometry; Model Finnigan MAT 252)를 이용하였다. 이 기기에는 분석의 신뢰도와 재현성이 높은 신장비인 H/Device (Finnigan Co.)가 장착되어 있다 (박성숙 등, 1998; Yun *et al.*, 1998). 이 연구에서 분석된 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 는 모두 SMOW로 표시하였으며 표준편차는 각각

± 0.1 및 $\pm 1\%$ 이다.

토양시료는 플라스틱 삽을 이용하여 1 m 간격의 격자상으로 9 지점에서 채취하고, 이를 합하여 하나의 완전한 시료로 하였다. 퇴적물과 침전물은 물의 흐름이 없는 곳에서 부유물과 유기물을 제거한 후에, 플라스틱 삽을 이용하여 1~10 cm 깊이로 채취하였다. 이들은 대기 중에서 건조시켜 100 mesh 미만의 입도를 취하여 분석대상으로 하였다. 화학분석은 캐나다의 ACTLABS에서 유도분극 아르곤 플라즈마 방출 분광분석기 (ICP-AES)와 중성자 활성분석기 (INAA)로 51개 원소를 정량하였다.

화학분석 결과는 분석과정에서 필수적인 신뢰도 측정을 이용하여 평가되었다 (Ramsey *et al.*, 1987). 중복시료와 참고시료를 이용하여 평가한 정확도와 정밀도는 3% 미만이었다. 또한 토양과 침전물의 광물조성을 밝히고자 일부 시료에서 X선 회절분석을 하였다. 분석기기는 Rigaku제 D/Max-IIIB였고, X선은 CuK_α 에 조건은 30 kV와 15 mA 였다.

연구결과

순환수의 물리화학적 성질

연구지역에서 채수한 시료의 현장측정 (T, pH, Eh, EC) 결과는 Table 2와 같다. 측정된 모든 순환수 자료를 각각의 평균치로 산출할 때, pH와 Eh는 지하수 (6.51, 25 mV)에 비하여 지표수 (6.70, 15 mV)에서 약간 높아 중성에 가깝다. 계절에 따라서도 다소의 차이는 있으나 일정한 경향은 없었다. 그러나 갭내수는 이미 황화광물의 산화에 의한 산성배수로 배출되며 수계에는 황갈색 및 적갈색 침전물이 생성되어 있다. 이들의 pH와 Eh의 평균치는 각각 3.55와 161 mV로서 강한 산성 및 산화수의 조건에 속한다.

지표수와 갭내수의 평균 온도는 계절적 차이가 심하나, 지하수의 온도 (평균 14.0 °C)는 계절에 따라 큰 편차를 갖지 않았다. 지하수와 지표수의 전기전도도 (EC)는 평균 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 계절적 차이가 미약하나, 지하수에서 다소 높은 특징이 있다. 광산부근 지표수 및 갭내수의 EC는 최대 613 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 높은 값을 갖는다. 이는 계절적 차이도 심하여 시간이 경과될수록 다소 증가하고, 하류로 가면서 급격히 낮아지는 특성을 보인다. 또한 pH와 Eh 및 EC는 명확한 부의 상관도를 갖는다 (Fig. 3).

지하수에 함유되어 있는 용존 음이온의 평균함량은

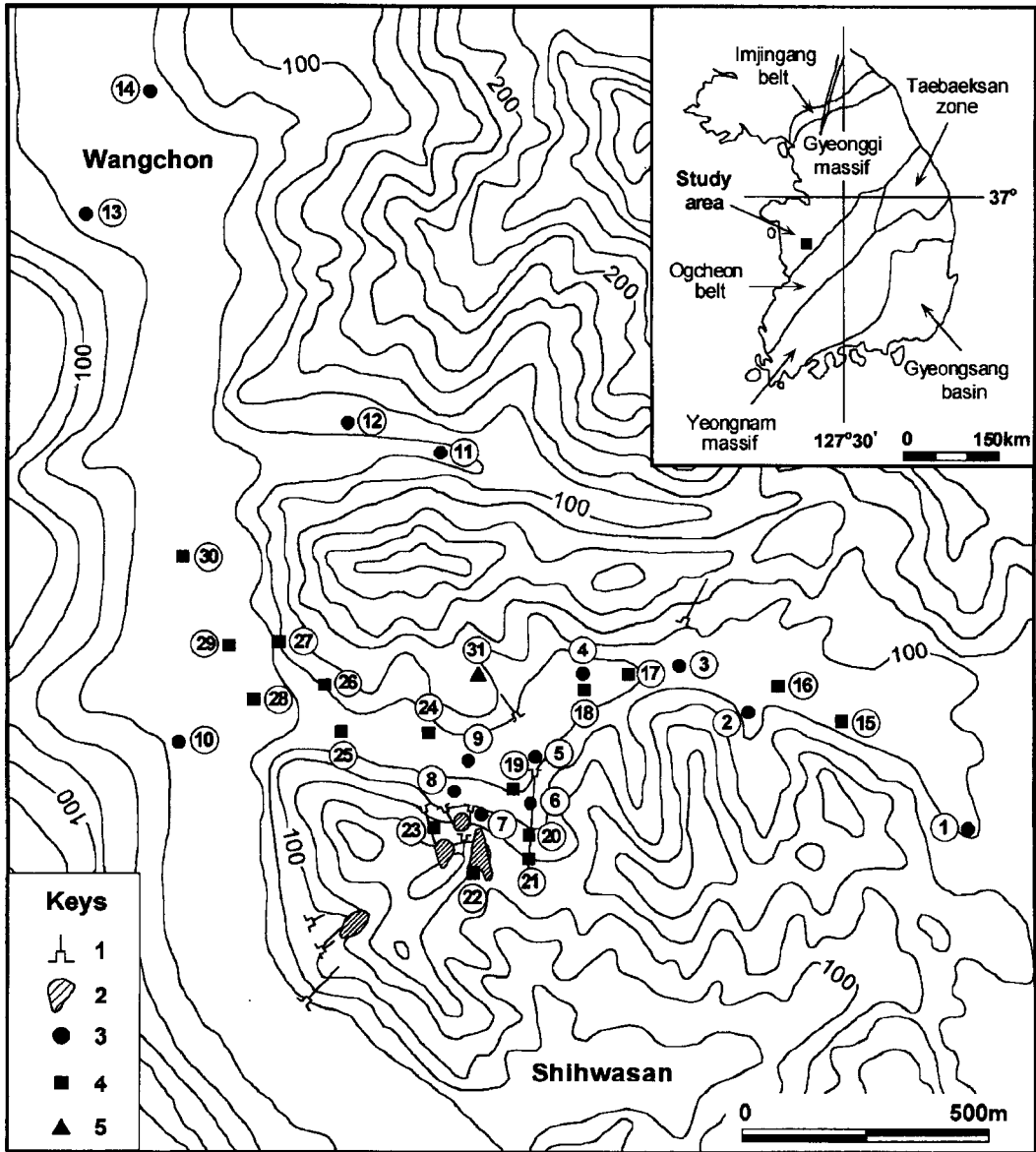


Fig. 2. Study area and sample location map of the Kongjujeil mine creek. 1=adit, 2=mining area, 3=location of surface, mine and ground water samples, 4=location of soil and sediment samples, 5=locations of host granitic gneiss sample.

$\text{HCO}_3=36.8$, $\text{Cl}=5.3$, $\text{F}=0.1$, $\text{NO}_3=10.5$ 및 $\text{SO}_4=4.2 \text{ mg/l}$ 로서, 지표수 ($\text{HCO}_3=26.6$, $\text{Cl}=4.2$, $\text{F}=0.1$, $\text{NO}_3=3.7$ 및 $\text{SO}_4=16.0 \text{ mg/l}$)와는 다소 다른 화학적 성질을 가지나, 계절에 따른 차이는 크지 않다 (Table 2). 광산지역의 지표수 또는 갯내수의 HCO_3 는 산도가 낮아 적정을 할 수 없는 수준이나, SO_4 의 최대함량은 486.1 mg/l 로서 황화광물의 산화반응이 왕성함을 보여 준다. 또한 8월 시료에 비하여 12월 시료가 높은 함량

을 가지며, 수계의 하류로 갈수록 급격히 낮아지는 경향이 있다. 한편 Cl , F 및 NO_3 의 함량은 지하수에서 특히 높고, 모든 시료에서 NO_2 및 PO_4 는 검출되지 않았으나, 일부 지하수와 지표수에서 약 0.02 mg/l 의 Br 이 검출되었다.

주성분 양이온의 평균함량은 지표수 ($\text{Ca}=11.1$, $\text{K}=0.9$, $\text{Mg}=2.0$, $\text{Na}=5.4$, $\text{Si}=7.0 \text{ mg/l}$)와 지하수 ($\text{Ca}=11.1$, $\text{K}=0.8$, $\text{Mg}=2.2$, $\text{Na}=5.7$, $\text{Si}=10.6 \text{ mg/l}$)의 차

Table 2. Selected physical properties and anions constituent of surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

No.	sampling date	pH	T (°C)	Eh (mV)	EC (μS/cm)	HCO ₃ (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	PO ₄ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Br (mg/l)	Cl (mg/l)	F (mg/l)	TDS* (mg/l)	δD (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	d(δD-8δ ¹⁸ O)
KJ-1	980824	6.52	16.6	29	180	28.069	32.621	nd	nd	3.872	0.020	10.443	0.149	75.174	na	na	na
	981212	6.38	11.6	27	133	39.663	24.520	na	na	4.035	na	10.576	0.162	121.020	-59.4	-8.2	6.2
KJ-2	980824	6.46	19.6	32	58	16.170	2.941	nd	nd	3.875	nd	2.032	0.023	42.913	na	na	na
	981212	6.94	4.7	0	50	19.832	4.646	na	na	5.368	na	2.503	0.046	48.568	na	na	na
KJ-3	980824	7.12	20.9	-2	89	22.883	4.688	nd	nd	4.309	0.017	4.395	0.055	61.403	na	na	na
	981212	7.08	2.7	-5	91	32.036	8.753	na	na	6.132	na	8.814	0.074	84.881	-60.1	-8.6	8.7
KJ-4	980824	6.34	17.0	39	57	15.255	0.584	nd	nd	4.548	nd	1.552	0.062	43.764	na	na	na
	981212	6.53	11.2	19	50	25.934	0.778	na	na	7.224	na	2.015	0.120	67.672	-61.6	-8.6	7.7
KJ-5	980824	6.92	22.0	7	86	27.459	3.211	nd	nd	6.873	0.013	3.665	0.067	67.397	na	na	na
	981212	5.68	5.3	56	189	18.360	1.060	na	na	83.993	na	2.565	0.236	159.683	na	na	na
KJ-6	981212	3.32	1.2	164	609	nd	0.953	na	na	486.110	na	2.338	0.321	648.214	na	na	na
	981212	3.24	1.2	164	613	nd	1.029	na	na	346.631	na	2.303	0.477	472.814	-50.2	-7.0	5.8
KJ-8	980824	4.17	24.2	161	190	nd	2.194	nd	nd	67.349	nd	1.968	0.130	110.025	na	na	na
	981212	3.48	1.2	153	485	nd	1.313	na	na	343.452	na	2.321	0.279	462.807	-55.4	-7.8	7.0
KJ-9	980824	6.21	21.2	46	130	38.138	1.075	nd	nd	15.784	0.016	4.582	0.069	94.792	na	na	na
	981212	6.75	2.1	8	117	45.765	5.269	na	na	14.272	na	6.868	0.083	106.119	-61.1	-8.6	7.7
KJ-10	980824	6.21	19.2	46	68	21.357	3.732	nd	nd	3.812	nd	1.796	0.031	52.920	na	na	na
	981212	6.66	9.3	13	72	46.375	2.373	na	na	2.979	na	2.329	0.088	82.980	na	na	na
KJ-11	981212	7.15	1.7	-8	43	18.306	1.611	na	na	2.945	na	2.738	0.055	40.506	na	na	na
	981212	6.81	11.3	6	85	55.528	2.846	na	na	5.682	na	2.899	0.071	97.052	na	na	na
KJ-13	980824	6.27	14.5	42	95	20.747	11.104	nd	nd	1.173	nd	6.303	0.031	67.572	na	na	na
	981212	6.12	12.4	39	84	38.138	13.683	na	na	2.497	na	8.236	0.056	91.776	na	na	na
KJ-14	980824	6.86	19.3	10	153	52.782	11.857	nd	nd	4.259	0.022	5.972	0.135	115.928	na	na	na
	981212	6.89	11.4	1	120	61.020	11.737	na	na	6.329	na	6.425	0.143	127.744	-53.2	-7.7	8.4
Groundwater (mean)		6.51	14.0	25	100	36.806	10.530	nd	nd	4.219	nd	5.322	0.095	85.782	-58.1	-8.2	7.5
Surface water (mean)		6.70	11.1	15	95	26.550	3.695	nd	na	15.950	nd	4.240	0.079	78.474	-60.6	-8.6	8.2
Mine water (mean)		3.55	6.9	161	474	nd	1.372	nd	na	310.886	nd	2.233	0.302	423.465	-52.8	-7.4	6.4

* : total dissolved solids, nd: not detected, na: not analyzed, Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

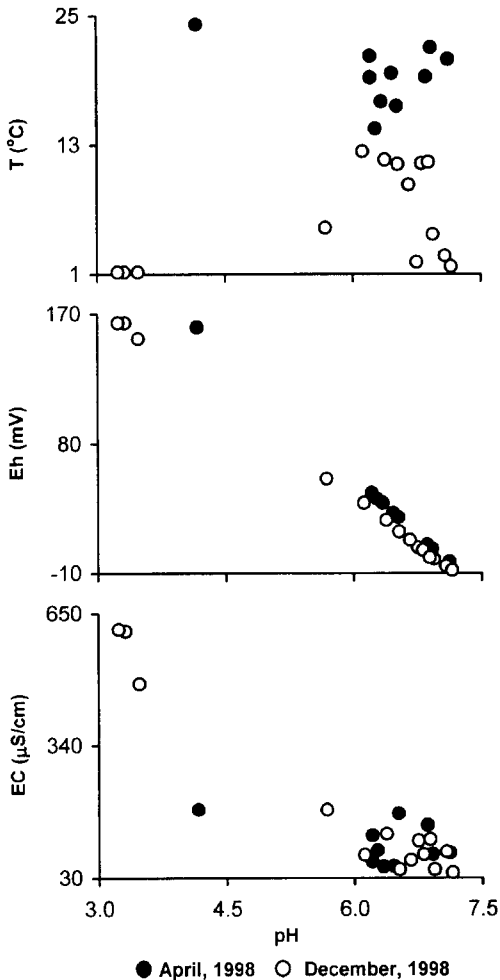


Fig. 3. Plot of correlation between T, Eh and EC versus pH for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

이가 거의 없다. 모든 양이온의 함량은 광산지역의 갯내수 (최대함량; Ca=91.6, K=2.5, Mg=32.4, Na= 6.5, Si=13.6 mg/l)로 가면서 급격히 증가한다. 갯도에서 배출되는 갯내수에는 높은 함량 (mg/l)의 Al (8.14), Fe (4.89), Mn (1.66), Sr (0.25), Zn (1.30) 등이 포함되어 있으며, 이외에도 미량의 Cd, Co, Cu, Ni, Pb 및 Se가 검출되었다. 또한 4월 시료에 비하여 12월 시료에서 더욱 높은 양이온 함량을 갖는 것으로 보아 (Table 3), 이 지역의 순환수는 이미 오염이 진행되고 있음을 시사한다.

수문지구화학적 특성

순환수의 화학적 유형과 진화경향을 알아보기로 하자

정적인 양이온과 음이온을 선택하여 Piper (1944)의 삼각도에 표시하였다 (Fig. 4). 지하수의 양이온 특성은 Ca+Na 형에 속하나, 광산지역의 지표수와 갯내수로 가며 Ca+Mg의 함량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 계절에 따른 차이는 미약하나 12월 시료에서 상대적으로 Ca가 결핍되고 Mg가 부화되어 있다. 지하수의 음이온은 HCO₃-Cl 형에 걸쳐 분포하나, 광산지역의 지표수와 갯내수로 가면서 HCO₃+Cl 형에서 HCO₃+SO₄ 및 SO₄ 형으로 변한다. 계절에 따른 차이는 거의 없으나 상대적으로 12월 시료에서 Cl+SO₄의 함량이 높았다. 따라서 연구지역의 지하수는 Ca+Mg+(Na+K)-HCO₃ 형에 속하며, 광업활동이 있었던 부근의 지표수로 가며 (Ca+Mg)-(HCO₃+SO₄) 형으로 진화하고 있음을 보여준다.

물-암석 반응으로 용해되기 쉬운 대표적인 이온과 오염의 지표로 사용할 수 있는 분석치를 선택하여 수문 지구화학적 특성을 검토하였다. 오염도를 지시하는 Ca, Mg, SO₄ 및 HCO₃를 기준으로 대표적인 음이온과 양이온의 상관관계를 보면, 이들이 증가함에 따라 이온의 총량도 증가하며 비광산 지역의 지표수에서 갯내수로 가며 모두 증가하는 경향을 보였다. 한편 pH가 증가함에 따라 HCO₃+SO₄, Ca+Mg 및 TDS는 명확한 음의 관계를 보였으며, 갯내수와는 달리 지표수와 지하수는 거의 비슷한 조성을 갖는다. 그러나 pH와 NO₃+Cl은 양의 관계를 가지며, 지하수보다 지표수 및 갯내수에서 월등히 낮았다 (Fig. 5). 또한 pH와 HCO₃/음이온 총량 및 TDS와 K/Na는 명확한 양의 관계를, EC와 HCO₃/SiO₂ 및 TDS와 Na/(Na+Ca)는 음의 상관도를 보여준다 (Fig. 6). 따라서 연구지역의 순환수는 꾸준한 오염이 진행되고 있으며 기반암과 충분한 교환 반응을 갖지 못하고 단속적으로 공급되는 강수에 의하여 희석되고 있음을 보여준다 (Gibbs, 1970).

이 지역의 순환수 환경에서 침전광물 및 용존이온의 안정도와 물-암석 반응을 알아보기로 하자 WATEQ4F (Ball, Nordstrom, 1992)를 이용하여 열역학적 함수들을 도출하였다 (Nordstrom, Munoz, 1986; Drever, 1988). 각각의 자료에서 계산된 함수를 CaO, K₂O, MgO 및 Na₂O와 Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계의 열역학적 안정영역 (Helgeson, 1969; Nesbitt, 1977; 이종운 등, 1996)에 연구지역 순환수가 갖는 안정범위를 도시하여 보았다. 일반적으로 규산염광물의 물-암석 반응으로 생성되기 쉬운 광물조합은 깁사이트 (gibbsite), 스멕타이트 (smectite), 일라이트 (illite), 고령석 및 방해석이나, 연구지역의 순환수는 일반적인 편마암류가 분포하는 지

Table 3. Selected cation constituents (mg/l) of surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

No. sampling date	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Se	Si	Sr	U	Zn
KJ-1	980824	0.029	nd	0.111	16.163	nd	0.001	nd	0.803	0.009	2.522	nd	11.077	nd	nd	0.004	12.955	0.130	0.022	0.030
	981212	nd	0.001	nd	15.607	nd	nd	nd	0.621	0.003	2.293	nd	11.391	nd	nd	nd	11.975	0.122	nd	0.051
KJ-2	980824	0.044	nd	0.474	5.876	nd	nd	nd	0.536	0.005	0.845	0.020	4.075	nd	nd	nd	5.921	0.039	0.029	0.008
	981212	nd	0.002	0.004	6.783	nd	nd	nd	0.425	nd	0.955	nd	3.188	nd	nd	nd	4.749	0.039	0.004	0.024
KJ-3	980824	0.045	nd	0.854	7.754	nd	nd	nd	1.489	0.006	1.213	0.004	5.921	nd	0.001	nd	7.667	0.059	0.040	0.003
	981212	nd	0.001	0.010	11.238	nd	nd	nd	1.280	nd	1.680	nd	7.657	nd	nd	nd	7.563	0.083	0.006	0.054
KJ-4	980824	0.034	nd	nd	4.576	nd	0.001	nd	0.473	0.007	0.865	nd	5.009	nd	nd	0.001	10.690	0.036	0.045	0.026
	981212	0.021	nd	nd	5.464	nd	nd	nd	0.358	0.001	0.994	nd	5.349	nd	nd	nd	11.370	0.044	0.008	nd
KJ-5	980824	0.042	nd	0.811	9.358	nd	nd	0.133	1.354	0.006	1.382	0.060	5.013	nd	0.002	0.001	7.805	0.068	0.051	0.023
	981212	0.429	0.002	0.013	24.889	nd	0.010	4.887	0.886	0.001	5.968	0.515	6.549	0.011	nd	nd	8.777	0.168	0.020	0.344
KJ-6	981212	8.135	0.001	0.005	91.612	0.006	0.027	0.622	2.453	0.040	32.360	1.656	6.422	0.074	0.028	nd	13.493	0.249	0.007	1.295
KJ-7	981212	5.845	nd	0.003	67.099	0.003	0.020	0.345	2.122	0.029	24.876	1.196	5.985	0.055	0.017	nd	13.632	0.199	nd	0.945
KJ-8	980824	0.798	nd	nd	16.225	0.019	0.015	0.001	1.142	0.009	5.251	0.188	2.921	0.017	0.064	0.008	10.690	0.154	0.031	0.851
	981212	7.468	0.002	0.009	60.610	0.004	0.026	0.017	1.695	0.029	24.625	1.239	5.631	0.067	0.007	nd	12.691	0.187	0.015	1.120
KJ-9	980824	0.048	nd	nd	12.866	nd	0.001	4.109	1.002	0.006	2.410	0.384	6.089	nd	0.003	0.004	8.043	0.096	0.049	0.018
	981212	0.021	nd	0.010	15.894	nd	nd	0.050	1.189	nd	2.445	0.010	7.297	nd	nd	nd	6.840	0.105	0.001	nd
KJ-10	980824	0.045	nd	0.139	7.716	nd	0.004	nd	0.322	0.006	0.397	nd	4.793	nd	0.003	0.001	8.519	0.050	0.023	0.174
	981212	nd	nd	0.001	11.381	nd	0.019	nd	0.315	0.001	0.819	nd	5.222	nd	nd	nd	10.492	0.069	0.006	0.511
KJ-11	981212	nd	0.001	0.003	4.835	nd	nd	nd	0.274	nd	0.739	nd	3.031	nd	nd	nd	5.930	0.028	0.001	0.009
KJ-12	981212	nd	nd	0.006	14.259	nd	nd	0.132	1.802	nd	1.823	nd	4.106	nd	na	nd	7.691	0.065	0.003	0.139
KJ-13	980824	0.030	nd	0.666	7.355	nd	nd	nd	1.078	0.006	2.506	nd	5.623	nd	0.002	0.004	10.648	0.100	0.046	0.153
	981212	nd	nd	0.008	7.912	nd	nd	0.007	0.986	nd	2.826	nd	6.711	nd	nd	nd	10.289	0.108	0.003	0.316
KJ-14	980824	0.029	nd	0.173	16.024	nd	nd	nd	0.902	0.006	4.552	nd	7.069	nd	0.004	0.008	11.974	0.092	0.028	0.043
	981212	nd	nd	0.001	15.930	nd	nd	nd	0.752	nd	4.293	nd	7.504	nd	nd	nd	10.515	0.089	nd	0.006
Groundwater (mean)	0.017	nd	0.100	11.126	nd	nd	0.002	0.013	0.765	0.013	2.172	nd	5.714	nd	0.001	0.002	10.647	0.082	0.017	0.132
Surface water (mean)	0.070	nd	0.241	11.055	nd	nd	nd	1.020	0.937	0.003	1.960	0.110	5.422	nd	0.001	nd	7.033	0.076	0.022	0.054
Mine water (mean)	5.562	nd	0.004	58.887	0.008	0.008	0.007	0.242	1.853	0.027	21.778	1.070	5.240	0.053	0.029	0.002	12.627	0.197	0.006	1.053

nd=not detected, Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

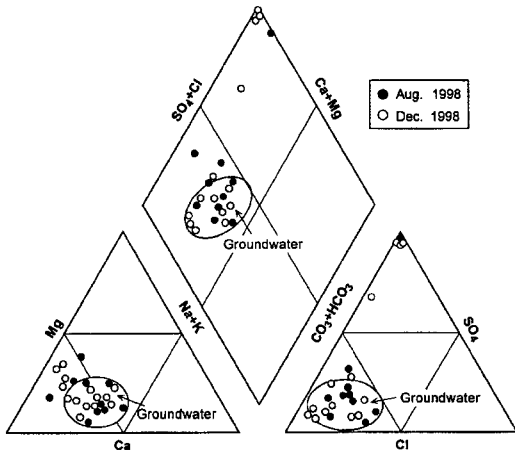


Fig. 4. Trilinear diagram for chemical compositions of surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

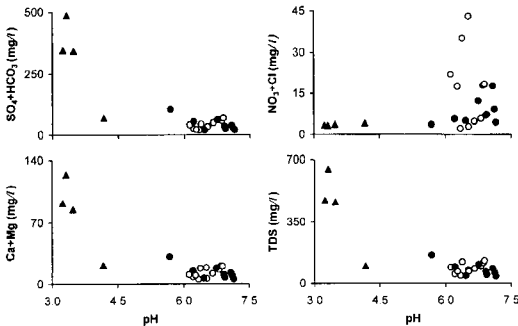


Fig. 5. Plot of correlation between contents of some major elements versus pH for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. Black dots=samples of surface water, Open circles=samples of ground water, Black triangles=samples of mine water.

역의 순환수와 비슷한 고령석의 안정영역에 포함되었다 (유재영 등, 1994; Jeong *et al.*, 1995). 이는 토양의 광물조성과도 동일한 것이며 계절에 따른 차이도 없어 보인다 (Fig. 7). 또한 이 지역의 순환수와 기반암은 거의 교환반응이 없었으며, 지하수 및 지표수에 비하여 갯내수는 더욱 낮은 반응정도를 지시한다.

환경동위원소

이 지역의 순환수가 갖는 $\delta^{18}O$ 및 δD 값은 각각 $-7.0 \sim -8.6 \text{ ‰}$ 과 $-50.2 \sim -61.6 \text{ ‰}$ 로서 $d(\delta D - 8\delta^{18}O)$ 값 ($5.8 \sim 8.7$)의 편차는 크지 않으나, 지표수에 비하여 지하수가 다소 무거운 동위원소비를 갖고 갯내수는 지하

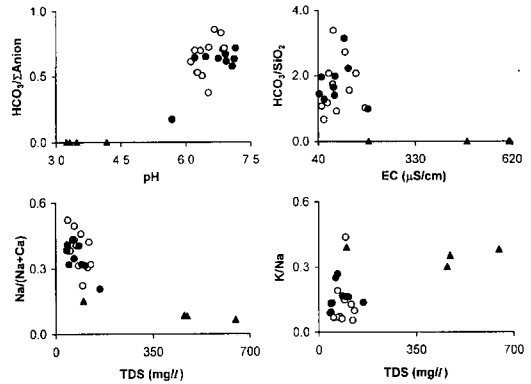


Fig. 6. Plot of correlation between some ratios of major elements versus pH, EC and TDS for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 5.

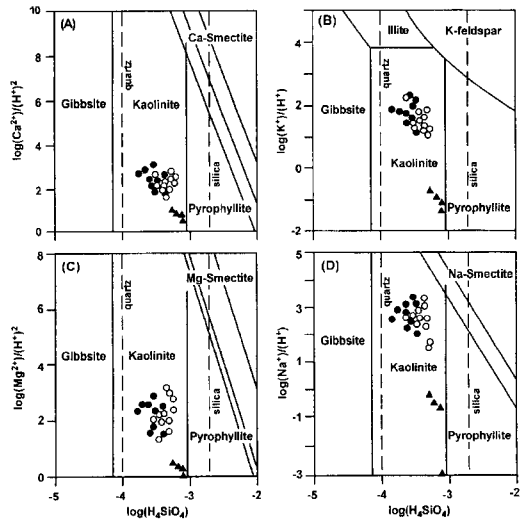


Fig. 7. Diagrams showing stability fields in the Ca (A), K (B), Mg (C) and Na (D) systems for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. The boundaries between kaolinite, smectite, quartz and amorphous silica saturation lines are from Helgeson (1969), Nesbitt (1977) and Lee *et al.* (1996). Symbols are the same as those of Fig. 5.

수보다 더 무거운 원소비를 갖는다 (Table 2). 이 자료는 모두 전 세계의 순환수 평균치 ($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$; Craig, 1961)에 근접하여 도시되나, 다소 하향 이동하여 $\delta D = 8\delta^{18}O + 7$ 과 평행하다 (Fig. 8). 따라서 이 지역의 순환수는 모두 강수기원으로서 암석과의 동위원소 교환반응이 미약한 것으로 해석할 수 있다.

물과 암석간의 동위원소 교환반응 정도는 분별계수

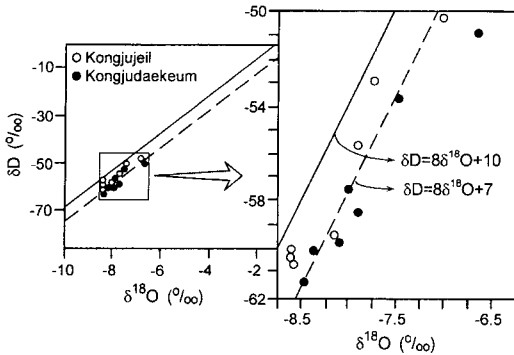


Fig. 8. Plot of δD versus $\delta^{18}O$ for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. The groundwater data of the Kongjudaekum mine are from Choi *et al.* (1998).

를 좌우하는 시간, 속도, 온도, 용적비 및 동위원소의 조성차이에 따라 달라진다 (Taylor, 1974; Truesdell, Hulston, 1980). 그러나 이를 정량적으로 규명하기란 대단히 어려운 일이다. 연구지역의 순환수는 비오염 지역에서 광산부근의 갱내수로 갈수록 $\delta^{18}O$ 와 δD 값이 무거워 지며, pH도 낮아지는 경향을 갖는다.

Mayo, Klauk (1991)와 Mayo *et al.* (1992)은 동일 기원의 순환수라 하여도 암석과의 반응, 증발, 온도 및 염농도에 따라 산소편이 현상이 발생하는 것이 일반적이고, 비오염 지역에서 오염지역으로 갈수록 pH는 낮아지고 수소 및 산소의 동위원소 비는 무거워 진다고 하였다. 이는 미세한 차이이기도 하나 양자 모두 천이된 특징이 있는 것으로 보아 제한적인 범위에서 순환수와 암석간의 동위원소 교환반응이 있었을 가능성을 시사하는 것이다 (Taylor, 1974).

토양과 퇴적물의 화학조성

이 연구에서 분석된 시료를 기반암 (KJ-31), 논과 밭 토양, 광폐석 야적장 부근의 토양, 수계퇴적물, 광산수계 침전물로 나누어, 각각의 조성과 평균치를 구하였다 (Table 4). 이들의 주성분 원소 평균함량 (wt.%)과 조성 변화는 Al=2.42~9.93, Fe=2.96~38.53, Mg=0.17~0.95, Ca=0.16~0.61, Na=0.26~1.22, K=0.68~3.47, Ti=0.04~0.38, P=0.05~0.10이나, 시료에 따라 큰 차를 갖는다. 특히 광산수계의 적갈색 침전물에는 53.8

Table 4. Contents of selected major (wt.%) and rare earth (ppm) elements in soil, sediment and precipitate at the Kongjujeil mine creek.

No.	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
KJ-15	8.17	2.64	0.38	0.61	1.35	3.58	0.28	0.04	140	200	67	11	1.5	<0.5	3.1	0.52
KJ-16	10.02	3.19	0.66	0.42	1.21	2.75	0.33	0.07	82	130	46	7	1.6	<0.5	3.0	0.45
KJ-17	10.25	3.17	0.69	0.37	1.11	2.65	0.34	0.07	77	120	45	7	1.5	<0.5	2.5	0.43
KJ-18	9.03	4.31	0.53	0.46	1.24	3.07	0.29	0.06	79	120	42	7	1.4	<0.5	2.3	0.38
KJ-19	9.93	15.00	0.73	0.29	0.47	2.88	0.31	0.04	32	58	19	4	0.7	<0.5	1.8	0.29
KJ-20	1.50	45.40	0.12	0.06	0.06	0.28	0.04	0.01	5	13	6	1	0.2	<0.5	0.3	0.05
KJ-21	0.58	53.80	0.01	0.08	0.01	0.01	0.01	0.01	56	62	16	2	0.8	<0.5	1.1	0.18
KJ-22	9.38	6.69	1.56	0.46	0.33	3.33	0.57	0.02	62	120	45	9	1.1	0.9	3.5	0.48
KJ-23	5.17	16.40	0.39	0.34	0.70	1.76	0.11	0.29	59	98	51	8	1.2	<0.5	1.4	0.31
KJ-24	8.10	4.43	0.56	0.54	1.12	2.63	0.27	0.09	74	110	37	7	1.3	<0.5	2.5	0.45
KJ-25	10.02	3.74	0.76	0.41	1.14	2.58	0.34	0.07	77	120	42	7	1.6	<0.5	2.9	0.49
KJ-26	8.40	3.43	0.56	0.59	1.11	3.29	0.28	0.06	92	140	47	8	1.4	<0.5	2.5	0.45
KJ-27	9.22	2.88	0.62	0.52	1.12	3.16	0.32	0.06	94	140	53	8	1.4	<0.5	2.7	0.44
KJ-28	10.11	3.29	0.60	0.70	1.63	2.38	0.30	0.26	54	94	27	6	1.7	<0.5	2.0	0.28
KJ-29	10.84	3.00	0.70	0.59	1.00	2.36	0.35	0.14	48	84	31	5	1.4	<0.5	2.2	0.33
KJ-30	8.15	2.80	0.47	0.64	1.21	3.54	0.29	0.05	120	190	57	10	1.3	<0.5	2.7	0.43
KJ-31	8.75	2.40	0.46	2.63	2.83	2.59	0.29	0.08	49	77	28	5	1.5	0.5	0.5	0.09
Mean-1	8.24	2.96	0.47	0.61	1.22	3.47	0.28	0.05	120	177	57	10	1.4	<0.5	2.8	0.47
Mean-2	9.93	3.37	0.65	0.50	1.21	3.18	0.32	0.10	73	115	41	7	1.5	<0.5	2.5	0.40
Mean-3	2.42	38.53	0.17	0.16	0.26	0.68	0.04	0.10	41	58	24	4	0.7	<0.5	0.9	0.18
Mean-4	9.14	8.71	0.95	0.43	0.64	2.95	0.38	0.05	56	96	34	7	1.1	<0.5	2.6	0.41

Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1. Mean 1; mean value of three stream sediment samples, Mean 2; mean value of seven farmland and paddy soil samples, Mean 3; mean value of three precipitate samples at the acid mine drainage, Mean 4; mean value of three surface soil samples near the ore dump and main adit.

Table 5. Contents (ppm) of selected minor elements in soil, sediment and precipitate at the Kongjujeil mine creek.

No.	As	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Hf	Mn	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	Y	Zn
KJ-15	25	1100	4	<1	9	30	25	31	588	9	39	170	1.2	7	132	50	9	37	25	85
KJ-16	16	760	5	<1	10	41	18	11	382	16	40	170	1.1	10	99	27	7	56	23	89
KJ-17	15	720	5	<1	10	48	19	8	346	18	58	230	1.1	11	92	25	5	58	23	157
KJ-18	33	860	5	<1	8	30	18	13	418	14	38	160	1.2	7	116	23	5	49	19	91
KJ-19	28	570	2	<1	7	86	158	6	294	22	2923	160	3.8	12	107	31	2	120	10	323
KJ-20	5	50	3	<1	3	175	154	1	156	32	151	15	0.5	5	11	207	1	20	2	386
KJ-21	2	160	1	1	4	13	21	1	131	47	122	15	0.1	1	7	11	8	2	44	3740
KJ-22	1	430	2	<1	7	140	22	7	697	23	14	237	0.5	28	267	27	6	229	24	64
KJ-23	660	700	8	<1	14	69	44	6	793	21	37	130	1.9	7	93	23	5	36	8	70
KJ-24	41	760	21	4	18	45	35	9	1567	25	178	190	1.9	8	112	22	7	58	22	336
KJ-25	25	720	6	1	12	56	31	10	366	23	85	190	1.1	10	107	23	6	63	22	175
KJ-26	25	940	10	4	12	46	27	16	861	20	128	150	1.3	8	129	28	6	62	19	291
KJ-27	22	800	4	1	8	38	18	18	351	17	56	180	0.9	8	124	27	6	54	19	139
KJ-28	27	690	15	<1	10	42	35	11	1010	15	41	170	0.7	8	212	13	4	46	17	136
KJ-29	18	610	7	1	9	45	22	9	344	20	58	170	0.7	8	142	12	4	57	18	150
KJ-30	13	930	5	3	12	44	23	23	852	16	67	180	1.5	7	135	43	7	47	22	187
KJ-31	<1	820	<1	<1	3	<5	2	8	246	3	27	98	0.1	2	474	10	3	12	8	88
Mean-1	21	990	6	3	11	40	25	23	767	15	78	167	1.3	7	132	40	7	49	22	188
Mean-2	22	737	7	<1	10	43	23	11	460	18	54	167	1.0	9	127	22	5	55	19	134
Mean-3	222	303	4	<1	7	86	73	3	360	33	103	53	0.8	4	37	80	5	19	18	1399
Mean-4	23	587	8	2	11	90	70	7	853	23	1038	196	2.1	16	162	27	5	136	19	241

Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1. Mean 1; mean value of three stream sediment samples, Mean 2; mean value of seven farmland and paddy soil samples, Mean 3; mean value of three precipitate samples at the acid mine drainage, Mean 4; mean value of three surface soil samples near the ore dump and main adit.

wt.%의 Fe가 농집되어 있는 경우도 있었다. 한편 토양과 퇴적물에 포함된 Fe, Mg, K, Ti 및 P의 평균 조성은 기반암에 비하여 높고, Ca와 Na는 낮으나 Al은 거의 비슷한 함량을 갖는다. 일부 희토류 원소의 조성은 Table 4와 같다. 분석치의 평균값과 표준편차를 가지고 운석 (chondrite) 값으로 표준화한 희토류 원소의 변화는 일반적인 화강암류와 비슷한 경향을 보였다. 이를 Al의 함량과 일부 희토류 원소의 상관관계로 도시하여 본 결과, 거의 모든 원소들은 Al의 함량증가에 관계없이 특별한 경향을 보이지 않는다. 수계 침전물을 제외한 모든 시료의 희토류 원소 함량은 기반암에 비하여 높았다.

분석된 시료들의 미량 및 중금속 원소의 함량은 Table 5와 같다. 특히 환경적으로 높은 독성을 갖는 것으로 알려진 원소들 (Goyer, Mehlman, 1977)과, 각각의 평균함량 (ppm) 범위는 As=21~222, Ba=303~990, Cu=23~73, Mn=360~853, Pb=54~1038, Sb=0.8~2.1 및 Zn=134~1399 로서 넓은 범위와 높은 함량을 갖는다. 이외 원소들의 조성 (ppm)은 Br (4~8), Co (7~11), Cr (40~90), Hf (3~23), Ni (15~33), Rb (53~196), Sc (4~16), Sr (37~162), Th (22~80), U

(5~7), V (19~136) 및 Y (18~22)로서 변화 폭이 좁고 낮은 함량을 갖는다. 한편 Ag, Be, Bi, Cd, Cs, Hg, Ir, Mo, Se, Sn, Ta 및 W는 거의 모든 시료에서 검출한계 미만이다.

이 중에서 특히 높은 독성을 갖는 원소들을 각각의

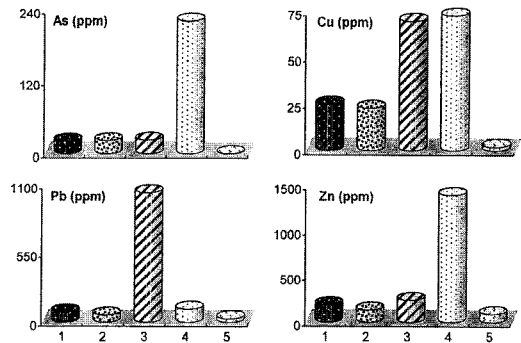


Fig. 9. Histograms showing environmental toxic elements (average, ppm) in soil, sediment and precipitate of the Kongjujeil mine creek. 1; mean value of stream sediment samples, 2; mean value of paddy and farmland soil samples, 3; mean value of soil samples near the ore dump and main adit, 4; mean value of precipitate samples at the acid mine drainage, 5; value of host granitic gneiss.

시료에 따라 평균조성을 구하여 비교한 결과, 공통적으로 기반암의 조성에 비하여 아주 높고, 갱도와 광폐석 야적장 부근의 토양과 퇴적물에서 높은 함량을 갖는다 (Fig. 9). 특히 수계의 황갈색 침전물에서는 최대 660 ppm의 As, 3740 ppm의 Zn이 검출되었으며, 광산 수계의 퇴적물에서는 최대 4 ppm의 Cd, 158 ppm의 Cu, 2923 ppm의 Pb, 4 ppm의 Sb가 검출되는 등, 광업활동에 의한 중금속의 오염현상이 심각하게 확산되고 있음을 보였다. 그러나 미국 환경보호국 (U.S. Environmental Protection Agency, 1986)의 기준치와 비교할 때, 이 지역의 경작토양은 중금속의 오염에 노출된 정도는 아니다.

토양과 퇴적물의 지구화학적 특성

분석된 토양의 Al/Na는 6.05~21.53이고 K/Na 비는 1.46~10.09로서 양자 모두 비교적 균질하며 조성의 변화도 거의 없다. 이들의 상관관계를 도시하면 반비례하는 것과, 아무런 경향성을 보여주지 않는 것이 혼재되어 있다. 따라서 이들의 근원암은 퇴적기원이며 고변성도의 변성암작용이 있었던 것임을 시사한다. 분석된 시료의 미량원소 함량을 이용하여, 화성암류의 기원 및 분화와 관계가 있는 일부 미량원소의 비 ($V/Ni=2.32\sim9.96$, $Ni/Co=1.00\sim3.29$, $Cr/V=0.61\sim0.94$)를 구하였다. 이는 연구지역의 기반암을 이루는 근원암석이 중성-산성 화성암류였을 가능성을 제시하는 것이다 (McLennan *et al.*, 1984).

일반적으로 해수기원 퇴적물의 La/Ce의 범위는 상대적으로 넓으나, 연구지역의 토양에 함유되어 있는 La/Ce 비 (0.52~0.70)는 아주 좁은 범위를 갖는다. 이는 광산일대에 분포하는 화강편마암의 근원암이 담수에서 퇴적된 것임을 지지하는 증거이나, 미량원소의 일부는 퇴적 및 속성작용 동안에 재평형되었을 가능성도 있다 (Cullers, 1994a). 한편 Th/Yb 비는 5.45~16.13, La/Th 비는 1.03~4.15의 범위를 보이는 것으로 보아, 퇴적당시는 환경변화가 심하였으며 희토류 원소는 변성에 따른 지구화학적 영향도 있었을 것으로 해석된다 (Taylor *et al.*, 1986).

La는 풍화 또는 퇴적작용에 안정하여 Th와 함께 퇴적암류의 기원을 지시하는 원소로 이용되어 왔다 (McLennan, Taylor, 1980). McLennan *et al.* (1980)은 이질 변성퇴적암에서 $(La/Yb)_N$ 과 Th는 비례관계를 갖는다고 하였다. 이는 REE (La 및 Yb)와는 다르게 Th, U 등이 퇴적 및 속성작용을 받으면서 소실되기

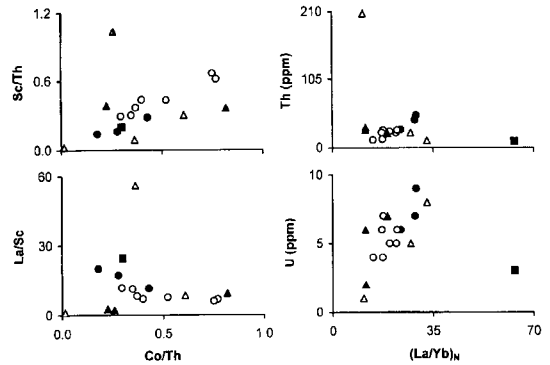


Fig. 10. Plot of correlation between Sc/Th, La/Sc versus Co/Th and Th, U versus $(La/Yb)_N$ in soil and sediment of the Kongjujeil mine creek. Black dots=samples of stream sediment, Open circles=samples of paddy and farmland soil, Open triangles=samples of soil near the ore dump and main adit, Black triangles=samples of precipitates at the acid mine drainage, Black square=sample of host rock.

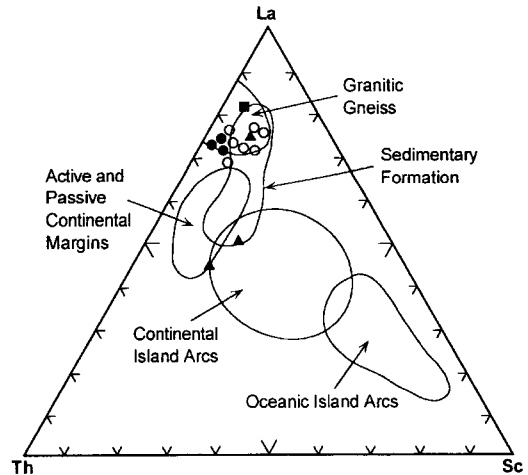


Fig. 11. La-Th-Sc diagram after Cullers (1994b; 1995) in soil and sediment of the Kongjujeil mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 10.

때문이다. 이 연구에서 분석된 시료의 La_N/Yb_N (11.50~22.53)는 비교적 높고 넓은 범위를 갖는 것으로 보아, 근원암은 중성-산성의 조성을 갖고 있었을 가능성이 높다. 또한 $(La/Yb)_N$ 비가 U의 함량과 양의 상관도를 갖는다는 것은 (Fig. 10) 위에서 설명한 사실들을 입증하는 것이다.

보통 염기성 화성암 기원의 퇴적암은 Co/Th 비가 높고 La/Sc 비가 낮으며, 산성 화성암에서 유래한 퇴적암은 이와 반대의 경우를 갖는다. 따라서 화성기원 퇴적암이 갖는 Co/Th와 La/Sc의 관계는 반비례관계를

보여주며, Co/Th와 Sc/Th는 정비례관계를 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 이 연구지역에 분포하는 토양의 Co/Th (0.18~0.82)와 La/Sc (2.21~20.00)는 반비례하며, Co/Th와 Sc/Th (0.14~0.67)는 비례 경향이 뚜렷하고 (Fig. 10), 상대적으로 La가 Th 및 Sc에 비하여 부화되어 있다 (Fig. 11). 이는 연구지역의 기반암인 화강편마암의 근원암은 퇴적암이었으며, 중성-산성 암석에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 해석할 수 있다 (Cullers, 1994b; 1995).

고 찰

독성원소의 분산과 거동

연구지역 순환수, 토양 및 퇴적물에 대한 물리화학적 요소들의 일부는 앞에서 검토하였다. Table 6A에서와 같이 pH, Eh와 EC는 일반적인 자연수와 동일한 거동 특성을 가지며 서로 높은 상관도가 있다. 특히 TDS와 EC의 관계는 거의 비례관계를 가지며 비광산 지역의 지표수에서 폐석장 및 갭도부근의 지표수로 가며 급격히 증가한다. 또한 NO₃, Cl, As, Cu, U을 제외한 음이온 (F, HCO₃, SO₄)과 pH, Eh 및 EC의 관계는 높은 상관도를 갖는다. 한편 Cu, Si, Zn을 제외한 대부분의 양이온들은 Ca와 동일한 거동특성을 가지며 상관도도 양호하다.

오염원에 노출된 독성원소의 증분포를 확인하고자 WATEQ4F (Ball, Nordstrom, 1992)를 이용하여 Al, As, Ba, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U 및 Zn의 용존 상태를 규명하였다. 광산수계의 지표수에서는 모두 금속이온 단독 (M²⁺)으로 존재하는 것이 대부분이나, 갭내수에서는 모두 황산염 (MSO₄²⁻)과 결합된 것으로 계산되었다. 또한 pH가 낮고 SO₄²⁻의 함량이 높은 시료에서 MSO₄²⁻가 우세한 것으로 보아, SO₄²⁻의 농도가 순환수에 금속이온 종의 존재형태를 지배하고 있을 것으로 예측되었다.

일반적으로 Al은 수계의 pH를 조절하는 좋은 지시 원소이다. 이 지역의 지하수와 지표수의 용존 Al은 보통 Al(OH)₂와 Al(OH)₄로 산출되던 것이 갭내수에서는 Al, AlF, AlF₂, AlSO₄ 및 Al(SO₄)₂의 형태로 산출되는 것으로 파악되었다. 또한 갭내수에 존재하는 As의 대부분은 수용액 상태의 H₃AsO₃ 또는 H₂AsO₄ 상태로 존재할 것으로 예측되었다. 지표수와 지하수의 우라늄 함량은 높지 않으나 대부분은 U(OH)₂, U(OH)₄로 존재할 것이 예상되며, 갭내수로 가며 SO₄와 (SO₄)₂의

비중이 높아질 것으로 보인다. 황과 탄산이온은 각각 HCO₃와 H₂CO₃ 및 SO₄와 HSO₄가 비슷한 함량으로 존재할 것이 예상되나 pH가 낮고 중금속의 함량이 높을수록 HCO₃와 SO₄가 우세하게 나타났다.

그러나 비광산 수계의 지표수에 존재하는 양이온은 M²⁺가 주종을 이루고 있을 것으로 나타났고, 지하수에서는 계절에 따른 차이가 없이 모두 M²⁺가 주종을 이루나 일부 시료에서 CO₃ 및 OH기의 착이온 (complex ion)을 형성할 수 있을 것으로 계산되었다. 이와 같이 지하수-암석 반응계에서 중금속들이 탄산 및 수산기와 착이온을 형성하는 것은 이들의 침전과 흡착반응이 지표수보다는 온도가 높은 지하수에서 유리하기 때문으로 해석할 수 있다.

Table 6B에서와 같이 연구지역에 분포하는 토양의 주성분과 미량원소의 대부분은 호정 및 불호정의 특성을 고려할지라도 특별한 상관관계를 갖지 않는 것이 많다. 일반적으로 환경적 독성을 가지고 있는 원소들은 서로 동일한 거동특성과 분산관계를 갖는다. 그러나 연구지역의 토양에서는 이들의 조합으로도 별다른 관계를 인식하기 힘들고, 논과 밭 토양의 차이도 구분하기 어렵다. 이 지역의 토양에 함유된 원소들의 대부분은 토양오염의 허용 한계치를 넘지 않으나 광폐석 야적장과 부근의 토양, 수계퇴적물 및 침전물에는 상당량의 중금속이 농집되어 있다. 따라서 이 원소들의 지구화학적 상관관계를 검토하고, 환경적 독성원소에 관하여는 연구지역의 기반암 및 국제적인 환경오염의 기준치 (Anon, 1977; Kabata-Pendias, Pendias, 1984; U.S. EPA, 1986)를 적용하여 원소의 분산과 거동을 고찰하고자 한다.

광산수계의 침전물에서 검출된 대표적인 중금속의 최대 함량 (ppm)은 Fe=53.80 wt.%, As=660, Cd=4, Cr=175, Cu=158, Mn=1010, Pb=2933, Sb=4 및 Zn=3740 ppm이다. 한편 연구지역 기반암의 As 함량 (<1 ppm)은 아주 낮으며, 토양에 함유되어 있는 As의 평균 함량 (22 ppm)도 토양 및 퇴적물의 환경오염 기준치와 거의 비슷하다. 그러나 광석 야적장 부근의 표층토양에는 평균 222 ppm의 As이 농집되어 있다. 이 연구에서 분석된 퇴적물과 광미 야적장 토양의 Cd 함량은 3 ppm 미만이었다.

일반적인 토양 및 퇴적물내 Cu의 평균함량은 25 ppm이고, 연구지역의 기반암은 2 ppm이다. 그러나 광산부근의 토양과 침전물의 Cu 함량은 평균 73 ppm이다. 토양중의 평균 Pb 함량은 30 ppm이나, 퇴적물의 환경오염 기준치는 40 ppm이다. 연구지역 기반암의

Table 6. Correlation matrix among some physical and chemical constituent of water (A), soil and sediment (B) from the Kongjujeil mine creek.

(A)	pH	EC	HCO ₃	NO ₃	SO ₄	Cl	F	Al	As	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	U	Zn	
pH	1.000																						
EC	-0.988	1.000																					
HCO ₃	-0.903	0.858	1.000																				
NO ₃	0.266	-0.263	-0.144	0.354	1.000																		
SO ₄	-0.899	0.841	0.975	-0.615	-0.291	1.000																	
Cl	-0.347	-0.352	-0.175	0.486	0.885	-0.314	1.000																
F	-0.809	0.746	0.928	-0.433	0.854	-0.302	0.815	1.000															
Al	-0.867	0.835	0.959	-0.613	-0.276	0.997	-0.105	0.283	0.363	1.000													
As	-0.245	0.177	0.270	-0.352	-0.114	0.358	-0.204	0.884	0.966	0.325	1.000												
Ca	-0.869	0.802	0.983	-0.504	-0.197	0.982	-0.204	0.884	0.966	0.405	0.923	1.000											
Co	-0.964	0.934	0.922	-0.695	-0.324	0.953	-0.364	0.829	0.941	0.405	0.923	0.485	1.000										
Cu	-0.435	0.395	0.412	-0.209	-0.239	0.461	-0.316	0.315	0.532	0.223	0.444	0.124	0.100	1.000									
Fe	-0.115	0.116	0.095	-0.030	-0.230	0.070	-0.139	0.181	-0.015	0.299	0.108	-0.142	0.057	0.057	1.000								
K	-0.624	0.587	0.767	-0.298	-0.174	0.735	-0.031	0.610	0.713	0.050	0.766	0.681	0.126	0.057	0.750	1.000							
Mg	-0.897	0.832	0.985	-0.555	-0.221	0.982	-0.323	0.843	0.968	0.391	0.972	0.947	0.451	0.242	0.724	0.971	1.000						
Mn	-0.890	0.841	0.956	-0.606	-0.322	0.982	-0.323	0.843	0.968	0.391	0.972	0.947	0.451	0.242	0.724	0.971	1.000						
Na	-0.676	-0.112	0.187	-0.333	0.817	-0.013	0.834	0.241	-0.022	0.121	-0.096	-0.080	0.050	0.078	0.059	-0.010	1.000						
Ni	-0.934	0.879	0.967	-0.644	-0.296	0.991	-0.323	0.835	0.993	0.376	0.960	0.970	0.518	0.044	0.722	0.994	0.971	-0.035	1.000				
Pb	-0.663	0.740	0.442	-0.321	-0.224	0.447	-0.287	0.356	0.405	-0.057	0.404	0.104	0.094	-0.055	0.376	0.425	0.402	-0.286	0.478	1.000			
Si	-0.628	0.603	0.643	-0.203	-0.313	0.555	-0.169	0.682	0.556	-0.118	0.593	0.367	-0.107	0.359	0.608	0.516	0.482	0.563	0.321	1.000			
U	-0.109	0.012	-0.210	-0.191	-0.128	-0.229	-0.336	-0.217	-0.315	0.272	-0.157	-0.176	0.248	-0.041	-0.230	-0.149	-0.185	-0.207	0.082	-0.089	1.000		
Zn	-0.941	0.921	0.868	-0.618	-0.309	0.900	-0.363	0.749	0.890	0.283	0.878	0.956	0.629	0.026	0.635	0.882	0.875	-0.132	0.925	0.654	-0.573	-0.201	
																						1.000	
(B)	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	La	Lu	As	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Rb	Sb	Sr	Th	U	Zn
Al	1.000																						
Fe	-0.924	1.000																					
Mg	0.678	-0.567	1.000																				
Ca	0.282	-0.401	0.030	1.000																			
Na	0.541	-0.680	0.024	0.864	1.000																		
K	0.828	-0.905	0.591	0.273	0.496	1.000																	
Ti	0.867	-0.776	0.928	-0.227	-0.307	0.802	1.000																
La	0.329	-0.532	0.069	0.033	0.311	0.675	0.621	1.000															
Lu	0.580	-0.658	0.534	-0.282	0.033	0.746	0.210	0.767	1.000														
As	-0.224	0.073	-0.152	-0.123	-0.125	-0.166	-0.332	-0.077	-0.051	1.000													
Ba	0.652	-0.844	0.145	0.384	0.696	0.837	0.424	0.792	0.630	0.059	1.000												
Co	0.343	-0.507	0.167	-0.226	0.096	0.403	0.182	0.445	0.668	0.379	0.523	1.000											
Cr	-0.297	0.350	0.291	-0.427	-0.622	-0.240	0.037	-0.512	-0.183	0.062	-0.604	-0.195	1.000										
Cu	-0.324	0.481	-0.174	-0.379	-0.518	-0.366	-0.333	-0.619	-0.432	0.033	-0.515	-0.255	0.680	1.000									
Mn	0.201	-0.405	0.197	-0.012	0.150	0.369	0.194	0.310	0.424	0.218	0.399	0.808	-0.073	-0.206	1.000								
Ni	-0.709	0.833	-0.279	-0.661	-0.833	0.751	-0.526	-0.412	-0.268	0.014	-0.792	-0.128	0.329	0.331	-0.139	1.000							
Pb	0.132	-0.114	0.091	-0.150	-0.258	0.062	0.038	-0.332	-0.136	0.067	-0.131	0.199	0.199	0.715	0.168	0.094	1.000						
Rb	0.864	-0.844	0.783	-0.013	0.253	0.835	0.879	0.497	0.827	-0.075	0.598	0.569	-0.091	-0.387	0.423	-0.500	-0.019	1.000					
Sb	0.265	-0.197	0.115	-0.284	-0.185	0.328	0.071	0.038	0.263	0.279	0.254	0.439	-0.104	0.524	0.259	-0.078	0.806	0.291	1.000				
Sr	0.448	-0.501	0.398	0.918	0.751	0.419	0.505	-0.139	-0.139	-0.134	0.331	-0.211	-0.222	-0.378	0.080	-0.667	-0.116	0.232	0.268	1.000			
Th	-0.536	0.512	-0.393	-0.292	-0.407	-0.436	-0.423	-0.375	-0.420	-0.091	-0.492	-0.344	0.734	0.672	-0.235	0.253	0.017	-0.493	-0.092	0.366	1.000		
U	0.017	-0.184	0.012	-0.178	0.018	0.307	0.114	0.826	0.678	-0.034	0.423	0.417	-0.484	-0.655	0.332	0.060	-0.411	0.273	-0.148	-0.431	-0.188	-0.431	1.000
Zn	-0.680	0.762	-0.482	-0.269	-0.457	-0.670	-0.585	-0.165	-0.352	-0.129	-0.549	-0.334	-0.215	-0.028	-0.277	0.795	0.010	-0.628	-0.270	-0.398	-0.082	0.284	1.000

Pb 함량은 27 ppm이나, 광산부근 토양의 최대함량은 1038 ppm으로서 전반적으로 Pb의 이상치가 아주 높다. Zn의 환경오염 기준치는 100 ppm이나, 연구지역 기반암의 함량은 88 ppm 이다. 광산부근의 토양에서는 평균 188 ppm의 Zn이, 침전물에는 평균 1399 ppm이 농집되어 있다. 따라서 이 지역의 수계는 중금속의 오염에 완전히 노출되어 있다.

오염원의 산출상태

공주제일광산의 모암인 화강편마암은 주로 석영, 정장석, 사장석, 각섬석, 백운모와 소량의 흑운모, 견운모, 녹니석, 석류석, 흑연, 저어콘 (zircon), 스피넬 (sphene) 및 불투명 광물로 구성되어 있다. 광산에서 산출되는 광석 및 맥석광물은 유비철석, 황철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 자류철석, 백철석, 에렉트럼, 휘은석, 석영, 정장석, 백운모, 견운모, 녹니석 및 탄산염 광물 등이다. 따라서 연구지역의 토양과 하상퇴적물에는 위에 열거한 광물들이 포함되어 있을 것이나, 어떤 광물들이 오염원으로 작용할 수 있는지를 밝히는 것이 중요하다.

따라서 중금속 원소의 함량이 높은 발 토양, 수계퇴적물 및 황갈색 침전물을 선택하여 X선 회절분석을 실시하였다. 이들은 화학분석을 실시한 시료를 그대로 분석한 것이다. 토양의 대표적인 광물조성은 석영, 정장석, 사장석, 운모, 녹니석, 질석과 버디어린 (berthierine) 등이다 (Fig. 12). 모든 시료에서 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나 거의 동일한 광물 조성을 갖는 것으로 보인다. 한편 광산수계의 황갈색,

적황색 및 황색 침전물을 X선 회절분석한 결과 (KJ-20, 21, 23), 대부분은 비정질로 나타났다. 일부 시료에서는 슈위트마나이트 (schwertmannite ?)로 보이는 회절선 (4.80Å, 3.34Å, 2.56Å, 2.29Å 및 1.68Å)이 검출되었다. 이 광물은 폐광산의 산성배수가 배출되는 수계에서 황갈색 침전물로 많이 보고되고 있으며 화학식은 $Fe_8O_8(OH)_5(SO_4)_{1.5}$ 로 알려져 있다 (Bigham *et al.*, 1990; 1996; Yu, 1997).

연구지역의 하상퇴적물과 토양을 채취한 지점에서 갯내수와 지표수의 pH와 EC를 측정 한 결과, pH는 수계에 따라 다소 차이는 있으나 광미야적장 및 갯내수에서 평균 3.55로서 거의 강산성이다. EC는 평균 474 $\mu S/cm$ 로서 비오염 수계의 하천수 (95) 보다 월등히 높다. 이는 일반적인 자연수 값을 초과하는 것이나, 하류로 가며 희석되는 경향이 뚜렷하다. 원소에 따라 차이는 있으나 중금속의 부화 및 오염지수가 높을수록 pH는 낮아지고 EC는 높아지는 것으로 알려져 있다 (Nimick, Moore, 1991; Xian, Shokohifard, 1989). 연구지역의 자료에서도 pH와 중금속 원소 (As, Cu, Pb 및 Zn)는 양호한 부의 상관관계를 가지며, EC가 높을수록 독성원소의 부화지수도 높다.

앞에서 기술한 바와 같이 동일시료에 대하여 중광물을 분리하고, 이를 연마편으로 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다. 거의 모든 시료에서 100~150 μm 정도의 황철석, 유비철석, 황동석, 섬아연석 및 방연석이 다량 관찰된다 (Fig. 13). 황철석의 산출빈도가 가장 높으며 대부분의 광물은 입자의 경계나 파쇄면을 따라 침철석 또는 산화되어 있으며 (Fig. 13. B,C,D,EG), 광물명은 불분명하나 다양한 종류의 수산화물 (침철석, 공작석 ?)이 많이 산출된다. 따라서 연구지역의 하상퇴적물과 토양에서 검출된 중금속 원소들의 오염원은 선광장, 광미 및 광폐석의 야적장이 될 것이다. 이 원소들은 미립의 광물입자 내에 광물의 구성원소나 치환원소로 존재할 것으로 추정된다.

오염도 평가

순환수를 구성하는 이온의 대부분은 오염원에 노출될 때 상대적인 함량이 증가하며, 음이온 총량과 알카리 원소를 제외한 대부분의 양이온들이 오염에 민감한 것으로 알려져 있다 (Pacheco, Weijden, 1996). 연구지역의 갯내수에는 SO_4 의 함량이 최대 486.11 mg/l이나, 하류로 가면서 급격히 감소한다. 그러나 지하수에는 비교적 많은 양의 NO_3 와 Cl (32.62 및 10.58 mg/l)이

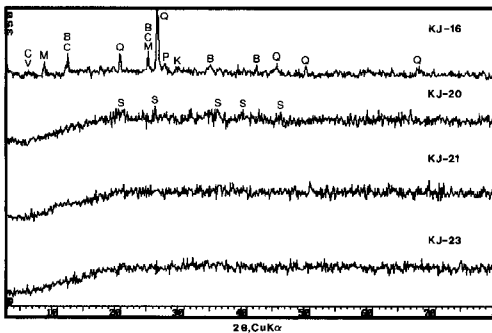


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of representative soil and precipitates from the Kongjujeil mine creek. C=chlorite, V=vermiculite, M=mica (muscovite and/or biotite), Q=quartz, B=berthierine, P=plagioclase, K=alkali feldspar, S=schwertmannite (?).

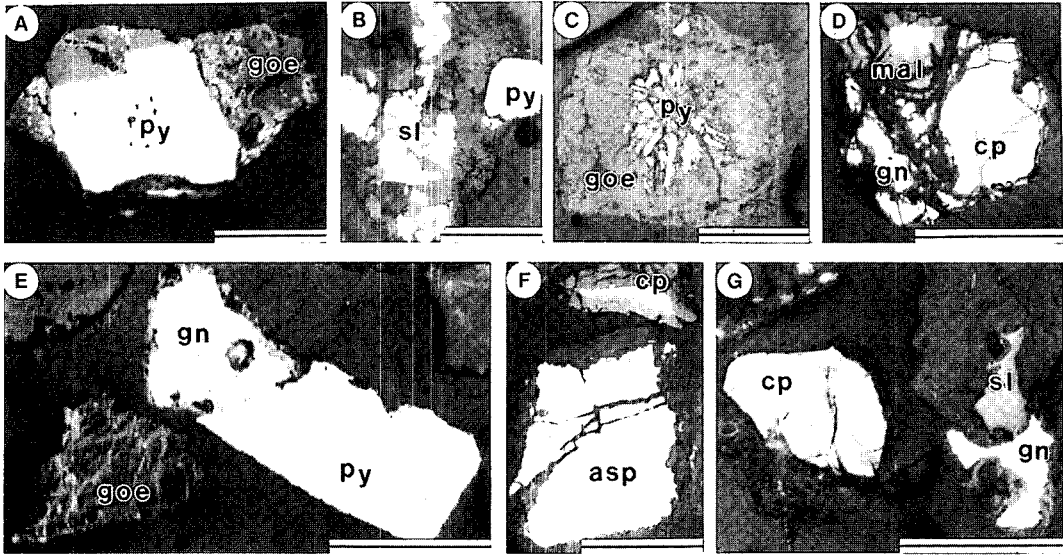


Fig. 13. Microphotographs showing ore minerals in soil and sediment near the Kongjujeil mine creek. A; pyrite (py) and goethite (goe) ?, B; pyrite and sphalerite (sl), C; pyrite is secondary goethite and/or oxidized along the grain boundary, D; galena (gn) and chalcopyrite (cp) replaced with secondary malachite (mal) and/or oxidized along the grain boundary and fractures, E; pyrite, goethite and galena by secondary oxidizing along the grain boundary, F; arsenopyrite (asp) and secondary oxidized chalcopyrite, G; sphalerite, galena and secondary oxidized chalcopyrite. Bar scales are 100 μm .

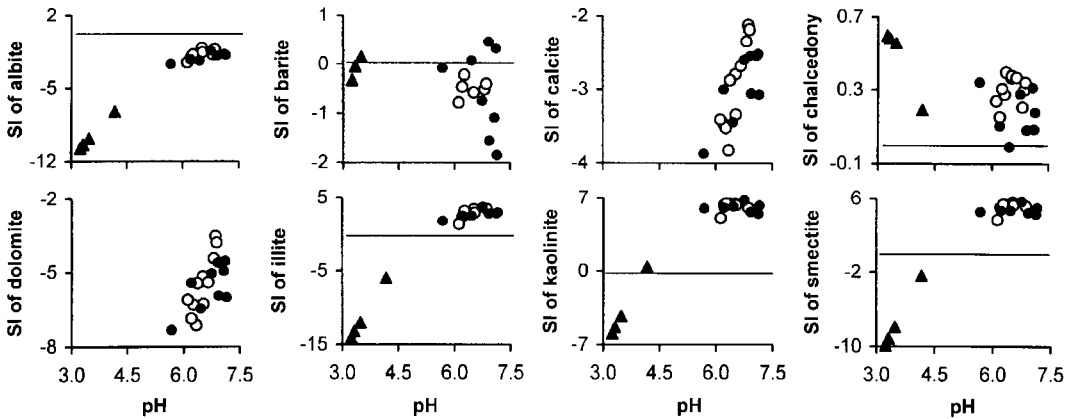


Fig. 14. Plot of calculated saturation indices of some minerals species versus pH for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 5.

포함되어 있기도 하다. 이는 농경폐수 (축산, 분뇨, 비료, 농약)의 영향일 것으로 추정된다. 양이온의 총량도 갭내수 및 광산수계의 지표수에서 하류로 갈수록 급격히 감소하고, 지하수는 광산부근의 지표수와 비슷한 함량을 갖는다. 이 지역의 순환수는 음용수의 수질기준을 초과하지는 않으나, 갭내수에서는 최대 1.30 mg/l의 Zn이 검출되었으며, 높은 함량의 Al, Fe, Mn, Sr 및 중금속도 검출되었다. 또한 수계의 하류에는 백화 또는 적화현상이 있는 것으로 보아 오염원들은 이미

수화물, 수용액 또는 원소상태로 거동하고 있을 것으로 해석된다.

순환수-광물의 역학적 평형관계를 WATEQ4F로 계산한 결과, 갭내수는 지표수 및 지하수와는 달리 독특한 환경임을 보여주었다. pH가 증가하면서 알바이트 (albite), 방해석과 돌로마이트 (dolomite)의 포화지수는 양의 관계를 보였으며, 일라이트 (illite), 고흥석 및 스멕타이트도 양의 관계를 보였다 (Fig. 14). 또한 물의 주성분 원소를 공급할 것으로 예상되는 알바이트, 방

Table 7. Selected saturation indices of mineral species on surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

No.	sampling date	alunite	anhydrite	anorthite	aragonite	brucite	fluorite	gibbsite	gypsum	halite	halloysite	K-mica	laumontite	magnesite	quartz	strontianite
KJ-1	980824	-1.152	-3.560	-2.982	-2.446	-8.447	-3.110	2.005	-3.404	-8.453	1.284	9.790	2.291	-3.424	0.823	-3.895
	981212	nd	-3.645	nd	-2.531	-9.127	-2.920	nd	-3.391	-8.422	nd	nd	nd	-3.594	0.869	-3.957
KJ-2	980824	-0.411	-4.005	-3.467	-3.097	-8.799	-5.124	2.259	-3.767	-9.589	1.068	9.240	0.909	-4.078	0.437	-4.650
	981212	nd	-3.802	nd	-2.717	-8.873	4.140	nd	-3.546	-9.570	nd	nd	nd	-2.888	0.581	-4.219
KJ-3	980824	-3.299	-3.859	-2.619	-2.160	-7.238	-4.242	1.811	-3.625	-9.099	0.376	9.299	1.888	-3.088	0.529	-3.661
	981212	nd	-3.556	nd	-2.207	-8.521	-3.574	nd	-3.302	-8.646	nd	nd	nd	-3.378	0.871	-4.598
KJ-4	980824	-0.283	-4.040	-3.756	-3.479	-9.192	-4.431	2.116	-3.795	-9.610	1.331	9.457	1.306	-4.366	0.730	-4.855
	981212	-0.835	-3.783	-4.060	-2.996	-9.196	-3.672	1.937	-3.528	-9.455	1.116	9.216	1.502	-3.972	0.852	nd
KJ-5	980824	-2.132	-3.583	-2.670	-2.188	-7.519	-4.011	1.901	-3.352	-9.255	0.556	9.324	1.776	-3.137	0.520	-3.715
	981212	3.935	-2.203	-6.158	-3.533	-10.636	-4.892	1.791	-1.947	-11.644	0.693	8.119	-0.365	-4.462	0.838	-4.969
KJ-6	981212	-4.926	-1.169	-22.292	nd	-15.072	-6.768	-4.141	-0.916	-10.866	-10.728	-10.941	-14.544	nd	1.096	nd
KJ-7	981212	-5.909	-1.378	-23.134	nd	-15.311	-6.355	-4.448	-1.126	-11.012	-11.316	-11.974	-16.610	nd	1.109	nd
KJ-8	980824	-0.394	-2.457	-13.035	nd	-12.353	-7.122	-0.835	-2.234	-11.845	-4.671	-1.353	-8.468	nd	0.625	nd
	981212	-4.152	-1.423	-21.063	nd	-14.833	-7.111	-3.590	-1.171	-10.952	-9.681	-9.376	-14.619	nd	1.069	nd
KJ-9	980824	1.148	-3.121	-3.625	-2.649	-8.769	-4.036	2.087	-2.888	-9.079	0.968	9.098	0.904	-3.502	0.546	-4.159
	981212	0.976	-3.066	-3.696	-2.260	-9.078	-3.439	2.263	-2.813	-8.777	1.472	10.495	2.135	-3.425	0.784	-3.676
KJ-10	980824	-0.155	-3.905	-3.734	-3.119	-9.874	-4.886	2.175	-3.666	-9.573	1.222	8.993	0.987	-4.461	0.601	-4.679
	981212	nd	-3.872	nd	-2.338	-9.166	-3.495	nd	-3.616	-9.404	nd	nd	nd	-3.738	0.849	-3.857
KJ-11	981212	-2.608	-4.179	-3.945	-2.733	-8.790	-4.071	2.098	-3.925	-9.541	0.940	9.462	1.712	-3.909	0.687	-3.847
KJ-12	981212	-0.899	-3.520	-3.684	-1.922	-8.381	-3.649	nd	-3.266	-9.420	nd	nd	nd	-3.116	0.681	-3.649
KJ-13	980824	-0.899	-4.461	-3.962	-3.174	-9.076	-4.852	2.087	-4.210	-8.951	1.309	9.716	1.296	-3.836	0.771	-4.381
	981212	-1.940	-4.110	-5.868	-3.069	-9.475	-4.752	1.352	-3.857	-11.179	-0.134	7.366	-0.459	-3.729	0.802	-4.259
KJ-14	980824	-2.643	-3.617	-2.375	-1.767	-7.265	-3.173	1.879	-3.377	-8.809	0.924	9.668	2.633	-2.457	0.747	-3.380
	981212	nd	-3.622	nd	-1.833	-7.852	-3.031	nd	-3.367	-8.853	nd	nd	nd	-2.634	0.815	-3.403

nd; not detected, Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

해석, 돌로마이트 등은 대부분 용해성 환경에 있는 것으로 나타났으나, 중정석과 옥수질 석영은 거의 모두 평형상태를 유지하고 있는 것으로 나타났다. 한편 점토 광물들은 갯내수에서는 용해성 환경을 지시하며, 지하수와 지표수에서는 모두 침전이 가능한 물질로 계산되었다 (Table 7).

한편 연구지역의 순환수를 각각 음이온과 양이온의 meq/l로 환산하여 이를 Stiff 도표에 표시하여 보면 (Fig. 15), 대부분의 지하수와 지표수의 거의 차이가 없이 Ca와 HCO₃가 부화된 경향을 갖는다. 그러나 광산 부근의 갯내수와 지표수에서는 Ca+Mg 및 SO₄가 부화되어 있고 HCO₃의 함량은 적정이 불가능한 기형적인 모습을 갖는다. 따라서 광산부근의 지표수는 이미 갯내수의 오염에 의한 환경적 독성원소들이 부화되어 거동하고 있음을 잘 보여주나, 이 오염에 의한 지하수의 영향은 없는 것으로 판단된다. 한편 지하수 및 지표수의 주성분을 이루고 있는 Ca와 Na는 사장석의 풍화에 의하여 용출되는 것으로 보이며, 이들은 고령석과 평형을 이루고 있다 (Fig. 16).

토양 및 퇴적물의 조성을 연구지역에 분포하는 기반암의 조성으로 표준화하여 각각의 부화계수 (enrichment factor; EF)를 구하였다. 부화계수는 다변수 자료를 단순화시키기 위한 방법 (Nimick, Moore, 1991)으로 산술평균치로 하였다. 따라서 1 이상인 경우

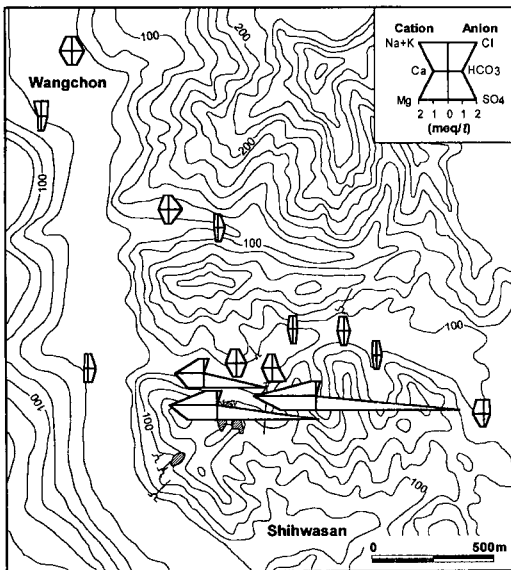


Fig. 15. Maps showing Stiff's patterns of major chemical compositions for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek.

는 부화, 1 이하는 결핍으로 나눌 수 있다. 그러나 채취시료의 위치에 따라 풍화의 정도와 토양 및 지하수의 광물조성 및 화학조성에는 다소의 편차가 있을 수 있다. Fig. 17과 같이 수계 침전물의 조성을 제외한 Al, Mg, K, Ti, P 등은 기반암과 거의 비슷한 함량을 갖고 서로 유사한 경향을 보인다. 그러나 Fe는 상당히 부화되어 있고, Ca와 Na는 상당히 결핍되어 있다. 한편 희토류 원소는 기반암의 조성과의 큰 차이가 없으나 보다 무거운 원소 (Yb, Lu)는 기반암에 비하여 부화되었다. Ba와 Sr을 제외한 미량 및 독성원소의 대부분은

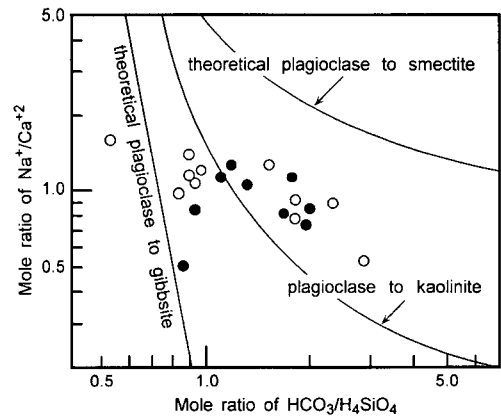


Fig. 16. Plot on mole ratio of Na⁺/Ca²⁺ versus HCO₃/H₄SiO₄ for surface, mine and ground water from the Kongjujeil mine creek. The boundaries between plagioclase, kaolinite, smectite and gibbsite lines are from Garrels (1967). Symbols are the same as those of Fig. 5.

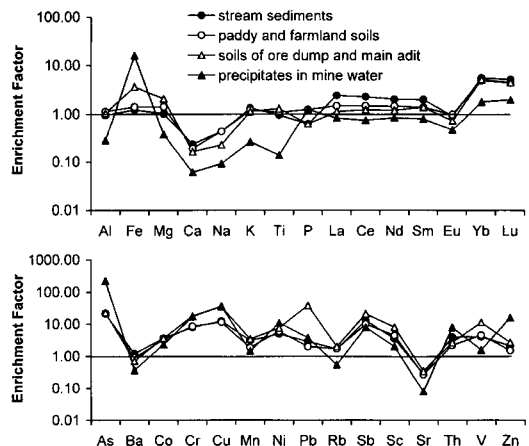


Fig. 17. Diagrams showing enrichment factor of major, rare earth and minor elements (mean value) in soil and sediment normalizing by composition of host granitic gneiss near the Kongjujeil mine creek.

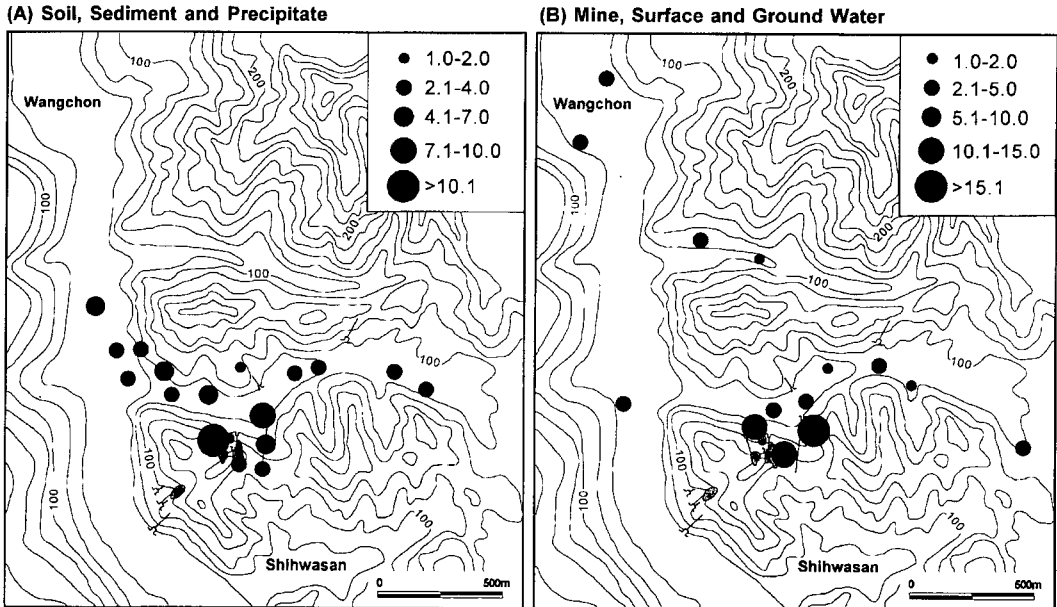


Fig. 18. Maps showing enrichment indices of soil, sediment and precipitate normalizing by composition of host granitic gneiss (A) and enrichment scores of surface, mine and ground water normalizing by surface water composition from the non-mining area from the Kongjujeil mine creek.

거의 동일한 경향을 가지며 기반암의 조성에 비하여 모두 부화되어 있다. 특히 As, Cu, Pb, Sb 및 Zn 등의 중금속 원소는 대부분 10 이상의 부화계수를 갖는다.

이와 같이 광산의 수계를 따라 유입되는 하천은 심각한 수준의 중금속이 오염되어 있다. 이를 Fig. 18A에 요약하면 각각의 시료는 부화지수에 차이가 있음을 잘 보여준다. 특히 기반암을 기준으로 표준화된 선광장 및 광미야적장 부근의 독성원소 부화지수는 23에 달하며, 비오염 수계와 오염수계의 하천수가 함유된 곳에서 하류로 약 0.5 km 내에도 평균 4.38 정도의 부화지수를 갖는다. 각각의 평균 부화지수는 광산수계 퇴적물=3.72, 경작토양=3.48, 침전물=10.40 및 광폐석장 토양=6.25로서 높은 이상치를 보인다. 또한 비광산수계의 계곡수를 기준으로 표준화한 갯내수의 부화지수는 거의 10 이상이나, 지표수와 지하수는 1.5~3.0의 범위내에 포함된다. 각각의 평균 부화등급은 지하수=2.72, 지표수=2.26 및 갯내수=14.15 이다 (Fig. 18B).

이미 국내외에 알려진 음용수의 수질기준 또는 토양의 오염기준치로 표준화 할 때, 이 지역은 아직 오염의 위험수위에는 미치지 않았다. 그러나 하류에 있는 토양과 순환수는 폐광산에서 유출되는 산성폐수 및 중금속의 계속되는 유출에 완전히 노출되어 있다. 따라

서 수계 및 지하의 오염문제, 오염확산의 방지 및 환경개선을 위한 감시기술의 개발이 필수적이다. 또한 광산부근에 분포하는 오염요소의 총량과 연간 배출되는 오염원소의 총량을 산출하여 장기적인 대책을 수립할 수 있는 모니터링이 필요할 것이다.

결 언

1. 연구지역의 지하수 및 지표수는 (Ca+Na)-HCO₃ 형에 속하나 광산부근의 지표수 및 갯내수로 가며 (Ca+Mg)-(HCO₃+SO₄) 형으로 변한다. 이 순환수의 δD와 δ¹⁸O 값은 -50.2~-61.6 ‰과 -7.0~-8.6 ‰이며, d (δD-8 δ¹⁸O) 값은 5.8~8.7 이다.

2. 지표수 및 지하수에서 광산부근의 갯내수로 갈수록 pH (3.24)는 감소하고 EC (613 μS/cm)는 증가한다. 또한 음이온 및 대부분의 양이온 함량도 급격히 높아진다. 특히 지하수에는 F 및 NO₃의 함량이, 갯내수 및 지표수는 Zn과 SO₄의 함량이 아주 높다. 오염원에 노출된 갯내수의 독성원소는 금속이온 단독 또는 황산염과 결합된 것으로 계산되었으나, 지표수와 지하수에서는 탄산염 또는 수산기와 결합되어 있었다.

3. 순환수-광물의 평형관계로 계산된 포화지수로 볼 때, 광산배수에서는 거의 모든 광물상이 용해성 환경

에 있으나, 지표수 및 지하수로 가며 평형상태에 가깝게 변한다. 또한 지하수 및 지표수에서 점토광물의 대부분은 침전 가능한 물질로 계산되었고, 특히 고령석이 가장 안정하게 정출할 것으로 추정된다. 비광산 수계의 지표수로 표준화한 평균 부화등급은 지하수=2.72, 지표수=2.26 및 갭내수=14.15 이다.

4. 이 연구에서 분석된 토양과 퇴적물의 일부 원소의 함량비 (Al/Na, K/Na, V/Ni, Cr/V, Ni/Co, La/Ce, La/Th, Th/Yb, La_N/Yb_N, Co/Th, La/Sc, Sc/Th)로 보아, 근원암의 조성은 중성-산성 암석에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 보이며, 퇴적 및 변성작용에 의한 재평형이 있었음을 시사한다.

5. 기반암에 비하여 토양과 퇴적물에서 Al, Fe, Mg, Ti가 부화되어 있다. 특히 갭내수의 적갈색 침전물은 Fe (53.80 wt.%)의 함량이 아주 높다. 광산수계에서 검출된 대표적인 중금속의 최대 함량 (ppm)은 As=660, Cd=4, Cr=175, Cu=158, Mn=1010, Pb=2933, Sb=4 및 Zn=3740 이다. 기반암의 조성으로 표준화한, 평균 부화지수는 광산수계 퇴적물=3.72, 경작토양=3.48, 침전물=10.40 및 광폐석장 토양=6.25 이다.

6. 토양과 퇴적물의 대표적인 광물종은 석영, 운모, 장석, 녹니석, 질석 및 점토광물 등으로 거의 비슷하나, 함량비는 시료에 따라 다소 차이가 있다. 오염이 심한 수계의 침전물, 퇴적물 및 토양에서는 버디어린, 쉬워트마나이트, 황철석, 유비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 침철석, 공작석 및 여러 종의 수산화 광물이 관찰된다.

사 사

이 연구는 한국학술진흥재단의 박사 후 연수지원 연구비 (1997. 6~1999. 5.)에 의하여 완성되었음을 명기하며 이에 감사한다. 원고의 심사 및 건설적인 비평을 하여주신 한국자원연구소의 이평구 박사과 세명대학교의 정명채 교수께 깊은 사의를 표한다.

참고문헌

김서윤, 유환수, 우영균 (1976) 한국지질도, 1:50,000 공주도폭. 한국자원개발연구소, 29p.
 김선준, 안중성 (1993) 편마암 지역에서 열극을 통한 지하수의 유동특성에 대한 환경동위원소적 연구. 한국자원공학회지, 30권, p. 474-480.
 대한광업진흥공사 (1977) 광상시추조사보고, p. 727-728.
 대한광업진흥공사 (1983) 광상시추조사보고, p. 58-60.
 대한광업진흥공사 (1987) 한국의 광상, p. 476-477.

박성숙, 윤성택, 소철섭 (1988) 신 H/Device를 이용한 자연수의 수소동위원소비 측정. 자원환경지질, 31권, p. 265-271.
 유재영, 최인규, 김형수 (1994) 춘천지역의 기반암 종류에 따른 지표수의 지구화학적 특성. 지질학회지, 30권, p. 307-324.
 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용 (1998) 풍기지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성 연구. 지하수환경, 5권, p. 177-191.
 이종운, 김선준, 전용원 (1996) 영천 도수터널 주변 지하수의 수리지구화학. 한국자원공학회지, 33권, p. 210-224.
 최석원, 이찬희, 정형채 (1998) 공주대금광산 주변에 분포하는 토양과 지하수의 환경지구화학적 특성. 한국지구과학회지, 19권, 549-564.
 Anon, J. (1977) Ecological evaluation of proposed discharge of dredged or fill material into navigable water. Interim Guidance for Implementation of Section 404 (b) of Public Law, p. 92-500.
 Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1992) User manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. USGS, Open File Report, 91-183, 189p.
 Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E. (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 54, p. 2743-2758.
 Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 60, p. 2111-2121.
 Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. Sci., v. 133, p. 993-995.
 Cullers, R.L. (1994a) The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 58, p. 4955-4972.
 Cullers, R.L. (1994b) The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. Chem. Geol., v. 133, p. 327-343.
 Cullers, R.L. (1995) The controls on the major and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. Chem. Geol., v. 123, p. 107-131.
 Drever, J.I. (1988) The geochemistry of natural waters. 2nd ed., Prentice-Hall, New Jersey, 438p.
 Garrels, R.M. (1967) Genesis of some ground waters from igneous rocks. In Abelson, P.H. (ed.), Researches in Geochemistry, v. 2, John Wiley and Sons, New York, 663p.
 Gibbs, R.J. (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. Science, v. 170, p. 1088-1090.
 Goyer, R.A. and Mehlman, M.A. (1977) Toxicology of trace elements. John Wiley and Sons, 303p.
 Helgeson, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal system at elevated temperatures and pressures.

- Amer. Jour. Sci., v. 267, p. 729-804.
- Jeong, C.-H., Koh, Y.-K., Kim, S.-J., Kim, C.-S. (1995) Hydrogeochemistry and water-rock interaction in the gneiss of the Samkwang mine area. Jour. Geol. Soc. Kor., v. 31, p. 91-105.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., 315p.
- Kim, S.H., Kweon, S.H. and Choi, K.J. (1993) A mineralogical and geochemical study on the Geumseong gold deposit. Jour. Kor. Inst. Miner. Energy Resour. Engineer., v. 30, p. 300-307.
- Mayo, A.L. and Klauk, R.H. (1991) Contributions to the solute and isotopic groundwater geochemistry, Antelope Island, Great Salt Lake, Utah. Jour. Hydrol., v. 127, p. 307-335.
- Mayo, A.L., Nielsen, P.S., Loucks, M. and Brimhall, W.H. (1992) The use of solutes and isotope chemistry to identify flow patterns and factors which limit acid mine drainage in the Wasatch Range, Utah. Ground Water, v. 30, p. 243-249.
- McLennan, S.M., Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1980) Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks and the composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 44, p. 1833-1839.
- McLennan, S.M. and Taylor, S.R. (1980) Th and U in metasedimentary rock: Crustal evolution and sedimentary recycling. Nature, v. 285, p. 621-624.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and McGregor, V.R. (1984) Geochemistry of Archean metasedimentary rocks, West Greenland. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 48, p. 1-13.
- Nesbitt, H.W. (1977) Estimation of the thermodynamic properties of Na-, Ca-, and Mg-beidellites. Can. Miner., v. 15, p. 22-30.
- Nimick, D.A. and Moore, J.N. (1991) Prediction of water-soluble metal concentrations in fluvially deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A. Applied Geochem., v. 6, p. 635-646.
- Nordstrom, D.K. and Munoz, J.L. (1986) Geochemical thermodynamics. Blackwell Sci. Pub. Co., 477p.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. Nature, v. 333, p. 134-139.
- Pacheco, F. and Weijden, C.H. (1996) Contributions of water-rock interactions to the composition of groundwater in areas with a sizable anthropogenic input: a case study of the waters of the Fundao area, central Portugal. Water Resour. Research, v. 32, p. 3553-3570.
- Piper, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. Trans. Amer. Geophys. Union, v. 25, p. 914-923.
- Ramsey, M.H., Thompson, M. and Banerjee, E.K. (1987) Realistic assessment of analytical data quality from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Proc., v. 24, p. 260-265.
- Taylor, H.P.Jr. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Econ. Geol., v. 69, p. 843-883.
- Taylor, S.R., Rudnick, R.L., McLennan, S.M. and Eriksson, K.A. (1986) Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 50, p. 2267-2279.
- Truesdell, A.H. and Hulston, J.R. (1980) Isotopic evidence on environments of geothermal systems. In Fritz, P. and Fontes, J.Ch. Eds., Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1, The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, p. 179-226.
- U.S. Environmental Protection Agency (1986) Quality criteria for water. Publ. 440, 5-86-001.
- Wetzel, R.G. and Likens, G.E. (1991), Limnological analysis. 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 391p.
- Xian, X. and Shokohifard, G.I. (1989) Effect of pH chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead in polluted soils. Water, Air and Soils Pollution, v. 45, p. 265-273.
- Yu, J.-Y. (1996) Pollution of Osheepcheon creek by abandoned coal mine drainage in Dogyae area, eastern part of Samcheok coal field, Kangwon-Do, Korea. Environ. Geol., v. 27, p. 286-299.
- Yu, J.-Y. (1997) Iron hydroxide minerals precipitating from acid mine drainage. Proc. Paper of the 1st Sym. on Environ. Miner. held in Seoul by the Miner. Soc. Korea. p. 29-45.
- Yun, S.-T., Koh, Y.-K., Kim, C.-S. and So, C.-S. (1998) Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics I. Bugok area. Econ. Environ. Geol., v. 31, p. 185-199.