

토현광산 수계의 환경지구화학적 특성과 오염도 평가

이찬희¹ · 이현구^{1*} · 이종창¹ · 전서령²

¹충남대학교 지질환경과학과, ²전북대학교 지구환경과학과

Environmental Geochemistry and Contamination Assessment of the Tohyun Mine Creek, Korea

Chan Hee Lee¹, Hyun Koo Lee^{1*}, Jong Chang Lee¹ and Seo-Ryeong Jeon²

¹Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

²Department of Earth and Environmental Sciences, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

The pH values of the mine and surface water from the Tohyun mine creek were higher compared with those of groundwater, and 2nd round samples in same sites were even alkaline. The stream and mine waters belong to the characteristics of (Ca+Mg)-(SO₄) and (Ca+Mg)-(HCO₃) types, and groundwaters have to the (Ca+Mg+Na+K)-(HCO₃+SO₄) type. As the 2nd samples, concentrations of mostly anions are increasing compared with the former samples. However, the mostly cation concentrations are decreasing. The hydrogeochemistry indicate that water quality is different chemical characteristics and evolution trends. The range of δD and $\delta^{18}O$ values (relative to SMOW) in the waters are shown in -62.2 to -70.1‰ and -8.1 to -9.4‰. The values are plotted parallel to $\delta D = 8\delta^{18}O + (6 \pm 4)$. The d values of groundwater show 2.4, which is lower than the surface (5.2) and mine (7.6) waters. Strontium concentrations range from 0.028 to 11.844 mg/l in all kinds of water samples, but the groundwater has the highest contents. The ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios (0.7115 to 0.7129) show more lightened to the groundwater. The $\delta^{18}O$ value, Ca and Sr contents are decreased with ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr increasing, because it is support to the altitude effects of the sampling sites rather than a water-rock interaction of environmental isotope. Using computer code of WATEQ4F, saturation indices of albite, quartz, gibbsite and gypsum are calculated to be soluble. The calcite and dolomite show super saturation state, however, clay mineral species are plotted boundary between undersaturation and supersaturation. In the Tohyun mine creek, reaction materials with ore wastes and precipitation have influence upon increasing EC and TDS of the waters independent of pH. The SO₄ concentrations in the mine water is 181.845 mg/l. This is abruptly increase in surface water and then detected 249.927 mg/l in the groundwater. As a results of the calculated sulfate mineral solubilities, the sulfate ions became saturation states an above 150 mg/l concentrations.

Key words : Tohyun mine creek, hydrogeochemistry, environmental isotope, saturation index

토현광산 수계에 분포하는 광산수와 지표수의 pH는 지하수보다 다소 높아 알카리성을 띠며, 동일장소에서 두 번째 채취된 시료에서 더욱 높은 특징을 보인다. 이 지하수는 (Ca+Mg+Na+K)-(HCO₃+SO₄) 유형, 광산하류의 지표수는 (Ca+Mg)-(SO₄) 유형, 갭내수는(Ca+Mg)-(HCO₃) 유형에 속한다. 대부분 후기시료에서 음이온 함량이 증가하는 것과는 달리 양이온과 미량원소는 오히려 감소하는 경향을 갖는다. 따라서 각 유형의 수질은 서로 다른 수리지구화학적 성질과 진화경향을 갖는 것으로 보인다. 연구시료의 $\delta^{18}O$ 및 δD 는 각각 -8.1~-9.4‰과 -62.2~-70.1‰이나, 지하수의 d 값은 2.4로서 지표수(5.2) 및 갭내수(7.6)에 비하여 낮다. 이 값들은 모두 $\delta D = 8\delta^{18}O + (6 \pm 4)$ 와 평행한 범위에 도시된다. 모든 시료의 Sr 함량은 0.028~11.844 mg/l으로서 큰 편차를 가지나 지하수에서 월등히 높고, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.7115~0.7129로 비교적 일정하나 지하수에서 가벼운 특징을 갖는다. 또한 $\delta^{18}O$, Ca 및 Sr은 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr이 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다. 이는 순환수와 암석간의 환경동위원소 교환반응보다는 채취지점의 고도효과가 반영된 것일 가능성이 높다. 순환수-광물의 평형관계를 WATEQ4F로 계산한 결과, 수질에 주성분 원소를 공급할 수 있는 알바이트, 석영, 깁사이트, 석고 등의 포화지수는 대부분 용해성 환경으로 계산되었으며, 방해석과 톨로마이트는 침전조건

*Corresponding author: phklee@cnu.ac.kr

에 점토광물들은 침전과 용해의 경계에 집중되었다. 토현광산의 광폐석에서는 황화광물이 많이 산출되며, 이들은 pH 변화에 관계없이 EC와 TDS를 상승시키는데 큰 영향을 미쳤다. 갠내수의 SO_4 함량은 최대 181.845 mg/l 이나 지표수에서 급격히 증가하고 지하수에서도 249.927 mg/l가 검출되었다. 황산염광물들의 용해도를 계산한 결과, 이 SO_4^{2-} 의 농집은 약 150 mg/l 이상에서 포화상태에 도달할 것으로 나타났다.

주요어 : 토현광산 수계, 수리지구화학, 환경동위원소, 포화지수

1. 서 언

지하수의 수질은 강수와 지표수의 물리화학적 성질, 기반암의 지구화학적 특성, 물-암석 반응 정도, 이동경로, 오염원의 종류와 분포 등 아주 다양한 지질학적 및 환경적 요인에 의해 결정된다. 최근 수자원에 관한 지구화학적 연구가 활발함에 따라 환경동위원소를 이용한 물의 기원과 진화 및 유동모델까지도 연구되고 있다(Drever, 1997). 폐광의 환경오염문제는 다양한 형태로 나타나나 가장 심각한 것은 폐수의 지속적인 유출과 중금속의 확산일 것이다.

토현광산 수계에는 광폐석 및 선광 잔해물이 방치되어 있으며 폐광도에서 유출되는 갠내수와 광폐석장의 침출수는 아무런 여과없이 하천을 따라 농경지로 유입되고 있는 실정이다. 이는 수계의 점오염원으로서 황화광물의 산화작용에 의하여 발생되고 (Nordstrom, Ball, 1986), 수계를 따라 이동하며 독성 및 유해중금속을 부화시킨다(Boult *et al.*, 1994; Merrington, Alloway, 1994; Salomons, 1995). 토현광산의 수계에도 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 많이 있어 시각적 혐오와 함께 중금속의 오염이 진행되고 있음을 보여준다.

이 광산은 금성산 칼데라의 북부인 경북 의성군 사곡면 토현리 오토산의 동남쪽 사면에 위치한다. 이 지역은 소규모 열수맥상의 다금속 광상들이 밀집 분포하여 하나의 광상구를 이루는 지역이다. 토현광상은 경상누층군의 셰일과 이를 관입한 중성 맥암내에 배태된 광상으로서 오토광상과 인접하고 있다. 광상 부근의 지질, 금성산 칼데라의 암석학적 특성, 광상과 광석의 산출상태 및 생성환경에 대하여는 장기홍(1977), 윤성효(1993), 황상구, 김상욱(1995), 이현구 등(1993; 1997), 지세정 등(1991), Chi *et al.*,(1989), Choi *et al.*,(1992)의 연구가 있다.

토현광산 수계의 광폐석, 토양과 퇴적물에 대한 물리화학적 요소 및 오염은 이찬희 등 (2001)에 의하여 논의된 바 있다. 따라서 이 연구에서는 광산수계에 분포하는 갠내수, 지표수 및 지하수를 대상으로 물리화

학적 특성, 주성분 음이온과 양이온, 미량원소 및 환경동위원소를 분석하였다. 또한 이를 바탕으로 수질과 평형을 이루는 광물종의 포화지수를 규명하여 수계의 오염도를 고찰하였다. 이 결과는 폐광산 수계의 수질오염과 복원을 위한 자료로 이용될 것이다.

2. 지질환경 및 연구방법

2.1. 환경지질학적 배경

연구지역의 지질은 중부 백악기 경상누층군의 하양층군에 속하는 퇴적암류와 이를 관입 또는 분출한 유천층군의 화성암류로 구성되어 있다. 또한 화산암류와 거의 동시기로 보이는 산성 및 중성 맥암들이 분포한다. 이 지역은 금성산 칼데라의 북쪽 연변에 해당되며, 퇴적암류와 화산암류의 주향 및 경사는 칼데라의 중심으로 경사한다. 광상주변의 지질, 절대연령, 광상 및 광화작용은 이현구 등(1993)에 의하여 상세히 연구된 바 있기 때문에 여기에서는 간단히 기술하고자 한다.

하양층군의 퇴적암류는 하부로부터 점곡층, 사곡층, 춘산층 및 신양동층으로 세분된다. 토현광산의 부근의 기반암이자 광상의 모암은 사곡층으로서 자색 셰일, 녹회색 미사암 및 사암의 호층으로 구성되며 중부에는 녹회색의 응회질 사암이 협재한다. 금성산 칼데라를 구성하는 화산암류는 현무암 및 현무암질 응회암으로 구성된 염기성 화산암류와, 이를 피복한 응회질 각력암, 응회암 및 유문암으로 구성된다. 또한 화산체의 함몰에 의하여 생성된 것으로 보이는 환상단층이 발달하며, 이를 따라 관입한 석영반암, 산성 및 중성 암맥이 있다.

토현광산을 구성하는 광맥은 N5°W~N5°E의 주향과 70~85°NE의 경사를 갖는 전기의 광맥과, 이를 절단한 N80°E의 주향과 50~70°SE의 경사를 갖는 후기의 광맥으로 구분된다. 전술한 맥의 폭은 약 1 m 정도이나 3 m에 달하는 곳도 있으며, 약 430 m 정도가 연맥굴진되어 있다. 광석의 품위는 1.46~5.88% Cu, 2.48~16.0% Pb, 0.28~11.48% Zn, 305 ppm Ag 및 0.1~16.4 ppm Au 이다(지세정 등, 1989). 이를 개발하기 위하여 지표에는 채굴적, 수평갱 및 수갱 등이 개설되

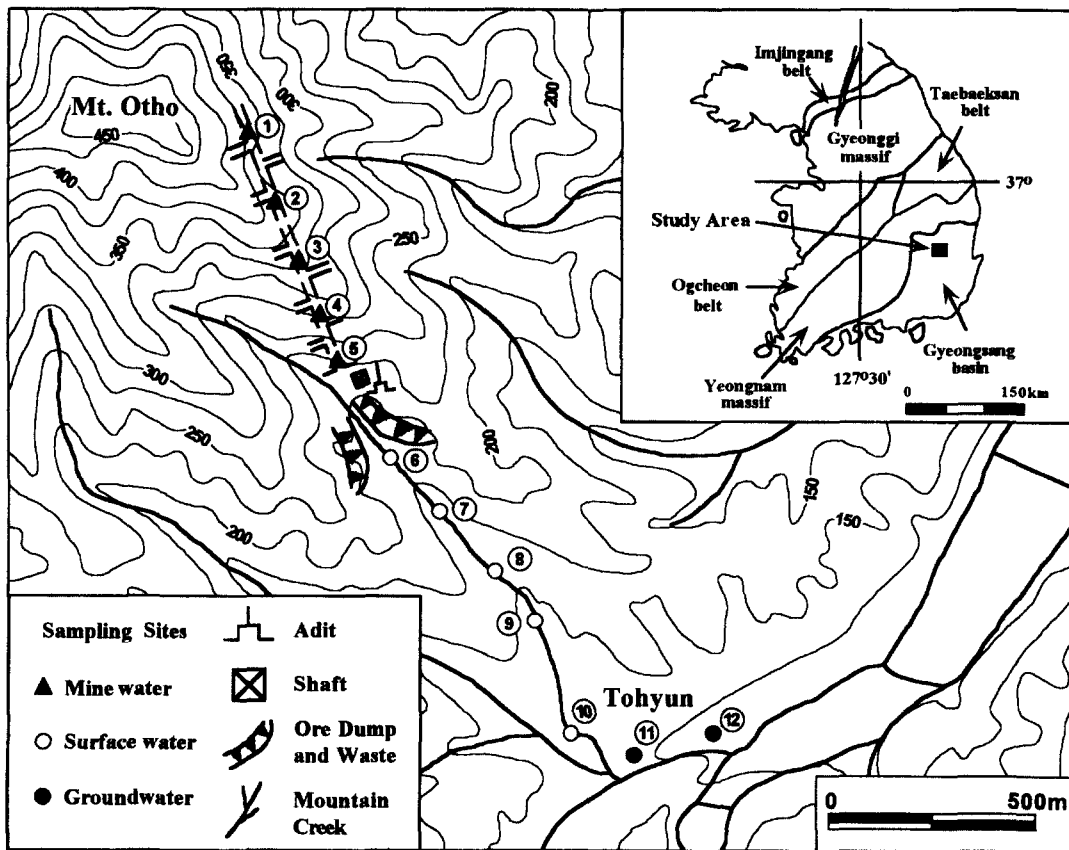


Fig. 1. Study area and sample location map of the Tohyun mine creek.

어 있으나, 대부분 붕락과 침수되어 있어 입갱이 불가능하다.

이 광장에서 산출되는 주요 광석광물은 유비철석, 황철석, 황동석, 방연석, 섬아연석, 자류철석 등이며, 황석석, 차골석, 휘안석, 보우란저라이트(boulangierite), 자연 창연, 갈레노비스무타이트(galenobismuthite) 등이다. 맥석광물로는 석영과 방해석이 모암변질광물로는 견운모, 녹니석 및 카오리나이트(kaolinite)가 관찰된다. 이 견운모의 K-Ar 연령은 66.01 ± 1.45 Ma로서 후기 백악기에 속한다(이현구 등, 1993). 한편 이 광장의 광물조성, 공생관계, 화학조성, 유체포유물, 안정동위원소 및 물리화학적 생성조건은 이현구 등(1993) 및 지세정 등(1989)에 의하여 보고되었다.

2.2. 시료 및 분석

이 연구에서는 토현광산 수계에 분포하는 광산수, 지표수 및 지하수를 대상으로 물리화학적 특성, 주성분 음이온과 양이온, 미량원소 및 환경동위원소를 분석하

였으며, 용존광물종의 포화지수를 계산하였다. 지하수는 광산의 영향권에 분포하며 주민의 음용수로 이용되고 있는 시료를 대상으로 하였으며, 갭도내에 존재하는 갭내수, 광산수계에 분포하는 지표수 등을 채취하였다(Fig. 1, Table 1과 2). 시료는 동일지점을 선정하여 각각 1998년 10월과 1999년 4월에 2회 채취한 것이다. 그러나 지하수 관정의 심도는 불분명하다.

시료의 온도(°C), 수소이온농도(pH), 산화-환원전위(Eh; mV)와 전기전도도(EC, electrical conductivity; $\mu\text{S}/\text{cm}$)는 시료채취와 동시에 측정하였다. 측정은 완충용액(pH=4, 7, 10)으로 보정하여, HANNA 사의 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 합

Table 1. Selected physical and anion constituents of water samples from the Tohyun mine creek.

No.	Sample description	Sampling date	pH	T (°C)	Eh (mV)	EC (µS/cm)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	PO ₄ ⁻³ (mg/l)	SO ₄ ⁻² (mg/l)	Br (mg/l)	Cl (mg/l)	F (mg/l)	TDS* (mg/l)	D (%)	δ ¹⁸ O (‰)	d	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr value
TH-1	mine water	981028 990427	7.84 8.01	15.3 15.2	-36 -55	479 440	297.5 318.5	nd na	2.941 2.394	nd na	65.722 66.994	nd na	3.170 3.897	0.233 0.295	480.5 459.4	-67.5 -67.1	-9.4 -9.3	7.7 7.3	0.71293 0.71291
TH-2	mine water	981028 990427	7.86 8.19	15.3 15.1	-37 -66	431 464	387.5 327.4	nd na	1.056 2.419	nd na	30.900 64.775	nd na	3.592 3.457	0.242 0.277	539.7 465.3	-66.1 -65.8	-9.3 -9.2	8.3 7.8	0.71236 0.71284
TH-3	mine water	981028 990427	7.94 8.21	15.4 15.0	-41 -65	419 447	328.0 317.9	nd na	0.794 2.464	nd na	21.134 66.608	nd na	2.969 3.473	0.169 0.280	450.1 457.9	-66.7 -67.2	-9.2 -9.2	6.9 6.4	0.71227 0.71284
TH-4	mine water	981028 990427	8.06 8.10	15.3 13.1	-47 -59	634 480	306.3 313.3	nd na	1.655 4.242	nd na	181.845 77.904	nd na	2.972 3.653	0.174 0.280	632.0 468.7	-66.3 -67.2	-9.3 -9.2	8.1 6.4	0.71237 0.71281
TH-5	mine water	981028 990427	8.77 8.44	14.9 12.9	-81 -77	488 467	305.1 309.1	nd na	1.066 4.773	nd na	52.960 72.843	nd na	3.138 3.575	0.221 0.267	471.5 458.5	na -67.1	na -9.2	na 6.5	na 0.71280
TH-6	surface water	981028 990427	7.65 7.53	14.8 10.1	-27 -29	420 487	115.3 125.1	nd na	0.952 0.983	nd na	160.832 287.099	nd na	2.203 3.061	0.141 0.245	364.7 484.4	-70.1 -64.9	-9.2 -8.9	3.5 6.3	0.71224 0.71221
TH-7	surface water	981028 990427	8.93 8.27	15.0 17.6	-88 -68	413 446	119.0 117.8	nd na	1.699 0.594	nd na	159.181 286.449	nd na	2.221 3.129	0.152 0.235	364.9 474.9	na -65.1	na -8.8	na 5.3	na 0.71221
TH-8	surface water	981028 990427	8.67 8.29	13.8 17.9	-74 -71	429 483	122.0 116.5	nd na	6.435 1.592	nd na	150.930 267.347	nd na	2.946 3.432	0.153 0.240	367.3 452.4	-63.9 -65.2	-9.0 -8.8	8.1 5.2	0.71230 0.71222
TH-9	surface water	981028 990427	8.51 8.61	14.5 17.9	-68 -87	430 456	125.7 127.5	nd na	8.304 8.587	nd na	146.250 230.661	nd na	3.778 4.772	0.147 0.214	369.6 433.5	na -64.7	na -8.7	na 4.9	na 0.71224
TH-10	surface water	981028 990427	9.10 9.20	14.6 21.9	-97 -116	429 441	120.5 123.3	nd na	8.857 19.689	nd na	157.867 198.864	nd na	4.302 7.338	0.156 0.226	376.8 409.0	na -62.2	na -8.1	na 2.6	na 0.71231
TH-11	groundwater	981028 990427	7.74 7.88	17.2 16.0	-31 -48	799 651	267.9 262.4	nd na	18.387 22.530	nd na	133.803 238.045	nd na	9.867 11.420	0.259 0.307	634.6 642.8	-67.4 -65.8	-8.7 -8.5	2.2 2.2	0.71147 0.71145
TH-12	groundwater	981028 990427	7.52 7.91	16.1 16.3	-21 -49	805 642	272.7 270.3	nd na	18.068 22.833	nd na	135.159 249.927	nd na	9.863 12.756	0.257 0.213	645.3 665.8	na -66.0	na -8.5	na 2.0	0.71149 0.71151
Mean-1	(mean of mine water)		8.14	14.8	-56	475	321.1	nd	2.380	nd	70.169	nd	3.390	0.244	488.4	-66.8	-9.3	7.6	0.71268
Mean-2	(mean of surface water)		8.48	15.8	-73	443	121.3	nd	2.769	nd	204.248	nd	3.718	0.191	409.5	-65.2	-8.8	5.2	0.71225
Mean-3	(mean of groundwater)		7.76	16.4	-37	724	268.3	nd	20.455	nd	189.234	nd	10.977	0.259	647.3	-66.4	-8.6	2.4	0.71148

* = total dissolved solids, d=δD-δ¹⁸O, nd=not detected, na=not analyzed, Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

Table 2. Selected cation constituents (mg/l) of water samples from the Tohyun mine creek.

No.	Al	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Si	Sr	U	Zn
TH-1	0.001	0.240	0.064	58.382	nd	nd	0.002	nd	0.004	1.397	0.016	31.398	nd	9.781	0.002	nd	9.125	0.313	0.002	0.272
	0.002	0.231	0.055	36.068	0.001	nd	nd	0.007	0.104	0.806	na	19.050	0.008	5.910	0.002	0.001	4.642	0.267	0.001	0.113
TH-2	0.001	0.055	0.045	52.534	nd	nd	nd	nd	nd	3.305	0.020	41.198	nd	11.742	nd	nd	7.224	0.210	0.001	0.119
	0.004	0.241	0.056	34.540	0.001	nd	nd	0.007	0.110	0.992	na	20.243	0.007	5.960	0.002	0.002	4.408	0.251	0.002	0.140
TH-3	0.001	0.043	0.103	40.822	nd	nd	nd	nd	nd	2.393	0.014	37.647	nd	8.750	nd	nd	7.025	0.192	0.006	0.061
	0.001	0.250	0.056	34.536	0.001	0.001	nd	0.005	0.106	0.970	na	20.505	0.002	5.942	0.002	0.001	4.430	0.249	0.003	0.149
TH-4	0.083	0.236	0.035	59.098	0.005	nd	nd	0.028	0.452	2.574	0.019	57.671	nd	10.115	0.004	0.060	6.879	0.258	0.009	1.468
	0.001	0.321	0.051	35.291	0.001	0.001	0.003	0.004	0.102	1.090	na	21.484	0.001	6.181	0.002	0.001	4.378	0.253	0.003	0.156
TH-5	0.003	0.292	0.056	53.290	nd	nd	nd	0.005	0.013	2.163	0.016	34.369	0.001	10.179	0.001	nd	8.223	0.263	0.009	0.172
	0.001	0.288	0.052	34.718	0.002	0.001	0.001	0.013	0.098	1.086	na	20.897	0.005	6.063	0.002	0.001	4.333	0.248	0.001	0.180
TH-6	0.008	0.121	0.024	36.494	0.001	nd	nd	0.222	nd	1.214	0.004	34.772	nd	5.802	nd	nd	5.764	0.188	nd	0.606
	0.001	0.058	0.023	30.378	0.004	0.001	0.001	0.125	0.105	0.698	na	29.489	0.014	3.573	0.004	0.001	2.774	0.217	0.001	0.464
TH-7	0.001	0.101	0.025	36.745	nd	nd	nd	0.049	0.008	1.154	0.004	33.138	nd	5.684	nd	nd	5.294	0.189	nd	0.281
	0.001	0.057	0.023	29.292	0.003	0.001	nd	0.056	0.115	0.734	na	27.936	0.007	3.495	0.003	0.002	2.539	0.212	0.001	0.257
TH-8	0.001	0.084	0.033	39.201	nd	0.001	nd	0.016	0.007	1.113	0.004	32.918	nd	6.179	nd	nd	4.913	0.236	nd	0.071
	0.002	0.054	0.027	29.228	0.002	0.001	nd	0.037	0.106	0.715	na	26.693	0.007	3.556	0.002	0.001	2.404	0.214	0.001	0.175
TH-9	0.001	0.103	0.037	41.158	nd	0.001	nd	0.011	0.010	1.387	0.004	31.338	nd	6.446	nd	nd	4.561	0.243	0.010	0.151
	0.002	0.044	0.044	30.091	0.001	0.001	nd	0.021	0.107	0.733	na	24.299	0.009	3.934	0.001	0.001	2.352	0.028	nd	0.101
TH-10	0.001	0.106	0.034	41.789	nd	0.001	nd	0.008	0.018	1.626	0.004	30.548	nd	6.527	nd	nd	4.197	0.230	0.006	nd
	0.003	0.063	0.043	30.419	0.001	nd	nd	0.016	0.105	1.061	na	20.920	0.002	3.953	0.001	0.001	2.360	0.242	nd	0.019
TH-11	0.001	0.031	0.127	75.317	nd	nd	nd	nd	0.002	3.200	0.407	26.032	nd	78.440	nd	nd	9.092	11.634	0.025	0.092
	0.001	0.016	0.105	39.985	0.001	0.001	nd	0.005	0.113	1.231	na	13.297	0.004	40.923	0.001	0.001	4.429	7.940	0.001	0.034
TH-12	0.001	0.014	0.125	76.076	nd	0.001	nd	0.048	0.010	3.221	0.406	26.375	nd	79.113	0.014	nd	9.030	11.844	0.023	2.868
	0.001	0.015	0.097	40.815	nd	nd	0.002	0.002	0.103	1.265	na	13.537	0.007	41.344	0.001	nd	4.543	8.006	0.002	0.021
Mean-1	0.001	0.220	0.057	43.928	0.001	nd	nd	0.007	0.100	1.678	0.017	30.446	0.003	8.063	0.002	0.007	6.067	0.250	0.004	0.283
Mean-2	0.002	0.079	0.031	34.480	0.001	0.001	nd	0.056	0.058	1.044	0.004	29.205	0.004	4.915	0.001	0.001	3.716	0.200	0.001	0.213
Mean-3	0.001	0.002	0.114	58.048	nd	nd	nd	0.002	0.023	2.229	0.407	19.810	0.003	59.955	0.004	nd	6.774	9.856	0.013	0.754

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

성수지(polypropylene) 병에 담아 분석까지 냉장 보관하였다.

음이온 및 양이온 분석은 고려대학교 전략광물자원 연구센터와 충남대학교 공동실험실습관의 이온 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 적정하는 것이며 알칼리도는 그랜법(Gran method)에 의하여 계산하였다. 용존 고형물(TDS; total dissolved solids)의 총량은 분석된 이온을 합산한 것이다. 이 연구의 화학분석 결과는 분석과정에서 필수적인 신뢰도 측정을 이용하여 평가되었다(Ramsey *et al.*, 1987). 중복시료와 참고시료를 이용하여 평가한 정확도와 정밀도는 5% 미만이었다.

안정동위원소($\delta^{18}\text{O}$ 및 δD) 분석은 고려대학교 전략광물자원연구센터에 설치된 가스/동위원소 비 질량분석기(Gas/Isotope Ratio Mass Spectrometry; Model Finnigan MAT 252)를 이용하였다. 이 연구에서 분석된 $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 는 모두 SMOW로 표시하였으며 표준편차는 각각 ± 0.1 및 $\pm 1\%$ 이다. 스트론튬 동위원소비는 일본 쓰쿠바대학 지질학과에서 Finnigan MAT 262RPQ 질량분석기로 분석하였으며, 분석오차는 $\pm 0.00004(2\sigma)$ 미만이다. 이 결과는 Sr 표준시료 NBS987(N=100)의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710238 \pm 0.000011(2\sigma)$ 로 표준화한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물리화학적 성질

연구지역에서 채수한 시료의 현장측정(T, pH, Eh, EC) 결과는 Table 1과 같다. 측정된 모든 자료를 각각의 평균치로 산출할 때, pH와 Eh는 지하수(7.76, -37 mV)보다 지표수(8.48, -73 mV)와 광산수(8.14, -56 mV)에서 다소 높으나 모두 약 알칼리성을 보인다. 채수시기에 따라라도 다소의 차이는 있어 일반적으로 후기의 시료에서 더욱 알칼리성을 띤다. 그러나 갯내수는 이미 황화광물의 산화에 의한 황갈색 및 적갈색 침전물이 생성되어 있다. 일반적으로 물의 온도는 계절적 차이가 심하나, 이 지역에서는 수질유형 및 채수시기에 따른 편차가 크지 않았다. 그러나 갯내수의 평균 온도는 14.8°C 로서 지표수(15.8°C) 및 지하수(16.4°C)에 비하여 약간 낮았다.

한편 갯내수의 EC는 평균 $475 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 지표수

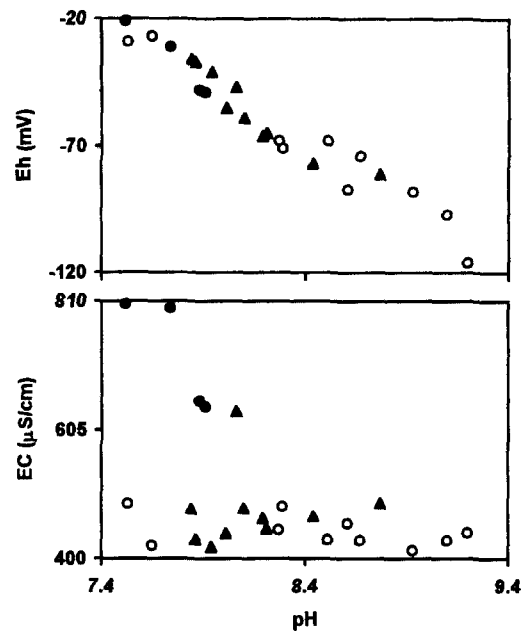


Fig. 2. Trends in pH versus Eh and EC of water samples from the Tohyun mine creek. black triangles=mine waters, open circles=surface waters, black circles=groundwaters.

의 평균치($443 \mu\text{S}/\text{cm}$)에 비하여 조금 높은 정도이나 지하수에서는 $724 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 높은 값을 보였다. 이는 갯내수의 최대 EC($634 \mu\text{S}/\text{cm}$)를 상회하는 값이다. 그러나 시기적으로 일정한 경향이 없었으며 지표수의 경우 하류로 가면서 특별한 경향성도 보이지 않았다. 이 시료들의 pH 변화를 Eh 및 EC와 비교하면 Fig. 2와 같이, pH와 Eh는 명확한 부의 관계를 가지나 채취시기에 따라 서로 다른 기울기를 보였다. 특히 지표수에 비하여 갯내수나 지하수에서 보다 높은 pH와 낮은 Eh를 나타낸다. EC와 pH는 일부 시료를 제외하고는 아무런 경향성이 없는 것으로 나타났다.

지하수에 함유되어 있는 용존 음이온의 평균함량은 $\text{HCO}_3^- = 268.3$, $\text{Cl} = 10.997$, $\text{F} = 0.259$, $\text{NO}_3^- = 20.455$ 및 $\text{SO}_4 = 189.234 \text{ mg}/\text{l}$ 로서, 지표수($\text{HCO}_3^- = 121.3$, $\text{Cl} = 3.718$, $\text{F} = 0.191$, $\text{NO}_3^- = 2.769$ 및 $\text{SO}_4 = 204.248 \text{ mg}/\text{l}$)와는 서로 다른 화학적 성질을 갖는다(Table 1). 광산지역 갯내수의 HCO_3^- 는 $321.1 \text{ mg}/\text{l}$ 로서 지표수 또는 지하수에 비하여 월등히 높으나 SO_4 를 포함한 다른 음이온은 모두 낮은 값을 보였다. 모든 시료에서 Br , NO_2 및 PO_4 는 검출되지 않았다. 주성분 양이온의 평균함량은 지하수($\text{Ca} = 58.048$, $\text{K} = 2.229$, $\text{Mg} = 19.810$, $\text{Na} = 59.955$, $\text{Si} = 6.774 \text{ mg}/\text{l}$)에 비하여 광산수($\text{Ca} =$

43.928, K=1.678, Mg=30.446, Na=8.063, Si=6.067 mg/l)에서 Mg의 함량이 높을 뿐 대부분은 낮은 값을 보였으며, 지표수는 지하수 또는 갯내수보다 월등히 낮은 함량을 갖는다(Table 2).

갯도에서 배출되는 갯내수와 상류의 지표수에는 높은 함량(mg/l)의 As(0.312), Cd(0.005), Cu(0.222), Fe(0.452), Mn(0.014), Pb(0.060), Sr(0.313), Zn(1.468) 등이 포함되어 있으며, 이외에도 미량의 Al, Ba, Co, Cr, Li, Ni, U이 검출되었다. 그러나 Sr(최대 11.844 mg/l)과 Zn(최대 2.868 mg/l)은 오히려 지하수에서 상당히 높게 검출되었다(Table 2). 한편 시기적으로는 후기의 시료에서 대부분의 음이온 함량이 증가하는 것과는 달리 양이온과 미량원소는 감소한 경향을 보였다. 이는 토현광산 수계의 지표수, 지하수 및 광산수가 서로 다른 화학적 성질을 가지며 진화경로도 다르나 광산수가 유입되는 지표수에서는 오염이 진행되고 있음을 보여주는 것이다.

3.2. 수리지구화학적 특성

토현광산 수계의 화학적 유형과 진화경향을 규명하고자 주성분 양이온과 음이온을 선택하여 Piper (1944)의 삼각도에 표시하였다(Fig. 3). 지하수의 양이온 특성은 Ca+(Na+K)+Mg의 중간영역에 속하나, 광산지역의 지표수와 갯내수로 가며 Na+K가 결핍되어 Ca+Mg의 함량이 증가한 것을 볼 수 있다. 한편 지하수의 음이온 특성은 HCO₃-SO₄ 형에 걸쳐 분포하며, 광산지역의 지표수는 SO₄ 영역으로 갯내수는 HCO₃ 영역으로 전이되나, 채수시기에 따른 차이는 미약하였

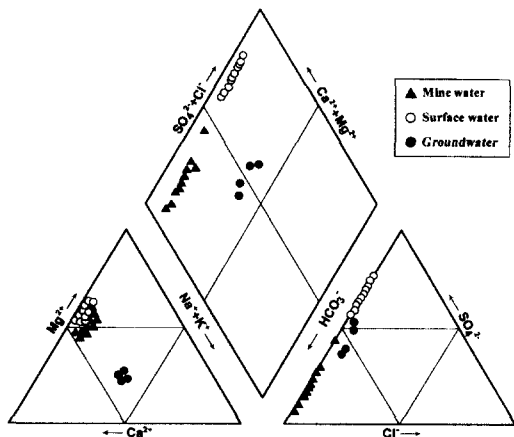


Fig. 3. Piper's trilinear diagram for chemical compositions of water samples from the Tohyun mine creek.

다. 따라서 연구지역의 지하수는(Ca+Mg+Na+K)-(HCO₃-SO₄) 유형, 광업활동이 있었던 부근의 지표수는 (Ca+Mg)-(SO₄) 유형, 갯내수는(Ca+Mg)-(HCO₃) 유형에 속하며 서로 다른 진화경로를 따르고 있음을 보여 주나 지표수의 일부는 갯내수에 영향을 받은 것으로 보인다.

물-암석 반응으로 용해되기 쉬운 대표적인 이온과 오염의 지표로 사용할 수 있는 분석치를 선택하여 수문 지구화학적 특성을 검토하였다. 일반적으로 수질의 주성분 이온인 Ca, Mg, SO₄ 및 HCO₃를 기준으로 대표적인 음이온과 양이온의 상관관계를 보면, 이들이 증가함에 따라 이온의 총량도 증가하며 지표수에서 지하수 및 갯내수로 가며 모두 증가하는 경향을 보였다. 그러나 SO₄의 함량은 갯내수에서 지표수로 가며 증가하였다. 이는 갯구에 적치된 광폐석과 선광잔해물들이 강수와의 반응에 따라 지표수로 유입되기 때문으로 판단된다.

한편 pH가 증가함에 따라 HCO₃+SO₄, Ca+Mg 및 TDS는 명확한 음의 관계를 보였으며, 갯내수와 지하수는 거의 비슷한 조성을 갖는다. 그러나 pH와 NO₃+Cl은 양의 관계를 가지며, 지하수보다 지표수 및 갯내수에서 월등히 낮았다. 이 주성분 이온의 총량은 EC에 영향을 주어 TDS가 높아질수록 EC가 증가하였다. 여기에는 거의 모든 이온들이 영향을 미친 것으로 나타났으며(Fig. 4), 특히 지하수와 갯내수에서 현저하다. 또한 TDS와 HCO₃/음이온 총량 및 K/Na는 수질 유형에 따라 서로 독립되어 나타나 음의 관계를 보였으며, TDS와 HCO₃/SiO₂ 및 Na/(Na+Ca)는 양의 상관도를 보여준다(Fig. 5). 따라서 연구지역의 수질은

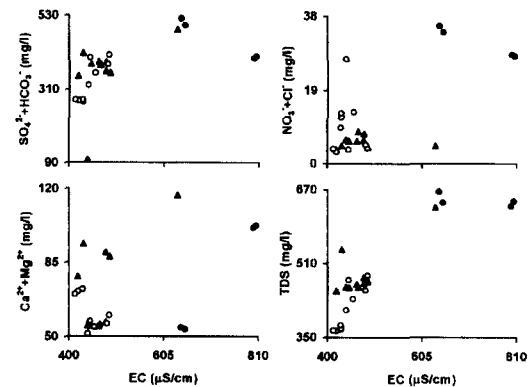


Fig. 4. Plots of correlation between contents of some major elements versus EC for water samples from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 2.

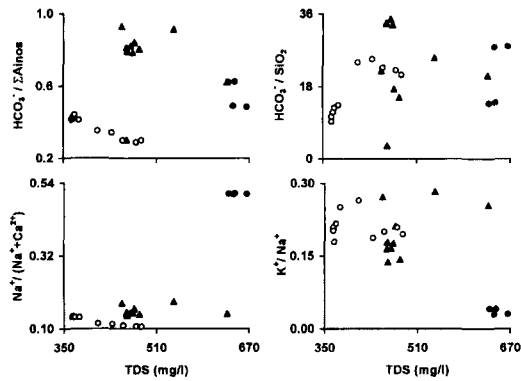


Fig. 5. Correlation between some ratios of major elements versus TDS for water samples from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 2.

서로 다른 화학적 유형분포를 가지나 지표수는 꾸준한 오염이 진행되고 있으며 기반암과 충분한 교환반응을 갖지 못하고 단속적으로 공급되는 강수에 의하여 희석되고 있음을 보여준다.

이 지역의 수질환경에서 침전광물 및 용존이온의 안정도와 물-암석 반응을 알아보고자 WATEQ4F(Ball, Nordstrom, 1992)를 이용하여 열역학적 함수들을 도출하였다(Nordstrom, Munoz, 1986; Drever, 1997). 각각의 자료에서 계산된 함수를 CaO, K₂O, MgO 및 Na₂O와 Al₂O₃-SiO₂-H₂O계의 열역학적 안정영역에, 연구지역 수질이 갖는 안정범위를 검토해 보았다. 일반적으로 규산염광물의 물-암석 반응으로 생성되기 쉬운 광물조합은 깁사이트(gibbsite), 스멕타이트(smectite), 일라이트(illite), 고령석 및 방해석이나, 연구지역의 순환수는 일반적인 순환수와 비슷한 고령석의 안정영역에 포함되었다. 이는 토양의 광물조성과도 동일한 것이며 계절에 따른 차이도 없어 보인다. 또한 이 지역의 지표수는 기반암과 거의 교환반응이 없었으며, 강내수 및 광폐석의 영향을 받았음을 지시한다.

3.3. 환경동위원소

물과 암석간의 동위원소 교환반응 정도는 분별계수를 좌우하는 물리화학적 요인에 따라 달라진다(Taylor, 1974; Truesdell, Hulston, 1980). 그러나 이를 정량적으로 규명하기란 대단히 어려운 일이다. 연구지역의 물 시료에서는 지하수에서 강내수로 갈수록 d 값이 증가하는 경향을 가지며 채수시기에 다른 편차도 거의 없다. Mayo, Klauk(1991)와 Mayo *et al.*(1992)은 동일기원의 순환수라 하여도 암석과의 반응, 증발, 온도 및

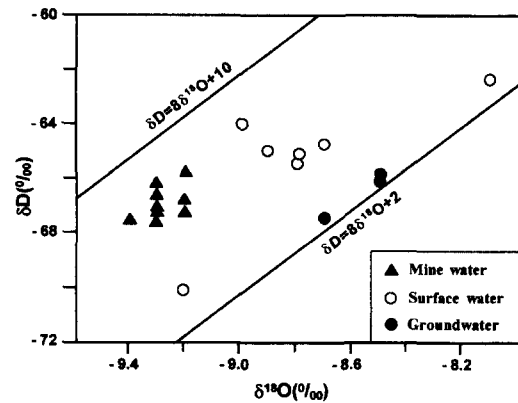


Fig. 6. Plots of δD versus $\delta^{18}O$ for water samples from the Tohyun mine creek.

염농도에 따라 산소편이 현상이 발생하는 것이 일반적이고, 비오염 지역에서 오염지역으로 갈수록 pH는 낮아지고 수소 및 산소의 동위원소 비는 무거운 질 수 있다고 하였다.

이 지역의 물 시료가 갖는 $\delta^{18}O$ 및 δD 값은 각각 $-8.1 \sim -9.4\%$ 과 $-62.2 \sim -70.1\%$ 이며, $d(\delta D - 8\delta^{18}O)$ 값은 $2.0 \sim 8.3$ 으로 좁은 지역에서 비교적 큰 편차를 보인다. 각각의 평균조성을 보면 지하수의 d 값은 $2.4(\delta^{18}O = -8.6\%, \delta D = -66.4\%)$ 로서 지표수($d = 5.2, \delta^{18}O = -8.8\%, \delta D = -65.2\%$) 및 강내수($d = 7.6, \delta^{18}O = -9.3\%, \delta D = -66.8\%$)에 비하여 낮다(Table 2). 이 자료는 모두 전 세계의 순환수 평균치($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$; Craig, 1961)에 근접하여 도시되나, 다소 하향 이동하여 $\delta D = 8\delta^{18}O + 2$ 와 평행한 영역에 도시된다(Fig. 6). 따라서 이 지역의 물 시료는 모두 강수기원으로서 암석과의 동위원소 교환반응이 미약하며 서로 독립적인 특성을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

스트론튬 동위원소 비($^{87}Sr/^{86}Sr$)는 안정동위원소와는 달리 증발과 확산 등의 물리적 과정에서 분별작용이 거의 없어 물-암석 반응 및 암석의 화학적 풍화작용에 대한 지구화학적 추적자로 알려져 있으며, 수리화학적 자료와 함께 유체의 이동경로를 파악할 수 있는 인자로 이용되고 있다(Brantley *et al.*, 1998; Bullen *et al.*, 1996; Collerson *et al.*, 1988). 연구지역의 시료에 용존되어 있는 Ca와 Sr의 기원을 밝히고자 스트론튬 동위원소비를 측정하였다.

모든 시료의 Sr 함량은 $0.028 \sim 11.844 \text{ mg/l}$ 으로서 시료에 따라 큰 편차를 가지나, $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 $0.7115 \sim 0.7129$ 로서 비교적 일정한 조성비를 보이는 것

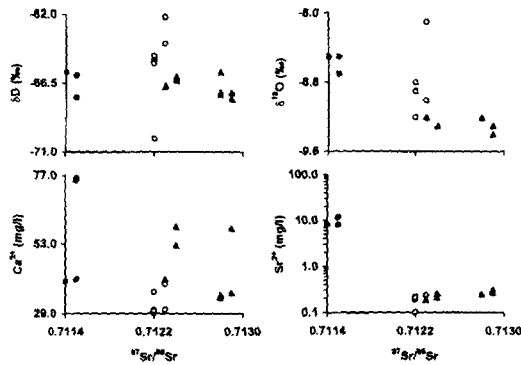


Fig. 7. Plots of δD , $\delta^{18}O$, Ca^{2+} and Sr^{2+} versus $^{87}Sr/^{86}Sr$ for water samples from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 2.

으로 보아, 단일 암종과의 반응에 따른 것으로 판단된다. 이를 각각의 시료에 따라 평균치로 나타내면 갯내수=0.250 mg/l, 0.71268; 지표수=0.200 mg/l, 0.71225; 지하수=9.856, 0.71148로서 Sr의 함량은 지하수에서 월등히 높고, 동위원소 비는 지하수에서 조금 가벼워진 경향을 갖는다. 또한 1998년 10월의 시료가 1999년 4월 시료에 비하여 Sr의 함량은 비교적 높으나 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 다소 가벼운 경향을 나타냈다.

이를 수소와 산소의 동위원소 비, Ca과 Sr의 함량에 따라 변화경향을 도시하면 Fig. 7과 같이, δD 를 제외하고는 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 이 증가함에 따라 모두 감소하는 경향을 보였다. 또한 갯내수 지점에서부터 지하수를 채수한 하부로 가며 δO 와 δD 는 무거워지며 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 는 가벼워지는 경향을 보였다(Fig. 8). 이들은 양자 모두 천이된 특징은 있으나 차이는 미세하다. 따라서 제한적인 범위에서 순환수와 암석간의 동위원소의 교환반응이 있었을 가능성보다는(Taylor, 1974), 지하수와 갯내수 채취지점의 고도효과가 반영되었을 가능성이 높은 것으로 해석된다.

3.4. 포화지수 및 오염도 평가

앞에서 언급한 바와 같이 pH, Eh와 EC는 일반적인 자연수와 동일한 거동 특성을 가지며 서로 높은 상관도가 있었다. 특히 TDS와 EC는 지표수에서 지하수 및 갯내수로 가며 급격히 증가한다. 또한 NO_3 , Cl, As, Cu, U을 제외한 음이온과 pH, Eh 및 EC의 관계는 높은 상관도를 갖는다. 한편 Cu, Si, Zn을 제외한 대부분의 양이온들은 Ca와 동일한 거동특성을 가지며 상관도도 양호하다. 일반적으로 물의 pH는 주성분 원소(특히 $CaCO_3$)의 용해도에 영향을 받으며, 방해석

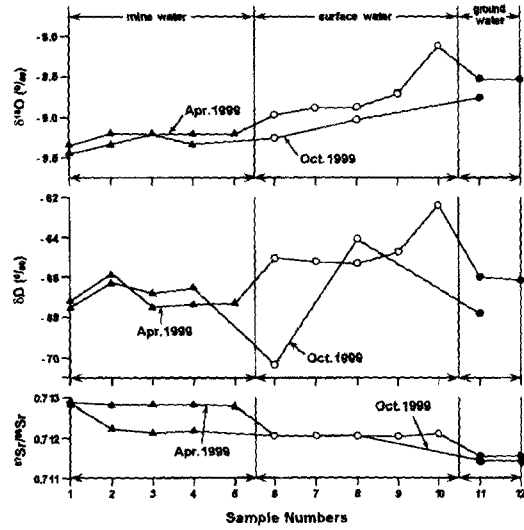


Fig. 8. Compositional variations of $\delta^{18}O$, δD and $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus sampling sites for water samples from the Tohyun mine creek.

의 포화도는 $CO_2(g)$ 의 용해도와 관계가 있다.

이 연구에서 측정된 pH와 알카리도로 보아 대부분의 물에서 CO_2 의 분압(log; atm)은 -4.20 이상이다(Table 3). 이는 지하수(-2.16~-2.55)에서 가장 높으며 지표수(-4.26~-2.53)에서 가장 낮다. 광산수에서는 -3.41~-2.36의 범위였다. 이 CO_2 의 분압과 방해석 및 돌로마이트(dolomite)의 포화지수는 거의 평형상태를 이루고 있으나 일부시료에서 심한 불포화 및 과포화 현상이 관찰되었다. 또한 pH와 CO_2 의 분압 및 방해석의 포화지수는 상호 대비되는 경향을 보인다.

순환수-광물의 역학적 평형관계를 WATEQ4F로 계산한 결과, 이 수계의 수질은 아주 독특한 환경임을 보여주었다(Table 3). TDS가 증가하면서 방해석과 돌로마이트의 포화지수는 양의 관계를 보였으며, 일라이트, 고령석, 스멕타이트 및 점토광물의 대부분은 침전과 용해의 경계부에 집중되었다(Fig. 9). 또한 수질의 주성분 원소를 공급할 것으로 예상되는 알바이트(albite), 석영, 깁사이트, 석고 등은 대부분 용해성 환경에 있는 것으로 나타났으나, 중정석과 옥수질 석영은 거의 모두 평형상태를 유지하고 있었다. 또한 대부분의 광물종들은 TDS가 증가하면서 포화지수도 증가하는 경향을 보였다.

순환수를 구성하는 이온의 대부분은 오염원에 노출될 때 상대적인 함량이 증가하며, 음이온 총량과 알카리 원소를 제외한 대부분의 양이온들이 오염에 민감한

Table 3. Calculated P_{CO_2} (atm) and selected saturation indices of mineral species on water samples from the Tohyun mine creek.

No.	*Log P_{CO_2}	Albite	Anhydrite	Barite	Calcite	Chalcedony	Chlorite	Dolomite	Fluorite	Gibbsite	Gypsum	Hall-oysite	Illite	Kaolinite	Lauromontite	Pyrophyllite	Quartz	Ca-smectite	Strontianite
TH-1	-2.45	-3.721	-2.116	0.162	0.441	0.177	-4.831	0.828	-2.266	-1.278	-1.867	-5.675	-2.971	-0.499	-2.016	1.720	0.638	-2.281	-1.322
	-2.58	-3.509	-2.265	0.157	0.444	-0.117	-5.489	0.824	-2.236	-0.137	-2.016	-3.981	-1.382	1.197	-0.775	2.812	0.344	-0.679	-1.177
TH-2	-2.36	-3.949	-2.502	-0.311	0.524	0.076	-4.388	1.158	-2.293	-1.300	-2.253	-5.921	-3.100	-0.744	-2.471	1.002	0.536	-2.705	-1.367
	-2.75	-3.272	-2.302	0.152	0.608	-0.140	-2.427	1.197	-2.313	-0.010	-2.054	-3.775	-2.113	1.404	-0.283	1.643	0.321	-1.942	-1.018
TH-3	-2.50	-4.115	-2.742	-0.080	0.446	0.062	-3.879	1.073	-2.691	-1.381	-2.493	-6.111	-3.335	-0.936	-2.620	1.066	0.521	-2.935	-1.375
	-2.79	-3.862	-2.290	0.165	0.546	-0.137	-1.759	1.212	-2.303	-0.626	-2.041	-5.003	-2.309	0.177	-1.469	1.719	0.324	-1.836	-1.016
TH-4	-2.67	-1.174	-1.759	0.214	0.613	0.053	3.451	1.432	-2.602	1.416	-1.511	-0.536	3.240	4.641	3.268	6.610	0.513	3.604	-1.237
	-2.69	-3.752	-2.217	0.218	0.478	-0.116	-2.893	0.920	-2.270	-0.418	-1.965	4.564	-1.880	0.640	-1.276	1.925	0.351	-1.334	-1.143
TH-5	-3.41	-2.403	-2.265	0.029	1.269	0.113	5.443	2.567	-2.367	-0.706	-2.015	4.663	-0.743	0.518	0.650	2.545	0.574	-0.893	-0.509
	-3.05	-3.751	-2.255	0.209	0.787	-0.125	-3.304	1.533	-2.318	-0.745	-2.002	-5.238	-2.297	-0.031	-1.306	1.205	0.343	-2.021	-0.828
TH-6	-2.66	-2.607	-1.924	0.094	-0.378	-0.015	-3.072	-0.571	-2.908	0.839	-1.674	-1.829	0.980	3.354	0.830	5.109	0.447	1.842	-2.156
	-2.53	-4.357	-1.784	0.343	-0.659	-0.272	-8.180	-1.200	-2.477	0.298	-1.528	-3.474	-1.567	1.767	-1.883	2.259	0.206	-0.490	-2.262
TH-7	-3.99	-4.748	-1.936	0.105	0.841	-0.092	3.043	1.853	-2.854	-2.347	-1.686	-8.353	-5.226	-3.173	-3.291	-1.539	0.370	-5.440	-0.928
	-3.27	-5.012	-1.809	0.192	0.135	-0.413	-1.258	0.498	-2.627	-0.825	-1.566	-5.927	-3.678	-0.778	-2.861	0.614	0.040	-3.281	-1.509
TH-8	-3.70	-4.672	-1.923	0.232	0.642	-0.091	0.733	1.402	-2.794	-2.025	-1.672	-7.719	-4.799	-2.523	-3.185	-1.077	0.375	-4.782	-1.056
	-3.29	-4.794	-1.830	0.241	0.161	-0.441	-0.582	0.536	-2.621	-0.559	-1.587	-5.447	-3.145	-0.301	-2.379	1.081	0.011	-2.751	-1.480
TH-9	-3.51	-4.780	-1.913	0.257	0.542	-0.126	-0.601	1.169	-2.813	-1.901	-1.663	-7.536	-4.748	-2.349	-3.339	-0.862	0.337	-4.663	-1.171
	-3.59	-4.809	-1.868	0.417	0.525	-0.462	1.767	1.213	-2.696	-0.877	-1.625	-6.124	-3.597	-0.979	-2.438	0.362	-0.101	-3.459	-2.009
TH-10	-4.19	-5.013	-1.890	0.242	1.031	-0.204	3.786	2.137	-2.774	-2.496	-1.640	-8.881	-5.705	-3.696	-3.671	-2.350	0.258	-6.143	-0.703
	-4.26	-5.091	-1.925	0.295	1.059	-0.577	6.952	2.273	-2.704	-1.488	-1.694	-7.540	-4.607	-2.441	-2.762	-0.729	-0.138	-5.065	-0.550
TH-11	-2.39	-2.961	-1.757	0.645	0.394	0.153	-5.907	0.571	-2.131	-1.283	-1.512	-5.715	-2.958	-0.561	-2.154	1.903	0.607	-2.377	0.078
	-2.53	-3.097	-1.754	0.821	0.215	-0.145	-5.463	0.178	-2.241	-0.357	-1.507	-4.472	-2.070	0.697	-1.574	2.378	0.312	-1.335	0.018
TH-12	-2.16	-2.893	-1.748	0.663	0.173	0.165	-7.837	0.114	-2.117	-1.012	-1.501	-5.158	-2.552	0.009	-2.052	2.326	0.623	-1.786	-0.133
	-2.55	-4.082	-1.734	0.900	0.265	-0.138	-7.172	0.280	-2.561	-1.403	-1.487	-6.546	-4.405	-1.381	-3.560	0.360	0.319	-3.731	0.230
Mean-1	-2.67	-3.351	-2.271	0.092	0.616	0.090	-1.708	1.274	-2.366	-0.519	-2.022	-4.547	-1.689	0.637	-0.830	2.225	0.447	-1.302	-1.099
Mean-2	-3.61	-4.588	-1.880	0.242	0.390	-0.269	2.588	0.931	-2.727	-1.138	-1.634	-6.283	-3.609	-1.112	-2.498	0.287	0.181	-3.423	-1.382
Mean-3	-2.27	-3.258	-1.748	0.757	0.262	0.009	-6.595	0.286	-2.263	-1.014	-1.502	-5.473	-2.996	-0.309	-2.335	1.742	0.465	-2.307	0.048

* = Calculated from measured alkalinity and pH using computer code WATEQ4F; Sample numbers and descriptions are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

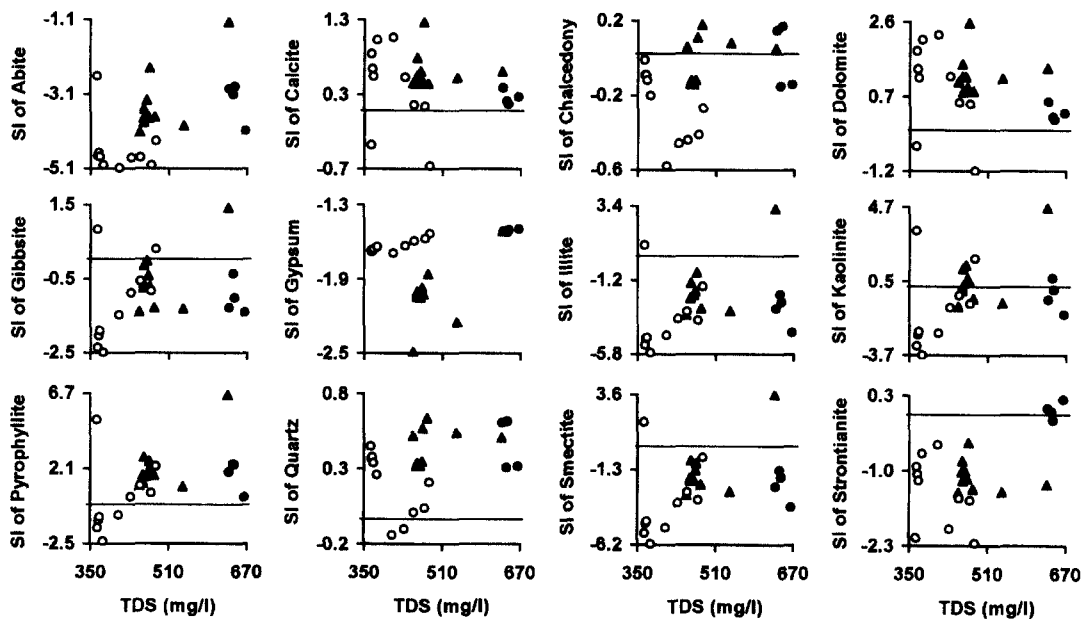


Fig. 9. Calculated saturation indices (SI) of some minerals species versus TDS for water samples from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 2.

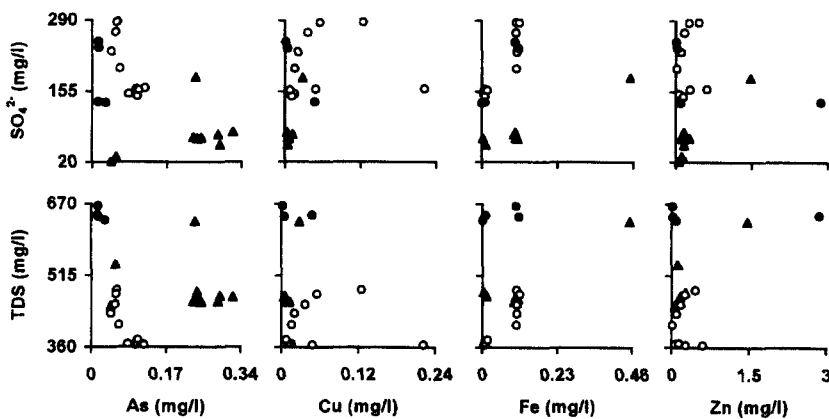


Fig. 10. Concentrations of SO_4 and TDS versus representative toxic elements for water samples from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those of Fig. 2.

것으로 알려져 있다(Pacheco, Weijden, 1996). 연구지역에 분포하는 광폐석에는 황화광물이 많이 산출되며, 이는 지표나 대기 중에서 산화되어 SO_4^{2-} 을 농집시킨다. 이들은 pH 변화에 관계없이 EC와 TDS를 상승시키는데 가장 큰 영향을 미친다. 연구지역의 갯내수에는 SO_4 의 함량이 최대 181.845 mg/l 이나, 하류의 지표수로 가면서 급격히 증가하여 287.099 mg/l에 달하고 지하수에서도 249.927 mg/l까지 검출되었다.

이 SO_4 와 TDS의 함량변화를 대표적인 오염원소와

의 관계로 표현하면 Fig. 10과 같이, As를 제외한 Cu, Fe 및 Zn은 일정한 양의 관계를 보여주었다. 그러나 수질유형에 따른 편차가 심하며 일부 지하수와 지표수는 광산수와 혼합된 양상으로 나타났다. 연구대상 시료에서 SO_4^{2-} 의 농집을 제어할 수 있는 중정석, 깁사이트 및 스트론티아나이트(strontianite)의 포화지수는 SO_4^{2-} 의 함량변화와 아무런 경향성을 갖지 않았으나, 대부분의 시료에서 침전조건이 우세한 것으로 나타났다. SO_4^{2-} 가 약 150 mg/l 이상에서 포화상태에 도

달할 것으로 보인다. 또한 지하수에는 비교적 많은 양의 NO_3 와 Cl (22.833 및 12.756 mg/l)이 포함되어 있기도 하다. 이는 농경폐수의 영향일 것으로 추정된다. 양이온의 총량도 위의 경우와 비슷한 경향을 보이며 Sr과 Zn은 오히려 지하수에서 제일 높게 검출되었다.

국내외에 알려진 음용수의 수질기준으로 볼 때, 이 지역은 아직 오염의 위험수위에는 미치지 않았다. 그러나 이미 지표수와 지하수에서는 As를 비롯한 중금속의 과부하가 나타나고 있는 것으로 보아 계속적으로 유출되는 갭내수와 광폐석 및 선광잔해물은 강수와 반응에 의하여 수화물, 수용액 또는 원소상태의 오염원을 생산할 것으로 해석된다. 따라서 광산하류에 있는 토양과 순환수는 환경오염에 완전히 노출되어 있기 때문에 수계 및 지하의 오염문제, 오염확산의 방지 및 환경개선을 위한 감시기술의 개발이 필수적이며, 장기적인 종합대책을 수립할 수 있는 모니터링이 필요할 것이다.

4. 결 언

1. 토현광산 수계에서 채취한 지하수의 pH(7.76)와 Eh(-37 mV)는 지표수(8.48, -73 mV) 또는 광산수(8.14, -56 mV)보다 다소 낮으나 약 알칼리성을 띠며, 동일장소에서 후기에 채취한 시료가 더욱 알칼리성을 보인다. 갭내수의 EC는 평균 475 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 지표수(443 $\mu\text{S}/\text{cm}$)에 비하여 약간 높으나 지하수에서는 724 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 높은 값을 보였다.

2. 이 지하수는(Ca+Mg+Na+K)-(HCO₃+SO₄) 유형, 광산부근의 지표수는(Ca+Mg)-(SO₄) 유형, 갭내수는(Ca+Mg)-(HCO₃) 유형에 속하여 서로 다른 화학적 성질을 보여주고 있다. 그러나 공통적으로 Cl의 함량은 아주 낮다.

3. 대부분 후기시료에서 음이온 함량이 증가하는 것과는 달리 양이온과 미량원소는 오히려 감소하는 경향을 갖는다. 이는 지표수, 지하수 및 광산수가 서로 다른 화학적 진화경로도 따르고 있으며 지표수의 일부는 광산수의 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 이들은 또한 기반암과 충분한 교환반응이 없이 단속적으로 공급되는 강수와 희석되고 있는 것으로 판단된다.

4. 연구시료의 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 값은 각각 -8.1~-9.4%과 -62.2~-70.1%이며, 지하수의 d 값은 2.4로서 지표수(5.2) 및 갭내수(7.6)에 비하여 낮다. 이들은 모두 $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+(6\pm 4)$ 와 평행한 범위에 도시된다. 모든 시료의 Sr 함량은 0.028~11.844 mg/l으로서 큰 편차를

가지나, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.7115~0.7129로 비교적 일정한 비를 보였다. 그러나 Sr의 함량은 지하수에서 월등히 높고, 동위원소비는 지하수에서 가벼워지는 경향이 있다.

5. 산소 동위원소 비 및 Ca과 Sr의 함량은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 갭내수에서 지하수로 가며 δO 와 δD 는 무거워지며 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 는 가벼워지는 경향을 보였다. 이는 제한적인 범위에서 순환수와 암석간의 동위원소의 교환반응이 있었을 가능성보다는 채취지점의 고도효과가 반영되었기 때문으로 해석된다.

6. 순환수-광물의 평형관계를 WATEQ4F로 계산한 결과, 광물종들의 포화지수와 TDS는 대부분 양의 상관관계를 보였다. 수질에 주성분 원소를 공급할 것으로 예상되는 알바이트, 석영, 깎사이트, 석고 등은 대부분 용해성 환경에 있는 것으로 계산되었으며, 방해석과 돌로마이트는 침전조건에 점토광물들은 침전과 용해의 경계에 집중되었다.

7. 연구지역에 방치된 광폐석에는 황화광물이 많으며, 이들은 EC와 TDS를 상승시키는데 큰 영향을 미쳤다. 갭내수에는 SO₄의 함량이 최대 181.845 mg/l 이나, 지표수에서 급격히 증가하여 287.099 mg/l에 달하고 지하수에서도 249.927 mg/l가 검출되었다. 황산염광물들의 용해도를 계산한 결과, 이 SO₄²⁻의 농도는 약 150 mg/l 이상에서 포화상태에 도달할 것으로 산출되었다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(KOSEF 99-2-221-004-5)의 지원을 받았음을 명기하며 이에 깊이 감사한다.

참고문헌

- 윤성효 (1993) 의성분지 중앙부 금성산 화산암 복합체의 화산활동과 쿨드론 구조. 지질학회지, 29권, p. 309-323.
 이찬희, 이현구, 윤경무 (2001) 토현광산 수계에 분포하는 토양과 퇴적물의 지구화학적 특성, 이차적 오염 및 중금속의 거동. 자원환경지질, 34권, p. 39-53.
 이현구, 김상중, 윤혜수, 송영수, 김인수 (1993) 경북 동남부 오토산 주변의 동광화작용. 광산지질, 26권, p. 311-325.
 이현구, 이찬희, 김상중 (1997) 의성분지에 분포하는 백악기 경상누층군의 세일에 관한 암석지구화학. 자원환경지질, 30권, p. 1-14.
 장기홍 (1977) 경상분지 상부 중생계의 층서, 퇴적 및 지질구조. 지질학회지, 13권, p. 76-90.

- 지세정, 최선규, 도성재, 고용권 (1991) 의성지역의 금-은 광화작용. 광산지질, 24권, p. 151-165.
- 황상구, 김상욱 (1995) 금성산 칼데라내 관입용결응회암의 유상구조. 지질학회지, 31권, p. 456-466.
- 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.
- Boult, S., Collins, D.N., White, K.N. and Curtis, C.D. (1994) Metal transport in a stream polluted by acid mine drainage the Afon Goch, Anglesey, UK. Environ. Pollut., v. 84, p. 279-284.
- Brantley, S.L., Chesley, J.T. and Stillings, L.L. (1998) Isotopic ratios and release rates of strontium measured from weathering feldspar. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 62, p. 1493-1500.
- Bullen, T.D., Krabenhof, D.P. and Kendall, C. (1996) Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 60, p. 1807-1821.
- Chi, S.-J., Doh, S.-J., Choi, S.-G. and Lee, J.-H. (1989) Geochemistry of Cu-Pb-Zn-Ag deposits from the Euseong mineralized area. Jour. Kor. Inst. Mining Geol., v. 22, p. 253-266.
- Choi, S.-G., Choi, S.-H., Yun, S.-T., Lee, J.-H. and So, C.-S. (1992) Genetic environment of hydrothermal copper deposits in Ogsan mineralized area, Gyeong-sangbukdo Province. Jour. Kor. Inst. Mining Geol., v. 25, p. 233-243.
- Collerson, K.D., Ullman, W.J. and Torgerson, T. (1988) Groundwaters with unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the Great Artesian basin Australia. Geology, v. 16, p. 59-63.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. Sci., v. 133, p. 993-995.
- Drever, J.I. (1997) The geochemistry of natural waters. 3th ed., Prentice Hall, 436p.
- 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.
- Merrington, G. and Alloway, B.J. (1994) The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. Applied Geochem., v. 9, p. 677-687.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W. (1986) The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters. Science, v. 232, p. 54-56.
- Nordstrom, D.K. and Munoz, J.L. (1986) Geochemical thermodynamics. Blackwell Sci. Pub. Co., 477p.
- 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.
- Salomons, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. Jour. Geochem. Explor., v. 52, p. 5-23.
- 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.
- 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.