

국내 폐금은광산 주변 수계내의 As의 화학적 특성

이지민 · 이진수 · 전효택*

서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부

Chemical Speciation of Arsenic in the Water System from Some Abandoned Au-Ag Mines in Korea

Ji-Min YI, Jin-Soo Lee and Hyo-Taek Chon*

School of Civil, Urban and Geosystem Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

The objectives of this study are (1) to determine the extent and degree of As contamination of the water and sediments influenced by mining activity of the abandoned Au-Ag mines, (2) to examine As speciation in contaminated water, (3) to monitor variation of As contamination in water system throughout the dry and wet seasons, and (4) to investigate the As chemical form in the sediments through the sequential extraction analyses. Natural water (mine water, surface water and groundwater) and sediments were collected in six abandoned Au-Ag mine (Au-bearing quartz veins) areas. The contamination level of As in mine water of the Dongil (524 $\mu\text{g/L}$) is more higher than the tolerance level (500 $\mu\text{g/L}$) for waste water of mine area in Korea. Elevated levels of As in stream water were also found in the Dongil (range of 63.7~117.6 $\mu\text{g/L}$) and Gubong (range of 56.1~62.9 $\mu\text{g/L}$) mine areas. Arsenic contamination levels in groundwater used by drinking water were more significant in the Dongil (11.3~63.5 $\mu\text{g/L}$), Okdong (0.2~68.9 $\mu\text{g/L}$) and Gubong (2.0~101.0 $\mu\text{g/L}$) mine areas. Arsenate [As(V), H_2AsO_4^-] is more dominant than arsenite [As(III), H_3AsO_3] in water system of the most mine areas. The concentration ratios of As(III) to As(total), however, extend to the 95% in stream water of the Okdong mine area and 70~82% in groundwater of the Okdong and Dongjung mine areas. As a study of seasonal variation in the water system, relatively high levels of As from the dongil mine area were found in April rather than in September. Sequential extraction analysis showed that As was predominantly present as coprecipitated with Fe hydroxides from sediment samples of the Dongjung and Gubong mine (35.9~40.5%), which indicates its possibility of re-extraction and inducing elevated contamination of As in the reductive condition. In sediments from the Dongil, Okdong and Hwachon mine area, high percentage (55.2~83.4%) of As sulfide form was found.

Key words : abandoned Au-Ag mine arsenic, arsenic speciation, sequential extraction

본 연구는 국내 폐금은광산 지역에서의 광산활동의 의한 (1)수계의 물시료 및 퇴적물 내의 As의 오염 수준, (2) 오염된 자연수 중에 존재하는 As의 화학종의 조사, (3) 수계내 As의 건/우기에 따른 계절적 변화, (4) 연속추출분석법을 이용한 퇴적물내의 As의 화학적 형태연구를 목적으로 한다. 본 연구를 위하여 국내 6개의 폐금은광산 지역에 대하여 갭내수, 하천수 및 지하수 등의 자연수와 하상퇴적물을 채취하였다. 동일광산 갭내수의 As의 함량이 524 $\mu\text{g/L}$ 로 국내 광산폐수내 기준치(500 $\mu\text{g/L}$)를 초과하였으며, 하천수 역시 동일(63.7~117.6 $\mu\text{g/L}$)과 구봉(56.1~62.9 $\mu\text{g/L}$) 광산지역에서 부화되어 있었다. 연구지역내에서 음용수로 사용하고 있는 지하수내 비소의 함량은 동일, 옥동과 구봉광산에서 각각 11.3~63.5 $\mu\text{g/L}$, 0.2~68.9 $\mu\text{g/L}$ 과 2.0~101.0 $\mu\text{g/L}$ 으로 일부 시료에서 국내 먹는 샘물 기준치(50 $\mu\text{g/L}$)를 초과하였다. 대부분의 수계에서 arsenate [As(V), H_2AsO_4^-]가 arsenite [As(III), H_3AsO_3]에 비해 우세한 존재형태이나 총As함량에 대한 arsenite(III)의 함량비가 옥동광산지역의 하천수 시료에서 최고 95%까지 존재하고 있었으며 옥동과 동정광산 지역의 지하수에서는 70~82%를 나타내었다. 수계내의 As의 계절적 변화의 관찰 결과, 동일광산지역의 수계에서 우기(9월 채취시료)에 비해 건기(4월 채취시료)에 상대적으로 부화된 양상을 명확히 보였다. 퇴적물에 대한 연속추출분석결과 As는 동정과 구봉광산의 시료에서 주로 비결정질 철수산화물과 공침전한 형태로 존재하고 있었으며(35.9~40.5%) 이는 환원환경 하에서의 As의 재 용출에 의한 오염의 진행을 야기할 수 있다. 그러나, 동일 및 옥동 광산지역의 하상퇴적물은 주로 황화물 형태로 존재했다(55.2~83.4%).

주요어 : 폐금은광산, As, 화학종, 연속추출분석법

*Corresponding author: chon@snu.ac.kr

1. 서 론

휴·폐금속광산에서의 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들(폐석, 광미, 광산폐수 등)에 의한 토양 및 수계와 같은 지구화학적 환경에서의 유독성 원소들(As, Pb, Cu, Cd, Cr, Hg 등)의 오염에 대한 환경영향평가가 수행되어 보고되고 있다(Thornton, 1983; Merrington and Alloway, 1994; Davies and Ballinger, 1990; Jung and Thornton, 1996; Chon *et al.*, 1998). 특히 폐금은광산 지역도 예외가 아니며 이들 지역에서의 오염 특징은 As로 주로 함유은석영맥에 황화광물로 존재하는 함As광물의 풍화 및 채광과 제련활동에 의해 구광도, 폐석, 광미나 산성 광산폐수(acid mine drainage, AMD)등에 의해 주변의 토양, 작물 및 수계로 직·간접적으로 이동하여 높은 수준의 오염을 야기한다고 알려져 있다(Smedley *et al.*, 1996; Nriagu and Wong, 1997; 안주성, 2000; 이철규 등, 2000). As는 일반적으로 독성물질과 발암성 물질로서 알려져 있으며 -3, 0, +3, +5 등의 다양한 산화 상태로 존재하나 일반적으로 자연의 다양한 매체 내에서는 아비산이온(+3, arsenite) 또는 비산이온(+5, arsenate)의 산화음이온(oxyanion)의 무기 형태와 생물학적 메틸화 반응에 의한 MMAA(monomethylarsonic acid), DMAA(dimethylarsinic acid)의 유기 형태로 주로 나타난다. As의 독성, 용해도 및 이동도는 이러한 산화상태와 유기, 무기 형태에 따라 의존하며 환원, 무기 형태가 산화, 유기 형태보다 일반적으로 독성이 커진다. 특히 자연수 내의 As의 화학종 중 대부분을 차지하는 무기형태의 As는 수용액 상태에서 중성 또는 산화환경에서는 As(V)(arsenate, $H_2AsO_4^-$)가 안정화되며, 환원환경, 산성 또는 circum-neutral pH 수준에서는 As(III)(arsenite, H_3AsO_3)가 우세하며 As^{3+} - As^{5+} 의 변환은 느리고 비평형 상태의 경우가 많다(Fergusson, 1990). 또한 As(III) 형태가 용해도 및 이동도에 있어서도 As(V) 보다 높으며 독성도 25~60배 이상 높은 것으로 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998). 따라서 As에 의한 정확한 환경영향평가를 위해서는 매체 내 As의 화학적 형태에 대한 조사가 필수적이다. 폐금은광산 지역의 수계내의 As는 다른 대부분의 중금속 원소들과는 달리 넓은 pH 범위(1~12)의 용해도를 보이므로 광산수의 As의 오염은 산성광산배수(AMD)의 생성과는 다른 유해성을 가진다. 폐금속광산 지역의 수계내 As의 함량은 필연적으로 기후, 지질학적 또는 수리학적 환경, 광석/맥석 광물 등에 의해 다른 특징을 보인다(Williams, 2001).

국내의 경우, 폐금은광산 주변지역의 토양과 수계에서 As의 지구화학적 분산과 오염영향에 대한 연구가 수행되고 있으나(이찬희 등, 1999; 박영석과 김진, 2000; 안주성, 2000; 이철규 등, 2000) 아직까지 국내에서 폐금은광산 주변지역의 갭내수, 하천수 및 지하수의 수계와 하상퇴적물 내의 As의 오염현황 자료는 부족한 상황이며 특히 화학적 형태에 따라 독성의 차이를 크게 보이는 As의 화학적 형태에 대한 연구가 미비하다.

본 연구에서는 국내의 폐금은광산 중에 광산폐기물(폐석 및 광미) 및 주변 토양내의 As의 오염이 심화되어있는 6개 광산을 선정하여 이들 폐금은광산 주변지역의 갭내수, 하천수를 비롯한 지표수와 하상퇴적물 및 지하수 내의 As 오염의 정도 및 화학적 형태에 따른 거동 특성을 조사하고 As의 독성 및 이동성에 큰 영향을 미치는 수계내의 As의 화학적 형태를 규명하여 보다 실질적인 환경오염평가를 수행하고 계절적인 오염정도의 변화를 모니터링하고자 한다.

2. 시료채취 및 화학분석

본 연구는 국내 폐금은광산 중에 광산폐기물 및 주변 토양내의 As의 오염이 심화되어 있는 경북지역의 의성군 가곡면의 동일광산과 옥산면의 옥동광산, 영덕군 지품면의 동정광산, 영덕읍의 화천광산 및 축산면의 도곡광산을 대상으로 하였으며 또한 1999년 광미 및 광산폐기물에 대한 환경복구사업이 완료된 충남 청양군의 구봉광산의 6개 광산을 대상으로 하였다. 연구대상 광산이 모두 폐금은광산이나 옥동광산은 금, 은에 대한 채굴에 대한 기록이 남아있는 전형적인 금속광산으로 각 광산별 지질, 광종, 가행 기간 등의 광산개요는 Table 1에 정리하였다. 각각의 광산인근지역에서 접근가능한 갭내수 갭내수 및 광미적지장 부근의 침출수 시료와 계곡수, 하천수 및 지하수 시료를 채취하였다. 또한 시료채취가 가능한 하천에서 하상퇴적물을 하천수 시료와 같이 채취하였다(Table 2). 각 광산지역에서 광산활동에 영향을 받지 않은 것으로 판단되는 인근 지역을 비교지역으로 선정하여 비교지역의 하천수 및 지하수 시료도 같이 채취하였다. 대부분의 시료 채취는 2001~2002년 사이에 수행되었으며, 수계내의 As 오염의 계절적 변화를 관찰하기 위한 동일광산의 시료들은 2001년 9, 10월과 2002년 4월 및 9월에 세 차례에 걸쳐 채취하였다.

채취된 자연수 시료는 시료채취 후 현장에서 수소이온농도(pH), 산화환원전위(Eh), 온도, 전기전도도, 탁도,

Table 1. Mine descriptions of six abandoned Au-Ag mine sites.

Mine	Type of ore deposit	Major metals	Main geology	Production	Working period
Dongil	fissure filling deposit	Au, Ag, Cu, Zn	sedimentary and volcanoc rock	-	1975-1992
Okdong	fissure filling deposit	Cu, Pb, Zn (Au, Ag)	sedimentary rock (shale, sandstone)	-	1936-1988
Dongjung	fissure filling deposit	Au, Ag (Cu, Pb, Zn)	sedimentary rock and biotite granite	Au ore 105 ton (1975-1976)	1933-1976
Dogok	fissure filling deposit	Au, Ag, Cu, Pb, Zn	sedimentary rock and quartz porphyry	-	1933-1977
Hwachon	fissure filling deposit	Au, Ag, Pb, Zn	sedimentraty rock	-	1936-1980
Gubong	fissure/hydrothermal vein	Au, Ag	metasedimentary rock	Au 13ton, Ag 4 ton	1926-1977

Table 2. The number of water and sediment samples in the six abandoned Au-Ag mine sites.

		Dongil	Okdong	Dongjung	Dogok	Hwachon	Gubong
Mine water		1*	3	-	1	-	-
Stream water	contaminated area	7	8	4	3	5	2
	control area	3	-	1	-	1	1
Groundwater	contaminated area	4	12	3	2	3	4
	control area	2	-	-	-	-	2
Sediment		2	2	1	3	1	2

*number of samples

용존산소(DO)를 Orion사의 SA720 pH/Ion meter와 portable 290A pH meter 및 Conductivity/ TDS meter Model 124를 이용하여 측정하였다. 화학성분 분석을 위하여 채취된 자연수 시료는 수동펌프를 이용하여 동일 압력 하에서 셀룰로스 질산염 막막필터(0.45 µm-pore)로 여과하여 부유물질을 제거한 후 양이온 분석용과 음이온 분석용으로 나누어 보관하였으며, 양이온 분석용 시료는 시간의 경과에 따라 시료용기 벽면에 양이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 농질산을 가해 pH를 2이하로 조정하였다. 시료채취이후 분석까지 모든 운반 및 보관은 아이스박스과 냉장고를 이용하여 저온 상태(<4°C)를 유지하였다. 양이온 정량분석은 AAS로 Na와 K를, ICP-AES를 이용하여 Mg, Ca, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb 등의 함량을 분석하였으며 음이온 정량분석은 Dionex사의 이온크로마토그래피(IC; Ion Chromatography)를 이용하여 F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻를 분석하였으며 HCO₃⁻는 적정법으로 측정하였다. 일부 시료내의 As는 silica-based anion-exchange cartridges(500 mg sorbent of 40 µm particle size and 60-A pore size, Yalcin and Le, 2001)를 이용하여 As(III)과 As(V)를 분리하여 광주과학기술원의 수화물 생성-AAS(HGAAS, Perkin Elmer 5100) 및 일본 농업환경연구소의 GRAAS(HITACHI)를

이용하여 측정하였으며 화학분석 과정에서 중복시료와 공시료를 첨가하여 전도관리(quality control)을 실시하였으며 분석결과의 정밀도 및 정확도는 각각 10% 이하 및 ±10%(회수율)로서 양호 하였다.

하상퇴적물 시료는 대기 중에서 자연 건조 후 막자와 유발을 이용해 멩쳐진 부분을 분리시킨 다음 -80 mesh(<180 µm) 입도로 체질하여 퇴적물내의 As의 화학적 존재형태와 수계내로의 이동의 가능성을 조사하기 위하여 퇴적물 시료에 대한 연속추출법(Sequential Extraction)을 적용하였다. 다른 중금속원소들과는 상이한 거동을 보이는 As에 초점을 맞추기 위해 본 연구에서는 안주성 등(2002)에서 적용한 Keon *et al.*(2001), Tessier *et al.*(1979) 및 Loeppert and Inskeep(1996)의 분석법을 사용하였으며 연속추출법을 적용한 시료내의 As는 HITACHI사의 Z5010 Model의 GRAAS를 사용하여 일본 농업환경연구소에서 분석하였다.

3. 화학분석 결과 및 토의

3.1. 수계의 수리물리·화학적 특성

강내수, 광미장 및 폐석장 주변의 침출수, 주변 지역의 계곡수 및 하천수를 비롯한 지하수 시료의 현장 측정을 실시한 물리적 특성 및 음이온의 함량을 Table 3

Table 3. Field parameters and concentrations of anions in water samples from six abandoned Au-Ag mine sites(unit in mg/L).

Sample type	pH	EC(μ S/cm)	Eh(mV)	F	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
Mine water r(n=1)*	8.3	360	472	0.2	4.2	6.4	114.4	506.5
Stream water (n=7)	range 7.5-9.8 mean 8.2	303-918 582	471-937 624	<0.01-0.6 0.2	2.1-6.9 4.2	<0.01-31.8 10.1	39.5-591.9 282.5	88.5-491.8 178.1
Stream water** (n=3)	range 7.3-8.1 mean 7.7	66-740 203	347-580 439	<0.01-2.9 1.0	1.9-7.5 5.3	<0.01-3293.5 1106.8	4.3-29.3 13.8	34.9-231.0 102.2
Groundwater (n=4)	range 7.4-7.9 mean 7.7	710-831 784	417-631 567	<0.01-0.5 0.3	13.5-19.3 15.8	21.0-29.4 27.0	200.1-253.0 231.1	0.0-995.8 410.2
Groundwater*** (n=2)	range 7.4-6.5 mean 6.9	342-550 446	637-646 642	<0.01 <0.01	8.6-77.8 10.2	8.1-39.7 23.9	27.8-46.9 37.4	109.1-268.1 188.6
Mine water (n=3)	range 3.6-7.0 mean 4.9	182-1350 687	583-708 635	0.1-1.4 0.7	0.0-4.1 2.1	<0.01-1.3 0.8	76.1-802.9 361.3	1.0-39.8 20.4
Stream water (n=8)	range 3.3-7.1 mean 5.7	215-2136 1066	367-631 506	<0.01-1.6 0.9	1.1-16.6 5.1	<0.01-70.9 14.0	27.1-1888.8 402.1	8.3-512.3 139.1
Groundwater (n=12)	range 6.6-7.4 mean 6.9	470-1671 1012	402-676 542	0.1-0.8 0.2	2.7-39.7 16.2	<0.01-362.4 88.7	107.2-1763.0 575.7	65.4-540.6 174.1
Stream water (n=4)	range 6.4-9.1 mean 7.4	246-502 393	430-579 528	0.1-0.1 0.1	6.7-7.4 7.0	2.7-10.3 8.2	43.0-280.9 174.9	22.2-82.1 52.4
Stream water** (n=1)	9.2	193	392	0.4	12.8	4.5	13.3	86.5
Groundwater (n=3)	range 7.2-7.3 mean 7.2	262-296 274	490-606 549	<0.01 <0.01	6.5-7.5 7.0	5.8-15.1 9.1	14.6-83.0 44.4	73.6-120.1 96.3
Mine water (n=1)	8.0	365	410	0.1	13.7	1.2	99.0	107.7
Stream water (n=3)	range 7.9-8.0 mean 8.0	369-420 396	448-586 504	0.1-0.2 0.1	13.4-14.3 13.9	0.8-1.2 1.0	73.3-95.2 84.5	99.8-106.9 102.4
Groundwater (n=2)	range 6.6-6.9 mean 6.7	305-329 317	310-666 488	0.1-1.4 0.7	13.0-14.3 14.1	<0.01-0.5 0.3	36.3-41.5 38.9	101.7-119.2 110.4
Stream water (n=5)	range 7.4-7.9 mean 7.7	154-228 166	419-667 502	0.0-0.1 <0.01	7.9-8.8 8.3	<0.01 <0.01	6.4-29.4 18.1	62.8-95.3 81.1
Stream water** (n=1)	7.9	212	424	<0.01	8.7	<0.01	17.5	79.4
Groundwater (n=3)	range 7.7-7.9 mean 7.8	309-528 382	445-527 475	0.2-0.4 0.3	12.6-20.6 15.3	4.3-24.9 11.1	13.1-21.2 15.9	149.4-254.2 185.2
Stream water (n=2)	range 7.6-8.7 mean 6.4	162-470 110	563-567 574	<0.01-0.1 <0.01	7.2-13.4 11.3	<0.01-3.0 1.5	5.3-365.5 185.4	79.6-128.6 104.1
Stream water** (n=1)	7.4	110	612	<0.01	7.7	2.9	5.3	46.0
Groundwater (n=4)	range 6.3 mean 6.9	200 370	537 548	<0.01 0.1	8.5 16.7	60.0 26.8	2.8 24.0	22.6 138.1
Groundwater** (n=2)	range 7.6 mean 6.3	162 260	563 549	<0.01 0.1	7.2 19.9	3.0 40.0	5.3 12.4	79.6 69.6

*number of sample, **stream water from control area, ***groundwater from control area

Table 4. Concentrations of cations in water samples from six abandoned Au-Ag mine sites(unit in mg/L).

Sample type	Al	Cd	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	Zn
Mine water (n=1)*	<0.1	<0.1	58.8	<0.1	<0.1	1.8	37.9	<0.1	8.0	<0.1	0.2
Stream water (n=7)	range <0.1	<0.1	27.5-70.0 46.2	<0.1	<0.1	0.2-2.0 1.1	10.1-85.6 45.7	<0.1	4.0-8.8 5.7	<0.1	<0.1-1.1 0.4
Stream water** (n=3)	range <0.1	<0.1	5.4-59.6 23.5	<0.1	<0.1	0.8-2.0 1.3	1.4-15.1 6.1	<0.1	3.9-6.7 5.2	<0.1	<0.1
Groundwater (n=4)	range <0.1	<0.1	60.8-67.0 65.0	<0.1	<0.1	1.7-2.4 2.2	24.6-26.8 25.9	<0.1	22.2-69.7 53.9	<0.1	<0.1
Groundwater*** (n=2)	range <0.1	<0.1	34.5-37.7 36.1	<0.1	<0.1	0.7-2.2 1.4	7.8-23.3 15.5	<0.1	5.8-30.2 18.0	<0.1	<0.1-0.2 0.2
Mine water (n=3)	range 0.1-5.6	<0.1-0.3	10.4-97.8 0.4-4	<0.1-1.60	<0.1-1.60	0.7-1.5	1.9-23.8 0.6-15.4	<0.1-2.0	3.2-6.2	<0.1-2.0	8.6-63.8
Stream water (n=8)	range <0.1-2.6	<0.1-0.4	40.0-288.1 0.1-5.9	<0.1-1.4	<0.1-1.4	1.1-8.6	6.6-133.2 4.7-12.5	<0.1-1.2	4.7-12.5	<0.1-1.2	0.1-84.9
Groundwater (n=12)	range <0.1-0.4	<0.1	60.0-348.0 170.9	<0.1	<0.1	0.5-17.3	11.8-24.3	<0.1	9.2-40.7	<0.1-0.2	<0.1-0.3
Stream water (n=4)	range <0.1-0.2	<0.1	24.7-52.7 40.0	<0.1	<0.1	1.7-2.2	9.7-19.7	<0.1-8.4	7.1-8.4	<0.1	<0.1-5.6
Stream water** (n=1)	mean 0					1.9	14.90	4.30	7.5		2.5
Groundwater (n=3)	range <0.1	<0.1	23.9-30.0 26.9	<0.1	<0.1	3.5-5.0 4.4	9.3-12.1 10.70	<0.1	7.1-10.5 8.4	<0.1	<0.1-0.4 0.4
Mine water (n=1)	range <0.1	0.3	56.0	<0.1	<0.1	1.3	1.4	<0.1	15.6	<0.1	6.3
Stream water (n=3)	range <0.1-0.2	0.2-0.3	50.0-54.7	<0.1	<0.1	1.2-1.3	8.8-19.8	<0.1	15.0-15.3	<0.1	3.0-6.0
Groundwater (n=2)	range <0.1	<0.1	40.8-46.2	<0.1	<0.1	1.2-2.3	1.3-6.2	<0.1-1.2	13.5-17.7	<0.1	0.2-0.6
Stream water (n=5)	range <0.1	<0.1	12.4-24.8	<0.1	<0.1	0.6-1.2	3.7-5.3	<0.1-0.4	8.0-10.4	<0.1	<0.1-0.2
Stream water** (n=1)	mean 17.9					1.0	4.6	0.4	9.3		0.2
Groundwater (n=3)	range <0.1	<0.1	24.0-26.6	<0.1	<0.1	2.0-8.6	10.8-18.8	<0.1	21.7-56.4	<0.1	<0.1-0.2
Stream water (n=2)	range <0.1-0.1	<0.1	13.9-62.4	<0.1	<0.1-0.2	1.2-12.9	502-9.0	<0.1-0.2	8.0-8.1	<0.1	<0.1
Stream water** (n=1)	mean 0.1					7.0	7.1	0.2	8.1		
Groundwater (n=4)	range <0.1	<0.1	4.9-39.0 18.9	<0.1	<0.1	1.3-1.5	1.4-7.1	<0.1	5.6-18.5	<0.1	<0.1-0.5
Groundwater** (n=2)	range <0.1	<0.1	5.8-17.7 11.8	<0.1	<0.1	0.4-5.7	2.1-8.2	<0.1	9.5-22.7	<0.1	<0.1
	mean					2.8	5.1		16.1		

*number of sample, **stream water from uncontaminated area, ***groundwater from uncontaminated area

에 그리고 양이온의 함량을 Table 4에 제시하였다. 연구대상 광산 중 전형적인 산성광산배수의 특성을 보이는 옥동광산의 갯내수와 하천수의 시료들만 수소이온 농도(pH)가 3.3~7.1의 산성 내지 중성을 보였으며, 동일, 동정, 도곡, 화천 및 구봉 광산 지역의 물시료들은 대부분 중성 내지 약 알칼리성을 나타내었다. 특히 동일과 도곡광산은 갯내수로부터 하천수까지 대부분의 시료들이 pH 7.5 이상(평균 pH 8.0~8.3)의 값을 보여 높은 알칼리 환경임을 지시하고 있다. 동정광산의 경우는 하천의 하류에서 주변 지역의 생활하수의 유입으로 인한 높은 pH를 나타내었다. 산화환원전위(Eh) 역시 대부분의 시료가 367~708 mV의 자연수 값과 비슷한 범위를 보였다. 현장에서 측정하는 전기전도도는 연구대상 광산 중에 옥동>동일>도곡>동정>구봉=화천 광산의 순으로 감소하였다. 특히 옥동광산의 경우 갯내수(평균 687 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 하천수(평균 1066 $\mu\text{S}/\text{cm}$)와 지하수(평균 1012 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 모두에서 매우 높은 값을 나타내며 낮은 pH로 인한 주변 암석 및 토양과의 반응으로 인한 용존물질의 부화를 시사한다. 대부분의 물시료들에서 F는 1.0 mg/L 이하의 낮은 함량을 보였으며 Br^- , NO_2^- , PO_4^{3-} 과 같은 음이온들은 검출되지 않았으나, 동일과 옥동광산의 수계내의 SO_4^{2-} 의 부화가 특징적으로 나타났다. 동일광산의 경우 갯내수, 하천수 및 지하수에서 SO_4^{2-} 의 평균함량이 각각 114.4, 282.5와 231.1 mg/L로 비교지역의 하천수와 지하수에 비해 6~20배까지 부화된 값을 나타내었고 옥동광산 지역도 갯내수, 하천수 및 지하수에서 각각 361.3, 402.1 및 575.7 mg/L의 함량을 보여 이들은 황화광물의 풍화에 의한 영향으로 추론할 수 있다. 지하수의 경우 이 두 지역에서 모두 음용수로 사용되고 있으며 SO_4^{2-} 의 기준치(200 mg/L)를 초과하였다. 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 함량은 동일광산의 비교지역의 하천수, 옥동광산의 지

하수에서 높은 함량을 나타내었으며 음용수로 사용되는 옥동광산의 지하수는 먹는 샘물 기준치인 10 mg/L를 초과하였다. 옥동광산은 다른 폐금광산들과는 달리 수계 내에는 Cd, Fe, Ca, Mn, Pb 및 Zn 등과 같은 중금속들이 부화되어 전형적인 산성광산배수의 특성을 나타내었으며 특히 음용수로 사용되는 지하수 내에 Al과 Pb가 먹는 샘물 기준치를 초과하였다. 동정과 도곡광산의 자연수 시료에는 Mn의 함량이 부화되어 있었으며 특히 도곡광산 지역의 음용수로 사용되는 지하수에서 Mn의 함량이 먹는 샘물 기준치(0.3 mg/L)를 초과하였다.

3.2. 수계내의 As의 오염 특성

각 연구대상 광산의 갯내수, 광미장 및 폐석장 주변의 침출수, 주변 지역의 계곡수 및 하천수를 비롯한 지하수 시료 내의 As의 총함량은 Table 5와 Fig. 1에 정리하였다. 갯내수의 경우 동일 광산의 시료에서 524 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 국내 광산침출수 기준치를 초과하는 것으로 나타났으나 옥동과 도곡광산의 갯내수에는 각각 17.4, 2.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 비교적 낮은 함량을 보였다. 하천수 시료 중에서는 동일광산 지역에서 86.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 의 함량을 보여 국내 하천수 수질기준(50 $\mu\text{g}/\text{L}$)을 초과하였으며, 구봉 및 옥동 광산에서는 평균함량이 각각 40.9, 12.7 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 하천수 수질기준보다는 낮으나 상당히 부화가 진행되어 있었다. 본 연구대상 광산 지역에서 채취한 지하수 시료는 옥동, 도곡 및 구봉광산의 생활용수로 사용되는 지하수 시료 하나씩을 제외한 모든 시료가 각 지역 주민들이 식수로 사용하는 지하수로서, 동일과 옥동광산지역의 지하수 시료들에서 국내 음용수 기준치인 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 초과하는 오염수준을 보였다. 동정광산의 지하수는 국내 기준치보다는 낮으나 미국 EPA의 기준치인 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 초과하는 함량을 나타내었다. 도곡이나

Table 5. Arsenic concentration of mine, stream and groundwater from six abandoned mine sites(unit in $\mu\text{g}/\text{L}$).

			Dongil	Okdong (base metal)	Dongjung	Dogok	Hwachon	Gubong
Mine water		range	524.0	0.3-33.0	-	2.2	-	-
		mean		17.4				
Stream water	contaminated area	range	63.7-117.6	<0.1-28.0	2.0-10.8	<0.1-6.0	<0.1-8.0	56.1-62.9
		mean	86.3	8.0	5.2	2.9	2.2	59.5
	control area	range	0.9-49.2	-	0.2	-	<0.1	3.6
		mean	17.1					
Ground water	contaminated area	range	11.3-63.5	0.2-68.9	3.0-15.4	0.7-0.8	2.3-6.9	2.0-101.0
		mean	35.1	27.2	7.6	0.8	3.9	30.9
	control area	range	0.9-1.5	-	-	-	-	0.5-1.0
		mean	1.2					0.8

화천광산의 경우 광미나 토양의 비소의 오염 수준에 비해 수계 내로의 오염은 비교적 낮은 수준을 나타내었다. 연구대상 광산의 하천수 및 지하수 내의 As의 함량을 비교지역 내 하천수 및 지하수 내의 As의 함량과 비교하면 동일광산의 경우, 비오염 하천수(2002년 4월 채취시료; 49.2 µg/L, 2002년 9월 채취시료; 평균 1.0 µg/L)에 비해 약 2~70배, 비오염 지하수(평균 1.2 µg/L)의 약 10배정도 부화되어 있었으며, 동정광산은 비오염 하천수(0.2 µg/L)에 비해 약 10~50배, 구봉광산은 비오염 하천수(3.6 µg/L)에 비해 약 17배, 비오염 지하수(평균 0.8 µg/L)에 비해 약 10~100배 이상 부화되어 있어 광산활동으로 야기된 수계 내의 As의 오염임을 시사하였다.

수계내의 As의 오염수준이 높았던 동일광산에 대해서는 건기와 우기와의 함량비교를 위해 4월과 여름철 장마후인 9~10월의 지속적인 샘플링을 실시한 시료들을 Fig. 2에 나타내었다. 동일 지점에서 채취한 하천수 시료들은 건기에 비하여 우기 때의 함량이 약 74% 정도를 보이며 지하수 시료는 약 22% 정도를 나타내어 여름철 동안의 강수에 의한 희석효과를 보이는 것으로 생각할 수 있다.

연구대상 광산지역에서의 갭내수, 하천수 및 지하수의 As에 의한 오염의 평가를 실질적으로 하기 위해 일부 시료들에 대해 자연수 내의 주 존재종인 As(III)과 As(V)의 화학종 분리 분석을 수행하였다. 그 결과 As(III)과 As(V)의 존재비를 Fig. 3에 각 광산의 하천수(a) 및 지하수(b) 시료를 나누어 도시하였다. 갭내수 시료는 옥동광산의 한 시료만 약 7%의 As(III)의 함량비를 보였으며 나머지는 모두 As(V)의 형태로 존재하였다. 하천수 시료는 동일광산에서 약 4~9%, 옥동광산은 95%, 동정광산은 16~46%, 화천광산의 수계 하류의 담전지못의 물시료에서 15% 그리고 구봉광산은 16~26%의 전체 As에 대한 As(III)의 함량비를 보였으며 도곡 및 화천광산의 다른 하천수 시료들은 모두 As(V)의 형태로 존재하였다. 지하수 시료는 동일과 도

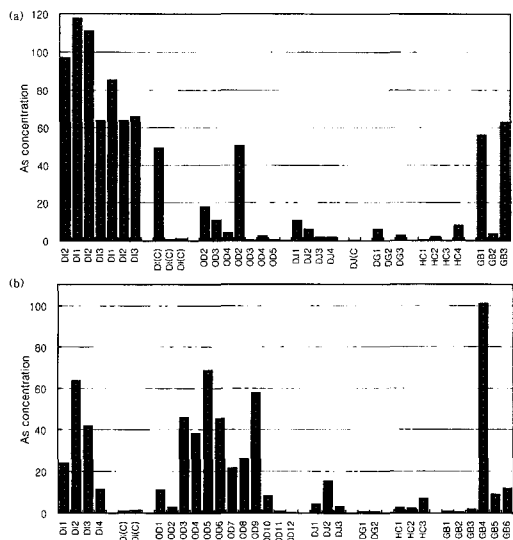


Fig. 1. Arsenic concentration(µg/L) of stream(a) and groundwater(b) samples from the six abandoned Au-Ag mine sites. (DI: Dongil, OD:Okdong, DJ: Dongjung, DG: Dogok, HC: Hwachon, GB: Gubong).

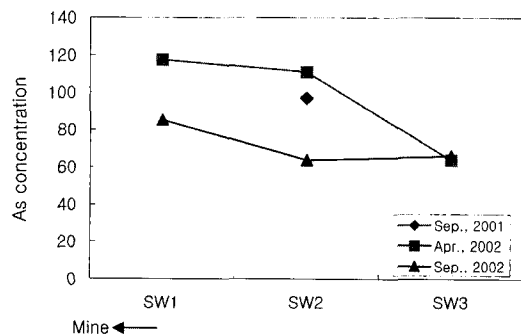


Fig. 2. Seasonal variation of As concentration(µg/L) in stream water samples from Dongil mine site.

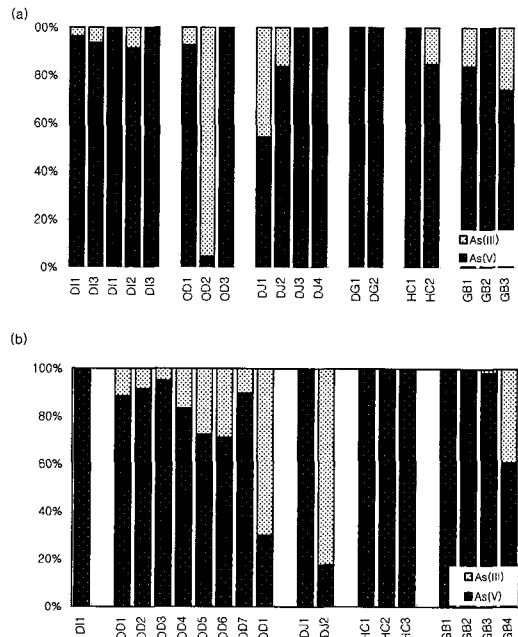


Fig. 3. Arsenic speciation of stream(a) and groundwater(b) samples from the six abandoned Au-Ag mine sites (DI: Dongil, OD:Okdong, DJ: Dongjung, DG: Dogok, HC: Hwachon, GB: Gubong).

곡광산의 경우는 모두 As(V)의 형태로 존재하는 것으로 나타났으나 이들 중 1 µg/L 이하의 함량을 나타내는 시료들에 대한 As 화학종 분리와 분석은 분석상의 검출한계 등에 의해 신뢰할 수 없는 것으로 생각되며 따라서 1 µg/L 이하의 함량을 나타내는 시료들은 화학종 분리에서 제외하였다. 옥동광산은 2002년 4월 채취 시료는 5~29%를 9월 채취시료는 약 70%정도의 As(III) 함량비를 나타내었으며 이 시료는 감계마을 공동우물로 건기의 11%에서 증가된 As(III)의 함량비를 보였으며 산화환원전위(555 mV에서 402 mV로)가 다소 감소하였다. 동정광산의 지하수에서는 약 82%, 구봉광산은 약 2~39%의 As(III)의 함량비를 나타내었다.

3.3. 하상퇴적물 내의 As의 오염 특성

본 연구대상 광산지역 내의 하천수와 하상퇴적물의 As의 거동을 추론하기 위해 연구 광산 중에 하상퇴적물 채취가 용이한 하천에서 각 광산별로 약 1~2개의 하상퇴적물을 채취하여 연속추출분석법을 적용하였다. 본 연구에 사용된 연속추출분석법은 대부분 양이온으로 존재하는 다른 중금속과는 다르게 일반적으로 음이온으로 존재하는 As에 초점을 맞춘 분석법을 사용하기 위해 안주성 등(2002)에서 적용한 Keon *et al.*(2001), Tessier *et al.*(1979) 및 Loeppert and Inskip(1996)의 분석법을 사용하였다(Table 6). 이 연속추출분석법을 통한 As

의 화학적 형태 분석은 순차적으로 이온교환성 형태(step 1), 강한 흡착 형태(step 2), 탄산염 결합형태(step 3), 비정질 철수산화물 결합형태(step 4), 결정질 철수산화물 결합형태(step 5)와 황화물 및 잔류상(step 6)으로 구분되어졌다. 각 광산별 하상퇴적물 내의 As의 화학적 존재 형태를 그래프로 나타내었다(Fig. 4). 대부분의 시료에서 As의 이온교환성 형태(step 1), 강한 흡착 형태(step 2) 및 탄산염 결합형태(step 3) 등의 절대 함량은 총함량에 비해 각각 0.01~1.08%, 1.2~5.9%와 0.1~2.4%로 비교적 낮게 분석되어졌다. 그러나, 동일광산의 광미적치장 바로 하부의 계곡의 퇴적물의 총함량에 대한 As의 이온교환성 형태(step 1)의 비가 다른 대

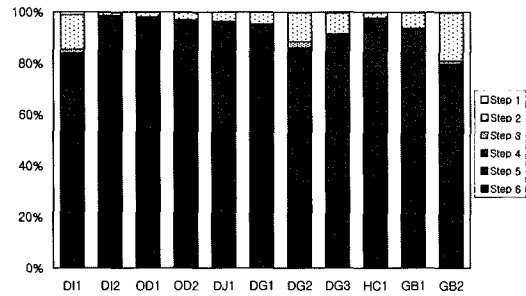


Fig. 4. Partitionings of As sequentially extracted in sediments from the six abandoned Au-Ag mine sites (DI: Donggil, OD:Okdong, DJ: Dongjung, DG: Dogok, HC: Hwachon, GB: Gubong).

Table 6. The chemical extracts of sequential extraction for As.

Step	Chemical form of As	Extractant	References
Step 1	Ionically bound As	1M MgCl ₂ (pH 8)	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 2	Strongly absorbed As	1M NaH ₂ PO ₄ (pH 5)	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 3	As coprecipitated with carbonates	1M NaOAc(pH 5)	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Step 4	As coprecipitated with amorphous Fe oxyhydroxides	0.175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0.1M H ₂ C ₂ O ₄	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 5	As coprecipitated with crystalline Fe oxyhydroxides	0.3 M Sodium citrate, 1M sodium bicarbonate, Sodium dithionite	Loeppert and Inskip (1996)
Step 6	sulfides and remaining recalcitrant As minerals	aqua regia	Ure(1995)

Table 7. Arsenic content, As(III) ratio and other contaminants of water samples from six abandoned Au-Ag mine sites.

	Dongil	Okdong(base metal)	Dongjung	Dogok	Hwachon	Gubong
Mine water(µg/L)	524.0	0.3-33.0	-	2.2	-	-
Stream water(µg/L)	63.7-117.6	<0.1-28.0	2.0-10.8	<0.1-6.0	<0.1-8.0	56.1-62.9
Ground water(µg/L)	11.3-63.5	0.2-68.9	3.0-15.4	0.7-0.8	2.3-6.9	2.0-101.0
As(III) ratio(%)	4-9 (SW)	7 (MW)	16-46 (SW) 82 (GW)	-	15(SW)	16-26(SW) 2-39(GW)
		95 (SW) 11-70 (GW)				
Other contaminants	SO ₄	NO ₃ -N, SO ₄ , Pb, Cd, Al	Mn, Zn	Mn	-	-

MW(mine water), SW(stream water), GW(Ground water)

부분의 시료들보다 약 4배 이상 부화되어 있으며 특히 강한 흡착 형태(step 2)도 13.5%로 매우 높은 함량비를 보였으며 이는 동일광산의 광미시료에 대한 연속추출분석결과와 비슷하여 광미가 하천수계로 직접 유입되었음을 설명한다. 또한, 동정광산의 폐석적치장 하부 50m 지점과 이 수계의 하류에 위치하는 중김청동 하상퇴적물 시료 및 구봉광산의 광미적치장 앞 하천의 하상퇴적물 시료에서도 강한 흡착 형태의 As가 약 8.1~18.8%로 총함량에 대한 비율이 매우 높았으며 이들 시료에 대한 3단계인 탄산염 결합형태까지의 세 단계의 합이 9.2~20.3%로 수계 내에서의 As의 오염심화 가능성이 비교적 높게 나타나고 있다. 환원환경에서 하상퇴적물로부터의 재용출로 인한 오염이 심화될 수 있음을 지시하는 비정질 철수산화물 결합 형태의 As의 함량비는 옥동광산 시료와 도곡광산의 일부시료를 제외한 대부분의 시료에서 21.7~40.5%를 차지하였으며 동정광산과 구봉광산의 시료에서 35.9~40.5%의 매우 높은 수준을 나타내었다. 이들은 결정질 철수산화물 결합 형태(step 5)의 As가 대부분의 시료에서 2.2~9.2%의 낮은 수준을 보이는데 반해 매우 높은 값을 나타내어 As가 광미내의 유비철석 등의 오염원의 산화로 인해 2차적으로 생성된 철수산화물과의 결합이 우세했음을 지시한다.

4. 결 론

1) 본 연구대상 광산 중 옥동광산의 갱내수와 하천수등의 수계내의 수소이온농도(pH)는 3.3~7.1의 산성 내지 중성을 보였으며, 그 외의 동일, 동정, 도곡, 화천 및 구봉 광산 지역의 물시료들은 대부분 pH 6.3~9.2의 중성 내지 약 알칼리성을 보였다. 산화환원전위(Eh) 역시 대부분의 시료가 367~708 mV의 자연수의 값과 비슷한 범위를 보였으며 전기전도도는 옥동광산 지역의 수계에서 687~1066 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 매우 높은 값을 보이며 이는 낮은 pH로 인한 주변의 암석 및 토양과의 반응으로 인한 용존물질의 부화를 시사한다.

2) 연구대상 광산의 수계내의 As의 오염특성은 갱내수는 동일광산(524 $\mu\text{g}/\text{L}$)에서, 하천수는 동일광산(63.7~117.6 $\mu\text{g}/\text{L}$)과 구봉광산(56.1~62.9 $\mu\text{g}/\text{L}$)에서 높은 수준의 오염을 나타냈고, 지하수에서는 옥동광산(0.2~68.9 $\mu\text{g}/\text{L}$), 동일광산(11.3~63.5 $\mu\text{g}/\text{L}$)과 구봉광산(2.0~101.0 $\mu\text{g}/\text{L}$)에서 매우 오염이 심화된 것으로 나타났다. 또한 옥동광산의 하천수, 동정광산의 지하수에서 각각 95%와 82%의 전체 As에 대한 As(III)의 함량비를 나타내었다. 이외에도 음용수로 사용되는 지하수내

의 오염특성으로 옥동광산의 전형적인 금속광산의 특성에 따른 Pb, Cd 등의 중금속과 질산성질소가 먹는샘물 기준치를 초과하였으며, 동정과 도곡광산에서는 Mn이 동광산에서는 SO_4^{2-} 이 먹는샘물 기준치를 초과하는 것으로 나타났다.

3) 하상퇴적물에 대한 연속추출법을 적용한 결과, 대부분의 시료가 잔류상으로 존재하나, 동일과 동정 및 구봉광산의 퇴적물의 경우 강한 흡착 형태(step 2)의 As가 각각 13.5, 8.1, 18.8%의 높은 수준을 나타내었다. 환원환경에서의 As의 재용출로 인한 오염의 심화 가능성을 가지는 비정질의 철수산화물과의 공침전 형태(step 4)의 As가 대부분의 시료에서 21.7~40.5%를 차지하였으며 특히 동정과 구봉광산의 퇴적물 시료에서는 35.9~40.5%를 나타내었다. 따라서 동일, 동정 및 구봉광산의 수계내의 As의 부화로 인한 오염의 잠재성을 가지고 있다.

사 사

본 연구는 2001년도 한국학술진흥재단 기초과학연구 지원사업(KRF-2000-015-EP0010)의 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

박영석, 김진 (2000) 덕음광산 선광광미와 주변토양의 중금속에 대한 수평, 수직적인 분산에 관한 연구. *자원환경지질*, 33권, p. 91-100.

안주성 (2000) 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법. *서울대학교 공학박사학위논문*, 171p.

안주성, 김주용, 전철민, 문희수, 고일원, 김경웅 (2002) 폐금은광산 광미내 비소의 광물학적·화학적 형태 및 용출특성. 2002년도 추계학술발표회 논문집, 한국자원공학회, p. 77-82.

이찬희, 이현구, 조애란 (1999) 공주제일광산 수계에 분포하는 지하수, 지표수, 토양 및 퇴적물의 환경지구화학적 특성과 중금속 오염. *자원환경지질*, 32권, p.611-631.

이철규, 전효택, 정명채 (2000) 다덕광산주변 농경지의 비소 및 중금속 오염과 계절적 변화. *한국자원공학회지*, 37권, p. 53-66.

Chon, H.T., Ahn, J.S. and Jung, M.C. (1998) Heavy metal contamination in the vicinity of some base-metal mines in Korea; a review. *Geosystem Eng.*, v. 1, p. 74-83.

Davies, B.D. and Ballinger, R.C. (1990) Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environ. Geochem. Health*, v. 12, p. 291-300.

- Fergusson, J.E., Hayes, R.W., Uong, T.S. and Thiew, S.H. (1980) Geosystem Engineering Haq, A.U., Bates, T.E., Soon, Y.K., 1980, *Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils*. Soil. Sci. Soc. Am. J., v. 44, p. 772-777.
- Jung, M.C. and Thornton, I. (1996) Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine Korea. *Appl. Geochem.*, v. 11, p. 53-59.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. and Hemond, H.F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility sediments, *Environ. Sci. & Technol.*, v. 35, p. 2778-2784.
- Loeppert, R.H. and Inskeep, W.P. (1996) Iron, In *Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods*, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, p. 639-664.
- 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 U.K. *Applied Geochem.*, v. 9, p. 677-687.
- Nriagu, J.O. and Wong, H.K.T. (1997) Gold rushes and metal pollution. *Metal Ions in Biological Systems*, v. 34, p. 131-160.
- Raven, K.P., Jain, A. and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 344-349.
- Smedly, P.L., Edmunds, W.M., Pelig-Ba, K.B. (1996) Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: Some implications for human health. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 113, p. 163-181.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Thornton, I. (1983) *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, London, 501p.
- Williams, T.M. (2001) Arsenic in mine waters: an international study. *Environmental Geology*, v. 40, p. 267-278.

2003년 10월 9일 원고접수, 2003년 12월 18일 게재승인.