

## 울진 폐광산의 매립광미와 폐광석에 의한 주변 토양 및 수계의 오염특성

이인경 · 최상훈\*

충북대학교 지구환경과학과

### Characteristics of Stream and Soil Contamination from the Tailing Disposal and Waste Rocks at the Abandoned Uljin Mine

In Gyeong Lee and Sang Hoon Choi\*

Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Chungbuk, 361-763, Korea

Physicochemical characteristics of stream water, leachate, mine water and groundwater were investigated to estimate the influences of the tailing and waste rock from the abandoned Uljin mine area. Total extraction analysis and mineralogical studies were carried out to understand sulfide weathering and to determine the distributions of trace elements in the soil affected by mine waste (tailing, waste rock and leachate). The pH and EC value of the leachate from the tailing disposal ranged 2.9-6.0, 99~3,990  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectively, and the concentrations of dissolved major (up to 492 mg/l Ca; 83.8 mg/l Mg; 45.2 mg/l Na; 44.7 mg/l K; 50.8 mg/l Si) and trace elements (up to 826,060  $\mu\text{g}/\text{l}$  Fe; 131,230  $\mu\text{g}/\text{l}$  Mn; 333,600  $\mu\text{g}/\text{l}$  Al; 61,340  $\mu\text{g}/\text{l}$  Zn; 2,530  $\mu\text{g}/\text{l}$  Cu; 573  $\mu\text{g}/\text{l}$  Cd; 476  $\mu\text{g}/\text{l}$  Pb) were relatively high. The stream water showed the variation of dissolved metal concentrations in seasonally and spatially. The dissolved metal contents of the stream water increased by influx the leachate from the tailing disposal, but these of the down stream have been considerably decreased by mixing of dilute tributaries. The dissolved metal concentrations of the stream water at dry season (as February) were lower than these at rainy season (as May and July). These represent that the amounts of the leachate varied with season. However, stream water could not be effectively diluted by confluence with uncontaminated tributaries, because the flux of tributaries and streams reduced at dry season. Thus attenuations by dilution had been dominantly happened in rainy seasons. The order of accumulations of trace element in soils compared with background values revealed  $\text{Mn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$ . Sulfide minerals were mainly pyrrhotite, sphalerite and galena and chalcopyrite. Pyrrhotite was rapidly weathered along the edge and fractures, and results in the formation of Fe-(oxy)hydroxides, which absorbed a little amount of Zn.

**Key words** : Abandoned Uljin mine, Tailing disposal, Waste rock, Leachate, Dilution

울진광산 지역에 매립된 광미와 방치된 폐광석이 주변 하천에 미치는 영향을 평가하기 위해, 하천수, 침출수, 갭내수 및 지하수의 물리화학적 특성을 파악하였다. 또한 폐광석 내 황화광물의 풍화 특징을 파악하기 위한 광물학적 연구와, 토양 내 미량원소의 분산 특성을 파악하기 위한 총합량 분석을 수행하였다. 매립된 광미에서 발생하는 침출수의 pH의 범위는 2.9~6.0이며, EC는 99~3990  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 주원소(최대 492 mg/l Ca; 83.8 mg/l Mg; 45.2 mg/l Na; 44.7 mg/l K; 50.8 mg/l Si) 및 미량원소(최대 826,060  $\mu\text{g}/\text{l}$  Fe; 131,230  $\mu\text{g}/\text{l}$  Mn; 333,600  $\mu\text{g}/\text{l}$  Al; 61,340  $\mu\text{g}/\text{l}$  Zn; 2,530  $\mu\text{g}/\text{l}$  Cu; 573  $\mu\text{g}/\text{l}$  Cd; 476  $\mu\text{g}/\text{l}$  Pb) 함량이 높게 나타났다. 하천수의 물리화학적 특성은 침출수와 지류의 유입에 따른 공간적 변화와 강수량에 따른 시기별 변화가 관찰되었다. 침출수의 유입으로 하천수의 용존 이온의 농도는 증가하지만 오염되지 않은 지류와의 혼합에 의한 희석작용으로 하류로 갈수록 감소한다. 건기인 2월에는 침출수 유입량이 줄어 하천수의 용존 이온 함량이 우기보다 낮다. 하지만 건기에는 지류 및 하천수의 유량 감소로 인하여 희석작용이 상대적으로 미약하여 우기에 비해 오염 확산 범위가 더 넓은 것으로 확인되었다. 배경치와 비교한 울진광산 주변의 토양시료의 중금속 농집 순서는 망간>철>납>구리>아연으로 나타났다. 울진광산에서 산출되는 황화광물은 자류철석과 섬아연석이 주를 이루며, 방연석과 황동석이 수반된다. 이 중 자류철석이 가장 풍화가 빠르게 진행되었으며, 광물 내부에 발달된 균열부와 입자 가장 자리를 따라 내부로 산화가 진행되어 철수산화광물이 생성되며, 소량의 Zn을 흡착하는 것으로 밝혀졌다.

**주제어** : 울진광산, 매립광미, 폐광석, 침출수, 희석

\*Corresponding author: cshoon@chunngbuk.ac.kr

### 1. 서 론

국내에는 1,000여개의 크고 작은 금속광산들이 있으며, 대부분은 휴광 또는 폐광된 상태로, 광미 및 폐광석 등이 다양한 규모 및 형태로 산재되어있으며, 광산 산성배수 및 침출수가 하천수, 토양 및 하천퇴적물 그리고 지하수 등의 오염을 야기시켜 생태계 뿐 아니라 인간의 건강에도 영향을 미치고 있다(McGregor *et al.*, 1998; Prieto, 1998; Yu and Heo, 2001, Francisco Velasco *et al.*, 2005; Javier *et al.*, 2005 and 2007). 따라서 정부는 1990년대 후반 이후, 이런 휴·폐광된 금속 광산 중 주변지역의 오염이 우려되는 광산을 중심으로 복원사업이 단계적으로 진행되고 있지만, 예산 부족 등의 원인으로 적은 비용으로 단기간 가능하며, 유지관리 비용이 저렴한 매립방식이 주로 적용되고 있다. 하지만 매립법은 차폐물질의 노후화와 매립장 하부 지질구조 등이 고려되지 않을 경우, 유해 침출수가 지하수 및 지표수를 오염시킬 우려가 있다. 그 대표적인 예로 달성광산의 매립된 폐광석 및 광미로부터 황철석 및 중금속을 포함한 황화광물들의 산화에 의하여 발생하는 침출수로 인해 주변의 토양과 하천을 오염시킴으로써, 이들 침출수를 처리하기 위하여 추가로 소택지를 설치한 예가 보고된 바 있다(Lee *et al.*, 2003). 따라서 중금속에 의해 오염된 광산지역에서 효과적인 복원 방법을 결정하기 위해서는 과도한 복원비용의 지출 및 2차 오염에 따른 지하수 및 지표수 그리고 토양 오염의 우려가 없는 폐광산 지역의 중금속 오염원(광미 및 폐광석, AMD)에 대한 특성이 규명되어야 한다. 국내에서는 폐광산지역의 오염 특성을 파악하기 위해 공

기 중에 노출된 폐광석 내 황화광물의 풍화과정 연구를 통해 2차 광물의 생성 및 중금속의 거동 특성을 정량적으로 규명하고자 하는 시도가 있었으며(Lee *et al.*, 2004 and 2005), 광미, 토양 및 폐광석의 중금속 존재형태 규명과 실내용출 실험을 통한 지화학적거동 특성 연구가 활발히 수행 중이다(Ahn *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2005). 하지만, 이상의 연구는 지표에 노출된 즉, 산화환경에서의 오염 특성에 대한 정보만 제공할 뿐이며, 매립된 광미 및 폐광석에서 발생하는 오염 특성을 파악에 대한 연구는 미약한 실정이다. 이번 연구는 울진 광산의 매립된 광미 및 폐광석에서 발생한 침출수 및 이들의 유실 등이 수계 및 토양에 미치는 영향을 평가하고자 한다. 또한 시기 및 공간적 변화를 관찰하여, 미량원소의 거동특성 규명을 통한 오염범위를 밝히고자 한다.

### 2. 지질 및 광산

울진광산은 울진군 북면 덕구리에 위치하며, 1976년 보고에 따르면, 국내 연간 생산량은 세 번째지만 품위(아연-5.9%, 납-2.3%, 구리-0.3%)는 가장 높은 광산이었다. 광산 부근의 지질은 조선계 묘봉슬레이트층과 후기에 이를 관입한 화성암류로 구성된다(Fig. 1). 광산은 석회암층 내에 발달하는 접촉교대광상으로 주로 화강암과의 접촉부에 발달되며, 각 광체는 불규칙한 괴상을 보여주고 있다(Yun and Einaudi, 1982). 울진광산은 광미 및 폐광석의 부적절한 매립과 관리 소홀로 인해 주변 하천과 토양의 중금속 오염이 확산되고 있다. 폐광과 주변이 온천광관지로 개발되면서, 광미와 일부

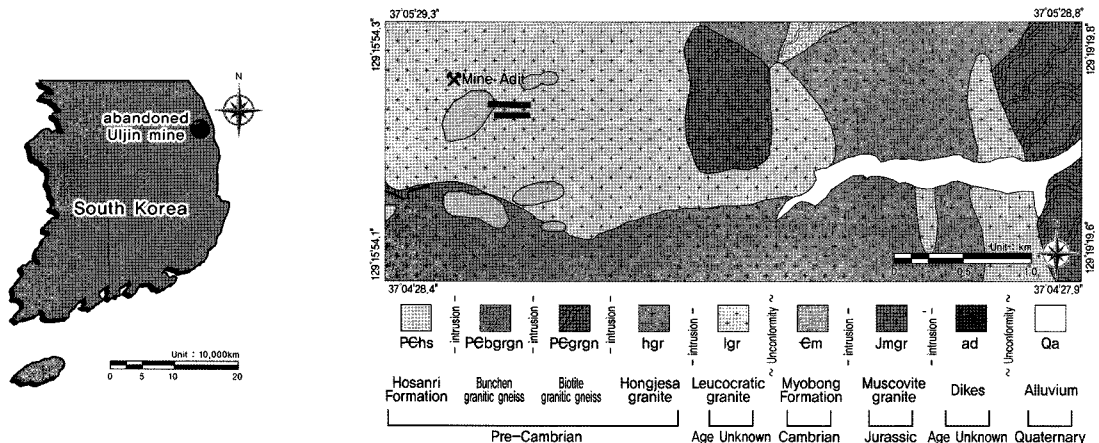


Fig. 1. Location and geologic setting of the abandoned Uljin mine (after Lee *et al.*, 1993).

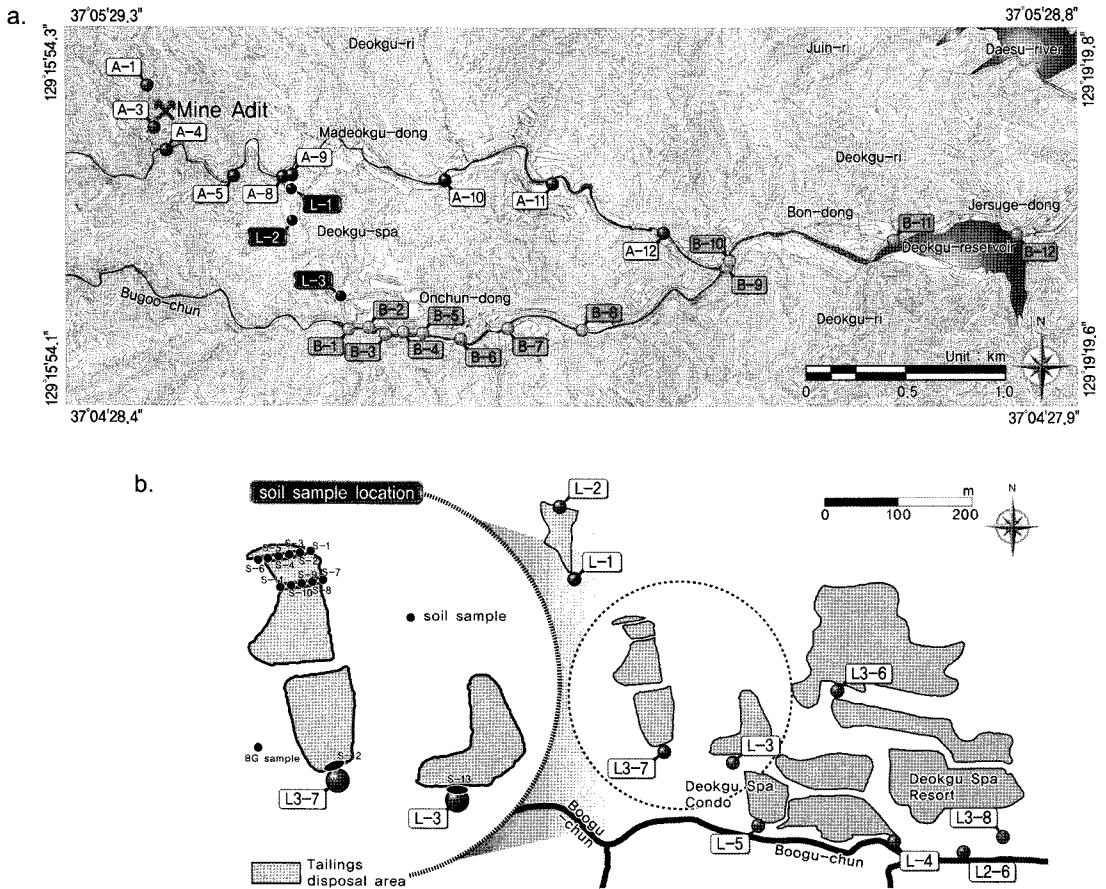


Fig. 2. Locations of sampling sites. a: steam water samples; b: leachate and soil samples.

폐광석을 두 곳에 나누어 매립하였고, 일부 매립되지 않은 폐광석과 갱입구 및 구조물은 아직 계곡에 방치되어 있다. 광미 및 폐광석이 매립된 곳 중 하나는 차폐시설을 전혀 갖추고 있지 않았으며, 복토된 토양이 일부 유실되어 광미 등이 노출되어지고 있다. 이로 인해 매립된 광미로부터 발생한 침출수가 하천으로 유입되어 yellow boy 현상이 덕구저수지 입구까지 약 3 km 연장되고 있다.

### 3. 연구방법

#### 3.1. 물시료의 채취 및 분석방법

울진광산에 매립된 광미와 방치된 폐광석이 주변 하천에 미치는 영향을 평가하기 위해, 지형적 위치를 고려하여 두 지역(A, B지역)으로 나누어 하천수, 침출수 및 갱내수를 채취하였다(Fig. 3). 또한 매립된 광미에 의한 주변 지하수의 오염 정도를 파악하기 위해 지하

수와 온천수를 각각 채취하였다. 물 시료채취 시기는 계절적 영향을 고려하여 2006년 2월, 5월, 7월에 채취하였다. 2월의 채취는 겨울철 및 건기의 특성을 고려한 것이고, 5월의 시료채취는 봄 가뭄 이후 강수에 의해 서서히 지하수면이 높아지는 시기를 고려하였고, 7월은 우기 초기의 특성을 파악하기 위함이다. 시료채취는 일반적인 물 시료 채취 및 처리 방법이 적용되었으며, 현장에서 pH, EC, Eh 및 DO 등 물리적 특성을 측정하였다. 분석용 시료는 수동펌프를 이용하여 pore size 0.45 μm cellulose Nitrate membrane filter로 여과하여 부유물질을 제거한 후 질산으로 산처리하여 4로 냉장 보관한 후, 주원소(칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 구소) 및 미량원소(철, 망간, 알루미늄, 아연, 코발트, 구리, 니켈, 카드뮴, 납)를 분석하였다.

#### 3.2. 광물학적 연구

폐광석 시료를 풍화양상을 고려하여 연마편을 제작

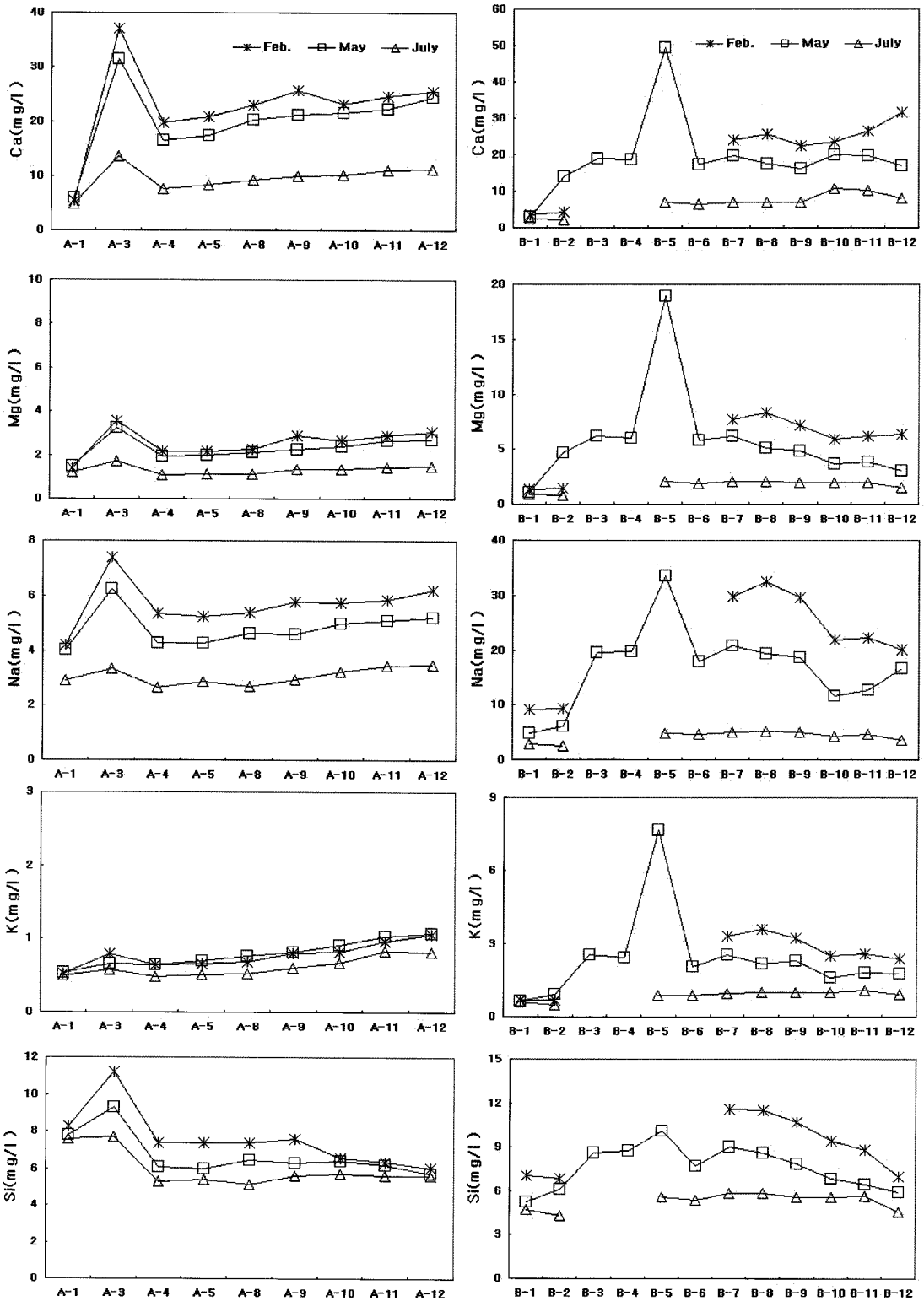


Fig. 3. Evolution of major elements along downstream.

하고 반사현미경으로 관찰하였다. 폐광석 시료의 주요 금속광물과 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 2차 광물을 동정하기 위해 서울대학교 공동기기원의 JEOL(JXA-8900) 전자현미경을 이용하여 정량분석을 실시하였다.

### 3.3. 중금속 함량

울진광산 주변의 광산으로 인한 중금속 원소들의 분산특성과 오염수준을 조사하기 위해 복토된 사면에 노출된 곳에서 13개의 고체 시료를 채취하였고, 광산의 영향을 받지 않았을 것으로 생각되는 곳에서 배경토양 1개를 채취하였다. 채취한 시료는 풍건시킨 후, 2 mm 이하로 건식 체질하여 100 mesh(<150  $\mu\text{m}$ )이하의 입도로 분쇄하였다. 전처리된 시료 1 g에  $\text{HNO}_3$  5 ml를 넣은 후, 온도 110°C에서 완전히 증발시킨 후,  $\text{HClO}_4$ 와  $\text{HNO}_3$ (1:5)의 혼합산을 10 ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6N HCl를 10 ml를 넣고 30분간 끓인 후, 0.45 cellulose nitrate membrane filter로 여과하여, 철, 망간, 크롬, 구리, 카드뮴, 납, 아연 등의 총합량을 분석하였다.

### 3.4. 화학분석

중금속 총합량과 물시료의 양이온 함량 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300W, Plasma Flow 15 l/min, Coolant Flow 0.5 l/min, Nebulizer Flow 0.8 l/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade(Merck)였다.

## 4. 결과 및 토의

### 4.1. 갭내수의 특성

갭내수의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 갭내수의 pH는 2월, 5월 및 7월에 각각 7.2, 7.0, 7.5로 중성에 가까웠고, Eh는 133 mV, 70 mV 및 92 mV였고, EC는 2월 258  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 5월 286  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 7월 373  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 전기에서 우기로 변화하면서 다소 상승하는 경향을 보였다. 갭내수의 용존 산소량(DO)는 3.51 mg/l(2월)에서 0.76 mg/l(7월)으로 감소하였다. 갭내수의 칼슘 함량은 2월, 44.4 mg/l, 5월, 43.1 mg/l, 7월, 56.0 mg/l로 검출되었다. 마그네슘의 함량은 각 시기별로 3.41 mg/l, 3.35 g/l, 4.63 g/l로 나타났다. 나트륨의 함량은 7.48 mg/l, 6.74 mg/l, 4.79 mg/l이고, 칼륨의 함량은 0.84 mg/l, 0.72 mg/l, 0.86 mg/l로 나타났다. 갭내수의 용존 규소함량은 각각 11.7 mg/l, 10.2 mg/l, 8.7 mg/l

로 검출되었다. 주원소 농도 변화양상은 칼슘, 마그네슘 및 칼륨은 시간이 경과함에 따라 다소 감소하다가 증가하며, 나트륨과 규소는 감소하는 양상을 보인다. 갭내수의 미량원소 중 알루미늄, 구리, 코발트, 니켈 그리고 납은 어느 시기에도 검출되어지지 않았다. 그러나 철과 카드뮴은 7월에 각각 16.9  $\mu\text{g}/\text{l}$ , 20.2  $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되었다. 망간은 2월에는 검출되지 않았지만, 5월과 7월에 각각 2.86  $\mu\text{g}/\text{l}$ , 50.2  $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되었다. 특히 아연의 경우, 2월과 5월의 함량은 74.  $\mu\text{g}/\text{l}$ , 780  $\mu\text{g}/\text{l}$ 였지만, 7월에 2,410  $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되었다(Table 1).

### 4.2. 지하수의 특성

울진광산 주변 마을의 생활용수 및 식수는 광산의 영향을 전혀 받지 않는 지역의 지하수를 사용한다. 하지만, 파이프의 노후와 관리 소홀로 인해 발생할 수 있는 결함에 매립된 광미장으로부터 침출수가 유입될 수 있으므로 이를 알아보기 위해 사용하고 있는 지하수(G1)를 채취하였다. 또한, 매립된 광미장의 침출수의 원인이 되는 온천수의 계절적 변화를 관찰하기 위해 5월과 7월에 온천수(G2)를 채취하였다.

지하수의 시기에 따른 pH는 5월과 7월 각각 6.5, 6.7, Eh는 56.3 mv, 47.8 mv로 큰 변화가 없다. 지하수의 EC는 110  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 42  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 5월보다 7월에 낮게 나타났고, DO의 경우도 2.1 mg/l에서 0.43 mg/l로 감소하였다. 지하수의 용존 칼슘, 마그네슘, 칼륨 및 규소의 함량은 채취 시기 따른 큰 변화가 미약하거나 없는 것으로 나타났지만, 나트륨의 함량은 4.29 mg/l에서 2.91 mg/l로 다소 증가한 것으로 나타났다. 지하수의 미량원소 함량은 5월에는 아연이 17.1  $\mu\text{g}/\text{l}$ 가 검출되었으며, 7월에는 철, 51.6  $\mu\text{g}/\text{l}$ , 알루미늄, 77.8  $\mu\text{g}/\text{l}$  그리고 아연이 14.4  $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 검출되었다(Table 1).

덕구온천의 온천수의 pH는 9.8, 9.1, Eh는 28 mV, 8 mV, EC는 210  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 203  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , DO는 3.31 mg/l, 0.37 mg/l로 측정되었다. 주원소의 용존함량은 7월에 약간 증가하는 경향을 보이며, 미량원소의 용존함량은 모두 검출한계 이하였다(Table 1).

### 4.3. 침출수의 특성

현재 덕구온천 콘도 및 호텔 부지는 광미를 매립하여 복토한 후 건설되어졌다. 온천 관광지로 개발하는 과정에서 광미를 부적절하게 매립하여 곳곳에서 복토한 토양이 유실되어 광미가 노출되어 있다. 또한 덕구온천은 산 중턱에서 자연용출되는 온천수를 수로를 통해 이동시켜 저장하여 온천수로 사용하고 있으며, 납

**Table 1.** Field parameters and chemical compositions of mine water and ground water samples.

	Field parameters					Major cations(mg/l)					Trace elements( $\mu\text{g/l}$ )									
	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Eh (mV)	EC ( $\mu\text{S/cm}$ )	DO (mg/L)	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	Co	Cd	Ni	Pb	
Mine Water																				
Feb.	M1-1	13.0	7.2	133	258	3.51	44.4	3.41	7.48	0.84	11.7	n.d.	n.d.	n.d.	740	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
May	M2-1	14.6	7.0	70	286	2.32	43.1	3.35	6.74	0.72	10.2	n.d.	2.86	n.d.	780	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
JUly	M3-1	17.7	7.5	92	373	0.76	56.0	4.63	4.79	0.86	8.7	16.9	50.2	n.d.	2,410	n.d.	n.d.	20.2	n.d.	
Groundwater																				
May	G2-1	16.6	6.5	56.3	110	2.1	2.73	1.00	4.29	0.56	4.84	n.d.	n.d.	n.d.	17.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	G2-2	30.3	9.79	28	210	3.31	2.89	0.01	31.7	0.53	13.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
JUly	G3-1	22.1	6.7	47.8	42	0.43	2.21	0.78	2.94	0.56	4.60	51.6	n.d.	77.8	14.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	G3-2	35.4	9.1	8	203	0.37	3.37	0.02	36.80	0.64	14.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

n. d.: not detected

은 온천수는 수로를 통해 하천으로 유입되고 있고, 이 과정에서 온천수가 매립된 광미에 침투하여 침출수가 발생하고 있다. 또한, 광미를 매립하는 과정에 차폐시설을 하지 않았기 때문에 강수와 지하수의 유동으로 인한 침출수가 하천을 중심으로 곳곳에서 발생하고 있는 실정이다. 따라서, 침출수의 발생은 일 온천수 사용량과 지하수위의 변화 및 강수의 영향을 받기 때문에 시료채취에 따라 각각 위치가 변하기도 하였다. L-1~L-3은 시기에 관계없이 침출수가 발생하는 지역이다. L-1과 L-2는 계곡에 차폐 시설을 갖추어 광미를 매립한 곳이지만, 상부에서 침투하는 강수만을 고려하였을 뿐, 광미 하부의 지하수의 상승을 고려하지 않았기 때문에 지하수에 의한 침출수가 발생하고 있다. L-1은 광미를 매립한 상부로 계곡의 물이 모여 반응 초기의 침출수로 여겨지는 시료이며, L-2는 광미 매립장 하부로 광미와 지하수 등이 반응한 침출수이다. 특히 L-2 지점부터 본 수계로 유입되는 곳까지 비정질의 철 수산화광물이 두껍게 퇴적되어져 있다. 봄철 건기 이후, 몇 차례의 강수로 지하수위가 상승하고 있을 것으로 예상되는 5월에는 L2-4~L2-6이 추가 되었다. L2-4는 과잉 온천수가 배출되는 수로에서 채취된 시료로 하천에 유입되기 직전으로 철 수산화광물 등이 붉게 피복되어져 있고, 이것이 유입된 하천의 입구에는 철 수산화광물이 두껍게 침전되어져 있다. L2-5는 콘도의 제일 하부로 하천 제방을 콘크리트를 이용하여 광미의 유실을 방지한 것으로 배출공과 갈라진 틈 사이로 유출되는 침출수로 바로 하천으로 유입된다. L2-6지점은 하천의 사면으로 오랜 시간 동안 침출수가 배출된 흔적으로 푸석하고 고결된 2차 광물과 아직 고결되지 않은 광물들이 두껍게 퇴적되어 있다. 7월 시료 채취 기간은 장마가 시작되는 시점으로 침출수가 배출되는 곳

이 증가하였다. 추가된 시료는 L3-6~L3-9이다. L3-6과 L3-7은 매립된 광미장의 옹벽의 배출공에서 채취된 시료로 빗물이 침투하여 발생하였거나, 지하수위의 상승으로 인해 발생한 것으로 예상된다. L3-8은 광산에서 사용하는 우물이었으며, 광미와 반응한 지하수로 바로 하천으로 유입되며, L3-6, L3-7은 배수로를 통해 하천으로 유입된다. 또한 L3-9는 A 지역의 폐광석 더미에서 흘러나오는 침출수로 7월에만 관찰되었다. 침출수의 시기별 채취지점별 물리화학적 변화양상을 Table 2에 나타내었다.

2월에 채취된 침출수의 경우 복토된 상부에서 채취된 L1-1에서 하부의 L1-2로 이동하면서 약간의 물리적 특성이 변화하였으며, 주원소의 함량과 검출된 미량원소 철, 망간, 알루미늄 및 아연의 함량이 크게 증가하였다. L1-3 침출수는 pH가 3.7로 강산성이며, EC 3,860  $\mu\text{S/cm}$ , Eh 299 mV로 이는, 강한 산화환경에서 생성되었음을 지시한다. L1-3은 같은 시기의 다른 침출수 시료에 비해 주원소 및 미량원소의 함량이 상당히 높게 검출되었다. 특히, 철 함량이 826,060  $\mu\text{g/l}$ , 망간 49,910  $\mu\text{g/l}$ , 알루미늄 15,940  $\mu\text{g/l}$ , 아연 2,370  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되었고, 다른 침출수에서는 검출되지 않은 납이 339  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되었다(Table 2).

5월에는 7개의 침출수 시료가 채취되었다. pH의 범위는 2.9~6.6으로 L2-1과 L2-4를 제외하고는 모두 pH 4이하이며, EC는 116~3,990  $\mu\text{S/cm}$ 였고, Eh는 L2-1 19 mV이고, L2-2~L2-7에서는 116~404 mV로 강한 산화환경임을 나타냈다. DO는 0.01~2.83 mg/l의 범위를 보였다. 칼슘의 평균함량은 218 mg/l(7.34~482.2 mg/l)이며, 마그네슘의 평균함량은 57.6 mg/l (2.73~153.4 mg/l)으로 검출되었다. 나트륨의 평균함량 23.7 mg/l (6.19~45.2 mg/l)이며, 칼륨과 규소의 평균함량은 각각

Table 2. Field parameters and chemical compositions of leachate from the abandoned Ulijn mina area.

	Field parameters					Major cations(mg/l)											Trace elements( $\mu$ g/l)										
	T ( $^{\circ}$ C)	pH	Eh (mV)	EC ( $\mu$ S/cm)	DO (mg/L)	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Al	Zn	Cu	Co	Cd	Ni	Pb								
Feb																											
L1-1	7.6	7.1	-23	117.4	2.96	8.53	2.90	6.56	0.81	10.1	4,090	473	n.d.	269	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L1-2	9.2	6.1	83	379	2.91	47.5	7.91	8.49	2.87	11.4	5,840	1,860	1400	732	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L1-3	11.1	3.7	299	3860	2.47	492	80.4	24.4	26.9	39.3	826,060	49,910	15,940	2,370	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	339								
May																											
L2-1	14.4	6.6	19	116	2.64	7.34	2.73	6.19	0.67	9.43	19,450	290	53.6	269	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L2-2	15.7	3.8	401	502	2.4	55.3	11.3	8.29	3.65	12.6	154	2,490	3,560	1,450	33.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L2-3	16.4	3.6	314	3,720	2.83	482	59.5	25.9	24.5	35.3	669,720	40,440	10,500	688	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	166								
L2-4	18.1	5.2	113	1,158	0.03	86.4	34.7	45.2	11.9	12.0	23,360	2,930	803	327	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L2-5	19.3	4.2	262	2,270	2.31	251	83.8	23.1	5.00	14.6	43,700	16,620	6,580	9,260	n.d.	29.8	n.d.	n.d.	n.d.								
L2-6	21.8	2.9	404	3,990	0.01	431	153	31.6	34.6	27.1	267,360	41,630	19,030	1,910	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
July																											
L3-1	21.5	6.1	77	85.2	0.59	5.07	2.13	5.42	0.63	9.04	509	69.8	n.d.	358	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L3-2	21.3	5.7	99	163.6	0.62	14.2	2.99	5.16	1.16	9.42	26,780	579	642	784	18.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L3-3	23.2	4.1	276	3,740	0.79	474	64.6	25.8	23.5	50.8	540,060	43,220	21,260	3,010	n.d.	n.d.	30	n.d.	224								
L3-4	28.1	5.0	175	1,045	0.71	97.6	29.2	32.2	10.0	17.8	66,360	6,480	5,200	2,280	54.9	n.d.	17.2	n.d.	n.d.								
L3-5-1	19.5	3.5	407	2,130	0.73	232	67.7	22.5	5.8	25.6	63,160	13,020	333,600	26,320	620	n.d.	152	n.d.	n.d.								
L3-5-2	23.1	3.4	409	2,180	0.58	237	68.7	22.1	5.8	25.3	59,620	131,230	33,600	25,850	603	n.d.	152	n.d.	n.d.								
L3-6	21.8	3.6	388	2,260	0.01	201	36.8	7.3	7.5	49.9	95,940	17,110	86,260	61,340	2,530	n.d.	573	n.d.	476								
L3-7-1	20	2.9	491	2,420	0.01	114	29.7	7.6	2.1	30.3	173,820	12,120	55,150	12,130	1,400	n.d.	125	n.d.	n.d.								
L3-7-2	23.1	2.9	484	2,400	0.54	123	29.3	7.6	2.5	32.0	184,330	12,190	54,960	12,040	1,330	n.d.	121	n.d.	n.d.								
L3-8	20.4	4.2	220	3,220	0.36	345	126	31.7	44.7	32.4	420,110	37,730	17,460	22,220	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								
L3-9	17.9	6.6	142	69.5	0.72	4.2	1.0	4.9	0.6	8.2	120	9.06	n.d.	843	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.								

n. d.: not detected

13.4 mg/l(0.67~34.6 mg/l), 18.5 mg/l(9.43~35.3 mg/l)이다. 철의 평균함량은 167,000 µg/l이며, L2-3시료가 669,720 µg/l로 최고치를 보였다. 망간과 알루미늄 평균함량은 각각 17,400 µg/l, 19,000 µg/l이고, 두 원소 모두 L2-6 지점에서 최고 함량(망간 41,630 µg/l, 알루미늄 19,030 µg/l)을 보였다. 아연의 함량은 269~9,260 µg/l(평균 2,320 µg/l), 최고 함량은 L2-5이다. 구리는 L2-2 시료에서만 33.4 µg/l이 검출되었고, 코발트는 L2-5에서 29.8 µg/l이 검출되었을 뿐, 다른 지점에서 모두 검출 한계 이하였다. 납은 L2-3에서 166 µg/l이 검출되었고 다른 시료에서는 검출되지 않았다. 카드뮴과 니켈은 전혀 검출되지 않았다(Table 2).

7월 침출수의 평균 pH는 평균 3.4이며, 최소 2.9 최대 6.6이다. 광미장 웅벽의 배출공이나 웅벽 하부에서 유출되는 침출수인 L3-5~L3-7의 pH는 2.9~3.6으로 강산성을 띠고 있지만, 그 밖의 L3-2~L3-4 사이의 시료들은 5월에 비해 다소 높은 pH 값을 보인다. 이들은 지표부근에서 반응하여 배출되는 시료로 빗물의 영향으로 희석되어졌으나, L3-5~L3-7는 강수의 지하 침투 과정 중 광미와 충분히 반응하여 낮은 pH 값을 나타낸 것으로 판단된다. 평균 EC는 1,760 µS/cm이며, 최대값은 L3-3에서 3740 µS/cm이었다. Eh는 77~491 mV의 범위를 보이며, 낮은 pH 및 높은 EC를 보이는 L3-5~L3-7에서는 388~491 mV로 강한 산화환경임을 지시한다. DO는 0.01~0.79 mg/l로 전체적으로 용존산소량이 결핍된 현상을 보인다(Table 2). 7월 침출수의 칼슘 평균함량은 168 mg/l이며 L3-3에서 가장 높은 함량(474 mg/l)이며, 광미 매립장 하부에서 발생하는 침출수인 L3-5~L3-7의 함량은 114~237 mg/l로 검출되었다. 마그네슘의 평균함량은 41.6 mg/l이며, 최대 함량은 L3-8에서 126 mg/l이 검출되었다. 나트륨 함량은 4.9~32.2 mg/l(평균 15.7 mg/l)이며, 칼륨과 규소함량은 각각 0.6~44.7 mg/l(평균 9.5 mg/l) 및 8.2~50.8 mg/l(평균 26.4 mg/l)이 검출되었다. 7월의 미량원소의 용존함량은 다른 채취 시기에 비해 대부분 높은 함량을 보이고 있다. 철의 최고 함량은 L3-3지점의 540,060 µg/l로 5월의 함량(669,720 µg/l)보다는 약간 낮게 검출되었다. 망간의 최고 함량은 43,220 µg/g으로 L3-3에서 나타났다. L3-6의 알루미늄(86,260 µg/l), 아연(61,340 µg/l), 구리(2,530 µg/l), 카드뮴(573 µg/l) 및 납(476 µg/l)의 용존함량은 침출수 중 제일 높은 함량을 보이고 있어, 주변하천과 지하수에 오염 확산의 우려가 있을 것으로 판단된다(Table 2). 한편, 강수가 연속적으로 계속되는 우기에는 침출수의 유량 또한 상당히 증가하기 때

문에 이 시기의 침출수에 대한 정량적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

#### 4.4. 하천수의 특징

울진광산의 광미 및 폐광석이 주변 하천에 미치는 영향을 평가하기 위해 폐광석이 주 오염원으로 작용할 것으로 여겨지는 지역(A)와 부적절하게 매립된 광미에 의해 오염이 진행되고 있는 지역(B)으로 나누었다. A 지역은 계곡으로부터 수계가 시작되는 곳에 개방된 폐갱구와 갱내수 및 폐광석이 사면에 노출되어져 있다. 방치된 폐광석의 규모는 123,200 m<sup>3</sup>정도이며, 하천 제방과 광산으로 접근하는 도로 등에도 폐광석이 산재되어 있으며, 하류로 유실되고 있다. A 지역의 오염원은 갱내수와 사면 및 도로 등에 노출된 폐광석, 그리고 매립된 광미장에서 유입되는 침출수(L-1, 2) 등이 있다. A 지역의 배경시료는 A-1로 갱과 폐광석의 상부의 계곡수이며, 바로 갱내수와 합류되어진다. A-3은 폐광석 적치장의 제일 하부 지점으로 폐광석이 하천으로 유실되고 있는 지역이다. A-9는 광미장의 침출수 L-1과 L-2가 합류된 이후의 시료이다. A-12가 A 지역 최하류 시료이고, 그 이후 B지역의 하천과 합류되어진다(Fig. 2).

B지역의 하천은 광미를 매립하여 건설되어졌을 것으로 예상되는 콘도부터 덕구 저수지에 이르는 3 km 거리에서 철수산화광물이 침전되어 하천퇴적물 등이 북게 피복되어져 있을 뿐 아니라, 유속이 느린 곳에서는 두꺼운 침전물 층을 형성하고 있다. B-1은 광미장이 시작되기 전의 계곡물로서 광미장의 침출수의 영향을 평가하기 위한 배경시료이며, 하류로 이동하면서 시료를 채취하였다. B-10 이후의 시료는 A 지역의 하천수와 합류된 이후의 시료이다. B 지역 하천이 합류되어지는 B-10 이후의 시료 채취지점에서는 상류에 비해 yellow boy 현상 및 비결정질 철수산화광물의 침전이 현저히 미약해진다.

**pH의 변화:** A 지역의 pH는 6.7~7.7(2월), 6.5~7.5(5월)이었으며, 7월에는 약간 증가(7.2~7.8)하였으나, 지역 및 시기별로 큰 차이를 보이고 있지 않다(Table 3). B 지역의 pH는 A 지역에 비해 약간 낮은 수치를 보이고 있다. 2월 B지역의 pH는 6.6~6.7이었으나, pH가 높은 A 지역의 하천과 합수되면서 다소 증가하는 경향을 보였다. 이런 현상은 5월과 7월에도 발생한다. 5월 A 하천과 합류되기 이전의 pH는 6.0~6.6이며, 하류로 갈수록 다소 증가하는 경향을 보이며, A 하천과 합류된 후 7.2로 증가하였다. 7월 B지역의 pH 범위는 6.2에서 7.2이다. 7월 B 지역의 pH는 B3-5부



분까지 감소하다가 다른 시기와 마찬가지로 하류로 이동함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 이와 같은 현상은 7월에는 매립된 광미로부터 발생된 산성의 침출수의 양이 다른 시기에 비해 많아 침출수가 유입되는 직전에는 미약하게 영향을 미쳤지만, 주변 지류 및 본수계의 유량 증가로 인해 침출수의 유입이 하천의 특성에 영향을 주지 못하는 것으로 판단된다.

**EC의 변화:** A 지역 EC는 갯내수의 유입과 폐광석과의 반응에 의한 금속의 용해로 인해 A-3 지점까지 증가하지만, 지류의 유입으로 감소한다. 한편, 광미 매립장의 침출수가 유입되는 A-9에서 다소 증가하다가 다시 감소한다. 하지만, 하류로 갈수록 생활하수와 농경지의 비료와 농약 등의 유입으로 다시 증가한다(Table 3). 이와 같은 현상은 EC의 수치에는 약간의 차이는 있지만, 모든 시기에서 나타나는 현상이다. B 지역의 EC 변화는 침출수가 유입되는 상류에서는 증가하지만 지류 등의 유입으로 하류로 가면서 감소하는 경향이 일반적이다. 하지만 7월의 EC는 다른 시기에 비해 EC가 높은 침출수가 많이 유입되고 있지만, 오히려 낮은 수치를 보인다. 이는 유입되는 높은 EC를 가진 침출수보다는 강우로 증가한 지류 및 계곡의 유량에 의한 영향으로 여겨진다. 또한 7월에는 A와 B 지역의 하천이 합류되면서 EC가 낮아지는 경향을 보였지만, 10과 11번 지점에서 다소 증가함을 보인다. 이는 주변 농경지에서 유입된 농약이나 비료의 영향인 것으로 여겨진다.

**Eh와 DO의 변화:** 2월 A 지역과 B 지역의 Eh는 각각 37~141 mV, -5~80 mV로 A 지역에 비해 B 지역에서 다소 낮은 것으로 확인되었다. DO의 경우는 A 지역은 2.97~5.69 mg/l고, B 지역은 2.49~3.89 mg/l이다. 5월 A 지역과 B 지역의 Eh는 각각 50~86 mV, 2~123 mV로 확인되었다. DO 측정결과, A 지역 2.01~2.23 mg/l이고, B 지역은 0.03~4.95 mg/l이다. 7월 Eh 및 DO의 범위는 A 지역에서는 각각 39~115 mV, 0.53~0.79 mg/l, B 지역에서는 각각 16~102 mV, 0.19~0.9 mg/l이다(Table 3).

**주원소 함량의 변화:** 채취 지점 및 시기에 따른 하천수의 용존 주원소 함량의 변화는 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. A 지역의 2월의 칼슘의 평균함량은 22.8 mg/l이며 최대함량은 37.0 mg/l이며 마그네슘 및 나트륨의 평균함량은 각각 3.54 mg/l, 7.40 mg/l이며, 칼륨의 평균함량은 1.06 mg/l, 규소의 평균 함량은 11.2 mg/l로 검출되었다. A 지역의 5월의 칼슘의 평균함량은 20.1 mg/l이며, 마그네슘 및 나트륨의 평균함량은

각각 2.31 mg/l, 4.81 mg/l이며, 칼륨의 평균함량은 0.79 mg/l, 규소의 평균 함량은 6.68 mg/l로 검출되었다. 7월 A 지역의 2월의 칼슘의 평균함량은 19.3 mg/l이며, 마그네슘 및 나트륨의 평균 함량은 각각 5.79 mg/l, 16.8 mg/l이며, 칼륨의 평균함량은 2.38 mg/l, 규소의 평균 함량은 7.61 mg/l로 검출되었다(Table 3). 용존 이온 함량이 가장 높은 원소는 시기에 관계없이 칼슘이며, 시기별로는 2월의 시료가 칼륨의 함량을 제외하고 모든 원소에서 가장 높은 함량을 보였다. 이는, 건기에 해당되는 2월은 하천 및 지류의 유량이 적어 다른 시기 특히 비가 많이 내리는 우기에 비해 희석 능력이 떨어짐을 지시한다. 위치에 따른 용존 이온의 함량변화는 갯내수와 폐광석을 지나며 모든 이온의 함량이 증가하여 A-3위치에서 모든 시기에 최대함량을 보이며, 하류로 이동함에 따라 지류의 유입으로 감소되어진다. 그 이후 매립된 광미장의 침출수가 유입되는 A-9에서 증가한 후, 다시 하류로 이동함에 따라 약간 감소하다가 A-11부터 증가한다(Fig. 3). 이는 농경지의 비료와 농약 및 생활하수에 의한 영향으로 판단된다. B 지역의 2월의 칼슘의 평균함량은 20.2 mg/l이며, 마그네슘 및 나트륨의 평균함량은 각각 5.56 mg/l, 21.8 mg/l이며, 칼륨의 평균함량은 2.36 mg/l, 규소의 평균 함량은 9.12 mg/l로 검출되었다. B 지역 하천수의 5월의 칼슘, 마그네슘 그리고 나트륨의 함량함량의 각각 19.3 mg/l, 5.79 mg/l 그리고 16.8 mg/l이고, 칼륨과 규소의 평균함량은 2.38 mg/l, 7.61 mg/l이다. 7월 B 지역 하천수의 평균함량은 칼슘 6.81 mg/l, 마그네슘, 1.71 mg/l, 나트륨 4.29 mg/l, 칼륨 0.89 mg/l, 그리고 규소 5.31 mg/l이다(Table 3). B 지역의 하천에서는 2월의 경우 나트륨의 함량이 가장 우세하였으나, 5월 및 7월에는 칼슘의 함량이 가장 많은 함량을 보여 A 지역과 구별되었다. 시기에 따른 용존 이온의 함량변화는 모든 원소에서 2월의 시료가 가장 높은 함량을 보이며, 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보여 A 지역과 같은 경향을 보였다. A 지역 하천의 위치에 따른 함량변화는 침출수가 유입되는 지점에서 증가하여 최고 함량을 보이며, 이후 하류로 이동함에 따라 지류와의 유입으로 현저하게 감소되는 경향을 보인다. B-10 이후, 칼슘을 제외하면 다소 감소율이 증가하는 경향이 있다(Fig. 3).

**미량원소의 함량:** 2월의 A 지역 하천수의 미량원소는 아연만 검출되고 다른 원소는 검출한계이하로 나타났다(Table 3). 아연의 함량은 갯내수와 폐광석 더미를 지난 이후, A1-3에서 최고함량 485 µg/l가 검출된 후, 하류로 갈수록 감소하다가 광미장의 침출수가 유입되

Table 3. Field parameters and chemical compositions of stream water samples.

	Field parameters					Major cations(mg/l)					Trace elements( $\mu$ g/l)									
	T ( $^{\circ}$ C)	pH	Eh (mV)	EC ( $\mu$ S/cm)	DO (mg/L)	Ca	Mg	Na	K	Si	Fe	Mn	Al	Zn	Co	Cu	Ni	Cd	Pb	
February/2006																				
A1-1	11.4	6.7	141	62.2	3.18	5.48	1.41	4.21	0.52	8.25	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-3	11.6	7.2	120	214	3.63	37.0	3.54	7.40	0.79	11.2	n.d.	n.d.	n.d.	485	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-4	9.8	7.4	105	133.3	3.64	19.7	2.17	5.35	0.65	7.33	n.d.	n.d.	n.d.	121	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-5	10.6	7.4	79	138.8	3.56	20.8	2.16	5.23	0.65	7.35	n.d.	n.d.	n.d.	81.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-8	7.6	7.1	37	148.1	3.32	23.0	2.26	5.38	0.68	7.37	n.d.	n.d.	n.d.	42.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-9	7.7	7.2	55	166.8	5.69	25.8	2.87	5.79	0.81	7.58	n.d.	n.d.	n.d.	114	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-10	10.0	7.4	61	151.8	3.86	23.2	2.66	5.75	0.82	6.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-11	8.5	7.5	77	161	2.97	24.6	2.89	5.84	0.96	6.33	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A1-12	9.8	7.7	66	165.2	3.21	25.5	3.08	6.19	1.06	6.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
May/2006																				
A2-1	13	6.5	86	66.7	2.02	5.91	1.49	4.04	0.53	7.78	24.1	4.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-3	15.1	7.3	66	237	1.8	31.4	3.25	6.24	0.65	9.29	9.83	15.5	92.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-4	15.4	6.7	55	132.1	2.01	16.5	1.94	4.28	0.64	6.06	n.d.	n.d.	18.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-5	17.9	6.9	60	135.4	2.01	17.3	1.98	4.26	0.69	5.96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-8	18.5	6.5	67	146.2	2.23	20.3	2.12	4.63	0.77	6.45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-9	20.8	7.3	70	153.8	2.21	21.1	2.26	4.59	0.82	6.32	n.d.	27.5	56.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-10	19.1	6.5	54	157.9	2.17	21.6	2.37	4.98	0.91	6.38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-11	17.6	7.2	67	164.2	2.06	22.2	2.66	5.08	1.04	6.16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A2-12	20.8	7.5	50	174.3	2.04	24.5	2.70	5.20	1.08	5.68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
July/2006																				
A3-1	20.7	7.2	75	55.4	0.59	4.95	1.19	2.92	0.49	7.58	110	4.83	209	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-3	21	7.4	115	114	0.53	13.7	1.72	3.33	0.58	7.67	68.1	57.3	169	503	n.d.	6.57	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-4	21.4	7.6	101	69.5	0.76	7.65	1.09	2.65	0.49	5.26	38.0	9.70	91.0	118	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-5	20.8	7.7	96	71.7	0.79	8.41	1.14	2.86	0.52	5.36	40.0	6.64	90.0	89.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-8	21.1	7.5	83	78.3	0.6	9.19	1.10	2.70	0.52	5.09	48.0	4.49	80.6	56.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-9	20.5	7.3	39	86.7	0.61	10.0	1.34	2.95	0.60	5.59	140	59.3	140	109	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-10	22.9	7.6	69	86.4	0.56	10.1	1.36	3.22	0.67	5.69	51.0	5.17	86.2	22.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-11	21.8	7.7	65	92.5	0.56	11.0	1.45	3.44	0.83	5.62	75.9	11.4	90.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
A3-12	21.8	7.8	64	94.2	0.58	11.3	1.47	3.47	0.81	5.58	42.3	2.92	70.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

n. d.: not detected



면서 다소 증가하지만 하류로 이동함에 따라 지류의 유입으로 희석되어 검출한계 이하로 낮아진다. 5월에는 배경시료의 철과 망간의 함량이 각각 24.1  $\mu\text{g/l}$ , 4.58  $\mu\text{g/l}$  검출되어졌다. 철의 경우, 갯내수와 폐광석 더미 이후의 함량이 다소 감소한 후 하류로 이동함에 따라 검출한계이하가 된다. 망간은 A2-3에서는 15.1  $\mu\text{g/l}$ 로 증가되어지지만, 지류에 의해 곧 희석되어 검출되지 않는다. 이후, A2-9에서 광미장의 침출수에 의해 다시 27.5  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되었지만, 하류에서는 모두 희석되어 검출한계이하이다(Table 3). 알루미늄은 A2-3에서 최고 92.8  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되지만 하류에서는 희석되어 검출되어지지 않는다. 이후, 침출수의 영향으로 A2-9지점에서 56.5  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되지만 곧 희석되어진다. 아연은 A2-3에서 갯내수와 폐광석의 영향으로 488  $\mu\text{g/l}$ 이 검출되었지만, 하류로 이동함에 따라 희석되지만, 광미장의 침출수로 인해 약간 증가한 후 다른 원소들과 마찬가지로 희석되어 검출되어지지 않는다. 7월에는 철, 망간, 알루미늄과 아연이 모든 지점에서 검출되었다(Table 3). 망간의 평균함량은 68.2  $\mu\text{g/l}$ 이고, 최고함량은 A3-9로 광미장의 침출수가 유입된 후 140  $\mu\text{g/l}$ 로 검출되었다. 7월에는 강우로 인해 광미장에서 발생하는 침출수의 유량이 다른 시기에 비해 상당히 증가하였다. 망간의 평균함량은 18.0  $\mu\text{g/l}$ , 최고함량은 59.3  $\mu\text{g/l}$ 이며, 알루미늄은 평균함량이 114  $\mu\text{g/l}$ 이며, 최고 함량은 209  $\mu\text{g/l}$ 이다. 알루미늄과 망간의 함량은 2월이나 5월에 비해 높은 함량을 보인다. 아연의 함량은 평균 150  $\mu\text{g/l}$ 이고 최고함량은 503  $\mu\text{g/l}$ 이다. 갯내수와 폐광석 적치장을 지난 하천수의 아연 함량은 급격하게 증가하지만 하류로 이동함에 따라 지류의 유입 등으로 용존 함량이 낮아진다. A3-9지점에서는 광미장의 침출수의 영향으로 다소 증가되지만, 다시 낮아져 하류에서는 검출되어지지 않는다. 7월의 아연 함량은 2월과 5월의 함량과 유사하며, 거리에 따른 변화 경향도 잘 일치한다(Fig. 4). 모든 시기의 채취된 A지역 하천수 시료에서 코발트, 구리, 니켈, 카드뮴 및 납은 검출되지 않았다(Table 3).

B지역 하천수의 미량원소 함량은 A 지역에 비해 높은 함량을 보인다(Table 3). 2월 B지역의 하천수의 철 평균 함량은 745  $\mu\text{g/l}$ 이며, B1-2에서 검출되기 시작하여 B1-7에서 2,200  $\mu\text{g/l}$ 가 검출되었다(Table 3). 이후 하류로 갈수록 감소하여 A 하천과 합쳐지는 B1-10이후에는 검출되어지지 않았다. 5월 철의 평균함량은 1,690  $\mu\text{g/l}$ 이고, 최고함량은 11,600  $\mu\text{g/l}$ 로 L2-6의 침출수가 유입된 이후인 A2-5에서 크게 증가하였다. 이 후 하류로 이동하면서 함량이 급속하게 감소한다(Fig. 5). 이는 지류

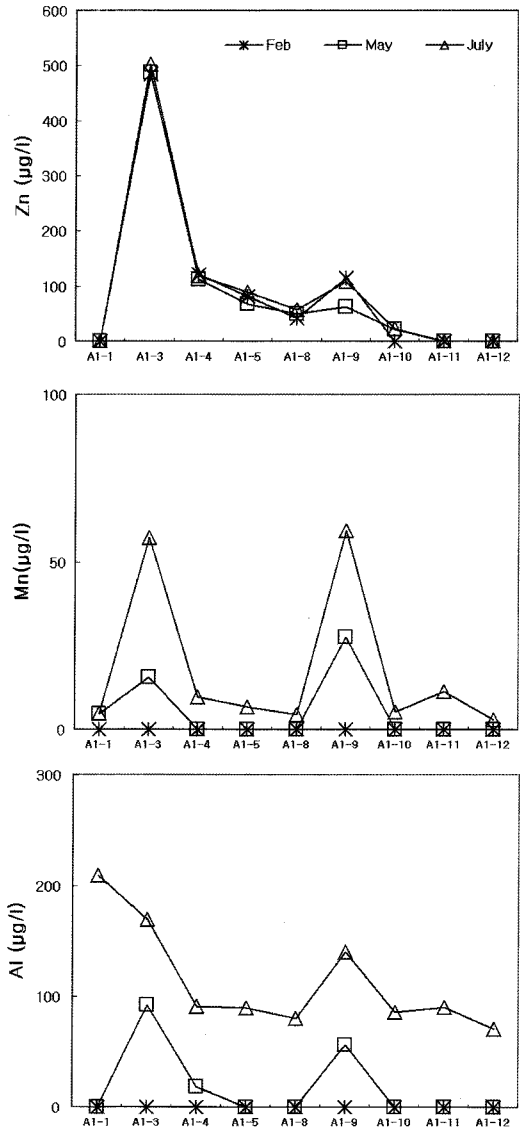


Fig. 4. Evolution of trace elements along down stream in A area.

에 의한 희석효과와 용존 철 중 상당부분이 철수산화광물로 침전되어 제거되어졌기 때문이다. A 지역 하천과 합류 이후에도 감소하다가 저수지 이후 약간 증가하였다. 이는 저수지 내의 환원작용 등에 의해 철수산화광물 등의 재용해로 인한 것으로 추측된다. 7월 B 지역의 철의 평균함량은 836  $\mu\text{g/l}$  최고함량은 2,270  $\mu\text{g/l}$ 로, 이 지점(B3-5)은 침출수 L3-5가 유입된 이후이다. 이후 하류가 갈수록 철의 함량은 감소하여 A 지역의 하천과 합류된 후 급격히 감소하였다. 망간의 2월 평균 함량은 811  $\mu\text{g/l}$ 로 미량원소 중 가장 높은 함량을 나타

났다. 망간의 최고 함량(1,370 µg/l)은 철의 최고 함량 지점과 일치하며, 하류로 갈수록 감소하며, A 지역 하천과 합류되면서 급격히 감소한다. 5월 망간의 함량은 703 µg/l이다. 상류인 배경시료에서 망간은 검출되지 않지만, 침출수 L2-5가 합류된 이후 급격하게 증가하여 L2-6이 합류된 후 최고 수치인 1,970 µg/l까지 상승한 이후 하류로 갈수록 감소하여 A 지역의 하천과 합류된 이후 급격히 감소한다. 5월 망간의 평균 함량은 149 µg/l로 2월과 7월에 비해 상당히 낮은 함량을 보이며, 채취 위치에 따른 함량의 변화 경향은 일치 한다. 알루미늄의 평균 함량은 2월 201 µg/l, 5월 114 µg/l, 7월 169 µg/l이다. 알루미늄의 함량변화는 침출수가 유입되는 곳에서는 증가하지만 하류로 이동하면서 감소되어진다. 아연의 2월 평균함량은 84.1 µg/l이며, B3-5에서 최고 함량 158 µg/l가 검출된 후 하류로 이동하면서 꾸준히 감소하였다. 아연의 5월 평균함량은 134 µg/l이며, 최고 함량은 L2-5가 유입된 직후인 B3-2에서 355 µg/l이며, 이후 하류로 이동하면서 감소되어지다가 침출수L2-6이 유입된 이후 다시 증가하여 237 µg/l이 검출되었다. 그 이후 지류의 유입과 철수산화광물의 흡착 등의 작용으로 인해 감소되어지며, A 지역 하천의 유입으로 인해 하류의 마지막 지점에서는 검출한계 이하로 나타났다. 아연의 7월 평균함량은 60.9 µg/l로 침출수의 양이 다른 시기에 비해 증가했음에도 용존 이온의 함량은 오히려 감소하였다. 하천수의 용존 아연 함량은 침출수 L3-5가 유입된 이후인 B3-2에서 최초 검출되었고, 최고 함량은 B3-5에서 101 µg/l가 검출되었으며, 하류로 이동하면서 꾸준히 감소하여 저수지 이후 검출되어지지 않았다. A 지역과 마찬가지로 코발트, 구리, 니켈, 카드뮴 및 납은 하천수에서는 검출되어지지 않았다(Fig. 5).

A 지역과 B 지역의 용존 미량원소 함량에 변화를 종합해 볼 때, A 지역의 경우 오염원으로 작용할 수 있는 요소들은 갭내수와 하천과 접해있는 폐광석 더미 그리고 복원은 되었지만, 광미장에서 유입되는 침출수 등이다. 하지만 A 지역은 대부분 하류로 이동함에 따라 지류와의 혼합으로 희석되어져 매우 낮은 함량이나 검출한계 이하로 감소되어진다. 반면에 B지역은 노출되어진 폐광석이나 광미는 없지만, 매립된 광미로부터 발생하는 침출수가 오염원으로 작용되어지고 있는 것으로 판단된다. 2월에 관찰되어진 침출수는 L-3뿐이었고, 하천으로 곧바로 유입되지 않는다. 하지만 2월 하천수 내 미량원소의 함량은 다른 시기에 비해 높게 검출되었다. 5월과 7월에는 침출수가 발생하는 지점이나 침출수의 양이 증가되었고, 하천으로 직접 유입되는 것

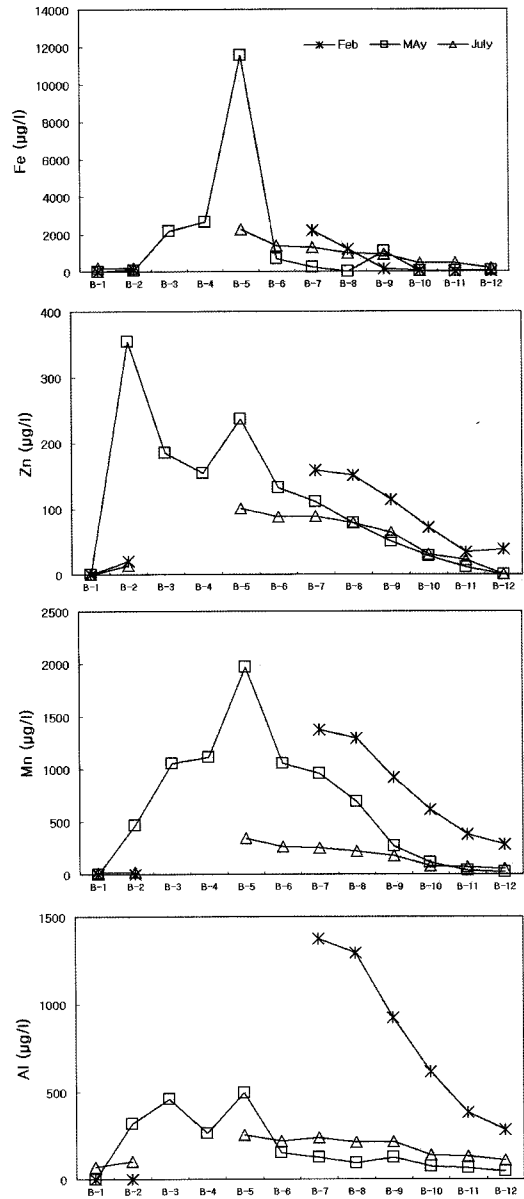


Fig. 5. Evolution of trace elements along down stream in B area.

도 있었다. 이는, 매립된 광미로부터 발생하는 침출수가 지표가 아닌 지하를 통해 하천으로 유입 될 가능성과 양적으로도 지표에서 관찰되는 것에 비해 상당히 많을 수도 있다는 것을 지시한다. 따라서, 상대적으로 하천의 유량이 많지 않은 2월에는 효과적으로 희석되지 않아 오염의 범위가 다른 시기에 비해 광역적인 것으로 판단된다.

**Table 4.** The total concentrations( $\mu\text{g/g}$ ) of trace elements for contaminated soil from the abandoned Uljin mina area.

Samples	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb
S-1	132,828	4,305	859	11.7	106	3.62	1,260
S-2	156,006	6,495	932	13.1	128	1.94	1,516
S-3	157,706	7,219	1,057	14.1	128	1.76	1,668
S-4	126,684	5,395	842	16.3	109	3.37	1,363
S-5	123,743	4,786	728	19.0	82	1.68	1,337
S-6	133,933	6,355	781	12.7	111	2.03	1,257
S-7	96,196	3,871	737	24.1	118	3.32	1,231
S-8	8,8193	1,637	372	24.0	60	1.09	741
S-9	115,175	2,412	371	31.6	71	1.33	762
S-10	113,390	282	216	17.4	41	1.60	67
S-11	85,581	403	206	17.1	84	2.78	114
S-12	167,790	895	241	12.6	63	0.00	586
S-13	177,919	1,079	227	12.3	63	0.00	737
mean	128,857	3,472	582	17.4	90	1.89	972
Min.	85,581	282	206	11.7	41	0.00	67
Max.	177,919	7,219	1,057	31.6	128	3.62	1,668
Std.	29,699	2,487	314	6.0	29	1.17	513
background	19,556	231	562	38.0	58	3.46	208

#### 4.5. 토양의 중금속 총합량

울진광산에서 채취한 고체 시료의 중금속 총합량을 Table 4에 나타내었다. 채취된 시료의 철 함량은 85,581~177,919  $\mu\text{g/g}$ (평균 128,857 $\pm$ 29,699)으로, 이는 주변 오염되지 않은 배경토양의 평균값 19,556  $\mu\text{g/g}$ 에 비해 최대 9배 정도 농집되어 있는 것으로 확인되었다. 망간 함량은 282~7,219  $\mu\text{g/g}$ (평균 3472 $\pm$ 2,487  $\mu\text{g/g}$ )이며, 채취 위치에 따라 함량차이가 크게 나타났다. 함량이 높은 지점에서는 연구지역의 배경토양의 평균값인 231  $\mu\text{g/g}$ 에 비해 약 30배 정도 높은 것으로 밝혀졌다. 아연 함량은 206~1057  $\mu\text{g/g}$ (평균 582 $\pm$ 314  $\mu\text{g/g}$ )으로 망간과 마찬가지로 시료에 따라 큰 함량차이를 보이고 있다. 연구지역의 오염되지 않은 배경토양의 아연 함량 562  $\mu\text{g/g}$ 에 비교해 본다면, S8~S13까지는 배경토양 값 미만이었 고, 나머지 시료들은 1.3~1.7배 정도 농집되어 있다. 크롬의 함량은 11.7~31.6  $\mu\text{g/g}$ (평균 17.4 $\pm$ 6.0)  $\mu\text{g/g}$ 이며, 배경토양의 함량(38.0  $\mu\text{g/g}$ )에 비해 오히려 낮은 함량을 보이고 있다. 구리의 경우, 41~128  $\mu\text{g/g}$ (평균 90 $\pm$ 29  $\mu\text{g/g}$ )이며, 배경토양의 함량(58.0  $\mu\text{g/g}$ )에 비교하면, 최대 2배 정도 농집된 것으로 확인되었다. 카드뮴함량은 0.0~3.62  $\mu\text{g/g}$ (평균 1.89 $\pm$ 1.17  $\mu\text{g/g}$ )으로 검출되어, 대부분 배경토양의 함량보다 낮거나, 비슷한 것으로 나타났다. 납 함량은 67~1,668  $\mu\text{g/g}$ (평균 972 $\pm$ 513  $\mu\text{g/g}$ )으로 연구지역의 오염되지 않은 배경토양의 평균값 208  $\mu\text{g/g}$ 에 비해 최대 8배 정도 농집되어 있다. 비소는 모든 지점에서 검출한계 이하였다. 울진광산 주변에서

채취된 토양과 주변의 오염되지 않은 토양과 비교하여 농집이 많은 순서는 망간>철>납>구리>아연으로 표현할 수 있다.

#### 4.6. 황화광물의 풍화에 대한 광물학적 연구

울진광산에서 산출되는 황화광물은 자류철석과 섬아연석이 주를 이루며, 방연석과 황동석이 수반된다(Yun, 1979; Yun and Einaudi, 1982). 이 중 자류철석은 황화광물 중 가장 풍화가 빠르게 진행된다. 울진광산에서 산출되는 자류철석의 풍화는 광물 내에 발달된 균열부와 광물입자의 가장자리 따라 내부로 산화가 진행되고 있고, 다음의 화학반응식으로 표현될 수 있다(Jambor, 1994; Pratt *et al.*, 1994a, 1994b; Shaw *et al.* 1998).

EDS 분석 결과, 입자 내부에 발달하는 균열부를 중심으로 광물내부로 산화가 진행됨에 따라 황의 함량이 감소하고 철이 증가함이 나타났다. 이는 자류철석이 산화됨에 따라 황이 결핍되고, 철 산화물의 형태로 침전됨을 지시한다. 또 EDS 반정량분석 결과, 철수산화광물은 소량의 아연을 흡착하여 고정시키고 있는 것으로 밝혀졌다(Fig. 6, 7).

## 5. 결 론

A 지역 하천수의 물리화학적 특성은 오염원인 갭내수와 폐광석 및 매립된 광미로부터 발생하는 침출수의

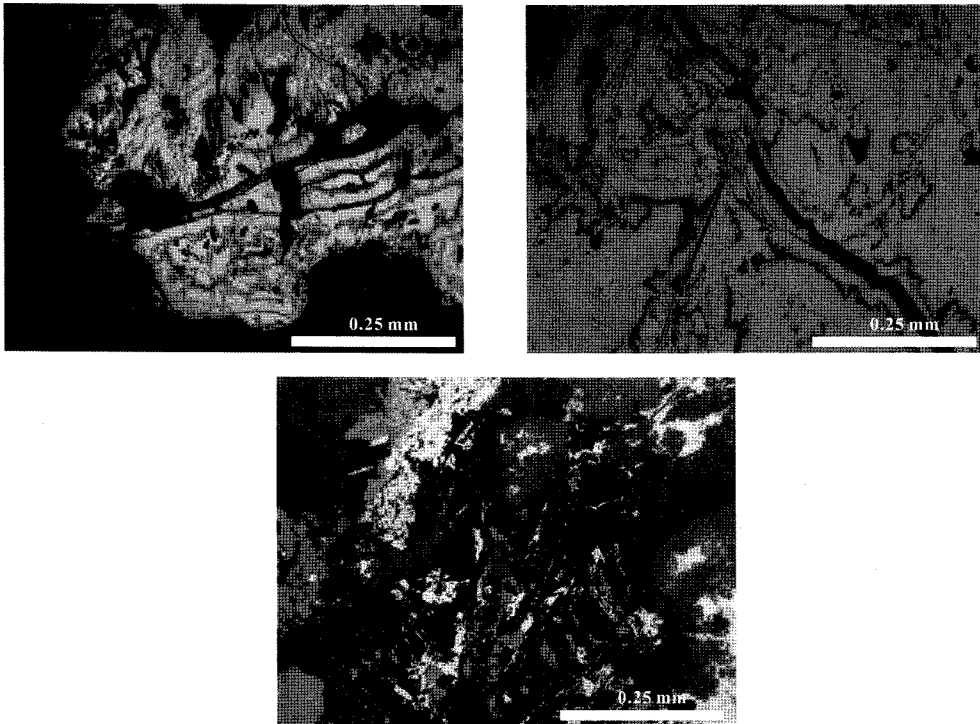


Fig. 6. Microphotographs of weathered pyrrhotite along fracture and grain margin.

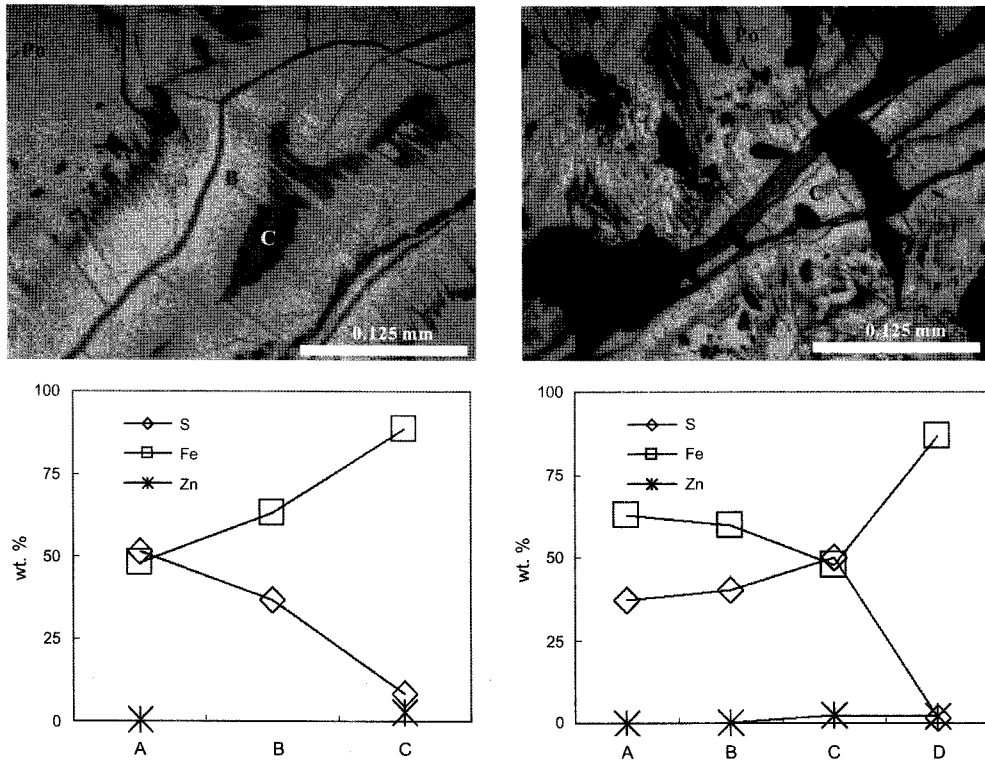


Fig. 7. Microphotographs of weathered pyrrhotite along fracture and EDS analysis(Po: pyrrhotite).

유입과 지류와의 혼합으로 위치에 따라 변화한다. B 지역 하천은 매립된 광미에서 발생하는 침출수로 인해 상류부터 하류의 덕구 저수지까지 철수산화광물이 침전되어 있으며, 하천수의 물리화학적 특성은 침출수의 유입과 철수산화광물의 침전 및 지류와의 혼합 등으로 인해 하류로 이동함에 따라 변화한다. 채취 시기에 따른 각 하천수의 위치별 물리적인 특성(pH, Eh, EC 및 DO)은 A와 B 지역 모두에서 인지되지 않았다. 주원소(칼슘, 마그네슘, 칼륨, 나트륨, 규소)의 함량은 지역에 관계없이 모든 채취 지점에서 건기인 2월의 함량이 높고, 7월에 채취한 시료에서 낮게 나타났다. 하지만 미량원소(철, 망간, 알루미늄 및 아연)의 함량은 두 지역에서 차이를 보였다. A 지역 하천수의 미량원소 함량은 모든 채취 지점에서 7월 함량이 가장 높게 검출되었지만, B 지역에서는 2월 함량이 더 높게 검출되었다. 이는 하천수의 물리화학적 특성이 침출수 등의 오염원의 유입과 지류의 혼합으로 희석 및 철수산화광물의 침전으로 제어되어지고 있음을 지시한다. 하천수에서 용존 이온의 제거는 지류의 혼합에 의한 희석이 주를 이루기 때문에 하천의 유량이 적은 건기를 대표하는 2월에는 주 오염원인 침출수의 양이 적지만 효과적인 희석이 일어나지 않아 우기에 비해 폐광산과 관련된 오염의 범위가 더 큰 것으로 확인되었다. 또한, A지역에 비해 B 지역의 오염 정도가 더 심각한 것으로 보아, 폐광석에 의한 오염보다는 매립된 광미로부터 발생하는 침출수에 의한 오염이 더 심각한 것으로 판단된다. 광산 주변에서 채취된 토양 시료의 미량원소의 함량은 주변의 오염되지 않은 토양과 비교하였을 때, 농집이 많은 순서는 망간>철>납>구리>아연으로 표현할 수 있다. 울진광산에서 산출되는 황화광물은 자류철석과 섬아연석이 주를 이루며, 방연석과 황동석이 수반된다. 이 중 자류철석이 가장 빠르게 풍화되었으며, 광물 내부에 발달된 균열부와 입자 가장자리를 따라 내부로 산화가 진행되어 철수산화광물이 생성되며, 소량의 아연을 흡착하는 것으로 밝혀졌다.

## 사 사

본 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

- Ahn, J.S., Kim, J.Y., Cheon, C.M. and Moon, H.S. (2003) Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailing and their leaching potential, *Econ. Environ. Geol.*, v. 36, p.27-38.
- Francisco Velasco, Ana Alvaro, Saioa Suarez, Joés-Miguel Herrero, Iañki Yusta (2005) Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain) *Journal of Geochemical Exploration* v.87 p.45-72.
- Jambor J.L. (1994) Mineralogy of sulfide rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J. L., Blowes DW (eds) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada Short Course 22, Mineralogical of Canada, Nepean, Canada, p.59-102.
- Javier Sánchez España, Enrique López Pamo, Esther Santofimia Pastor (2007) The oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pyrite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochemical Exploration*, v.92, p.120-132.
- Javier Sánchez España, Enrique López Pamo, Esther Santofimia, Osvaldo Aduvire, Jesús Reyes, Daniel Baretino (2005) Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva, SW Spain): Geochemistry, mineralogy and environmental implications. *Applied Geochemistry* v.20, p.1320-1356
- Lee, J. E., Kim, Y. K. and Choo, C. O. (2003) Hydrogeochemistry and comparison of leachate and effluent from the Dalsung mine. *Journal of the Geological Society of Korea*. v.39, p.519-533.
- Lee, I.G, Lee, P.K., Choi, S.H, Kim, J.S. and So, C.S. (2005) Chemical Speciation of Heavy Metals in Geologic Environments on the Abandoned Jangpoong Cu Mine Area, *Econ. Environ. Geol.*, v.38, p.699-705.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H. and Touray, J.C. (2005) Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea, *Appl. Geochem.*, v.20, p.1687-1703.
- Lee, P.K., Lee, I.G., Choi, S.H. and Kim, J.S. (2004) The oxidation of chalcopyrite and geochemical behavior of heavy metals in the Manjang Cu mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.37, p.291-301.
- Lee, S.H, Kim, Y.J. and Choi, B.Y. (1993) *Geological Map of Korea: Jookbeon-Imwonjin sheet(1:50,000)*, KIGAM, Korea, 20p.
- Pratt A. R., Muor I.J. and Nesbitt H. W. (1994a) X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochim Cosmochim Acta*, v.58, p.827-841.
- Pratt A. R., Muor I.J. and Nesbitt H. W. (1994b) Generation of acids from mine waste: oxidative leaching of pyrrhotite in dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at pH 3.0. *Geochim Cosmochim Acta*, v.58, p.5147-5159.
- Prieto, G. (1998) Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Columbia). *Journal of Geochemical Exploration*, v.64, p.215-222.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the



- mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, v.33, p.247-271.
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J. and Stuparyk, R.A. (1998) Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental geology*, v.33, p.209-217.
- Yun, S. (1979) Structural and compositional characteristics of skarn Zinc-Lead deposits in the Yeonhwa-Ulchin Mining District, Southeastern Taebaegsan Region, Korea, *J. Korea Inst. Mining Geol.*, v.12, p.51-73.
- Yun, S. and Marco T. Einaudi (1982) Zinc-Lead skarns of the Yeonhwa-Ulchin district, South Korea, *Economic Geology*, v.77, p.1013-1032.
- Yu, J.Y. and Heo, B. (2001) Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea. *Applied Geochemistry*, v.16, p.1041-1053.

---

2007년 12월 20일 원고접수, 2008년 2월 4일 게재승인.