

## 삼산제일광산 광미 매립지의 매립 심도에 따른 광물 변화 및 중금속의 거동

### Mineralogy and the Behavior of Heavy Metals at Different Depths in Tailing Impoundment of the Samsanjeil mine

김 헌 정(Heong-Jung Kim) · 김 영 규(Yeongkyoo Kim)\* · 추 창 오(Chang Oh Choo)

경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daejeon 305-380, Korea)

**요약** : 경남 고성군에 위치한 삼산제일 광산은 28만 톤으로 추정되는 광미로부터 기인된 것으로 판단되는 인근 주민들의 이타이이타이 증세가 사회적으로 문제가 된 바 있으며 이에 대한 다양한 연구가 필요한 실정이다. 본 논문에서는 광미 매립지의 두 장소에서 매립 심도별로 채취된 광미시료에 대하여 광물학적 분석 및 지구화학적 분석을 통하여 이들이 중금속 거동에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. NN과 SN 두 지점에서 약 1 m 정도의 심도로 깊이별로 시료를 채취하였으며 NN 지점은 깊이가 깊어질수록 pH가 감소되는 양상을 보여주었다. SN 지점의 경우 깊이에 따라 pH의 변화가 거의 없었다. XRD 분석 결과 본 광미 시료의 주 구성광물은 석영, 미사장석, 백운모, 녹니석으로 거의 비슷한 산출 상태를 보였으며, 부수적으로 석고도 동정되었다. 분석한 4개의 시료에서 동정된 구성광물들은 거의 유사하나 NN 지점의 경우 방해석이 거의 동정되지 않았고, pH 4 이하의 산성도양 혹은 산성광산배수에서 형성되는 자로사이트가 부수적으로 동정되었다. SN 지점은 상대적으로 방해석 함량이 많음이 관찰되었고 황철석도 동정되었다. 따라서 이러한 pH 변화에 영향을 주는 것은 방해석의 존재 및 이의 용해에 의한 완충작용으로 판단된다. 광미에 포함되어 있는 중금속의 함량은 전반적으로  $Cu > As > Zn > Pb > Co > Cr > Ni > Cd$ 의 순으로 나타났다. 두 지점의 중금속 함량은 pH의 변화에 밀접한 관련이 있는 것으로 나타나며 특히 양이온으로 존재하는 Cd와 Co의 경우 pH가 낮은 NN 지점에서 상대적으로 많은 함유량을 보이며 산화음이온으로 존재하는 Cr과 As의 경우 상대적으로 pH가 높은 SN 지점에서 함유량이 많은 것으로 나타났다. 따라서 본 연구지역의 중금속의 거동은 광미에 포함되어 있던 방해석에 의한 pH 완충작용에 주로 영향을 받고 있음을 보여준다.

**주요어** : 삼산제일광산, 광미, 방해석, 중금속, pH

**ABSTRACT** : In Gosung, the symptoms similar to itai-itai disease from neighboring residents of the Samsanjeil mine have been social issues. Therefore, various researches on the behavior of heavy metals of the tailings impoundment of 280,000 ton in the Samsanjeil mine are required. In this paper, mineralogical and geochemical studies on the tailings at different depths in the Samsanjeil mine were investigated and the factors on the behavior of heavy metals were also studied. At two sampling sites (NN and SN), samples were collected at different depths down to 1 m. At NN sites, pH values decreased with depth, while those at SN sites did not show significant changes. XRD analysis showed that the main minerals in the tailings were quartz, microcline, muscovite, and chlorite with minor

\*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

amount of gypsum. There were no noticeable changes in the mineral composition with depth. At NN sites, the amount of calcite was negligible, and jarosite, which usually occurs at acid soil or acid mine drainage at pH lower than 4, was identified. However, the samples at SN site contained relatively high contents of calcite with pyrite. Therefore, calcite seemed to buffer the acid and control pH at SN site. The contents of heavy metals in tailings were in the order of Cu > As > Zn > Pb > Co > Cr > Ni > Cd. The heavy metal concentrations in the tailings were closely related with pH changes. The concentrations of Cd and Co were much lower at NN site at which pH values are low than those at SN sites. Contrary to that, Cr and As which exist as oxyanions showed higher concentrations at SN sites. This result showed that the behaviors of heavy metals in our study area were controlled by pH which is influenced by the contents of calcite.

**Key words** : Samsanjeil mine, tailings, calcite, heavy metal, pH

## 서 언

광업활동은 산업화의 필수 원자재를 확보하고, 공급하는 기간산업으로서의 중요성을 갖고 있다. 그러나 과거에는 중금속의 분산 및 독성에 대한 인식과 연구의 부족으로 인하여 광업활동은 개발 위주로 진행되어 왔었고, 그 결과 휴·폐광 후 부적절한 방치로 인하여 인근지역에 많은 환경적 문제를 야기하고 있다. 특히 적절한 방어체계 없이 유기된 광산 및 제련활동의 부산물은 주변 수계 및 토양 등에 심각한 중금속 오염의 점오염원으로 작용하게 된다(Thornton, 1983; Alloway, 1994). 또한 이로 인해 발생된 중금속의 경우 다양한 이동매체를 통하여 지질학적 매질에 축적됨에 따라 영양분의 결핍, 생태계 파괴, 지하수 및 지표수의 오염, 생물학적 다양성의 감소 등을 야기하며, 최종적으로는 인간을 비롯한 유기생명체에 치명적인 영향을 미치기도 한다.

폐광산 주변 지역의 주요 오염원은 갱내수, 폐광석, 광미, 선광을 위해서 사용된 화학약품 등이 있으며(이지은 외, 2003; 이평구 외, 2004a; 김민정 외, 2008; Lee and Kim, 2008), 그 중 광미는 보통 지하에 매장시키거나 혹은 광산지역 주변 계곡 및 산 사면에 투기되고, 폐광산 복토 등에 사용되기도 한다. 광미에 함유된 중금속 원소의 경우 물리·화학적 환경의 변화에 따라 안정화되어 자연적으로 정화되기도하나, 재용출되어 주변 환경으로 확산될 위험이 있다(이평구 외, 2004b). 특히 광미의 경우 세립질로 분쇄되어 있어 물 또는 산소와의 반응성이 클 뿐만 아니라 버려지는 양 또한 많으므로 폐광산 지역에서의 중요한 오염원으로 작용한다(이평구 외, 2004a).

중금속의 존재형태는 중금속을 함유한 매개체의 화학적 및 지질학적 환경에 따라 흡착, 이온교환, 침전, 공침, 착화합물 등의 형태로 수반되어지는데(Kabata-Pendias and Pendias, 2001), 주로 산화환경에서는 불용성인 안정한 형태의 2차 광물로 침전 혹은 공침되어 있는 것으로 알려져 있으며(McGregor *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Frau, 2000; Mascaro *et al.*, 2001; 강민주 외, 2003, 김민정 외, 2008) 수산화철이나 망간산화물이 환원환경에 놓이게 되면 흡착되거나 공침되어 있던 중금속들이 용출되기도 한다. 또한 산성 환경 하에 존재할 경우 2차 광물 및 중금속 원소를 함유하고 있는 다른 황화광물을 용해시킬 수 있고, 흡착된 중금속 원소의 탈착반응도 일어날 수 있으며(Dold and Fontboté, 2002), pH 7 이상의 영역에서는 대부분의 중금속 원소가 수화된 이온상으로 존재하고 있으므로 교환 가능한 형태로 존재하는 원소의 비율이 낮아진다(Lindsay, 1979; Chuan *et al.*, 1996). 대체로 점토광물의 표면에 흡착되어 있거나 혹은 쉽게 용해가 가능한 상태, 이온 교환 가능한 상태 등의 불안정한 형태로 존재하는 중금속의 비율이 증가할수록 환경오염에 대한 유해성이 증가한다고 판단할 수 있다. 이처럼 광미로부터 용출된 중금속은 다양한 환경에 따라 그 위험성이 증대될 수 있으며 광물의 용해와 침전 그리고 흡착, 탈착 등은 이러한 중금속의 거동을 제어하는 중요한 요소로서 작용할 수도 있다(김민정 외, 2008). 따라서 중금속의 정확한 위해성 및 거동을 이해하기 위해서는 이와 연관된 광물분석이 선행되어야 한다.

본 연구지역인 삼산제일광산의 경우 또한 2004년 주변 주민들의 이타이이타이병과 유사한 증상으로 광산폐기물에 의한 중금속 오염이 사회적인 문

제로 대두된 바 있으며, 이는 28만 톤으로 추정되는 광미가 이 지역에서의 중요한 오염원으로 작용했을 것으로 사료된다.

삼산제일광산은 경남 고성군 삼산면에 위치하며, 등록 광종은 금, 은, 구리, 연, 아연이었으나 주로 구리를 생산하였다. 이 지역에서 산출되는 광석광물로는 방연석, 황동석, 섬아연석, 황철석 등이 있으며, 소량으로 유비철석, 백철석, 에너지이트가 수반된다(대한광업진흥공사, 1981). 본 광산의 4공구(공구 2개)는 1953년 3월부터 구리를 채굴하였으며, 1960년대 중반에 채굴을 중단한 이후 40여 년간 방치되어 있고, 또한 본 광산 앞의 노지에는 약 16만 5천 m<sup>2</sup>의 광미가 매립되어 무방비하게 방치되어 있다. 따라서 본 광산의 주변지역은 광미로부터 이동 및 부화된 중금속에 의해 환경적으로 많은 피해가 우려되는 지역이다. 삼산제일광산은 정기창(1970)에 의하여 지구물리탐사 결과 및 시추결과가 소개된 적이 있으며 최상훈 외(1994)에 의하여 광화작용에 대한 지구화학적 연구가 수행되었고 최근에는 본 광산 주변의 광미 및 토양, 하상퇴적물 내에서의 중금속 원소들의 화학적 존재형태 및 침전 광물에 대한 조사 연구가 수행된 적이 있다(연규훈 외, 2005; 김순오 외, 2006; 조현구 외, 2006).

중금속의 존재형태는 일반적으로 pH, 광물화학적 요인 및 산화-환원 작용 등 여러 지구화학적 요인에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있는데(Thornton, 1983; McGregor *et al.*, 1998; Moon *et al.*, 2008), 본 연구지역에서의 경우 앞서 언급한 바와 같이 광미 및 인근 지역의 토양, 하상 퇴적물 내의 중금속 및 광물학적 특징에 대한 연구는 수행된 바 있으나 광미에 대한 광물학적 연구 및 광미 적치장의 매립심도에 따른 중금속 존재형태의 변화양상 및 이동성에 관한 연구가 심도 있게 진행되지 않았다. 또한 국내의 광미에 대한 광물학적 연구는 일부 있으나 아직 여전히 부족한 편이다(정기영 외, 2000; 김준영 외, 2008; 문용희 외, 2008). 따라서 본 연구는 광미의 광물학적 연구를 포함하여 광미층의 깊이에 따른 물리화학적, 광물학적 변화와 함께 이들이 중금속의 거동 변화에 미치는 영향을 종합적으로 알아보는 데 그 목적이 있다.

## 연구지역

경남 고성군 삼산면 병산리에 위치한 본 광산부근의 지질은 경상누층군의 유천층군에 속하는 고성

층과 안산암질암류, 이들을 관입한 불국사관입암류로 구성되어 있다(김순오 외, 2006). 본 안산암질암은 대체로 회색, 암녹색을 띠며 각력질이나 장석반상구조를 이루며, 넓은 지역에 분포한다. 광상은 상기 암석의 단층 파쇄대를 충진한 열극충전 맥상 광상으로서 맥의 대체적인 주향은 NS, 경사는 70~85°E 혹은 60~70°W이다. 맥에서 관찰되는 광석광물은 황동석과 섬아연석이 풍부하고 이외에 황철석, 방연석, 유비철석(FeAsS) 및 코발타이트(CoAsS) 등이 약간 수반된다(최상훈 외, 1994). 본 시료채취 지점인 광미적치장은 삼산제일광산의 갱도에서 약 3~400 m 정도 떨어져 있다. 삼산제일광산의 갱도의 위치 좌표는 N34°57'15.8"E128°17'35.5"이며 이 갱도에서 방출되는 갱내 유출수가 방류되어 약 5 m 정도 유하후 하천과 합류되며 이 하천의 바로아래 병산리 지역에서 주민들로부터 이따이따이병과 유사한 증세가 보고되었다.

## 연구방법

### 시료채취 및 전처리

본 연구는 삼산제일광산의 광미 매립지 두 지점(SN과 NN)을 선정하여 각 지점에서 깊이별로 채취된 시료 총 17개를 사용하였다. SN 지점에서는 깊이 102 cm 이하, NN 지점에서는 약 88 cm 이하의 깊이 범위에서 약 10 cm 정도의 간격으로 채취하였으며, 중금속 분석을 위한 시료들은 대부분 실온 상태로 건조시켰으나, 수분의 함유량이 많아 덩어리 상태로 존재하는 SN7과 SN9의 경우 수분을 증발시키위 위하여 45°C의 오븐에서 3일 동안 건조시켰다.

### 광미시료의 산도측정

채취된 시료의 산도를 측정하기 위해 20 mL의 비커에 물과 시료를 5 : 1 비율(10 ml : 2 g)로 섞어, 진동기로 30분간 혼든 후 약 24시간 방치하였다. 그 후 용액을 유리막대로 저은 다음 pH 측정기(ORION 420A)를 사용하여 측정하였다.

### 광물분석

매립 깊이별로 존재하는 광물들의 종류와 각 광물종의 존재양상의 차이를 알아보기 위하여 가장

표층인 SN1, NN1과 하부의 SN8, NN7의 시료들을 강원대학교 산업광물은행의 분말 X-선 회절분석기(Powder X-ray Diffractometer, Bruker, D5005)를 이용하여 분석하였다.  $\text{CoK } \alpha_1$  단일파장( $\lambda = 1.79$ )를 사용하였으며  $5 \sim 60^\circ$ 의  $2\theta$  범위에서 측정하였고 주사간격은  $0.04^\circ$ , 주사속도는  $8 \text{ sec}/0.04^\circ$ 를 사용하였다.

### SEM/EDS 분석

본 광미의 구성광물을 동정하고 망간산화물과 철산화물과 같은 2차 광물들의 특징을 파악하기 위하여 각 지점의 대표시료를 선정하여 SEM 분석을 실시하였다. 분석된 시료는 각각 NN1, NN2, NN5, NN8, SN1, SN3, SN4, SN6, SN7, SN8이며, 한국 기초과학지원연구원 대구센터의 HITACHI model S-4200을 사용하여 분석을 실시하였으며, 여기에 부착된 EDS를 이용하여 화학분석도 실시하였다. 선택된 시료는 광미 내에 포함된 황(S)과의 중첩을 피하기 위하여 백금으로 코팅하여 제작하였다. SEM 관찰시의 가속전압과 전류는 각각 20 kV 및 10 nA 조건이었으며, 사용배율은 최대 35,000배이고 주로 1,000~20,000배 정도로 확대하여 관찰을 실시하였다.

### XRF 측정

본 연구시료인 광미의 주성분 분석을 위해 경북대학교 X-선 형광분석기(PW1404 X-ray spectrometer, PHILIPS)를 사용하여 정량분석을 실시하였다.

#### 주성분원소 분석

아게이트를 사용하여 시료를 곱게 간 후  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조 시켰다. 건조된 시료 0.5 g과 Lithium Tetraborate 5 g을 잘 혼합한 후 Furnace에서 10분간 용융시켜 실온에서 냉각하여 비드를 제작하였으며, 제작된 비드는 경북대학교 X-선 형광분석기를 이용하여 분석하였다.

#### 작열감량(LOI, Loss Of Ignition)

세척 건조된 도가니의 중량을 측정하여 기록한 후  $105^\circ\text{C}$ 로 건조된 시료 1 g을 도가니에 넣고 정확한 무게를 측정하였다. 시료가 들어있는 도가니를  $1000^\circ\text{C}$  Furnace에서 1시간 정도 가열한 후 데시케

이트에서 상온까지 냉각한 후의 무게를 측정하였으며, LOI의 계산은 아래와 같이 실시하였다.

$$\text{LOI}\% = 100 \times (\text{가열 후 총 무게} - \text{가열 전 총 무게}) / \text{가열 전 시료의 무게}$$

### 중금속 농도 분석

시료 내의 중금속 함량을 알아보기 위해서 기초과학지원연구원 서울센터의 ICP-MASS Spectrometer (Perkin Elmer, Elan 6100)를 이용하여 분석을 하였다. 광미시료는  $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ 를 3 : 1로 섞은 용액에 불산을 가하여 모든 불용성 금속 성분을 녹여서 분석하였다. 분석한 중금속 원소는 Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, As이다. 각 함량은 분석된 데이터를 각 단계의 회석비를 고려하여 구하였다.

## 결과 및 토의

### pH 분석

두 시료 채취 지점은 여러 가지 서로 다른 특징을 보이고 있는데 pH의 경우 NN지점에서 pH 값의 범위는 2.83~7.18의 강산성과 중성 사이 값을 보이며 심도가 깊어질수록 pH가 낮아지는 경향을 보였다(표 1). SN지점에서의 경우는 깊이에 따른 pH 변화는 인지되지 않았으며, 그 값도 8.14~8.84로 약염기성으로 깊이에 따라 비교적 일정한 값을 가지고 있는 것으로 나타났다. 일부 기존 연구에 의하면 많은 경우 산화가 많이 진행된 표면으로 갈수록 황철석과 같은 황화광물의 산화로 인하여 pH가 낮아져 광미의 매립 심도가 깊어질수록 pH가 높아지는 경향을 보이는 것으로 알려져 있으나(문용희 외, 2003; Moon *et al.*, 2008) 본 지역의 NN 시료의 경우 이와는 다른 경향을 보이고 있다. 이러한 pH의 차이는 궁극적으로 pH를 낮추는 황화광물의 산화, 또한 산화를 중화시킬 수 있는 알칼리도 등 여러 가지 요인에 영향을 받는다(Lee and Kim, 2008).

두 지점 시료의 경우 시료 채취 당시 두 지점 모두 매립 심도에 따라 각기 다른 색을 띠는 층의 형태로 나타났으며, 두 지점에서 채취된 시료는 표 1에 제시된 대로 색에서 차이를 보였다. SN7과 SN9의 경우 모래나 실트정도의 크기로 나타나는 다른 시료에 비하여 입자의 크기가 훨씬 작은 실트 및

**Table 1.** Description of each samples collected at Samsanjeil mine and their pH values

Sample No.	Depth (cm)	Color	pH
NN1	0~10	reddish brown	7.18
NN2	10~20	reddish brown	7.16
NN3	20~30	reddish brown	6.93
NN4	30~40	reddish brown	4.36
NN5	40~50	washy yellow and reddish brown	4.22
NN6	55~67	yellow	3.11
NN7	67~88	washy yellow and reddish brown	2.80
NN8	below 88	reddish brown	3.57
SN1	0~10	washy red and grayish green	8.64
SN2	10~20	grayish green	8.80
SN3	20~30	grayish green	8.71
SN4	30~40	grayish green	8.57
SN5	40~50	dark grayish green	8.84
SN6	50~69	grayish green	8.81
SN7	69~90	grayish green	8.14
SN8	90~102	grayish green	8.48
SN9	below 102	grayish green	8.32

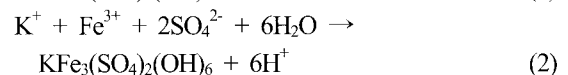
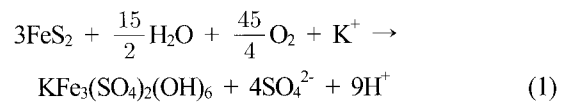
점토 크기로 나타났다. 특히 NN 시료의 경우 많은 경우 갈색이나 황색 계통의 색을 띠고 있는데 비하여 SN 시료의 경우 회색과 녹색에 가까워 NN 시료의 경우 풍화가 훨씬 많이 진행되었음을 보여주며 이러한 풍화 진행 정도가 두 지점의 pH 변화를 결정한다고 볼 수 있다. 이러한 풍화도에 영향을 미칠 수 있는 것은 구성광물, 대기에 노출정도, 수리지질학적 특성 등 다양한 요인이 있을 수 있다. 그러나 대기에 노출여부 및 수리지질학적 특성 등은 두 지점의 거리가 그리 멀지 않고(약 30 m) 비슷한 양상으로 매립되어 있어서 큰 요인이 될 수 없을 것이라 생각된다. 따라서 매립 시기 및 그에 따른 구성성분의 차이가 있는 것으로 사료되며, 매립시기의 차이에 의한 풍화정도와 구성 광물이 두 지점에서의 상이한 양상의 pH값에 영향을 주는 것으로 판단된다. 측정된 pH는 표 1에 제시하였다.

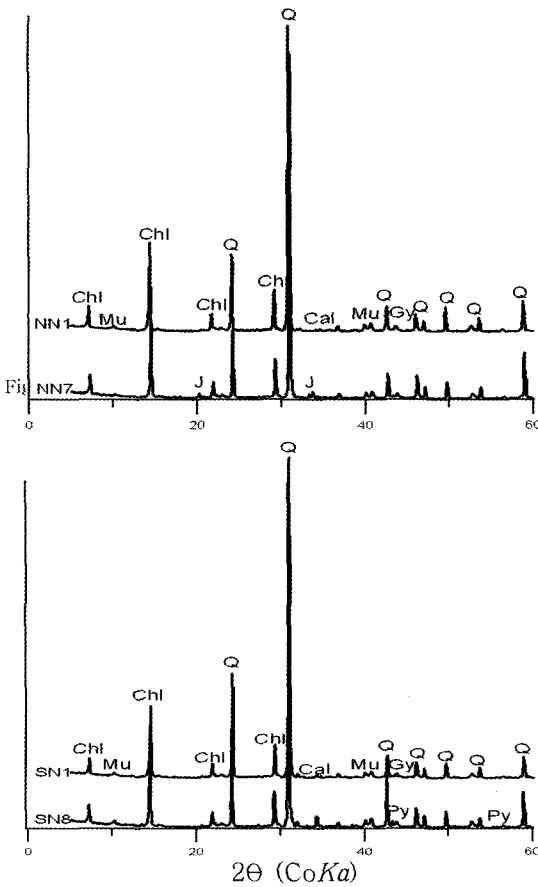
#### 광물 분석

XRD 분석 결과 본 광미 시료의 주 구성광물은 석영(quartz), 미사장석(microcline), 백운모(muscovite), 녹니석(chlorite)으로 구성되었음을 보여준다(그림

1). 이외에 석고(gypsum), 방해석(calcite), 자로사이트(jarosite)가 소량 관찰된다. 대체적으로 분석된 모든 시료에서 동정된 구성광물들은 거의 유사하나 SN 지점의 경우 NN 지점의 시료보다 방해석 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며 특히 하부인 SN8의 시료에서 가장 큰 피크를 보였다. 그러나 NN 시료의 경우 방해석 피크가 없거나 아주 미량으로 산출되는 것이 관찰되었다.

NN 지점의 경우 방해석이 거의 동정되지 않았고, NN7 시료의 경우 pH 4 이하의 산성토양 혹은 산성 광산배수에서 주로 형성되는 자로사이트(jarosite,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )가 부수적으로 동정되었다. 자로사이트는 pH가 낮고 (< 2.7) 황산염이 풍부한 환경에서 황철석의 산화로 아래와 같은 화학반응을 거쳐서 생성되는 대표적인 광물이다(Bigham *et al.*, 1996).





**Fig. 1.** XRD patterns of tailing samples, NN1, NN7, SN1, and SN8. Cal: calcite, Chl: chlorite, Gy: gypsum, J: jarosite, Mu: muscovite, Q: quartz, Py: pyrite.

따라서 자로사이트의 산출은 NN7 시료에서 황철석의 산화가 활발히 일어났다는 것은 지시한다. 즉 NN 지점의 경우 SN 지점에 비하여 광물의 산화가 더 많이 진행되었음을 지시한다. 또한 SN지점의 하부인 SN8의 시료에서 황철석(pyrite, FeS)이 동정되었는데 이것은 역시 SN 지점의 경우 이 심도에서의 광미가 풍화를 받지 않았음을 보여준다. 이러한 풍화양상은 앞에서 언급한 광미의 pH 값과도 밀접한 연관이 있다. 풍화를 제어하는 여러 요인 중 본 지역의 경우 산성광산배수에서 pH를 완충시키는 것으로 잘 알려져 있는 탄산염광물의 일종인 방해석이 NN-1의 시료에서는 동정이 되었으나 산화가 많이 진행된 하부지점인 NN7의 시료에서는 동정되지 않은 것으로 보아 탄산염광물에 의한 완충작용이 상부지점에서 발생하는데 반하여 하

부지점에서는 일어나지 않기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 방해석의 함량에 따라서 황철석을 포함한 황화광물의 산화에 의하여 야기되는 낮은 pH 값이 중화되어 풍화를 느리게 하고 있는 것으로 사료된다. 풍화가 느리게 진행되어 시료의 색깔에 있어서도 녹니석에 의하여 유래된 것으로 보이는 원래의 광미색인 녹색계열의 색을 유지하고 있는 원인이라 생각된다.

### XRF 분석

매립심도에 따른 주요 화학성분의 변화를 알아보기 위하여 전 시료를 대상으로 하여 XRF 분석을 실시하였다(표 2). 본 지역의 광물 조합을 고려할 때 Ca의 경우 주로 방해석에서 유래된 것으로 판단되며 Ca의 경우 전체적으로 NN지점에서는 SN 지점과 비교하여 적은 양으로 나타나며 표층에서 가장 많은 함량을 보이고 하부로 갈수록 줄어드는 경향을 보인다. 또한 자로사이트가 동정된 시료인 NN-7의 경우 Ca의 함량이 0.08%로 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다. 그에 반해 SN지점에서는 Ca의 양이 NN지점에 비하여 훨씬 많은 양이 관찰되며 전 심도에 걸쳐 비교적 고르게 분포하고 있었는데 상대적으로 많은 양의 방해석으로 인하여 pH의 완충작용이 일어났다고 해석된다. 따라서 본 지역 광미 층의 pH 값과 풍화에 결정적인 영향을 주는 것은 광미의 매립 심도보다는 방해석의 함량에 따른 pH 완충작용에 의한 것임을 알 수 있다. Fe의 경우 전체적으로 그 양의 변화가 크지 않게 나타난다. 철 함유광물인 녹니석과 더불어 황철석 및 황철석 풍화로 형성된 산화철 광물의 양이 비교적 변화가 없으며 또한 이동성도 매우 낮음을 알 수 있다.

### SEM/EDS 분석

SEM의 관찰 결과 대부분의 시료에서 석영 및 점토광물이 우세하게 발견되었다. 점토광물의 경우 대부분 육각형 모양이 책장처럼 쌓여 나타나는 카올리나이트와 장미모양의 녹니석이 주로 관찰되었으며, 이들 광물의 표면은 대부분은 불규칙한 벌집모양과 같은 거친 모양을 하고 있는 것으로 보아 황철석의 풍화로 형성된 산화철 광물에 의해서 코팅된 것으로 판단된다. NN7 시료의 경우 특징적으로 낮은 pH의 산성광산배수에서 주로 형성되는 자로사이트가 발견되어 XRD에 의한 결과를 뒷

**Table 2.** Chemical composition of each samples by XRF analysis

	NN1	NN2	NN3	NN4	NN5	NN6	NN7	NN8	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.99	8.30	8.27	9.39	8.61	7.66	7.40	8.52	
CaO	0.37	0.14	0.18	0.15	0.09	0.49	0.08	0.09	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.4	10.9	10.9	11.7	10.9	9.52	11.2	10.7	
K <sub>2</sub> O	1.31	1.23	1.18	1.72	1.53	1.29	0.97	1.25	
MgO	2.00	1.66	1.17	1.84	1.63	1.40	1.48	1.63	
MnO	0.37	0.30	0.30	0.30	0.28	0.25	0.27	0.29	
Na <sub>2</sub> O	0.24	0.14	0.17	0.15	0.16	0.13	0.10	0.14	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.05	0.06	0.07	0.06	0.04	0.05	0.05	
SiO <sub>2</sub>	71.8	73.4	72.7	70.7	72.9	74.5	70.9	71.8	
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.31	0.33	0.38	0.33	0.29	0.26	0.28	
LOI	3.89	3.62	3.99	4.18	3.93	4.74	6.96	5.15	
SUM	100.7	100.0	99.2	100.5	100.4	100.3	100.7	99.9	
	SN1	SN2	SN3	SN4	SN5	SN6	SN7	SN8	SN9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.92	8.12	8.25	8.04	7.89	9.12	9.74	8.78	9.62
CaO	0.82	1.42	1.28	1.78	2.08	1.90	2.55	1.53	2.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.7	9.48	9.57	10.4	10.5	12.2	11.5	10.6	11.4
K <sub>2</sub> O	1.57	1.33	1.41	1.26	1.17	1.41	1.68	1.59	1.74
MgO	1.77	1.54	1.56	1.56	1.59	1.87	1.95	1.68	1.88
MnO	0.37	0.34	0.34	0.39	0.37	0.42	0.45	0.34	0.39
Na <sub>2</sub> O	0.16	0.19	0.12	0.11	0.15	0.18	0.20	0.20	0.19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.07	0.07	0.06	0.07
SiO <sub>2</sub>	71.4	73.1	73.6	70.6	71.9	68.1	66.0	71.5	67.0
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.31	0.31	0.32	0.30	0.36	0.37	0.34	0.37
LOI	3.60	3.89	3.95	4.50	4.44	4.48	5.64	4.01	4.72
SUM	99.7	99.8	100.4	99.1	100.5	100.1	100.1	100.7	99.4

받침하고 있다. 그림 2는 육면체 상의 자로사이트를 보여주고 있다. 이에 대하여 EDS로 분석결과 Fe, K, S, O가 주로 검출되므로 자로사이트임을 알 수 있다.

#### 중금속 함량

매립 깊이에 따른 중금속 함량 변화는 뚜렷하게 인지되지 않으며 이는 매립시기 차이 및 매립된 광미 자체의 성분 차이에 의한 것으로 사료된다. 전반적으로 이 광미에 포함된 중금속의 총 함량은 Cu > As > Zn > Pb > Co > Cr > Ni > Cd의 순이며, 두 지점에서 가장 많이 함유된 중금속 원소는

Cu와 As, Zn으로 중금속 원소의 총 함량에 대해 약 80% 이상을 차지한다. 특히 Cu가 가장 많은 함량을 보이는데, 이는 본 광산의 주요 광물인 황동석의 존재와 관련 있는 것으로 생각된다. 전체적으로 NN 지점과 SN 지점의 경우 깊이에 따라 눈에 띄는 공통된 양상을 보이지는 않는다. 이것은 아마도 시간과 공간의 차이에 따른 시료 성분의 차이가 일차적인 원인이라 판단된다. SN 시료의 경우 깊이가 깊어짐에 따라 전체적인 경향이 어느 정도는 비슷함을 보이고 있다. 즉 깊이가 깊어지면서 중금속의 농도가 증가하다가 다시 감소한 후 증가하는 공통된 양상을 보인다. 깊이에 따른 중금속 농도의 차이는 매립 시기별로 다른 성분의 광미가 매립되

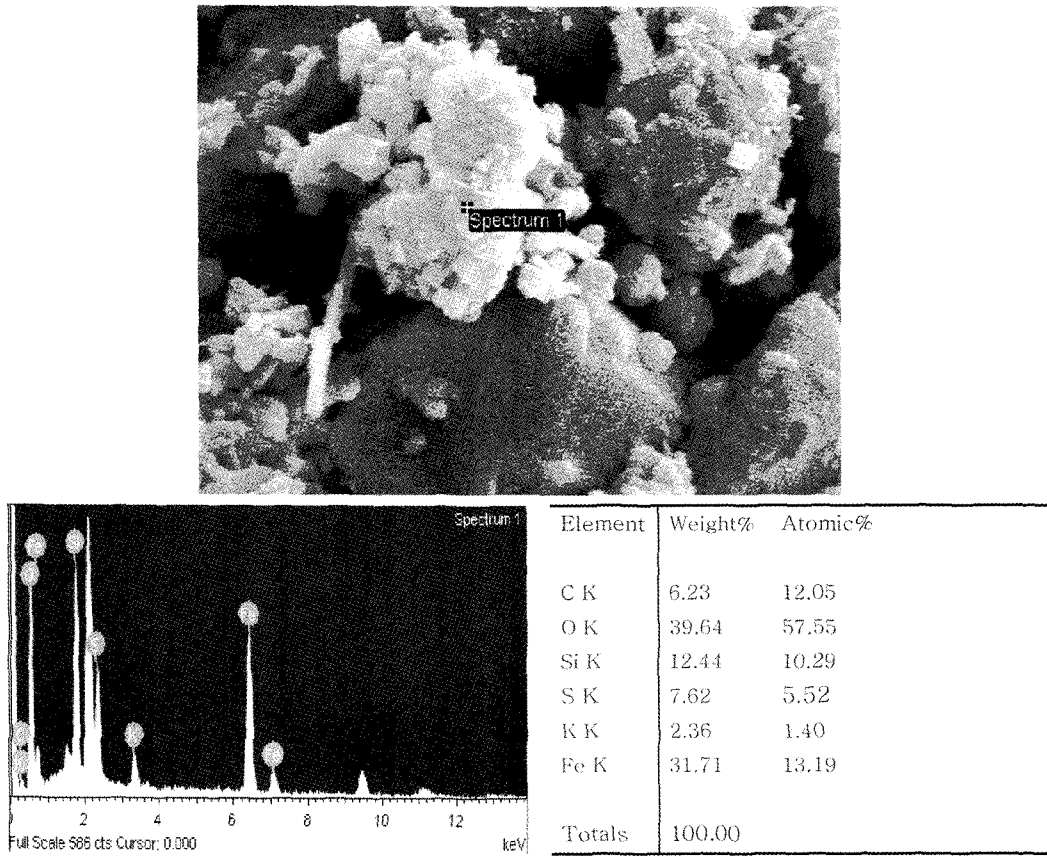


Fig. 2. SEM image and EDS of jarosite at NN7 showing high concentrations of S and Fe.

어 깊이별 차이를 보이는 것으로 보이나 전체적인 중금속들이 비슷한 양상을 보이는 것은 광미에 포함되어 있는 금속 광물들의 성분이 비슷하기 때문으로 파악된다. 이와 비교할 때 NN 지점의 경우 Co, Cd, Cu의 경우 깊이가 증가할수록 금속함량이 약간 감소한 후 다시 증가하는 양상을 보이는데 반하여 다른 금속들은 일부 중간 깊이에서 다시 증가하기도 하며 SN 시료와는 약간 다른 양상을 보인다. NN 시료의 경우 화학적 풍화가 SN 시료보다 더욱 진행된 상태라 각 중금속별 특성에 따라서 용해, 침출, 침전 등의 양상이 다르게 일어나 각 중금속별로 특성이 다르게 보이는 것으로 해석할 수 있다. 중금속 농도에 영향을 미치는 여러 요소 중에 위에서 언급하였듯이 pH 변화가 가장 중요한 요소이다. 광물의 경우 일부 점토광물에서와 같이 내부 격자에서 동형치환의 결과로 영구전하가 발생할 수도 있으며 영구전하가 없는 일반 광물의 표면은 대

부분 표면의 깨진 결합에 의하여 수용액 속의 H<sup>+</sup> 또는 OH<sup>-</sup> 이온을 흡착하여 pH에 의존하는 (+) 전하나 (-) 전하를 가질 수 있다. (+) 전하와 (-) 전하의 값이 같아서 표면전하가 0이 되는 pH 값을 영전하점(PZC, point of zero charge)라고 하며 이보다 낮은 pH 값에서는 광물표면에 (+) 전하를 이보다 높은 pH 값에서는 (-) 전하를 띄게 된다(Parks, 1990). 따라서 양이온 형태로 존재하는 중금속의 경우 광물 표면이 영전하점(PZC, point of zero charge) 이상의 pH 값을 가질 경우 광물표면은 음전하를 띄게 되어 중금속이 광물표면에 흡착 및 침전이 활발하게 일어나며 pH가 낮은 상태에서는 중금속 이온들이 흡착되지 않아 쉽게 용출될 수 있다. 반대로 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>나 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 같이 산화음이온으로 존재하는 중금속의 경우 pH가 낮은 경우 광물표면의 (+) 전하로 인하여 음이온의 흡착이 강하게 일어나며 pH가 높은 경우는 쉽게 용출이 될 수 있다.



**Table 3.** The total contents of heavy metals in mine tailings (ppm)

	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
NN1	10.03	29.50	4.35	540.3	117.2	163.3	0.33	29.60
NN2	9.75	10.34	3.30	90.73	68.43	284.8	0	43.55
NN3	17.12	14.29	5.48	93.28	101.0	523.8	0	49.23
NN4	13.86	10.34	4.84	125.1	249.3	303.0	0	41.25
NN5	16.10	13.46	5.55	164.5	98.65	319.5	0	69.18
NN6	5.93	7.45	1.99	1017	52.60	140.1	0	132.6
NN7	6.61	35.80	3.09	886.8	135.3	646.0	0.14	42.45
NN8	9.18	53.60	4.86	2808	134.4	353.3	0.20	36.10
mean	11.34	17.31	4.09	416.8	117.5	340.1	0.07	58.27
SN1	4.84	15.70	2.44	239.7	50.28	67.00	0.24	19.40
SN2	6.09	25.58	3.12	223.3	64.08	122.4	0.19	22.37
SN3	12.76	77.23	6.67	612.5	147.1	267.3	0.44	43.15
SN4	10.78	95.58	6.53	683.0	174.1	284.8	0.84	53.55
SN5	9.96	86.78	7.45	432.8	136.3	321.8	0.50	54.35
SN6	9.27	82.73	6.30	298.8	111.7	326.5	0.39	37.35
SN7	4.28	22.00	2.79	357.5	84.30	90.12	0.45	51.60
SN8	5.99	39.70	3.48	203.0	148.2	189.9	0.66	43.50
SN9	16.39	87.10	9.56	891.3	236.0	270.8	0.94	83.03
mean	8.37	51.40	4.76	385.3	114.8	223.3	0.42	42.62

따라서 pH가 낮아지는 경우 양이온으로 존재하는 중금속의 경우 상대적으로 중금속의 이동성이 증가하고 결과적으로 광미 내의 전체적인 농도는 감소하게 되며 음이온으로 존재하는 중금속의 경우 상대적으로 농도가 증가하게 된다.

전체적인 평균 중금속 함유량을 비교하면 NN 지점과 SN 지점의 각 농도의 평균을 비교해 볼 경우 Co, Cd의 경우 NN 시료의 평균 농도 값이 SN 시료에 비하여 훨씬 적은 양을 보여주고 있음을 보여준다(그림 3). Ni의 경우도 NN 시료의 양이 SN 시료보다 차이는 크지 않으나 적게 나타나며 전체적으로 전 깊이에서 비슷한 경향이 나타남을 보여준다. Zn의 경우 전체적인 깊이에서는 특정 경향은 나타나지 않으나 평균 함유량에 있어서는 NN 시료가 SN 시료보다 약간 적은 형태로 나타난다. 광미의 매립시 공간적으로 약간의 농도 편차가 있었음을 고려하더라도 Co, Cd의 경우는 후에 pH 변화로 인하여 그 거동이 많이 영향을 받았음을 보여준다. Ni나 Zn의 경우도 본 데이터를 통하여 pH에 어느

정도 영향을 받을 것으로 추정할 수 있다. Cu와 Pb의 경우는 NN 시료의 함유량이 SN의 경우보다 약간 많은 것으로 나타났다. 이는 그림 3에서 관찰할 수 있는 것처럼 특정 광미시료들이(NN8 시료의 Cu와 NN6 시료의 Pb) 다른 광미 시료보다 비 이상적으로 많은 광미를 포함하고 있어 보이는 현상으로 전체적인 경향을 파악하기는 힘든 것으로 파악된다. Cr과 As의 경우 NN 시료의 평균 함유량이 SN 시료의 평균함유량에 비하여 높게 나타나고 있는데 Cr과 As의 경우 산화환경에서  $CrO_4^{2-}$ 와  $AsO_4^{3-}$ 의 음이온 형태로 존재하는 것과 연관이 깊다. 이들은 음이온 형태로 존재하기 때문에 pH가 높은 환경에서 훨씬 더 이동성이 증가하고 따라서 pH가 낮은 NN 시료의 함유량들이 높아지기 때문이다.

중금속원소의 존재형태에 영향을 주는 요인

일반적으로 pH는 화학반응을 규제하는 기본적인

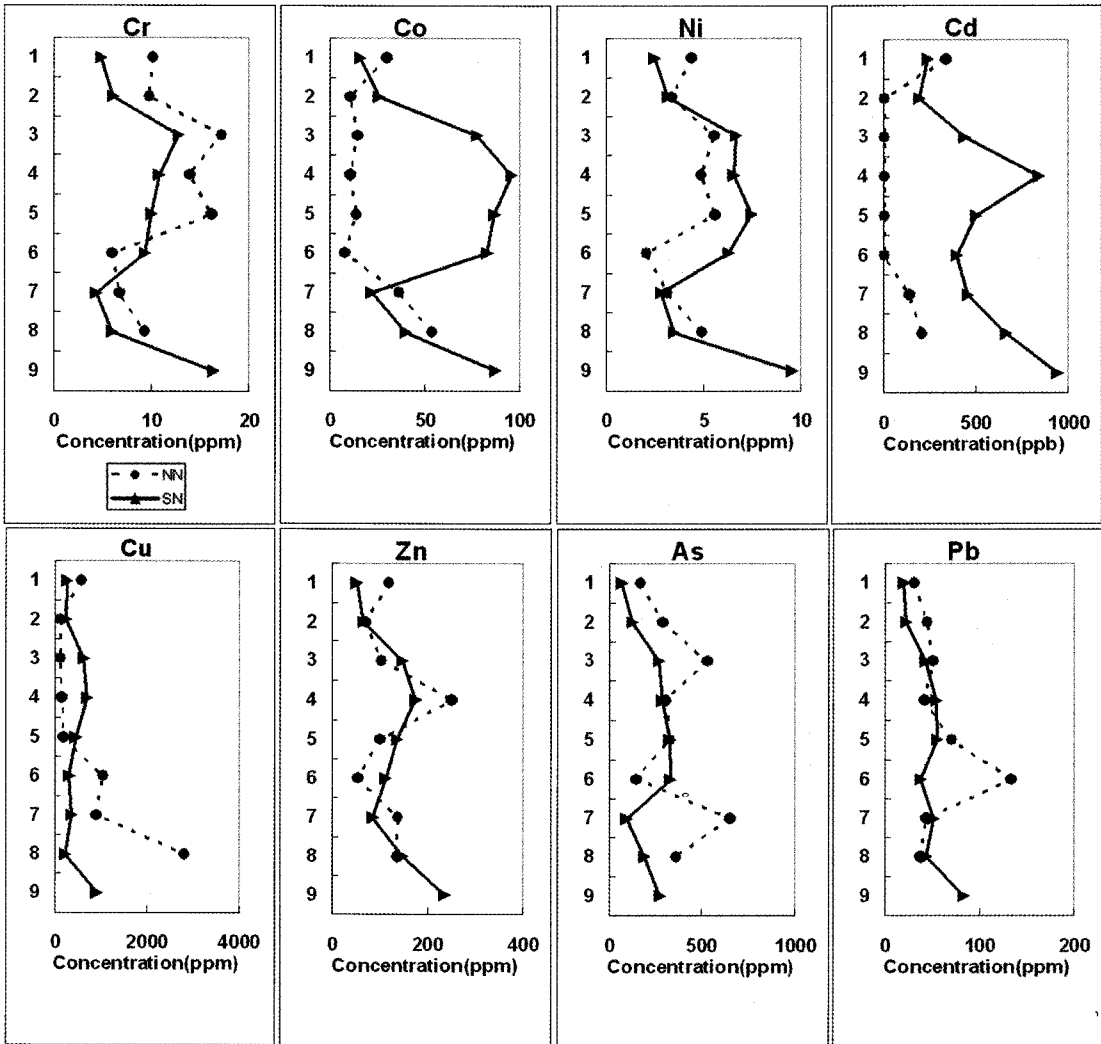


Fig. 3. The concentrations of heavy metals at different depths at tailing landfill sites of the Samsanjeil mine.

요인으로, 금속 광산지역의 경우 수반된 맥석 광물의 대부분을 차지하는 황화광물들의 산화작용과 이에 따른  $SO_4^{2-}$ 기의 형성 등의 작용으로 광미의 영향을 받은 오염지역에서는 pH가 낮아져, 중금속원소들의 이동성을 증가시키고 따라서 주변지역의 실질 오염도가 증가될 뿐만 아니라 토양의 산성화에 따른 생태계의 피해 등 많은 환경 문제를 야기한다 (Lindsay, 1979; Xian and Shokohifard, 1989). 본 연구지역의 광미매립지 2곳에서 채취된 시료들은 전체적으로 pH 값이 많은 차이를 보이고 있는데 이는 주로 광미 내의 방해석의 존재 유무에 따라 그 값이 영향을 받고 있는 것으로 나타났다. 방해

석의 경우 원래 매립되는 시기에 따라서 광미의 성분이 달라져 차이를 보일 수도 있고 매립시 복토재에 포함되어 연구대상 심도까지 영향을 주었을 가능성도 있으나 일반적으로 복토재의 광물성분은 균일하고 또 이에 의하여 영향을 받는 심도가 비슷하다고 가정하였을 때 방해석 성분의 차이는 주로 광미성분의 불균일함에서 기인한다고 판단된다.

방해석이 동정되는 SN지점에서의 경우 전 시료가 pH 8 이상인 높은 값을 보인 반면, NN지점에서는 상부시료에서 일부 방해석이 동정되나 하부시료에서는 거의 동정되지 않아 pH값이 점차 낮아지는 경향을 보였다. 즉 본 연구 시료들은 깊이에 따른

풍화보다는 공존하는 광물의 종류에 따라서 서로 다른 풍화양상을 보이고 있으며 이는 탄산염 광물의 존재가 pH를 규제하는데 있어 큰 역할을 함을 뒷받침 할 수 있다. 이러한 pH의 변화는 중금속의 용해도에도 커다란 영향을 미쳐 방해석의 용해에 의하여 완충되지 않은 시료들처럼 pH가 산성을 보일수록 중금속의 용해도가 증가하게 되고 따라서 주변 수계 및 토양으로의 이동이 용이해지므로 중금속의 위해도가 증가한다고 할 수 있다. 그러나 Cr이나 As와 같은 음이온으로 존재하는 경우는 방해석의 영향이 적은 pH가 낮은 환경에서는 좀더 안정함을 보여주고 있다.

## 결 론

삼산제일광산의 두 지점에서 깊이별 광미시료를 연구한 결과 매립 깊이에 따른 두 지점에서 많은 차이를 보이고 있는 것으로 나타났다. 전체적으로 SN 시료가 풍화가 많이 진행되어 산화철 광물의 존재로 인하여 황색과 갈색을 보여주는 반면 NN 시료의 경우 풍화가 별로 진행되진 않아 회색과 녹색계통의 색을 보여준다. XRD 분석 결과 본 광미 시료의 주 구성광물은 석영, 미사장석, 백운모, 녹니석으로 거의 비슷한 산출 상태를 보였으며, 부수적으로 석고가 동정되었다. 풍화가 많이 진행된 NN의 시료에서는 자로사이트가, 풍화가 덜 진행된 SN 시료의 경우는 황철석이 추가로 동정되었다. 중금속의 함량 변화는 뚜렷하게 인지되지 않는데, 전반적으로  $Cu > As > Zn > Pb > Co > Cr > Ni > Cd$ 의 순으로 나타나며, 두 지점에서 가장 많이 함유된 중금속 원소는 Cu, As, Zn으로 중금속 원소의 총 함량에 대하여 80% 이상을 차지한다. 그 중 Cu는 광미 내에 가장 높은 농도로 존재하였다. 일반적으로 대부분의 광미 매립지에서 매립 심도가 깊어질수록 pH가 높아지는 경향을 보이는데 반하여 본 광산의 경우 풍화가 많이 진행된 NN지점에서는 심도가 증가함에 따라 pH가 중성영역에서 산성영역으로 점차 낮아지는 경향을 보였으나, 대부분 회색과 녹색 계열의 색을 띠는 SN지점에서는 pH가 높은 값을 보이며 변화가 거의 없었다. 이는 XRD를 통하여 NN지점에서는 pH를 완충하는 방해석이 동정되지 않는데 반하여, SN지점에서는 동정되는 것과 밀접한 관련이 있으며 NN지점에서는 방해석의 완충작용이 일어나지 않았기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이러한 XRD의 결과는 XRF를 통

한 광미의 성분분석을 통하여 이 지역의 Ca성분이 SN지점에 비하여 비교적 낮게 나타나는 것과는 밀접한 연관성이 있다. 광미에 포함된 일부 중금속의 농도는 방해석의 존재에 영향을 받는 pH와 밀접한 관련이 있는 것으로 보이며 특히 Co와 Cd의 경우 낮은 pH에서 유동성이 증가하여 pH가 낮은 NN 시료에서 pH가 상대적으로 높은 SN 시료보다 훨씬 낮은 함유량을 보인다. 이에 비하여 Cr과 As와 같이 산화환경에서 음이온으로 존재하는 중금속의 경우 이와는 반대의 경향을 보여 NN의 시료에서 그 평균 함유량이 더 높게 나타나고 있다. 따라서 이들 중금속의 거동 및 이에 따른 영향은 pH 및 탄산염 광물의 존재에 의하여 어느 정도 제어될 수 있는 것으로 판단되어진다.

## 사 사

이 논문은 2007년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2007-521-C00285).

## 참고문헌

- 강민주, 이평구, 최상훈, 신성천 (2003) 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화. 자원환경지질, 36, 177-198.
- 김순오, 정영일, 조현구 (2006) 삼산제일·삼봉 동광산 주변수계의 중금속 오염도 평가. 한국광물학회지, 19, 171-187.
- 김민정, 김영규, 박경심, 전상호 (2008) 봉화군 일대 낙동강변에 퇴적된 광미의 풍화에 따른 광물학적 변화. 한국광물학회지, 21, 331-339.
- 김종욱, 문희수, 송윤구, 유장한 (1999) 구룡광산 일대 광미, 하상퇴적물 및 주변 토양에서의 중금속원소의 존재 형태. 자원환경지질, 32, 261-271.
- 김준영, 유충석, 최승원, 장운득, 김정진 (2008) 의성 옥동광산 광미에 대한 광물학적 연구. 한국광물학회지, 21, 297-305.
- 대한광업진흥공사 (1981) 한국의 광상 제 8호(금속편), p. 100-104.
- 문용희, 김정연, 송윤구, 문희수 (2008) 구룡광산 광미 층의 심도변화에 따른 물리·화학적 및 광물학적 특성. 자원환경지질, 41, 183-199.
- 문용희, 문희수, 박영석, 문지원, 송윤구, 이종천 (2003) 덕읍광산 광미의 산화·환원 조건에 따른 전이원소의 이동성. 자원환경지질, 285-293.
- 연구훈, 이평구, 엄승준, 최상훈 (2005) 삼산제일광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도. 자원환경

- 지질, 38, 451-462.
- 이지은, 김영규, 추창오 (2003) 달성 폐광산의 침출수 및 갭내 유출수의 수리지구화학적 특성과 비교. 지질학회지, 39, 519-533.
- 이평구, 조호영, 염승준 (2004a) 폐광산지역의 오염특성 조사와 평가를 위한 지구 화학적 접근방법. 자원환경지질, 37, 35-48.
- 이평구, 강민주, 최상훈, 신성천 (2004b) 광미 및 오염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도. 자원환경지질, 37, 87-98.
- 정기영, 이병운, 이석훈 (2000) 다덕광산 폐석내 석아연석, 능망간석, 함망간 방해석의 화학적 풍화작용과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동. 한국광물학회지, 13, 73-83.
- 정기창 (1970) 삼산제일광산 S.P.탐사 및 시추결과 종합보고. 광산지질, 3, 223-229.
- 조현구, 장병준, 김순오, 추창오 (2006) 고성군 삼산면 삼산제일광산과 삼봉광산 주변 하천 침전물에 관한 예비 연구. 19, 129-138.
- 최상훈, 소칠섭, 권순학, 최광준 (1994) 경산분지 내 삼산지역 열수동광산에 관한 지화학적 연구. 자원환경지질, 27, 47-160.
- Alloway, B.J. (1994) Heavy metals in soils (2nd Ed.), Springer, 384p.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Windland, R.L., and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-2121.
- Chuan, M.C., Shu, G.Y., and Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air, Soil Pollut.*, 90, 543-556.
- Dold, B. and Fontbotè, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine railings of Fe oxide Gu-Al deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chem. Geol.*, 189, 135-163.
- Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Grnna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineral. Mag.*, 64, 995-1006.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2000) Trace elements in soils and plants. (3rd Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, 432p.
- Lee, J.E. and Kim, Y. (2008) A quantitative estimation of the factors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage. *Environmental Geology*, 55, 65-75.
- Linsay, W.L. (1979) *Chemical Equilibria in soils*. John Wiley and Sons, Inc. 449p.
- Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne (southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact. Environ. Geol.*, 41, 417-429.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L., and Robertson, W.D. (1998) The soil-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Contam. Hydrol.*, 33, 247-271.
- Moon, Y., Song, Y., and Monn, H.S. (2008) The potential acid-producing capacity and factors controlling oxidation tailing in the Guryong mine, Korea. *Environmental Geology*, 53, 1787-1797.
- Parks, G.A. (1990) Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction. In: Hochella, M.F. Jr. and White A.F. (eds.), *Mineral-Water Interface Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, Vol. 23, Mineral. Soc. America, 133-175.
- 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. *Environ. Geol.*, 33, 209-217.
- Thornton, I. (1983) *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press, London, 501p.
- Xian, Z. and Shokohifard, G.I. (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water Air Soil Pollut.*, 45, 265-273.

접수일(2009년 8월 26일), 수정일(1차 : 2009년 9월 18일), 게재확정일(2009년 9월 21일)