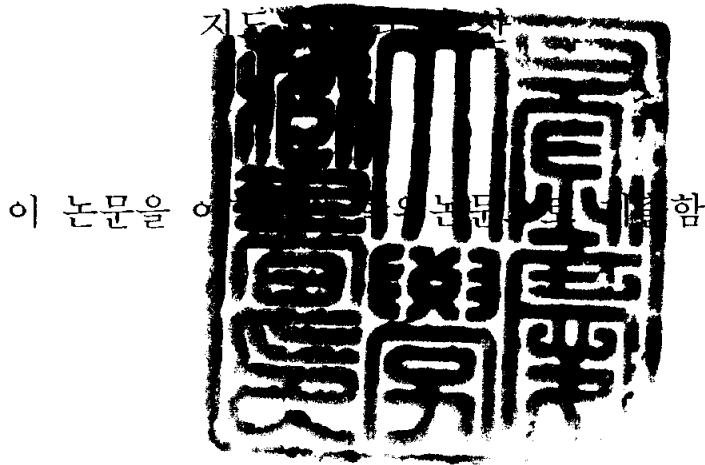


이학석사 학위논문

고로폐광산 ARD(Acid Rock Drainage)의 비소 제거 효율성에 대한 실험적 연구



2004년 2월

부경대학교 대학원

응용지질학과

정운주

정운주의 이학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월

주 심 이학박사 박 맹 언 

위 원 이학박사 최 정 찬



위 원 이학박사 이 민 희



목 차

List of Figures	i
List of Tables	iii
Abstract	iv
1. 서론	1
1.1 연구배경 및 목적	1
1.2 지형·지질 및 광상	2
1.3 지질구조	7
1.4 고로광산의 개황	9
2. 연구지역의 오염현황	11
2.1 현장현황	11
2.2 토양오염 현황	15
2.3 수질오염 현황	21
3. 비소의 산출과 제거방법	42
3.1 비소의 지구화학적 특징	42
3.2 수계 내의 비소	43
3.3 비소 및 비소화합물의 독성과 영향	45
3.4 비소의 제거방법	47

3.5 비소의 처리 기술	49
4. 인회석과 석회석을 이용한 비소저감 시험	53
4.1 광미장 침출수 처리	53
4.2 인회석과 석회석을 이용한 실내실험	54
4.3 인회석 배수로 설계	64
4.4 향후 관측 계획	69
5. 결론 및 제언	71
참고문헌	74
요 약	78
부 록	79

List of Figures

Fig. 1. Geological map of Goro mine area	6
Fig. 2. Distribution chart of joint density	8
Fig. 3. Microphotograph showing minerals in wasted rock	12
Fig. 4. Plane view of the Goro abandoned site	13
Fig. 5. Location map of soil samples in the study area	19
Fig. 6. Comparison of heavy metal concentration in the tailing pond in 1998 and 2002	22
Fig. 7. The result of water quality between upstream and downstream at Goro Abandoned mine collected at 10/July/2002	24
Fig. 8. Water quality fluctuation for same sampling point	25
Fig. 9. Rain fall distribution from 26/Jul./2002 and 12/Aug./2002	25
Fig. 10. Water quality fluctuation for same sampling point	27
Fig. 11. Rain fall distribution from 1/Jan./2003 to 28/Feb./2003	27
Fig. 12. Location map of water samples in the study area	29
Fig. 13. Rain fall distribution from 1/Jul./2003 to 31/Aug./2003	30
Fig. 14. Piper Diagram for surface water	34
Fig. 15. Piper Diagram for ground water	38
Fig. 16. Variation of water quality for surface water in study area((a)Cd, (b)Mn)	40

Fig. 17. Variation of water quality for surface water in study area((a)As, (b)Zn)	41
Fig. 18. pH-Eh diagram for the As S O-H system	44
Fig. 19. pH change(a) and removal efficiency of heavy metals(b) resulted from the first laboratory test	56
Fig. 20. The system of laboratory test for limestone and apatite removal efficiency	58
Fig. 21. pH change according to different flow rates.	58
Fig. 22. Change of As removal amount according to different flow rates	59
Fig. 23. Change of As removal rates according to different flow ..	59
Fig. 24. Change of dissolution rates for limestone and apatite according to different flow rates	60
Fig. 25. SEM photograph for the precipitate resulted from apatite dissolution	61
Fig. 26. Change of main cation portion for large precipitate and small precipitates resulted from SEM analysis	62
Fig. 27. Comparison of apatite and precipitate compositions resulted from XRF analysis	62

List of Tables

Table 1. Geologic sequence of study area	5
Table 2. Results of production at Goro abandoned mine	10
Table 3. The result of soil contamination analysis	16
Table 4. Heavy metal concentration above soil contamination limits	16
Table 5. The result of soil contamination analysis	18
Table 6. The result of water quality at abandoned mine	22
Table 7. Analytical result of water quality	23
Table 8. Analytical result of surface water quality	31
Table 9. Analytical result of surface water quality(Heavy metal)	32
Table 10. Analytical result of surface water quality (cation and anion)	33
Table 11. Analytical result of ground water quality	35
Table 12. Analytical result of ground water quality (heavy metal)	36
Table 13. Analytical result of ground water quality (cation and anion)	37
Table 14. Water quality of inlet for the first laboratory test	55
Table 15. Soil Particle Size(E.S.Lyle, Jr.,1987)	67
Table 16. Kinematic Viscosity(μ) of Water at Various Fahrenheit and Celsius Temperatures(E.S.Lyle, Jr.,1987)	67

Study on Laboratory Experiment for Arsenic Removal Efficiency of Acid Rock Drainage at the Goro Abandoned Mine

Woon-ju Jeong

Department of Applied Geology, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

The purpose of this study is to evaluate a laboratory experiment on arsenic removal efficiency for ARD(Acid Rock Drainage) using limestone and apatite, and to design an oxalic limestone drainage and an apatite drain system for AMD at the Goro abandoned mine. As a result of the laboratory experiment, pH, arsenic removal ratio are inversely proportional to flow rates, and apatite removes 100% of arsenic at 0.6ml/min/kg flow rate. The arsenic compounds are assumed to be CaHAsSO_3 , Johnbauminite, and/or Ca-arsenic hydrate. According to the results of the laboratory experiment. The weight of limestone needed to fill adit is 50 ton resulted from evaluating the laboratory experiment. Apatite drain system is designed as follows; Sixty two tons of apatite will be needed per one year and six months, and

precipitates will be deposited at a depth of 50cm in the precipitation pond per 6 months. Detailed monitoring plan will be needed for suitable reclamation design at least for one year before the apatite drainage system will be constructed.

1. 서 론

1.1. 연구 배경 및 목적

현재 국내에는 많은 광산이 존재하고 있으며 이들 중 약 80%의 광산이 폐광되었고, 나머지는 가행중이거나 휴광중인 상태로 남아있다. 가행중이거나 휴·폐광중인 광산에서의 많은 환경문제가 야기되는데, 특히, 광산 폐기물 내 황화광물의 산화과정에서 비롯되는 산성광산배수는 높은 농도의 용존 금속이온을 함유하고 있어 주요한 환경문제로 제기되어 왔다(안주성, 2000). 또한 국내에 존재하는 대부분의 금속광산들은 폐수중의 중금속중에서도 특히 비소로 오염이 되어있는 곳이 많다(환경부, 1999). 비소는 인체 발암물질로서 그 독성이 매우 강하므로, 소량이 존재해도 인간에게 매우 유해한 영향을 끼친다. 정부는 국고 보조를 통해 폐광지역의 환경오염방지 사업을 1990년대 중반부터 본격적으로 추진해오고 있으나(정영욱, 1999, 민정식, 2001), 아직 여러 곳의 광산이 미 복구된 상태로 방치되어 있는 실정이다.

본 연구지역인 고로광산은 경상북도 군위군에 위치해 있으며, 현재 화북댐 건설예정지의 상부에 위치해 잠재적인 오염원으로 문제점이 제기되었다. 고로광산은 1972년 폐광된 이후 1998년 매립 및 복토등의 오염방지 시설이 설치되었다. 그러나, 화북댐 건설사업 환경영향평가서에 따르면 폐광석으로부터 나온 침출수 중 중금속, 특히 비소(As)의 오염이 여전히 심각한 수준에 이르는 것으로 나타났다(한국수자원공사, 2002). 따라서, 본 연구의 목적은 광산산성배수에서 철 및 알루미늄의 제거 효과가 입증된 인회석을 이용하여 침출수에서의 비소제거 능력을 알아보고, 실내실험을

통해 사용 목적에 따른 입도의 고품위 석회석과 인회석의 정화효율을 비교하여, 그 결과를 통해 인회석 배수로를 설계하는 것이다.

1.2. 지형·지질 및 광상

1.2.1. 지형

연구지역은 태백산맥의 말미부에 위치하나 태백산맥군 중 중안산맥과 영서산맥이 우세하게 나타나는 자리에 있어 비교적 험준한 지세를 이룬다. 산계는 노고산 환상단층을 따라 관입한 환상산맥의 분포지역에 혈암산(550m), 노고산(557m), 봉림산(668.7m) 등의 고봉이 환상산계를 이루며 발달하고 풍화 및 침식에 대한 저항력이 강한 호온펠스와 아화산암체 분포지역에 화산(828.1m), 시루봉, 보현산(1,124m) 등의 고봉이 산재되어 있다. 수계는 낙동강 지류에 속하며 북서부에서 3차수인 위천이 북서류하고 그 밖에 모든 지역은 4차수인 금호강 지류로 구성된다.

본 연구지역의 댐 예정지는 행정구역상 경상북도 군위군 고로면 화북리, 학성리, 양지리, 인곡리 및 석산리 지역으로 현재 위천의 상류 유역에 위치하고 있다. 부근의 해발고도 500~900m 내외의 옥녀봉, 방가산, 화산 등의 산지로 둘러싸인 계곡지형으로 해발고도 100~200m 내외에 위치하고 있다. 침수예정지는 댐축을 기준으로 북동방향으로 나타나고 있으며 계곡지형을 중심으로 북서쪽은 보리재(546.8m) 및 옥녀봉(564.0m) 등의 산지가 방향성없이 발달하고 있고 계곡의 남동쪽은 화산(828.1m), 방가산(755.7m) 등의 산지가 북동방향으로 발달하고 있다.

화북댐 예정지 부근의 수계는 연구지역 북동에서 남서쪽으로 흐르는 위

천으로 하계망이 비교적 광범위하며 유입되는 수량도 풍부한 편이다. 위천을 중심으로 산계의 발달 방향과 밀접한 관계를 이루며 발달되어 있고, 북서 및 서쪽방향으로 지천이 발달하고 있으며, 지천의 상류에 대곡지, 병암지, 분재지, 용암지, 장곡지, 안용지 등 소규모의 저수지가 분포하고 있다(한국수자원공사,2002).

1.2.2. 지질 및 광상

연구지역의 지질은 백악기 퇴적암과 화성암류로 구성되어 있다. 백악기 퇴적암층은 경상누층군인 신라층군에 속하는 함안층, 반야월층, 춘산층, 자인층과 신안동층이고 화성암류는 이들을 관입 또는 분출한 중성 및 염기성 화산암류, 유문석영안산암, 유문암질 각력암, 유문반암 또는 석영반암, 안산암질암류, 반려암, 화강암류, 산성 및 중성암류로 구분된다. 또한 하천 및 저지대를 중심으로 충적층이 이들 암반을 부정합으로 피복하고 있다. 백악기 퇴적암은 심성암류와 접촉대에서 호온펠스 등으로 변성되어 있으며 주로 연구지역의 남쪽 및 동쪽에 대상으로 넓게 분포하여 있고 북쪽 및 서쪽에서는 화성암체의 관입에 의하여 불규칙적인 분포를 보여준다. 화성암체는 연구지역 북쪽 일부지역에 분포하는 분출암인 화산암(Volcanic Rock)과 연구지역의 중심부 및 북서부에 분포하는 아화산암체(Sub-Volcanic Mass), 단층의 약대에 따라 관입한 화강암체로 크게 구분된다. 백악기 퇴적암류는 조사시기와 조사자 기재 기준에 따라 각기 다르게 기재하고 있다. 그러나 자인층과 화산층은 동시대의 지층으로 보고되고 있으며, 춘산층은 화산층 및 반야월층과 동시대에 나타나고 있다. 백악기 퇴적층의 대부분은 단층 및 관입암의 영향으로 변질되어 나타나는데 특히 연구지역 화강암의 관입이 두드러진 남쪽 일부지역과 동쪽 일부 지

역의 화산층과 준산층 부근에는 광역적인 변성작용이 일어나 호온펠스화되어 나타난다. 아화산암체는 백악기에 활발하던 화산체의 뿌리 부분이 상승운동과 침식에 의하여 노출된 것으로 연구지역 부근과 북서부에 폭넓게 분포하고 있다. 아화산암체는 열곡 및 약대를 따라 관입하여 화강반암, 장석반암, 안산암질암등이 판상 내지 괴상으로 관입하였으며 일부 암석중에는 세일 및 호온펠스의 암편을 포획하고 있다. 따라서 연구지역 부근에 분포하는 아화산암체의 특징은 반정조직이나 유동구조(Flow Structure)를 보이기도 하며, 일부 암편을 포획하여 각력질암으로 나타나기도 한다. 연구지역의 남쪽과 동쪽 일부지역에 단층을 따라 분포하는 화강암체는 주연상으로서 곳에 따라 암질을 달리하기도 하나 암체의 중심으로 갈수록 화강섬록암에서 화강암으로 전이되는 것으로 보아 불국사 화강암과 동질일 것으로 추정되고 있다. 계곡 및 하천을 중심으로 분포하고 있는 제4기의 총적층은 미고결층으로 대부분 자갈 및 모래로 구성되어 있으며 일부 점토 및 실트층이 나타나기도 한다(한국수자원공사, 2002).

본 연구지역의 지질계통표는 Table 1(한국자원연구소, 1977), 지질도는 Fig. 1(한국수자원공사, 2002)과 같다.

Table 1. Geologic sequence of study area(Korea Institute of Materials).

Quaternary —	Alluvium	
	~ Unconformity ~	
	Acidic & intermediate hypabyssal rocks quartz monzonite, diorite, and granodiorite	] Bulguksa Intrusive Group
	- - - - - Intrusion - - - - -	
	Acidic volcanoc rocks	
	- - - - - unconformity - - - - -	
	Intermediate and basic volcanic rocks	] Yucheon Volcanic Group
	- - - - - unconformity - - - - -	
	Sinyangdong Formation	] Hayang Group
	Chunsan Formation	
Cretaceous	Sagok Formation	
	Jeomgok Formation	
	Gugyedong Formation	

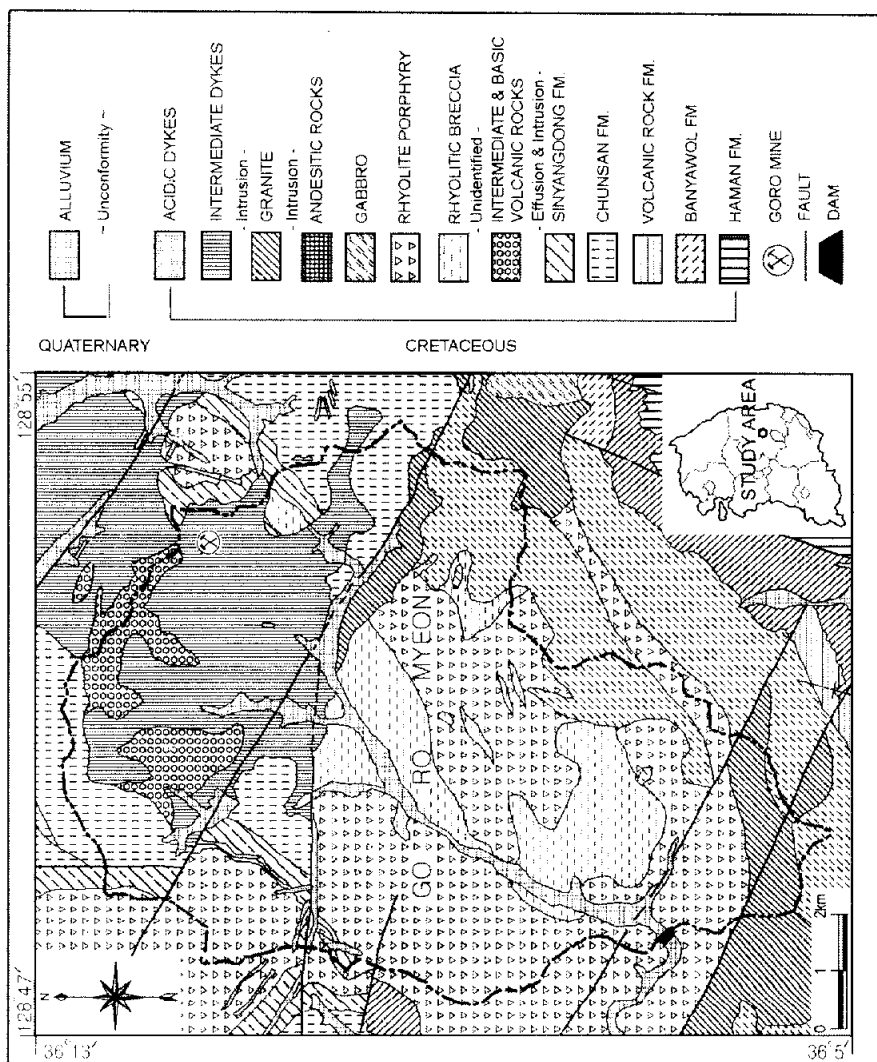


Fig. 1. Geological map of Goro mine area.

1.3. 지질구조

지질구조는 본 연구지역에 분포하는 아화산암체를 중심으로 환형단층 내측부의 함몰 칼데라(Collapes Caldera), 그 주변을 둘러싼 퇴적암층의 향사구조, 수불지 북쪽과 남쪽을 지나는 $N60^{\circ}W$ 방향의 단층구조, 그리고 수물에정지 서쪽의 EW계의 단층으로 구분될수 있다. 환형단층(지질도 남동쪽에 $N30^{\circ}E$ 방향의 단층)의 안쪽에 분포하는 퇴적암은 대규모의 함몰로 생성된 구조인 칼데라가 인지되고 있다. 이로 인해 환형단층 안쪽은 단층면과 평행하게 $N80^{\circ}W \sim N80^{\circ}E$ 로 변화하는 대규모의 배사구조(Anticline)가 나타나고 있고 단층의 외측 지역은 반대로 향사구조(Sincline)가 인지되고 있다. 특히 연구지역 부근에 분포하는 아화산암층의 관입은 대규모 칼데라의 함몰과 상관 관계가 있을 것으로 사료된다. 연구지역 남서쪽과 북동쪽을 지나는 $N60^{\circ}W$ 방향의 4개소의 단층은 팔고산선의 방향과 일치하며 모두 주향이동 단층으로 보고되고 있다. 특히 댐축 주위를 지나는 두 개소의 단층은 댐축 및 수불지 유역에 미치는 것으로 사료된다. 연구지역 부근의 $N20 \sim 30^{\circ}W$, $N70 \sim 80^{\circ}E$ 및 $N50 \sim 70^{\circ}W$ 의 절리군이 나타나는데 이는 상술한 $N60^{\circ}W$ 및 NS계 단층의 영향으로 사료된다(한국수자원공사, 2002).

고로폐광산 지역의 불연속선 방향을 알기 위하여 52개 지점에서 절리의 주향 및 경사를 측정하였다. 그 결과 $N50^{\circ}E/25^{\circ}SE$ 및 $N60^{\circ}E/85^{\circ}NW$ 방향의 절리가 가장 많이 분포하고 있었다. 따라서, 지하수가 토양층에서 암반대수층으로 유동할 경우 $N60^{\circ}E$ 방향의 절리를 통하여 암반대로 침투하여 유동할 것으로 예상된다(Fig. 2).

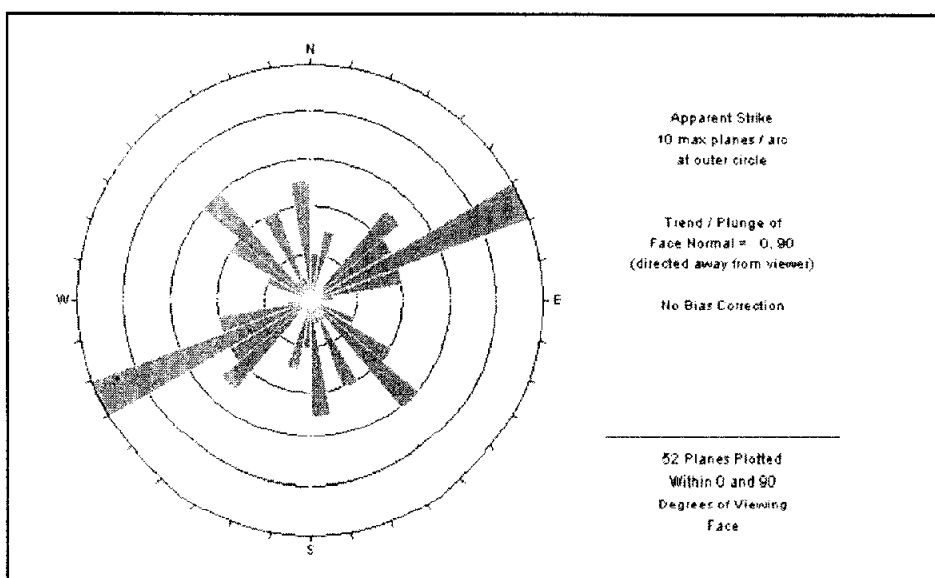
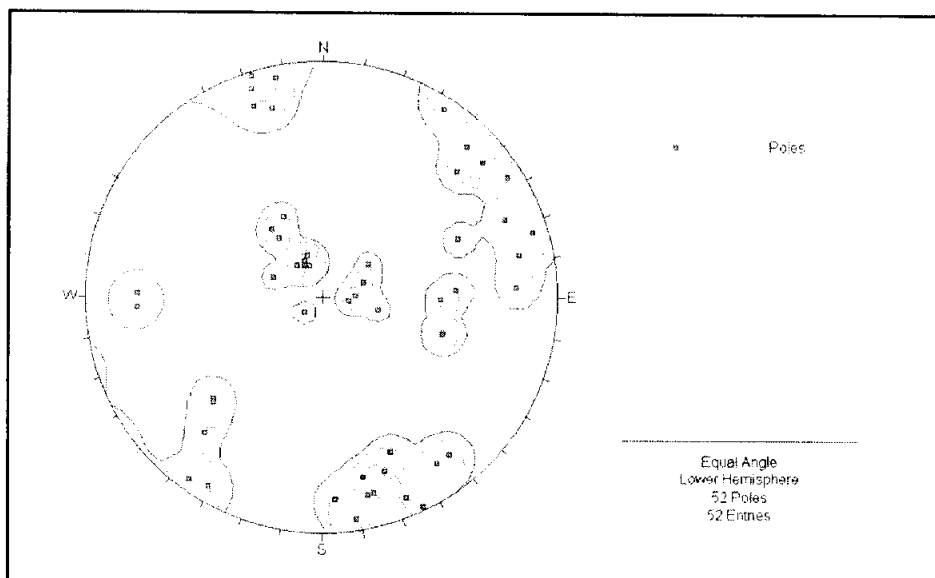


Fig. 2. Distribution chart of joint density.

1.4. 고로광산의 개황

고로광산은 폐광되기까지 약 12년(1964~1976) 동안 주로 아연을 채광하였다. KOMEP보고서에 따르면 가행당시의 광산 개황은 다음과 같다(대한광업진흥공사, 1969).

본 역의 지질은 불국사통의 화강암이 광구 전반에 걸쳐 분포하며 광상은 상기 암석내에 발달하는 열극충전 석영맥으로 방연광, 섬아연광, 황철광을 산출하며 소량의 자연은을 수반한다. 향내에서 확인된 바로는 석산향 부근에서 N10 °W 방향으로 연장 약 6000M내에 매봉향 광체, 석산향 광체의 2개 주요 광체가 부존하는 바 이들의 연장은 각각 70m 정도를 나타내며 매봉향 광체는 평균맥폭 97.5cm, 평균품위 Pb 9.76%, Zn 5.46%, Ag 484gr/t, 석산향광체는 평균맥폭 74.8m, 평균품위 Pb 6.08%, Zn 5.46%, Ag 283gr/t을 나타낸다.

금도동향 작업장에서는 평행한 3대조의 석영맥이 서로 근접하여 발달함이 확인되면 이들의 전체적인 주향 및 경사는 N25W, 70NE를 나타내며 현재 탐광중인 주맥은 평균맥폭 37.2cm, 평균품위 Pb 11.85%, Zn 6.15%, Ag 551.3gr/t 정도를 나타낸다. 장항제련소의 1968년도 매광시 Pb 70%, Ag 2.700gr/t 분당 톤당가격은 87,000원(동신 금속의 매광시세로) Zn 50% 정광 톤당가격은 21,000원이고 당광상의 1968년도 광산액은 총 50,268,000원 미화 182,000\$에 달한 것으로 추산된다.

고로광산에서는 슈린케지 채광법을 채택, 집약적인 작업으로 일 평균 40M/T씩 채광하였다. 채광된 원광석에 혼입된 폐석은 향내에서 선별 제거하고 각향도 입구에서 삭도로 선광장에 운반, 처리되었다. 당시 가동중인 선광장은 일평균 35M/T씩을 처리하였으며 연, 아연의 실수율은 각각 90%, 80% 정도를 나타내었다.

Table 2. Results of production at Goro abandoned mine(Korea Resources co.)

Year	Production			
	Pb (M/T)	Grade	Zn (M/T)	Grade
1965	27	Pb±60%, Ag Unknown	40	Zn±45%, Ag Unknown
1966	19	Pb±60%, Ag Unknown	28	Zn±50%, Ag Unknown
1967	253	Pb±70%, Ag ±2,500g/t	160	Zn±50%, Ag Unknown
1968	509	Pb±70.39%, Ag 2,761g/t	285	Zn±52.3%, Ag Unknown

2. 연구지역의 오염현황

2.1. 현장현황

본 광산에는 접근이 가능한 갱도 1개소와 광산 폐기물인 광미 및 광폐석이 수 개소에 분포하고 있다. 광폐석은 조립질 저품위 광석이나 백석으로 구성되며 광미는 선광 후 남은 세립질 물질로서 물과 함께 침전지로 운반되어 물은 월류(overflow)해 하류로 흘러가고 세립질 물질은 침전되어 현장에 남아 있게 된다. Fig. 3은 폐석 내 구성 광물의 분포를 나타내는 반사 현미경 (Nicon, Optiphot-2POL) 사진이다. 산출되는 광석광물들은 대부분 황화광물로서 아연 함유광물인 섬아연석, 황철석, 황동석, 망연석이 산출되고, 비소를 함유하는 10~15 μm 크기의 유비철석이 분포하고 있다. 이러한 황화광물의 입자들이 풍화되어 하천에 유입되면서 하천 퇴적토 및 주변 토양에 납(Pb)과 비소(As)의 주 오염원으로 작용하는 것으로 판단된다(최정찬 및 이민희, 2002).

현재 광미 및 폐광석 일부가 갱구에서 500m 하류부에 과거 선광장 및 광미침전지로 사용되던 약 1,000평 정도의 부지에 군위군청에서 높이 4~5m의 콘크리트 옹벽을 치고 뒷채움의 형태로 현장 매립되어 있으며 1m 정도로 복토하여 잔디를 입혀 놓았으나 일부구간은 잔디가 훼손된 상태로 남아 있다. 오염방지시설 평면도는 Fig. 4와 같다. 옹벽 설계도면에 의하면 광산 가행당시 설치 되었던 침전지 옹벽 하류부 9.5m 되는 지점에 신규 옹벽을 설치하여 야적되어 있던 광폐석 중 일부를 이 곳에 매립하였다. 신규 옹벽을 설치하기 위하여 옹벽 설치구간에 2공의 시추조사를 실시도 4.5~5.0m 로 실시하였으며, 시추자료에 의하면 상부 퇴적층은 자갈

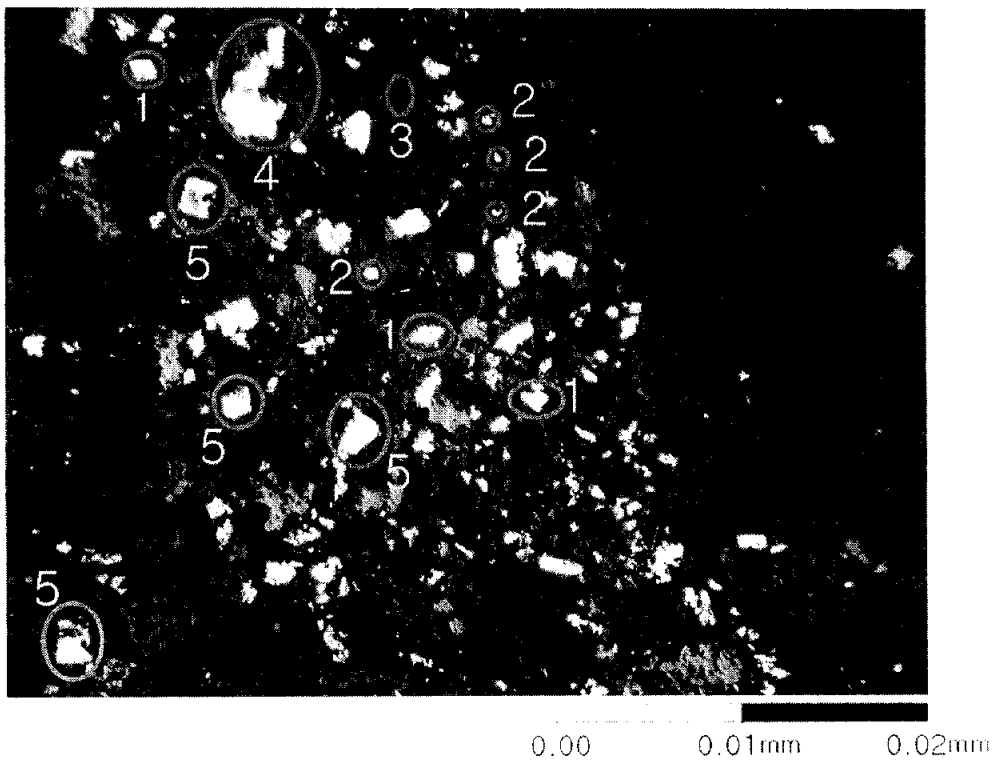


Fig. 3. Microphotograph showing minerals in wasted rock

(Choi and Lee, 2002).

(1: Arsenopyrite, AsFeS , 2: Chalcopyrite, CuFeS_2 , 3: Sphalerite, ZnS
 4: Galena, PbS , 5: Pyrite, FeS_2)

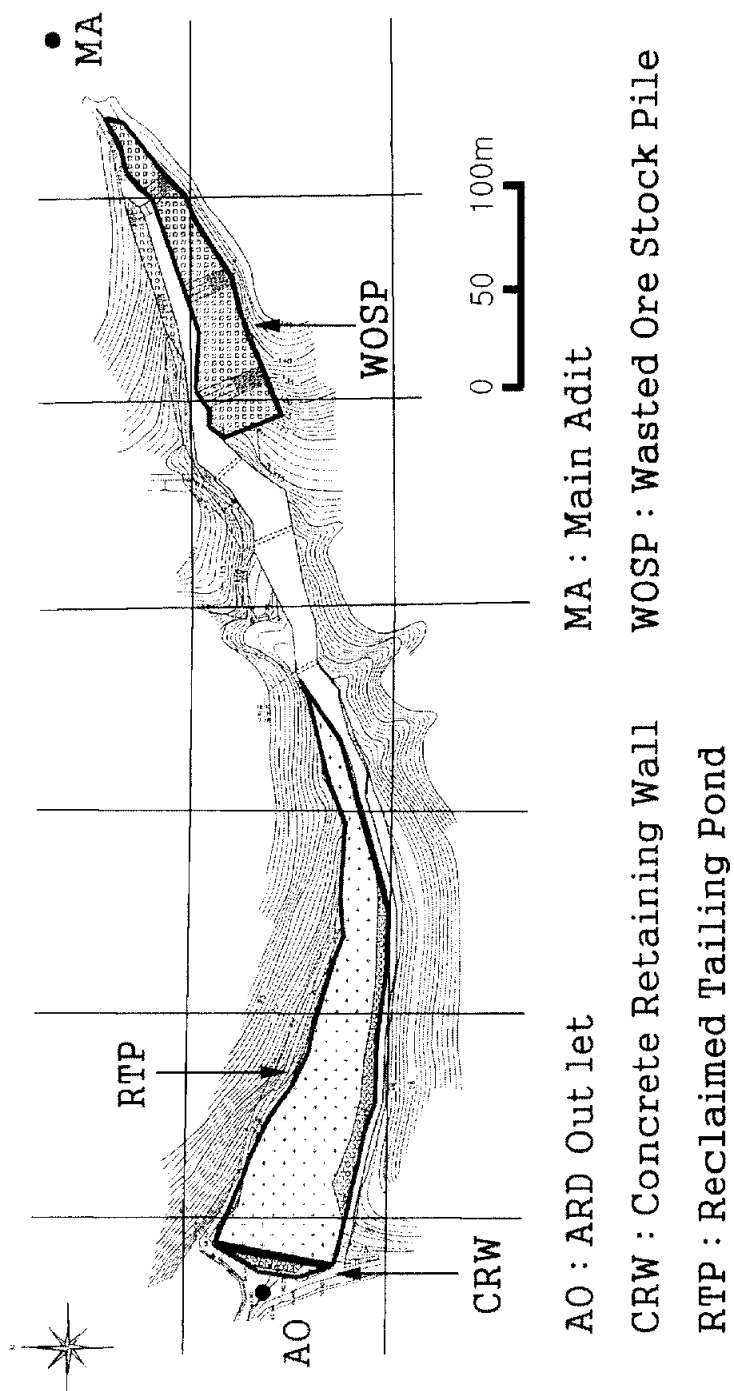


Fig. 4. Plane view of the Goro abandoned site(Korea Water Resources co.).

섞인 실트질 모래로 약 3.0~3.7m 정도 발달하고 그 하부는 화강암 기반이 분포하고 있다. 지하수위는 지표하 2.9~3.4m로 퇴적층과 암반의 경계부 근처에 형성되어 있다(군위군, 1998).

본 연구지역의 오염방지시설 공사 기간은 1998년 12월 31일부터 1999년 8월 20일이었으며 부지 정지는 1060m^2 , 우회 배수로는 300m가 설치되었는데 총공사비는 5억5천여만원이 투입되었다. 그러나, 일부 광폐석은 갱입구 부근 산사면에 야적되어 있어 이곳에 침투된 강우에 의해 중금속이 계속적으로 침출되어 하천을 오염시키고 있는 것으로 판단된다.

주 오염 중금속은 카드뮴과 비소인데, 비소는 강한 친동(chalcophile) 원소이며, 일반적으로 유비철석(FeAsS) 또는 As_4S_4 와 같은 mono-metallic sulphides의 황화광석군(sulphide ore assemblages)에서 퍼센트 수준의 함량을 보인다. 따라서 지표수와 지하수에서 비소는 금이나 금속광석의 개발과 함비소광석과 맥석광물의 산화에 의하며, 카드뮴은 섬아연석(ZnS)의 아연과 지구화학적 수반관계가 매우 양호한 것으로 나타난다(김상현 및 전효택, 1993).

2.2. 토양오염 현황

토양오염의 기준항목은 토양오염물질인 16개 항목에 대하여 가, 나지역으로 토양의 용도를 구분하고 각각에 대하여 오염정도에 따라 토양오염우려기준과 토양오염 대책기준으로 구분한다(토양환경보존법, 1999).

오염의 정도가 사람의 건강과 동·식물의 생육에 지장을 초래할 우려가 있어 토지의 이용중지, 시설의 설치금지 등 규제조치가 필요한 정도의 오염상태를 토양오염대책기준으로 설정하고, 대책기준의 약 40%정도로 더 이상의 오염이 심화되는 것을 예방하기 위한 오염수준을 토양오염우려기준으로 구분하여 설정하였다.

가지역은 지적법 제5조제1항의 규정에 의한 전·답·과수원·목장용지·임야·학교용지·하천·수도용지·공원·체육용지(수목·잔디 식생지에 한한다)·유원지·종교용지 및 사적지가 포함된다.

나지역은 지적법 제5조제1항의 규정에 의한 공장용지·도로·철도용지 및 잡종지를 포함하며 다음 각목에 해당하는 경우에는 지목 구분에 관계없이 나지역 토양오염우려(대책)기준을 적용한다.

토양오염유발시설이 설치된 경우

가지역에서 폴리클로리네이티드비페닐 또는 유류에 의한 토양오염사고가 발생한 경우

가지역을 제외한 지역에서 토양오염사고가 발생한 경우

따라서, 이번 오염도 분석시는 광산시설 주변을 대상으로 분석하였으므로 나지역을 기준으로 삼았다.

1998년 군위군에서 조사한 토양오염 분석 결과는 Table 3에 나타나 있고, 1998년 환경부에서 실시한 폐금속광산 오염실태 정밀조사시 고로(석산)광산 광미 및 광폐석에 대한 조사 결과는 Table 4에 나타내었다.

Table 3. The result of soil contamination analysis(mg/kg)
(Gunwi gun, 1998)

Item Location	pH	Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr ^{+b}	Fe	Zn
Limit	--	12 (30)	200 (500)	20 (50)	16 (40)	400 (1000)	12 (30)	--	--
Tailing pond 1	3.8	1.320	5.130	917.50	0.0450	35.09	--	--	94.500
Tailing pond 2	3.9	0.675	3.485	872.50	0.0290	31.61	--	--	54.445
Tailing pond 3	5.3	0.650	2.307	24.33	below 0.0005	14.51	below 0.007	954.2	--

Table 4. Heavy metal concentration above soil contamination limits
(Ministry of Environment, 1998).

Sampling site	Depht	Item(mg/kg)						
		Cd	Cu	As	Hg	Pb	Cr ^{+b}	CN
Limit	--	12 (30)	200 (500)	20 (50)	16 (40)	400 (1000)	12 (30)	120 (300)
Tailing pond 1	Top soil	--	--	--	--	--	--	--
	Subsurface soil	44.09	88.20	113.45	1.19	4610.00	0.71	ND
Tailing pond 2	Top soil	--	--	--	--	--	--	--
	Subsurface soil	78.56	149.60	81.09	1.35	4540.00	0.53	ND
Tailing pond 3	Top soil	--	--	--	--	--	--	--
	Subsurface soil	24.04	176.00	557.52	ND	4325.99	0.41	ND

상기결과를 분석해 보면 군위군이 조사할 당시는 광미가 노출된 상태였으나 환경부 조사 당시에는 지표층의 토양은 오염되지 않은 복토층으로 피복되어 있었던 것으로 사료된다.

광미의 pH는 3.8~5.3으로 산성을 나타내며, 카드뮴은 0.675~1.320 mg/kg, 구리 2,307~5.130 mg/kg, 비소 24.33~917.5 mg/kg, 수은 0.045 mg/kg이하, 납 14.51~35.09 mg/kg, 6가 크롬 0.007 mg/kg 이하, 아연 94 mg/kg 이하로 나타났다. 따라서 나지역 오염우려기준 이상의 오염도를 보인 성분은 비소이다.

광미 및 광폐석이 매립된 후 복토층 하부에 있는 토양시료를 분석한 것에 따르면 카드뮴 24.04~78.56 mg/kg, 구리 88.20~176.00 mg/kg, 비소 81.09~557.52 mg/kg, 수은 1.19 mg/kg이하, 납 4,325.99~4,610.00 mg/kg, 6가 크롬 0.41~0.71 mg/kg 이며 아연은 분석하지 않았다. 따라서, 카드뮴, 비소 및 납 성분이 토양오염 대책기준에 해당하고 있다. 카드뮴은 섬아연석 내에 미량으로 함유되어 나타나며 섬아연석 내 카드뮴 함량의 전세계 평균치는 0.02~1.4 wt% (최고 5 wt%)로 제시되고 있다. 국내 금속광산 중 대봉광산은 가장 높은 값인 CdS 3.39~6.19 wt%를 가지고 있는 것으로 확인되었다(안주성, 2000).

광미의 경우는 선광에 의해 유용 광물이 제거되었기 때문에 구리나 납 성분 등은 광폐석 보다 현저히 감소해 있지만 비소는 선광 후에도 남아 높은 농도를 나타내고 있다. 광폐석의 경우 오염도는 높지만 매립되어 있기 때문에 공기에 노출되었을 때보다 오염물질이 용출해 나올 가능성은 현저히 줄어든 것으로 사료된다.

2002년 8월 12일 조사결과는 Table 5에 조사 위치는 Fig. 5에 나타내었다. 노천에 야적된 폐석 적치장의 경우 중금속들이 대책수준으로 오염되어 있으나, 상단부분은 산에서 내려온 흙과 혼합되어 오염도가 낮게 나타

Table 5. The result of soil contamination analysis (unit : mg/kg)

Location	depth(m)	Cd	Cu	Pb	Hg	Cr ⁺	As	pH
WOSP 1	0-0.1	4.00	532.45	13,547.00	n.d	0.65	170.00	5.41
WOSP 2	0-0.1	8.64	692.12	30,882.55	n.d	0.78	105.00	5.17
WOSP 3	0-0.1	5.52	471.40	26,140.25	n.d	0.76	52.00	5.24
WOSP 4	0-0.1	13.49	297.11	39,058.35	n.d	1.85	15.00	5.37
WOSP 5	0-0.1	19.90	5.67	341.17	n.d	0.83	0.30	6.36
WOSP 6	0-0.1	32.41	46.87	10,825.50	n.d	1.93	0.10	5.38
Top soil on WOSP	0.1-0.4	0.29	1.58	88.64	n.d	1.55	0.60	5.67
Top soil on WOSP	0.4-1.2	0.07	1.17	16.44	n.d	1.37	1.05	5.83
TP 1-1	0-0.1	0.23	1.46	58.64	n.d	1.02	2.25	5.89
TP 1-2	0.1-0.3	0.21	1.25	18.43	n.d	0.86	17.00	6.01
TP 1-3	0.3-0.6	0.20	1.19	17.75	n.d	0.85	390.00	6.02
TP 1-4	0.6-1.0	18.58	50.55	1,835.30	n.d	2.04	155.00	5.80
TP 3-1	0.0-0.1	1.89	12.33	15.12	n.d	1.06	4.60	3.54
TP 3-2	0.1-0.3	3.37	7.88	14.93	n.d	1.10	255.00	3.99
TP 3-3	0.3-0.6	1.89	3.39	14.86	n.d	1.49	32.50	4.57
TP 3-4	0.6-1.0	11.60	26.24	278.60	n.d	1.65	9.60	4.53
TP 4-1	0-0.1	0.91	4.02	79.93	n.d	0.89	0.70	5.28
TP 4-2	0.1-0.3	0.29	3.10	79.15	n.d	0.82	5.35	5.59
TP 4-3	0.3-0.6	1.72	4.55	192.09	n.d	0.75	86.00	5.77
TP 4-4	0.6-1.0	0.09	0.96	13.92	n.d	0.60	1.65	5.97
TP 4-5	1.0-1.6	23.35	23.35	1,683.50	n.d	0.58	1.25	6.52
TP 5-1	0.0-0.1	0.30	0.30	49.68	n.d	0.61	0.05	6.97
TP 5-2	0.1-0.3	0.18	0.18	16.45	n.d	0.67	3.75	7.12
TP 5-3	0.3-0.6	0.06	0.81	10.96	n.d	0.68	13.50	6.99

*WOSP: Wasted ore stock pile, **TP: Tailing pond

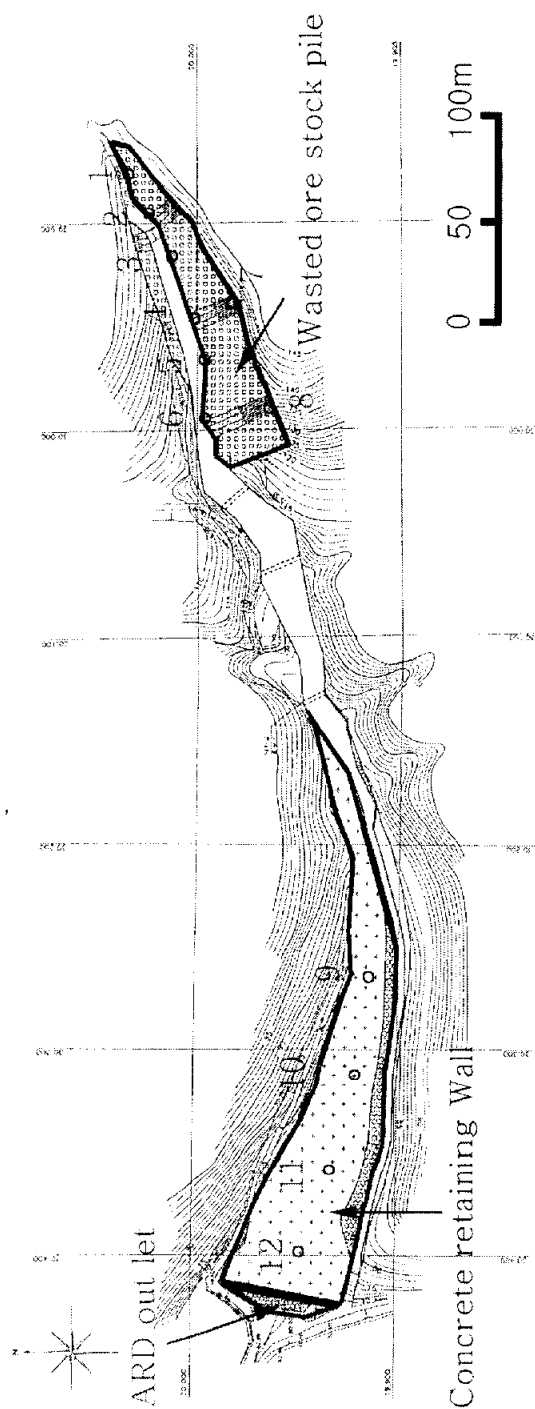


Fig. 5. Location map of soil samples in the study area.

나는 것으로 사료된다. 광미 및 광폐석이 야적되어 있는 제련소부근의 경우 약 0.6m 정도 상부가 복토되어 있기 때문에 오염도가 비교적 낮게 나타나 광미 및 광폐석이 매립되어 있는 심부의 경우 오염도가 높게 나타났다. 그러나, 폐석적치장 보다 광미/광폐석 매립부분의 오염도는 상대적으로 낮게 나타났으며 폐석적치장 토양 pH의 경우 지표에서 1.0m까지 최고 7.12 최소 3.54 산술평균 5.64로 나타났다.

2.3. 수질오염 현황

폐탄광 내 수질오염도는 수질환경보존법의 하천수 1급 기준을 적용하여 분석하였다.

1998년 오염방지시설이 건설되기 이전의 폐광산 내 수질은 Table 6에 정리되어 있다. 분석결과에 의하면 광미가 노출되어 있던 침전지의 침출수가 하천수 수질기준을 초과하고 있다.

오염 방지 시설이 건설된 후, 4회에 걸쳐 수질분석이 시행되었으며 그 결과는 Table 7에 나타나 있다. Table 6의 2002년 5월 30일 자료와 2002년 7월 10일 자료는 “화북댐 건설사업 환경영향평가서(한국수자원공사, 2003)”에서 발췌하였다. 분석은 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(Perkin elmer (U.S.A), Elan 6100)를 이용하였다. Table 6 및 Table 7을 비교해 보면, 2003년도 수질은 광미 및 폐광석을 매립 및 복토한 후 우회배수로를 설치하여 1998년 보다 광미장 침출수의 수질상태가 매우 호전된 것으로 평가된다(Fig. 6).

2002년 7월 10일 수질분석한 결과를 토대로 상하류 수질변화를 분석하였다(Fig. 7). 그 결과 아연, 비소, 카드뮴 항목의 경우 갯내수가 하천수에 의해 희석된 후 폐광석 적치장을 통과하면서 오염농도가 높아지는 것을 알 수 있다. 폐광산 하류부에서는 아연 및 카드뮴은 하천수의 희석에 의해 그 농도가 감소되나 비소의 경우 하류부에서 오히려 농도가 급격히 증가하였다. 그 이유는 폐광산에 오염방지시설이 건설되기 전에 폭우에 의해 물과 함께 침전지를 월류한 광미가 하류부에 쌓여 비소가 용출되는 것으로 추측된다. 동일지점의 수질변화를 파악하기 위하여 갯도에서 200m 하류부에서 2002년 7월 26일과 8월 12일에 하천수를 채취하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다.

Table 6. The result of water quality at abandoned mine(Heavy metal, (Gunwi gun, 1998) (unit: mg/L)

Item	Mine water	Inlet of mine	Tailing pond 1	Limit
pH	6.4	6.7	6.1	6.5 – 8.5
As	0.018	0.011	8.923	< 0.05
Cu	0.0	0.0	0.616	–
Cd	0.005	0.0	0.223	< 0.01
Pb	0.12	0.0	10.59	< 0.10

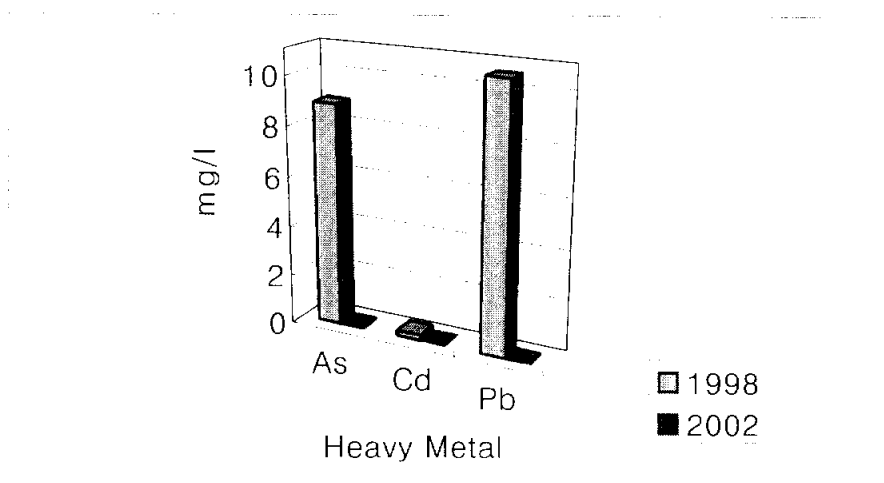
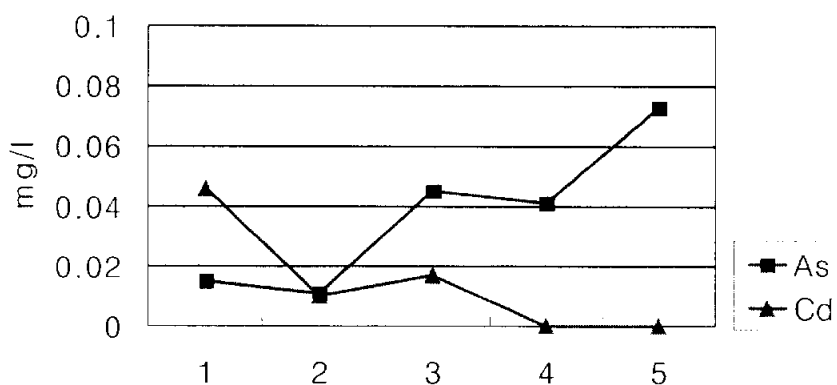


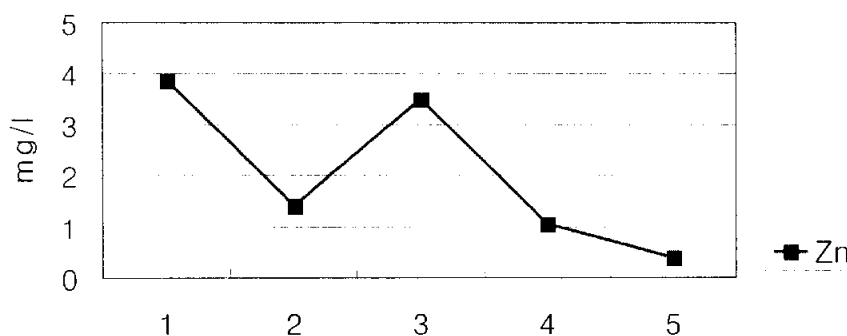
Fig. 6. Comparison of heavy metal concentration in the tailing pond in 1998 and 2002.

Table 7. Analytical result of water quality (unit: mg/L)

Limit	date	mine water	downstream from mine	downstream from tailing pond
pH (6.5 ~ 8.5)	02-5-30	7.5	7.1	6.7
	02-7-10	7.6	7.0	7.1
	02-7-26	-	7.3	-
	02-8-12	-	7.4	-
	03-1-21	-	-	6.3
	03-2-28	7.6	-	6.6
As (< 0.05)	02-5-30	0.018	0.011	0.008
	02-7-10	0.015	0.011	0.045
	02-7-26	-	0.024	-
	02-8-12	-	0.006	-
	03-1-21	-	-	0.174
	03-2-28	0.011	-	0.099
Cd (< 0.01)	02-5-30	0.044	0.017	0.070
	02-7-10	0.046	0.010	0.017
	02-7-26	-	0.008	-
	02-8-12	-	0.001	-
	03-1-21	-	-	n.d
	03-2-28	n.d	-	n.d
Pb (< 0.1)	02-5-30	n.d	n.d	n.d
	02-7-10	n.d	n.d	n.d
	02-7-26	-	0.002	-
	02-8-12	-	0.005	-
	03-1-21	-	-	n.d
	03-2-28	0.018	-	0.026
Hg (Not detectable)	02-5-30	n.d	n.d	n.d
	02-7-10	n.d	n.d	n.d
	02-7-26	-	0.003	-
	02-8-12	-	n.d	-
	03-1-21	-	-	-
	03-2-28	-	-	-
Cr ⁶⁺ (below 0.05)	02-5-30	n.d	n.d	n.d
	02-7-10	n.d	n.d	n.d
	02-7-26	-	0.002	-
	02-8-12	-	0.001	-
	03-1-21	-	-	n.d
	03-2-28	n.d	-	n.d



(a)



(b)

Fig. 7. Results of water quality between upstream and downstream at Goro Abandoned mine collected at 10/July/2002.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| (1: seepage from main adit | 2: wasted ore stock pile |
| 3: ARD from tailing pond | 4: 500m downstream from 3 |
| 5: 1000m downstream from 4) | |

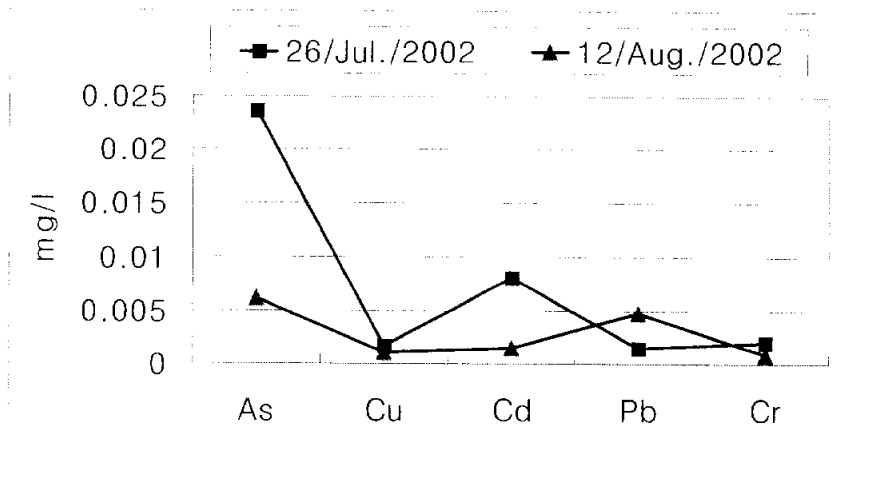


Fig. 8. Water quality fluctuation for same sampling point(200m downstream from main adit, collected at 26/Jul./2002 and 12/Aug./2002).

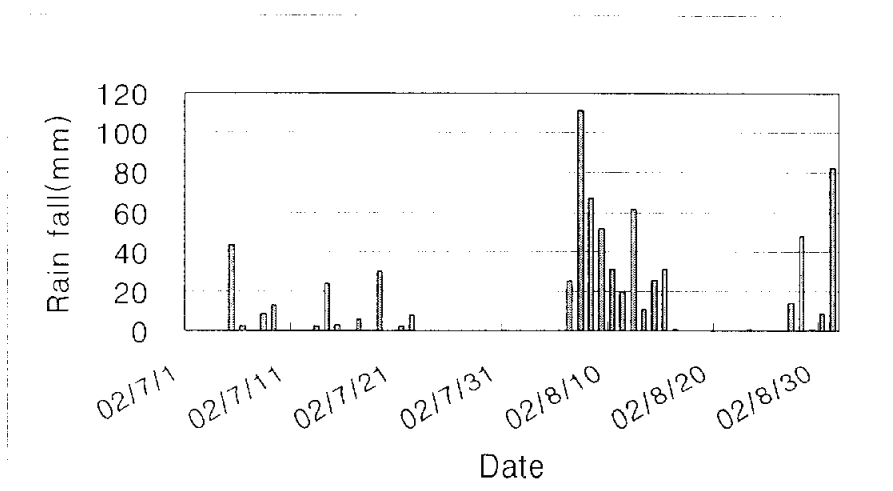


Fig. 9. Rain fall distribution from 26/Jul./2002 and 12/Aug./2002.

2002년 7월 26일 채수 시까지 7월 21일부터 26일까지의 누적강우량은 16mm로 비가 거의 내리지 않았고 8월 12일 채수 시까지 8월 7일부터 12일까지의 누적강우량은 313mm로 비가 많이 내렸다(Fig. 9). 이 경우 수질 변화는 두 가지의 경우가 있는데 첫번째 경우는 비가 온 뒤 강수가 폐광 석에 더 많이 침투되어 더 많은 가용성염을 용출해서 수질이 악화되는 경우이고 두번째는 강수에 의해 희석이 되어 수질이 좋아지는 경우이다.

고로폐광산의 경우는 납의 농도를 제외하고는 후자에 속하는 것으로 사료된다(Fig. 8). 특히 비소는 폭우가 온 후 갈수기때 보다 농도가 약 1/4로 감소되었다.

2003년 1월 21일 및 2월 28일 두차례에 걸쳐 옹벽 직하부의 유공관을 통해 나오는 광미장 침출수를 분석한 결과는 Fig. 10과 같다. 2003년 1월 및 2월의 강우량은 Fig. 11에 보여지고 있다. 침출수의 경우도 폭우가 온 후 갈수기 농도의 약 1/2로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 1월 21일 유공관을 통해 나오는 침출수의 양은 $1\text{m}^3/\text{day}$ 였으며 2월 28일 침출수 양은 약 $20\text{m}^3/\text{day}$ 로 유출량이 20배 정도 차이가 난다. 따라서 폭우가 온 뒤 침출되는 비소의 총량은 갈수기의 10배 정도로 증가하는 것으로 나타났다.

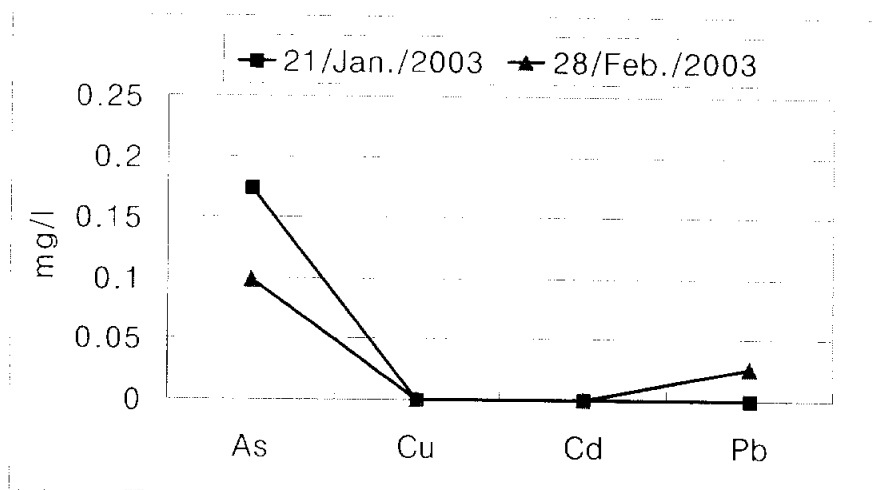


Fig. 10. Water quality fluctuation for same sampling point (downstream from tailing pond) collected at 21/Jan. /2003 and 28/Feb./2003.

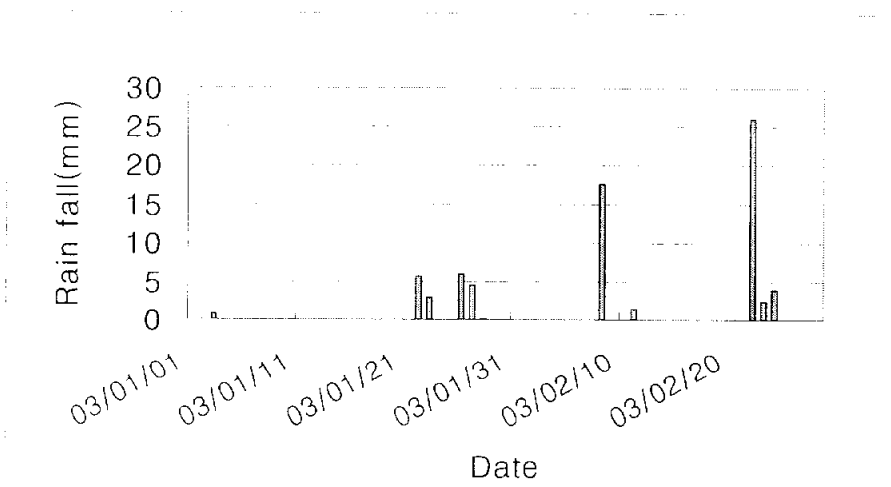


Fig. 11. Rain fall distribution from 1/Jan./2003 to 28/Feb./2003.

고로폐광산 내 지표수 및 지하수의 수질변화 및 오염원 추적을 위하여 선행강우가 있을때와 그렇지 않을때의 2회 현장조사를 실시하였다. 현장 수질 측정항목은 pH, Eh, EC, DO, 알카리도이며 그 외 양이온 및 음이온 분석은 한국수자원공사 수자원연구소에 분석의뢰 하였다. 측정장소는 Fig. 12에 나타나 있으며 지표수(HBW-1~7, 9, 14~16)의 경우는 갯내수(HBW-1), 본류 상류(HBW-2), 갯내수 하류(HBW-3), 폐석장 하류(HBW-4), 지류합치점(HBW-7), 광미장 침출수(HBW-15), 본류 하류(HBW-16) 등으로 측정하여 오염원을 추적하고자 하였다. 지하수(OW-1~OW-5)의 경우는 건기 및 우기의 수질변화 및 수질 특성을 알아보기 위하여 측정하였다. 지표수 수질 분석 결과를 Table 8~Table 10에 나타내었고 지하수 수질분석 결과는 Table 11~Table 13에 나타내었으며 지표수 및 지하수의 유형과 진화과정을 알아보기 위해 Fig. 14과 Fig. 15에 파이퍼다이어그램을 나타내었다. 그 결과 지표수의 경우는 뚜렷한 양이온이 없는 SO_4 형태를 보이고, 지하수의 경우는 Ca-SO_4 의 형태를 보인다. 7월은 8월보다 SO_4 의 함량이 높아지는 것을 알 수 있는데, 이것은 이 지역에 우세하게 존재하는 황철석으로 부터의 산화로 인한 것으로 사료된다. 2003년 7월 15일 현장조사시 7월 9일부터 7월 13일까지 누적강우량은 232.5mm였고 2003년 8월 13일 현장조사 시 8월8일부터 8월 13일까지 비가 내린 날은 8월 11일로 13.5mm였다. 따라서, 7월 15일 시료는 우기를 대표하고 8월 13일 시료는 지표가 비교적 건조했다고 할 수 있다(Fig. 13). 전반적인 지표수의 경우에는 유량이 적을 때 오염물질의 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 지점별로 보면 HBW-1이 최상류지역으로 이 지역의 배경치로 생각한다면 아연 및 카드뮴의 경우 갯내수에서 농도가 높게 나타나고, 하천수의 희석 효과로 광폐석적치장을 지나 점점 낮아진다 HBW-7이후 남쪽지류들의 합류 후 약간 감소하다 주하천을 만나면 오염

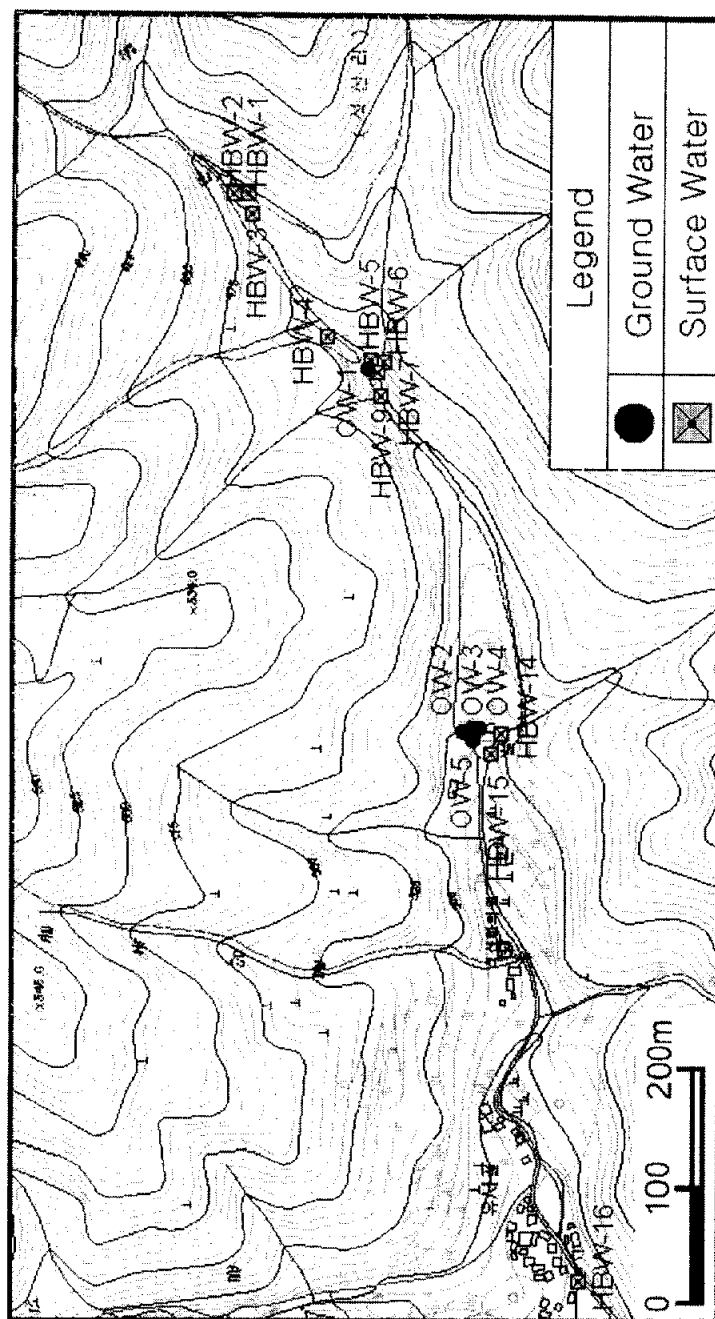


Fig. 12. Location map of water samples in the study area.

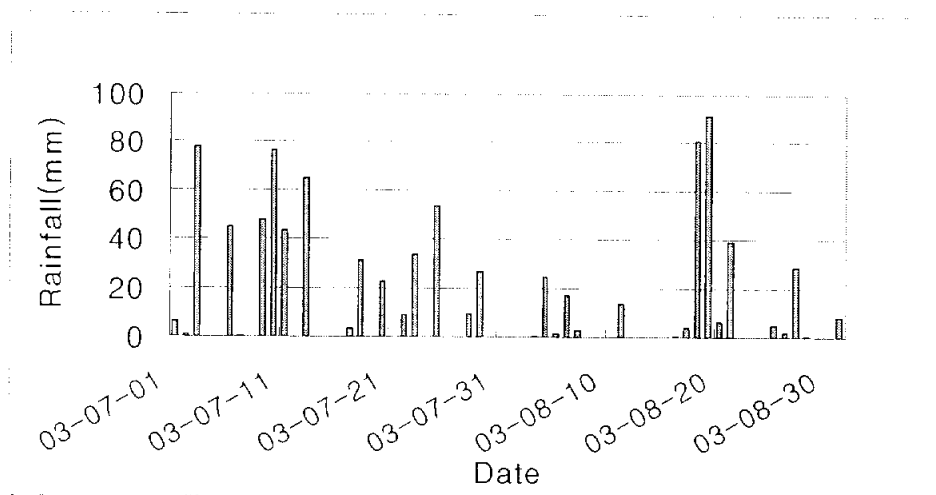


Fig. 13. Rain fall distribution from 1/Jul./2003 to 31/Aug./2003.

Table 8. Analytical result of surface water quality

Sampling site	15/Jul./2003				
	pH	Temp.(° C)	Eh(RmV)	DO(mg/L)	EC(μ S/cm)
HBW-1	5.88	11.3	176	6.17	345.6
HBW-2	5.91	14.6	140.4	5.69	36.4
HBW-3	5.97	14.8	153.1	6.17	46.1
HBW-4	5.79	15.8	167.3	4.75	53.1
HBW-5	6.23	16.5	146.3	5.62	52.4
HBW-6	6.11	15.9	142.2	5.87	46.7
HBW-7	5.9	15.6	158.6	6.09	46.4
HBW-9	6.17	16.3	153.9	4.89	45.3
HBW-14	6.32	17.2	177.2	5.4	68.9
HBW-15	6.21	16	134.1	4.85	182.1
HBW-16	6.19	18.1	166.7	5.67	78.9
Sampling site	13/Aug./2003				
	pH	Temp.(° C)	Eh(RmV)	DO(mg/L)	EC(μ S/cm)
HBW-1	5.88	10.7	142.5	6.34	338.7
HBW-2	5.52	16.7	129.5	5.16	55.8
HBW-3	5.79	17.4	135.6	5.01	99.3
HBW-4	5.97	19	126.1	4.68	101.8
HBW-5	5.95	18.9	111.8	5.12	104
HBW-6	5.96	17	152.8	5.5	59.9
HBW-7	6.08	17.8	167.5	4.69	76.5
HBW-9	6.16	18.8	98.7	4.82	73.3
HBW-14	6.05	19.9	91.7	5.21	147.7
HBW-15	6.02	17.8	104.25	3.62	259.1
HBW-16	6.18	20.5	144.2	4.36	142.7

Table 9. Analytical result of surface water quality(Heavy metal)

Sampling	15/Jul./2003 (unit: mg/l)								
site	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
HBW-1	n.d	0.02	0.275	0.05	n.d	2.982	0.009	0.036	n.d
HBW-2	0.45	0.07	n.d	0.16	n.d	0.362	n.d	0.003	n.d
HBW-3	0.41	0.03	0.007	0.14	n.d	0.403	n.d	0.004	n.d
HBW-4	0.6	0.03	0.005	0.21	n.d	0.39	0.006	0.003	n.d
HBW-5	0.7	0.05	0.005	0.24	n.d	0.416	0.008	0.004	n.d
HBW-6	0.39	0.03	n.d	0.12	n.d	0.134	n.d	n.d	n.d
HBW-7	0.57	0.06	n.d	0.18	n.d	0.227	0.005	0.002	n.d
HBW-9	1.87	0.07	0.005	0.61	n.d	0.005	n.d	n.d	n.d
HBW-14	0.38	0.04	0.019	0.12	n.d	0.397	0.007	0.003	n.d
HBW-15	0.09	0.03	0.635	0.06	n.d	0.47	0.093	0.004	n.d
HBW-16	0.48	0.05	0.017	0.16	n.d	0.244	0.015	0.002	n.d
Sampling	13/Aug./2003 (unit: mg/l)								
site	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
HBW-1	n.d	0.02	0.028	0.1	n.d	3.298	0.023	0.041	n.d
HBW-2	0.25	0.03	n.d	0.1	n.d	0.45	0.006	0.004	n.d
HBW-3	0.14	0.02	0.006	0.07	n.d	0.819	0.007	0.008	n.d
HBW-4	0.07	0.02	n.d	n.d	n.d	0.789	0.009	0.008	n.d
HBW-5	0.04	0.02	n.d	n.d	n.d	0.757	0.015	0.007	n.d
HBW-6	0.03	0.02	n.d	n.d	n.d	0.154	0	0.002	n.d
HBW-7	0.02	0.02	n.d	n.d	n.d	0.712	0.016	0.007	n.d
HBW-9	0.15	0.02	n.d	0.15	n.d	0.007	n.d	n.d	n.d
HBW-14	n.d	0.02	0.071	n.d	n.d	0.899	0.032	0.005	n.d
HBW-15	n.d	0.02	0.934	0.05	n.d	0.63	0.109	0.004	n.d
HBW-16	n.d	0.02	n.d	0.02	n.d	0.253	0.038	0.002	n.d

*n.d: not detected

Table 10. Analytical result of surface water quality(cation and anion)

Sampling site	15/Jul./2003 (unit: mg/l)										
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
HBW-1	15.08	7.70	6.40	1.10	4.80	0.01	59.90	n.d	2.00	125.00	0.89
HBW-2	2.41	0.90	3.40	0.40	6.70	0.01	7.00	n.d	2.00	8.00	n.d
HBW-3	3.54	1.00	3.50	0.40	6.70	0.01	12.20	n.d	2.00	13.00	n.d
HBW-4	2.91	1.00	3.80	0.50	6.90	n.d	9.80	n.d	2.00	10.00	n.d
HBW-5	2.83	0.90	3.00	0.40	6.70	n.d	9.80	n.d	2.00	10.00	n.d
HBW-6	1.83	0.70	3.10	0.40	6.70	n.d	8.90	n.d	2.00	6.00	0.44
HBW-7	2.41	0.90	3.40	0.40	6.40	n.d	10.20	n.d	2.00	8.00	0.44
HBW-9	2.07	1.00	5.20	0.30	10.60	n.d	9.80	n.d	2.00	6.00	n.d
HBW-14	4.70	1.40	3.70	0.40	6.80	n.d	12.20	n.d	2.00	17.00	0.44
HBW-15	3.32	2.80	4.40	1.10	7.00	n.d	24.40	n.d	2.00	64.00	n.d
HBW-16	5.28	1.60	3.90	0.70	7.00	n.d	9.80	n.d	2.00	19.00	3.10
Sampling site	13/Aug./2003 (unit: mg/l)										
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
HBW-1	18.72	7.00	5.50	1.05	3.90	0.01	48.80	n.d	2.00	122.00	0.89
HBW-2	2.78	1.10	3.90	0.39	6.40	0.01	12.20	n.d	2.00	9.00	0.44
HBW-3	6.26	1.90	4.20	0.49	7.20	n.d	19.50	n.d	2.00	23.00	0.44
HBW-4	6.45	2.00	4.30	0.48	6.70	0.02	19.50	n.d	2.00	23.00	0.44
HBW-5	6.24	2.00	4.30	0.50	6.70	0.01	17.10	n.d	2.00	22.00	0.44
HBW-6	2.99	1.10	4.00	0.34	7.10	0.01	12.20	n.d	2.00	10.00	1.33
HBW-7	6.32	2.10	4.30	0.50	6.20	n.d	17.10	n.d	2.00	22.00	0.44
HBW-9	2.32	1.80	6.40	0.48	10.00	0.02	24.40	n.d	3.00	4.00	0.44
HBW-14	10.57	2.70	4.70	0.60	6.30	0.01	22.00	n.d	2.00	40.00	0.44
HBW-15	7.53	3.90	4.90	1.10	6.70	n.d	36.60	n.d	2.00	81.00	0.44
HBW-16	9.48	2.90	5.00	1.30	6.60	n.d	19.50	n.d	2.00	34.00	2.66

*n.d: not detected

Table 11. Analytical result of ground water quality

Sampling site	15/Jul/2003 (unit: mg/l)				
	pH	Temp.(° C)	Eh(RmV)	DO(mg/L)	EC(μ S/cm)
OW-1	5.91	14.9	179.3	3.16	116.1
OW-2	5.83	13.6	212	4.88	447.9
OW-3	5.86	12.8	40.7	4.41	648
OW-4	5.84	14.5	86.5	2.43	379.6
OW-5	5.35	15.1	250	4.06	369.1
Sampling site	13/Aug./2003 (unit: mg/l)				
	pH	Temp.(° C)	Eh(RmV)	DO(mg/L)	EC(μ S/cm)
OW-1	6.00	22.7	110	3.60	128.4
OW-2	5.85	13.6	230	4.86	573
OW-3	6.08	13.8	45.4	4.58	548
OW-4	6.03	16.3	83.4	2.26	434.4
OW-5	5.81	15.9	225	3.52	397.6

Table 12. Analytical result of ground water quality(heavy metal)

Sampling site	15/Jul./2003 (unit: mg/l)								
	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
OW-1	0.02	0.05	0.019	n.d	n.d	2.617	n.d	n.d	n.d
OW-2	n.d	0.02	0.963	0.08	n.d	2.313	n.d	0.012	n.d
OW-3	n.d	0.02	1.31	0.13	n.d	3.66	0.187	0.004	n.d
OW-4	n.d	0.02	0.49	0.06	n.d	7.522	0.016	n.d	n.d
OW-5	n.d	0.04	0.897	0.05	n.d	3.374	n.d	0.021	n.d
Sampling site	13/Aug./2003 (unit: mg/l)								
	Al	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Cd	Pb
OW-1	n.d	0.02	0.025	n.d	n.d	10.55	n.d	n.d	n.d
OW-2	n.d	0.02	0.902	0.13	n.d	1.468	0.007	0.008	n.d
OW-3	n.d	0.02	0.839	0.14	n.d	1.758	0.148	0.002	n.d
OW-4	n.d	0.02	3.421	0.1	n.d	3.88	0.051	n.d	n.d
OW-5	n.d	0.02	0.331	n.d	n.d	1.763	0.015	0.009	n.d

*n.d: not detected

Table 13. Analytical result of ground water quality(cation and anion)

Samplin g site	15/Jul./2003 (unit: mg/l)										
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
OW 1	5.53	2.40	5.10	0.80	2.20	0.84	22.00	n.d	4.00	17.00	0.44
OW 2	55.89	13.60	8.40	1.50	9.80	n.d	26.80	n.d	4.00	262.00	0.89
OW 3	86.91	20.90	9.60	1.80	12.30	n.d	61.00	0.06	4.00	382.00	1.33
OW-4	22.70	6.70	5.30	2.40	8.00	n.d	51.20	n.d	3.00	146.00	n.d
OW-5	43.67	7.80	5.30	2.10	12.70	0.012	9.80	n.d	2.00	207.00	n.d
Samplin g site	13/Aug./2003 (unit: mg/l)										
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Si ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
OW-1	5.23	2.30	4.40	0.65	5.00	0.01	34.20	n.d	3.00	16.00	0.44
OW 2	27.83	18.30	9.50	1.50	59.80	0.05	34.20	n.d	4.00	306.00	1.33
OW-3	51.57	16.60	8.40	1.40	11.30	0.06	58.60	n.d	3.00	271.00	0.89
OW-4	30.13	6.60	5.40	2.40	9.90	0.01	70.80	n.d	2.00	169.00	0.44
OW-5	31.25	8.50	5.50	2.40	14.30	n.d	36.60	n.d	3.00	176.00	0.44

*n.d: not detected

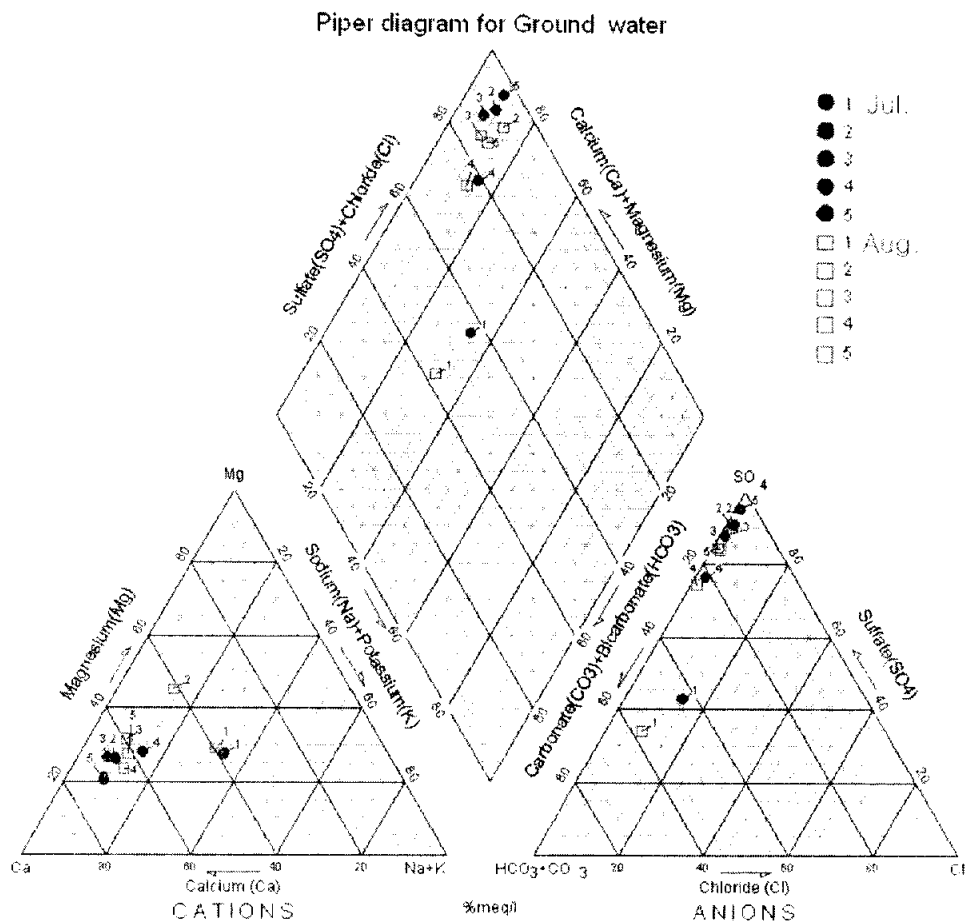
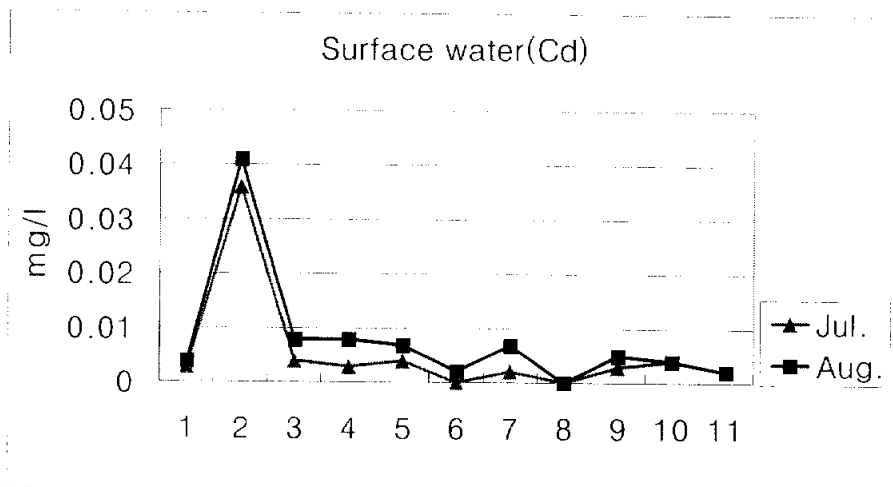


Fig. 15. Piper Diagram for ground water (●: collected at 15/Jul./2003,
□ : collected at 13/Aug./2003)

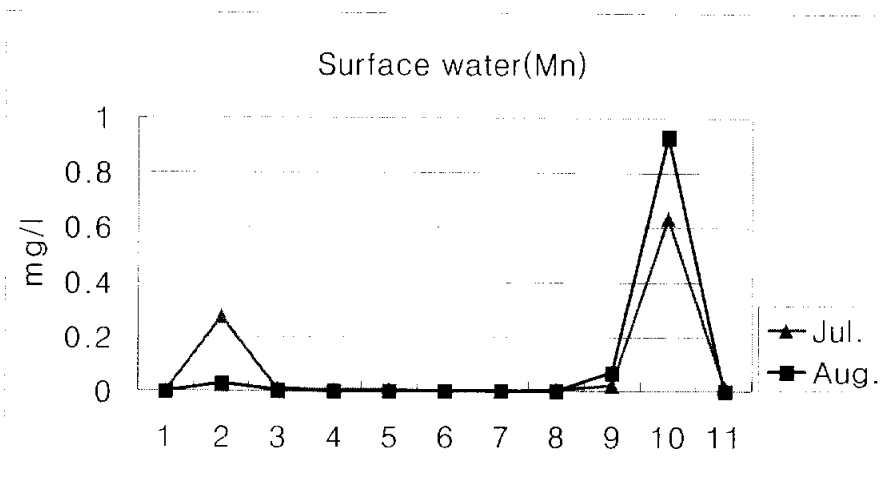
물질의 농도가 증가하게 되나 마을 앞에서는 회석작용으로 농도가 낮아진다. 망간 및 비소의 경우 갯내수에서의 농도가 높게 나타나나 하천수의 회석효과로 감소하다 광폐석 적치장을 지나면서 약간 상승하나 남쪽 지류들의 합류부에서 회석 효과로 감소하다 광미장 유출수에서 급격히 상승하여 최대가 되나 마을 앞에서 회석효과로 그 농도가 현저히 감소한다. 따라서, 주하천에 분포되어 있는 광폐석을 제거하고 광미장 침출수를 정화시키면 하류부에서 중금속의 오염정도는 회복하게 되리라 생각한다(Fig. 16~17).

지하수의 경우 일반적으로 우기에 농도가 높아지는 경향을 보이지만 지하수공에 따라 그렇지 않은 경우도 있다. OW-1공의 경우 우기때에는 아연의 농도가 5개 지하수 공중 가장 낮게 나타났으나 건기때에는 최고로 농도가 높아지는 경향을 보인다. 망간의 경우 OW-4공에서 우기때에 높지 않으나 건기때에 급격히 농도가 상승되는 것으로 나타났다. 카드뮴의 경우 최하류부에 있는 OW-5공이 가장 높게 나타났으며 비소의 경우 OW-3공이 가장 높은 것으로 나타났다. OW 3공의 경우 암반대수층으로 양수시험시 오염원의 농도가 다른 지하수공 보다 낮았으나 금번에 높게 나타난 것은 광미장 침출수의 영향을 받은 것이 아닌가 판단된다(Fig. 16).

따라서, 향후에도 지표수 및 지하수 관측을 정기적으로 실시하여 수질 변화에 대한 분석 및 조치를 취해 나가야 할 것이다.



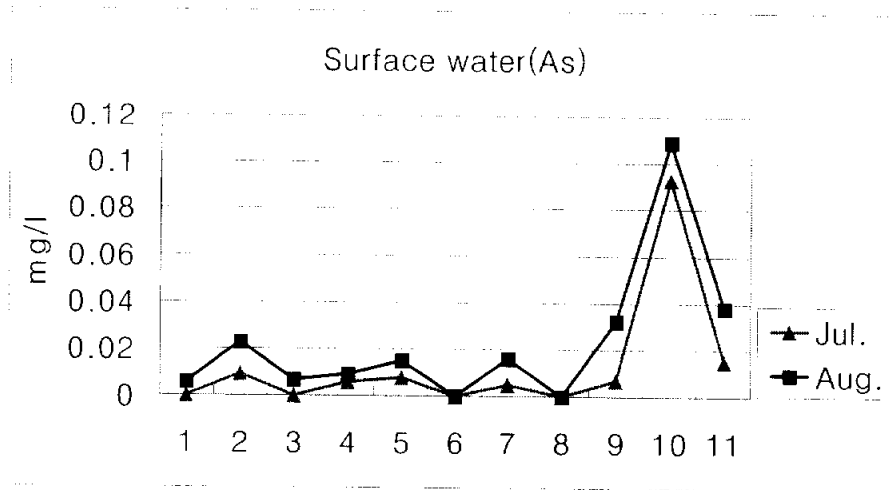
(a)



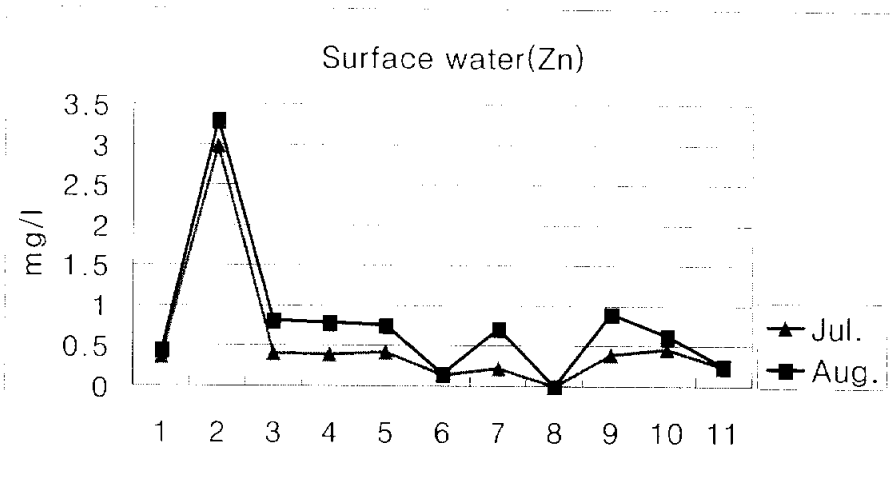
(b)

Fig. 16. Variation of water quality for surface water in study area((a)Cd, (b)Mn).

(1: HBW-2	2: HBW-1	3: HBW-3	4: HBW-4
5: HBW-5	6: HBW-6	7: HBW-7	8: HBW-9
9: HBW-14	10: HBW-15	11: HBW-16)	



(a)



(b)

Fig. 17. Variation of water quality for surface water in study area((a)As, (b)Zn).

(1: HBW-2 2: HBW-1 3: HBW-3 4: HBW 4
 5: HBW-5 6: HBW-6 7: HBW-7 8: HBW-9
 9: HBW-14 10: HBW-15 11: HBW-16)

3. 비소의 산출과 제거 방법

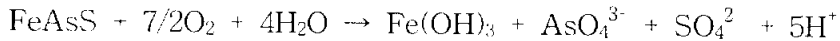
3.1. 비소의 지구화학적 특징

비소는 자연상태에서 원소광물, 비소화 광물(arsenides), 황화물, 산화물, 비산염(arsenates) 또는 아비산염(arsenites) 형태를 포함하는 200 여종의 광물에서 주 성분 원소로 나타나며 이들 광물들은 광화지역에서 Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W, Mo 등의 원소들과 지구 화학적 수반관계를 가지며 높은 비율로 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002).

비소의 지각농도는 높지 않아 1.8ppm이나, 대기, 물, 토양, 암석과 생물체에 광범위하게 포함되어 있다. 토양중 평균 함량은 대략 0.1~9.0ppm인데 대체로 암석의 풍화 산물이다. 오염되지않은 대기중의 함량은 0.01~1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이며 강수내 함량은 1 ppb, 암석중에는 평균 1.4~2.5ppm이나 셰일중에는 13ppm으로 다소 높다. 물의 비소함량은 5~50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이며 바닷물은 2~10 $\mu\text{g}/\text{L}$, 강물은 2 $\mu\text{g}/\text{L}$ 등이다.

산출상태는 응황(AsS), 자황(As_2S_3), 휘신고석(CoAsS), 유비철석(FeAsS), 비상(砒霜, As_2S_3), 독철석 [$\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$], 독석 [$\text{Ca}_4(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 신회석 [$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$], Reinerite [$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$], Rooseveltite [$\text{Bi}(\text{AsO}_4)$], 신제필석(SbBiAs), Oregonite(NiFeAs_2), Novakite[($\text{CuAg})_4\text{As}_3$] 등이다. 이 중 유비철석이 가장 주된 비소의 광석광물이며, 저온성(<250~300 °C) 천열수 금은광화지역에서 비소를 최대 8wt%까지 함유하는 함비소 황철석(arsenian pyrite)이 보다 풍부하게 존재하여 주요한 비소 기원광물이 되기도 한다(Pokrovski et al., 2002). 휴·폐광산의 광미에는 흔히 유비철석이 함유되

어 이의 산화에 의해 비소의 용출현상으로 주변 지구화학적 환경의 오염이 나타나고 있다.(안주성외, 2003)



3.2. 수계 내의 비소

산화되지 않은 유비철석내 비소는 주로 -1가 형태(85%, As^0 15%)로 존재하며 물이나 공기와 접촉하여 산화될 경우 그 표면에서 +3, +5 및 +1가 형태가 -1가 형태와 동등한 양으로 나타난다(Nesbitt et al., 1995). 산화된 비소는 유비철석의 표면으로부터 수용액으로 비산이온(arsenate, +5) 또는 아비산이온(arsenite, +3) 형태로 용출된다.

비소의 산화상태는 수용액의 pH와 Eh 조건에 의해 결정되며 주로 산화환경에서 비산이온(H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-})으로, 환원환경에서 아비산이온(H_3AsO_3^0 , H_2AsO_3)으로 존재한다(Fig. 17). 때로는 상대적으로 느린 산화 상태 변환 반응과 미생물의 환원작용에 의해 비평형상태로 두 가지 형태가 공존하기도 한다(Masscheleyn et al., 1991). 또한 생물학적 및 미생물학적 메틸화 반응에 의해 MMAA (monomethylarsonic or monomethylarsonous acid), DMAA (dimethylarsinic or dimethylarsinous acid)등의 유기형태로 나타나기도 한다. 그러나, 광산수의 용해된 비소의 함량과 pH 또는 Eh의 규칙성은 존재하지 않으며, 이들은 각기 지역 내에서 비소의 이동성과 회석을 조절하는 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다. pH는 전형적으로 Fe(비소의 coprecipitate)와 같은 다른 용질의 포화 지수를 조절함으로써 비소의 함량에 간접적인 영향을 미친다(전효택외, 2002). 비소의 독성은 이러한 산화

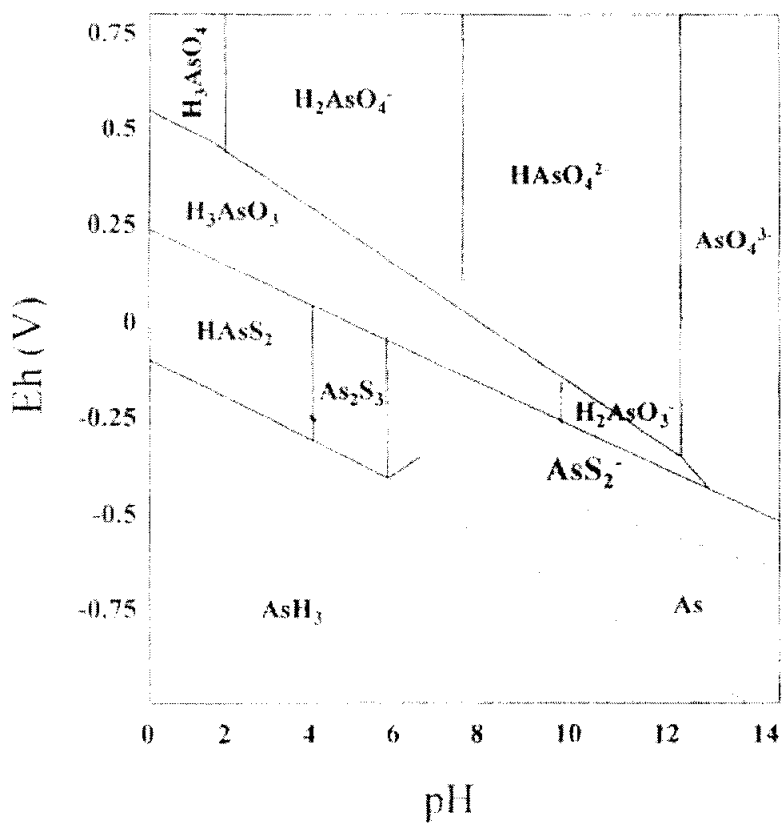


Fig. 18. pH-Eh diagram for the As-S-O-H system(Brookins, 1998)

상태와 유기, 무기 형태의 분급정도에 의존하며 환원, 무기 형태가 산화, 유기 형태보다 일반적으로 독성이 크다. +3가 형태가 용해도 및 이동도에 있어서 +5가 보다 높으며 독성도 25~60배 이상 높은 것으로 알려져 있다(Raven et al., 1998).

용출된 비소는 산화환경에서 철비산염과 같은 금속-비산염 형태로 침전되거나 유기물질과의 착화합물 형성, 또는 점토광물에 흡착되기도 하지만 철, 알루미늄, 망간 등의 수산화물에 흡착되는 비율이 일반적으로 높게 나타난다.(Smedley and Kinniburgh, 2002). 특히 지표에 오랫동안 노출되어 풍화를 많이 받은 광미의 경우 황화광물(주로 황철석)의 산화로 인해 철(산) 수산화물 (ferric(oxy) hydroxides) 또는 철 수산화황산염 (ferric hydroxysulfates)이 풍부하게 형성되며 이와 결합된 비소 형태가 높게 나타날 수 있다(Carlson et al., 2002).

3.3. 비소 및 비소화합물의 독성과 영향

비소는 주로 합금제제로 사용되며, 강화유리 또는 구리, 납의 합금시에 강도를 높이기 위해 사용된다. 그 외에도 전기, 전자, 산업에 이용되며 에틸렌 옥사이드의 생산공정에서 촉매로 사용된다. 인체 발암성에 대한 역학적 증거로는 비소에 노출된 제련업소 근로자들에게서 폐암으로 인한 사망과 피부암이 확인되었고 비소에 오염된 음용수 섭취시 방광암, 폐암, 장암, 피부암, 결장암의 발생비율이 현저히 증가됨이 보고된 바 있다. 또한 위의 발암성 정보를 근거로 비소는 “인체 발암물질(Human carcinogen: A)”로 분류된다.

비소의 주요 노출경로는 주로 호흡이나 음용수의 섭취에 의한 것으로 알려져 있으며, 노를 통해서 비산염, 아비산염, 메틸비소산, 디메틸비소산

의 형태로 배설된다. 비소의 노출한계는 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 로, 원소상 비소는 공기 중에서 산화되기 쉬우며, 상온에서 기체상태인 비화수소(AsH_3)는 독성이 매우 강하여 성인의 경우 치사량은 $0.1\sim 0.15\text{g}$ 이다. 그 외에 무수아비산(As_2O_3)이나 아비산염(AsO_4^{2-})은 비교적 사용빈도가 많은 3가비소 화합물들로서 이들은 $-\text{SH}$ 기를 가진 단백질 또는 효소와 결합하여 기능장애 즉 흑색색소침착, 피부각화, 탈모, 사지탈지감, 근육위축, 구토, 설사, 식욕부진등을 나타낸다. 그러나 비산염(AsO_4^{3-})등의 5가비소 화합물은 3가비소에 비하여 약 1/10의 독성을 나타내는것으로 알려지고 있으며, 이들은 직접 어떤조직에 작용하기보다는 생체내에서 3가로 환원되어 독성을 나타내는 것으로 추정하고있으며, 생체내에서는 무기비소화합물 외에 유기비소 화합물로 존재하는 경우도 많은데 이들의 독성은 더욱 낮아 5가비소(무기 상태)의 약 1/50로 추정된다. 보통 사람의 뇨중에는 수십 ppb정도 함유되어 있으며 일반적으로 육상생물보다는 해수생물에 비교적 많은 비소가 축적되어 있다(김기현, 2001).

일반적으로 비소 중독은 급성(아급성)과 만성으로 나눌수 있는데 급성 비소 중독은 갑작스런 다량의 비소를 섭취하는데서 유발된다. 소화기계통, 호흡기계통, 피부와 신경계통의 이상으로 증상은 힘이 없고 피로를 느끼며, 구토 증상, 피부가 노랗게 되며, 배와 머리가 아픈 것과 신경통으로 나타난다. 심한 환자는 혼미해지며 신경 이상, 호흡 곤란등으로 심근이 쇠약으로 사망케 되며 치사량은 $70\sim 180\text{mg}$ 이다. 만성 비소 중독은 피부가 거칠고 건조하며 머리카락이 쉽게 빠진다. 식욕이 감퇴되고 피부 각화 및 일부 신경증상이 나타난다. 많은 부위에 피진 또는 피부 궤양이 일어나고 피부에 색소가 침착하여 작은 탈색 반점이 나타난다. 손(발)가락이 거칠고 광택이 없으며, 얇아져 쉽게 손상을 입으며, $1\sim 3\text{mm}$ 넓이의 백색의 가루 무늬가 나타나 비소 중독의 전형적인 특징을 보인다. 신경계통에서는 몸

의 감각이 무디어지고 사지가 마비되며, 쭈시듯이 아프고, 근육에 힘이 없어 행동하기 곤란하며, 운동의 균형을 잃는등 나발성 신경염으로 나타난다. 또 어지럽고 아프며, 피로를 쉬 느끼고, 불면증등 비특이성 중추신경계통 중독 증상이 나타난다. 일부 재생 불량성 빈혈, 영양불량, 성욕감퇴등이 나타나며 장기 섭취시 피부암-일종 비악성 종양을 초래한다. 순환계통에서는 대개 주위 혈관이 피해를 입어, 흑각병(黑脚病)을 초래한다. 비소에 의한 오염은 일본에서 아비산, 구리등의 광석을 채굴, 제련하던 광산지역 주변에 폐석, 광미등에 의하여 지하수, 하천, 토양이 오염되었고 제련시 연기를 통한 먼지중에 비소가 오염되어 만성중독환자가 발생한 적이 있다(김기현, 1988).

3.4. 비소의 제거방법

비소를 포함하는 폐수에서의 일반적인 비소제거방법은 황화물(As_2S_3), 칼슘-비산염(calcium arsenate) 또는 3가철 비산염(ferric arsenate) 형태로서 침전법이다(Robins, 1992). 황화물형태는 pH 4 이하에서 이론적으로 최저의 용해도를 보이지만 일반적으로 더 크게 나타나며 쉽게 산화반응이 일어나므로 일반적인 제거형태는 되지 못한다. 석회 등을 첨가하여 5가 비소를 침전시키는 칼슘-비산염 형태의 화합물은 다양하며 수용액 중 0.01 mg/l 이하의 농도로 처리가능하다. 이러한 칼슘-비산염은 pH 8 이상에서 침전 형성되며 대기중의 이산화탄소에 의해 탄산칼슘으로 분해되어 비소가 다시 용출될 수 있으므로 안정하지 못하다. pH 2 이하에서 5가비소는 3가철과 반응하여 3가철 비산염(scrodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 형성하며 침전된다. 낮은 온도에서는 10nm 이하 또는 비정질의 화합물이 되며 90°C 이상의 고온에서는 100nm 이상의 결정질 침전화합물을 형성

하여 용해도는 100배 이상 더 낮아질 수 있다(크기효과). pH 2 이상에서는 비조화(incongruent) 용해성을 보이며 매우 느린 속도로 철수화물(ferrohydrite; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)로 변질된다. 이 철수화물은 비소를 강한 흡착에 의해 단기간에는 비소의 농도를 조절할 수 있지만 3가철-비산염 형태는 중성 또는 알칼리성 pH 환경에서 직접적인 처분형태로서는 적절하지 못하며 알칼리성 시멘트 고형화 혼합제로서도 안정하지 않다. 이외 Fe(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II) 등과의 금속-비산염 형태도 중성 pH 환경에서 안정한 화합물로 나타나지만 비소처리형태로서 관심을 받지 못하고 있다. 3가 철에 의한 비소처리법이 야금 수처리에서 많이 이용되며 공침전된 물질이 진정한 3가 철과 5가비소의 화합물인지 단순한 철수화물의 흡착에 의한 효과인지에 대한 구별이 명확하지는 않다(Robins, 1992). 최근의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) 분석결과에서는 침철석(geothite, $\alpha\text{-FeOOH}$)과 같은 철수화물의 비소결합 기작은 표면배위공유결합(monodentate complex, bidentate-binuclear 및 bidentate-mononuclear complex) 형성을 통한 흡착으로 나타났다(Fendorf et al., 1997).

수~수십 ppb 수준의 식수내 비소를 제거하기 위한 처리기술로서는 응집(coagulation), 연화(softening), 알루미나 및 활성탄 흡착, 음이온교환, 역삼투압 등의 원리를 이용하고 있으며 금속염(염화제2철, 황산알루미늄 등)을 이용한 응집반응이나 수화 철/알루미늄 산화물에 의한 흡착반응이 효율적으로 나타난다(Hering et al., 1997). 이러한 처리에서 자연유기물질(natural organic matter)이나 황산염과 같은 식수의 조성이 3가비소의 제거효율에 영향을 주며 산화제를 이용한 3가비소의 산화전처리가 처리효율을 증가시킬 수 있다. 또한 응집반응에 있어서도 흡착 기작이 비소의 주요한 제거원리로 작용한다(안주성, 2000). 이러한 비소 제거 방법을 이용

한 비소의 처리 기술과 이를 이용하여 연구된 사례를 다음에 나타내었다.

3.5. 비소의 처리 기술

3.5.1. 화학적 침출법

오염토양 또는 광미의 중금속을 용출액에 의한 침출과 용출액 중의 중금속을 다시 분리하여 처리하는 기법으로 습식제련 분야의 기본 단위공정 기술이 응용되어 이루어진다. 중금속의 용출은 산, 알칼리, 킬레이트제를 이용하여 용출액 중의 중금속은 화학전 침전, 이온교환, 용매추출의 기작으로 분리된다. 이 기법을 이용, 다덕 금·연아연광산(경북 봉화)과 유천 금은광산(충남 연기)의 광미를 대상으로 특히 비소의 제거 및 복구방안 연구가 이루어진 바 있다. 침출액으로 산(염산 및 황산)과 알칼리용액(NaOH)을 이용하였으며 각 침출액에 대해 황화나트륨($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 염화칼슘(CaCl_2)을 침전제로 사용하였다. 이러한 기법은 비소 및 금속성분의 분리가 가능하나 경제적인 부담이 크고 처리수의 발생량이 많은 단점이 있어 실제 적용가능성은 매우 희박하다(최용수 및 오종기, 1999).

3.5.2. 전기동력학적(electrokinetics) 기법

전기장에 의한 처리기술로서 양극에서 일어나는 물의 전기분해는 수소이온을 생성시키고 이러한 수소이온들이 음극으로 이동함에 따라서 전하를 띠고 토양표면에 흡착되어 있는 오염물질들을 탈착시킨다. 오염물 제거의 기작은 이온형태의 무기물 및 극성 유기오염물의 이동(electromigration)과 전기삼투에 의한 이온성 유체의 흐름(electroosmosis)이며, 확산에 의한 물질전달과 전기연동에 의한 전하를 띤 분자의 콜로이

드 입자들의 이동(electroporesis)등이 부수적인 기작으로 작용한다(김순오 외, 1999). 이 기법을 구봉 금은 광산(충남 청양) 광미내 중금속의 처리를 위해 적용한 바 있으며 그 결과, 중금속의 화학적 형태와 이동도에 따라 제거효율이 영향을 받으며 카드뮴이 납보다 더 잘 제거되는 것으로 나타났다. 또한 구봉광산 광미의 경우 높은 pH 완충작용에 의해 일반토양보다 중금속의 제거효율이 낮은 것으로 제시되었다.

3.5.3. 생물학적 용출기법(bioleaching)

미생물의 작용에 의한 산화성 용해(oxidative solubilization)기작으로 중금속 성분을 용출시키는 기법으로 생물 반응기(bioreactor) 시스템을 이용하여 중금속 원소를 추출하는 방법이다. 호기성 환경에서 미생물이 비소에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구(이종운 외, 2001)에서 미생물이 자연조건에서 비소의 화학종을 결정하는데 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또한, 조일 연아연광산(충북 단양)의 광미에 적용하여 *Thiobacillus ferrooxidans*를 이용, 주요인자들에 의한 용출효율 증진에 관한 연구(이지희 및 최상일, 1999)가 이루어진 바 있다. 그 결과, 인 및 질소의 최적농도 조절, 에너지원(철), 미생물의 광미 순응도 등이 중금속의 용출효율 및 용출시간에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

3.5.4. 고형화/안정화 기법(solidification/stabilization)

고형화는 폐기물을 내구성을 지닌 고형물내에 포획시키는 기법으로 오염물질의 용출을 물리적으로 차단하고 관리가 용이하도록 고형물질과 화학적 반응없이 물리적으로 특성을 변화시킨다. 안정화는 오염물질을 화학적으로 유동성, 독성, 용해성이 가장 낮은 형태로 변환시켜 잠재적 위해성

을 감소시키는 기법으로 폐기물의 물리적 특성은 변화되지 않는다(Conner, 1994). 고형화기법의 결합제로서 주로 포틀랜드시멘트, 석회, 회분 드잉 시멘트질 결합제를 이용한다. 또한 전기적에너지 또는 열, 플라즈마를 이용하여 중금속 및 방사성물질 함유 폐기물을 용융하여 유리질화(vitrification)하는 기법을 적용하기도 한다. 화학적 안정화 방법은 반응물질 첨가를 통해 산화 환원, 중화, 침전, 복합체, 이온교환 등의 반응으로 오염물질의 용출성을 감소시킨다. 구봉 금은 광산(충남 청양), 삼보 연아연광산(경기 화성), 구운동 금은 광산(경남 밀양), 달성 동·텅스텐광산(대구 달성) 지역의 폐광미에 대해 시멘트를 이용한 고형화 실험과 황화나트륨(Na_2S), 황화수소나트륨(NaHS)을 이용하여 금속화합물 침전실험을 수행한 바 있으며, 비소의 불용화실험으로 염화제2철(FeCl_3)과 과산화수소(H_2O_2)를 이용한 금속-비산염 형태로서 전환과 안정성 평가가 이루어진 바 있다(최용수 및 오종기, 1999). 이와 비슷한 연구로 구봉광산을 대상으로 과산화수소를 이용한 비소의 불용화에 관한 연구에서는(정익재외, 1999) 과산화수소가 처리방법이 간단하고, 비소의 재용출에 있어 안정함을 밝혔다. 또한 구봉광산 지역에서 파일럿장치를 현장에 설치하여 시간당 1~5톤의 광미를 처리하는 현장적용연구를 수행하였다.

3.5.5. 투수성 반응벽체 처리기법

오염 토양 및 지하수의 처리기술로서 다양한 물리·화학적, 생물학적, 열적 방법들이 적용되어 왔으며 이중 지하수 정화기술로 양수처리(pump-and-treat) 기법이 가장 일반적으로 실시되고 있다. 양수처리 등의 기술은 오염복구 사업에 유용하게 적용되고 있으나 현재는 그 한계성이 인식되고 있으며 새로운 처리기법의 개발이 요구되고 있다. 새롭게 부각되는 대안들 중 투수성 반응벽체(permeable reactive barrier, PRB) 처리

기법이 비교적 최근에 소개되고 있으며 이는 지표하부에 반응물질 층을 설치하여 오염물질의 유동을 제어하며 정화하는 기법이다. 기본개념은 비교적 단순하며 자연적 지하수 구배를 이용하여 반응물질 층으로 오염지하수의 이동을 유도하고 이 반응물질 층을 통과하는 과정에서 오염물질의 불용화 또는 화학적으로 독성이 낮은 형태 및 쉽게 생분해 가능한 형태로의 전환을 목적으로 한다(Powell et al., 1998). 반응벽체 재료로서 반응물질은 지표하부의 환경에 순응하는 것으로 오염물질과의 반응으로 환경적으로 위대한 화학반응이나 부산물의 발생이 나타나지 않아야 하며 자체가 새로운 오염물질로 작용하지 않아야 한다. 정화기법으로서 투수성 반응벽체 처리기법의 잠재적 효율성에 대한 실험적 검증과 연구는 다양하게 수행되고 있으나 현장적용은 비교적 제한되어있는 실정이다.

4. 인회석과 석회석을 이용한 비소저감 시험

4.1. 광미장 침출수 처리

미국 인디애나주의 폐탄광들에서 침출되는 산성폐수에는 3가 철과 알루미늄이 다량 함유되어 있고(총 Fe 농도 : 4,600~8,900 mg/L, Fe^{3+} 농도 : 0~80 mg/L, 알루미늄 : 540~3,600 mg/l), pH가 낮았다(pH 2.1~4.1). 그 이유는 버럭더미(gob pile)들이 최고 60여년 동안 방치되어 풍화작용에 의해 버럭더미 내에 가용성염으로 형성된 막대한 양의 산성층(acid formation)이 생성되었기 때문이다.

인회석 배수로(apatite drain)는 산성광산폐수에 적용되었던 기술이다(Choi and West, 1995, Choi et al., 1997). 광산산성폐수에서 금속을 제거할 수 있는 천연물질의 가능성을 검토하게 되었는데, 조건은 화학반응에 의하여 비용해성 침전물을 생성하고 철수산화물과는 달리 점착성이 없어 인회석 표면을 피복하지 않고, 화학반응 후 pH가 최소한 그대로 유지되거나 높아지게 하는 것이었다. 플로리다에 분포하는 인광석이 이 조건을 만족시켜 주었다.

인회석은 분자식이 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2(\text{s})$ 로 X는 일반적으로 OH 혹은 F를 대표하며 Ca/P율은 일반적으로 일정치 않고 결정형태도 불량하다. 천해(shallow sea)와 같은 인광물이 풍부한 퇴적환경에서는 탄산염 인산 광물이 생성되게 된다(Stumm and Morgan, 1981). 플로리다 인광석 광상의 인회석은 프란코라이트(francolite)로 화학분석에 의한 경험적인 화학식은 다음과 같다.



현재 광미장 침출수 수질 중 하천 1급수 기준을 초과하는 성분은 비소이다. 수~수십 ppb 수준의 비소를 제거하기 위해서는 응집, 연화, 알루미늄 및 활성탄 흡착, 음이온 교환, 역삼투압 등의 원리를 이용하고 있으며 금속염(염화제2철, 황산알루미늄 등)을 이용한 응집반응이나 철/알루미늄 산화물에 의한 흡착반응이 효율적이다. 또한 석회물질 첨가로 칼슘아비산염(CaHAsO_3)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석(arsenite apatite; $\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3\text{OH}$ (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물(Ca-arsenite hydrate; $\text{Ca}_4(\text{OH})_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 형태로 불용화 된다(안주성, 2000).

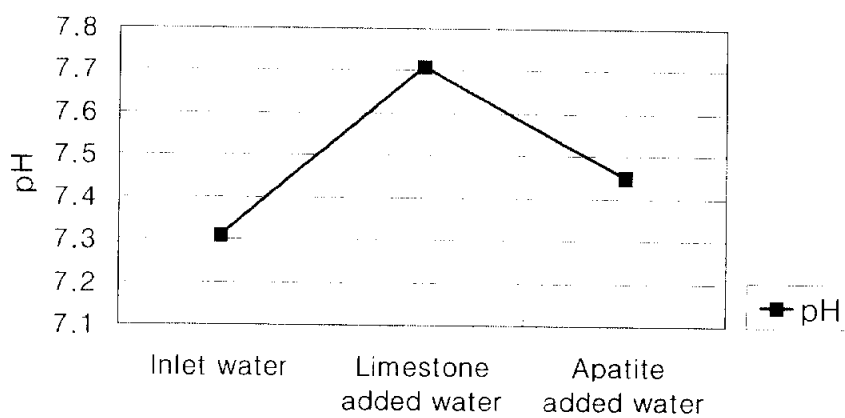
4.2. 인회석과 석회석을 이용한 실내실험

석회석 및 인회석의 정화 효율을 비교하기 위하여 2002년 7월 26일 1차 실내실험을 실시하였다. 시료는 폐갱입구로부터 하류 200m 지점(폐광석 적치장 하류부)에서 하천수를 채수하여 사용하였다. 실내실험에 이용한 석회석은 갯도 충전 시의 중금속 저감효율을 평가하기 위하여 CaO 53 wt% 이상인 45mm 크기로 강원도 영월군 마차리에서 생산된 것을 사용하였고, 인회석은 배수로에 사용하기 위하여 0.95 mm - 30 번체 크기의 플로리다산 인회석을 이용하였다.

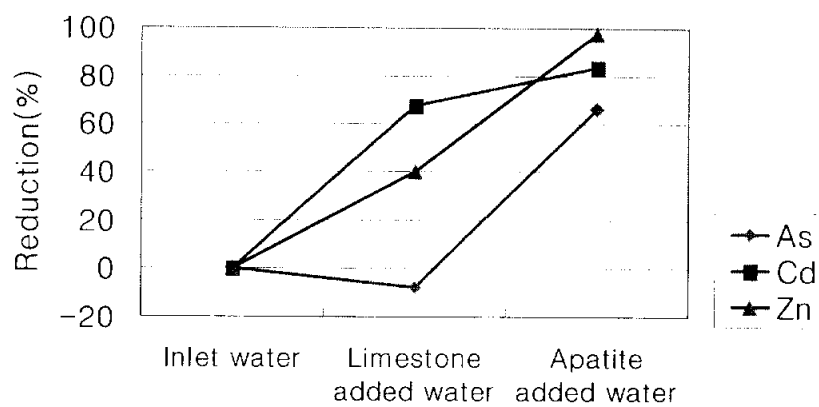
인회석 및 석회석 각각의 무게는 1kg으로 하였고 시험기간은 2002년 8월 19일 16시~8월 23일 14시까지 94시간 동안 실시하였다. 1kg의 석회석과 인회석에 0.3ml/min의 속도(3×10^{-4} l/min/kg)로 물을 주입하였고, 실험기간 동안 호기성상태를 유지하였다. 하천수의 수질분석표는 Table 14, 중금속 제거효율은 Fig. 19에 나타내었다.

Table 14. Water quality of inlet for the first laboratory test

Item	Conc. (mg/L)	Item	Con. (mg/L)
As	0.234	Mn	0.006
Na	4.283	Zn	1.217
K	0.317	Cu	0.002
Ca	10.979	Cd	0.008
Mg	3.085	Pb	0.002
Fe	0.081	Cr	0.002
Al	0.016	P	0.031



(a)



(b)

Fig. 19. pH change(a) and removal efficiency of heavy metals(b) resulted from the first laboratory test

실험결과에 의하면 pH의 경우 인회석보다 석회석 처리시 더 증가하는 것으로 나타났으나 제거율은 인회석으로 처리한 경우가 높은 것으로 나타났다. 석회석의 경우 비소의 농도는 거의 변화가 없었고 아연은 40.2%, 카드뮴은 67.5%가 제거되었다. 반면에 인회석 처리 경우에는 비소 66.1%, 아연 97.8%, 카드뮴 83.7%가 제거되었다.

이 실험을 근거로 하여 유속변화에 의한 제거율을 파악하기 위하여 2003년 1월 21일 광미장 직하부 웅벽에 연결된 유공관에서 나오는 침출수를 채수하여 2차실험을 실시하였다(Fig. 20). 실험방법은 2002년도와 같으며 다만 유속을 약2배(5.97×10^{-4} L/min/kg)와 약4배(11.6×10^{-4} L/min/kg)로 변화시켰다(Fig. 21). 침출수에서 1급수 수질기준을 초과하는 항목은 비소이므로 유속에 따른 정화효율 및 용해량을 산정하였다. 실험결과를 Fig. 22~Fig. 23에 나타나 있다. pH, 비소제거율 및 석회석/인회석의 용해량은 유속이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 유속이 0.6 mL/min/kg 정도에서 인회석은 침출수중 비소를 100% 제거하는 것으로 확인되었다. 유속이 증가함에 따라 인회석의 용해율이 석회석보다 10배 정도 높은 것으로 나타냈는데 이는 입도의 차이에 기인한 것으로 생각된다(Fig. 24).

인회석과 침출수의 반응으로 생성된 침전물에 SEM 및 XRD 분석을 실시하였다. 전자현미경 분석의 경우 500배 확대시 큰 입자와 작은 입자가 함께 혼합되어 있다(Fig. 25). 작은 입자의 입자 크기는 약 $1 \mu\text{m}$ 이상, 큰 입자는 $10 \mu\text{m}$ 이상으로 대략 구분된다.

SEM분석에 의한 양이온간의 무게 구성은 Fig. 26에 나타나 있으며 큰 입자의 경우에는 작은 입자보다 Al, Si, Fe의 양이 많고 작은 입자 경우에는 큰 입자보다 Mg, P, Ca의 양이 많다.

XRF에 의한 분석은 Fig. 27에 보여지며 인회석의 경우 침전물보다

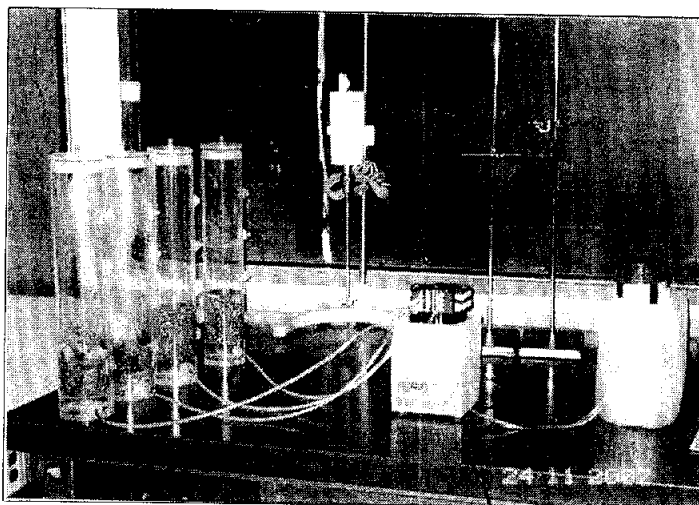


Fig. 20. The system of laboratory test for limestone and apatite removal efficiency.

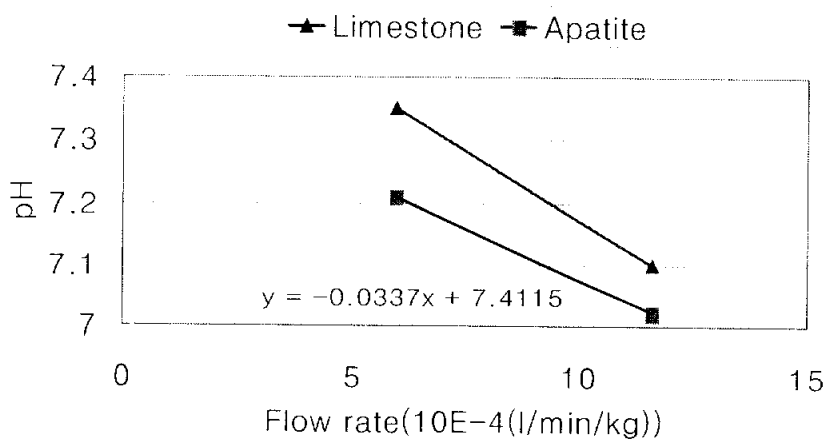


Fig. 21. pH change according to different flow rates.

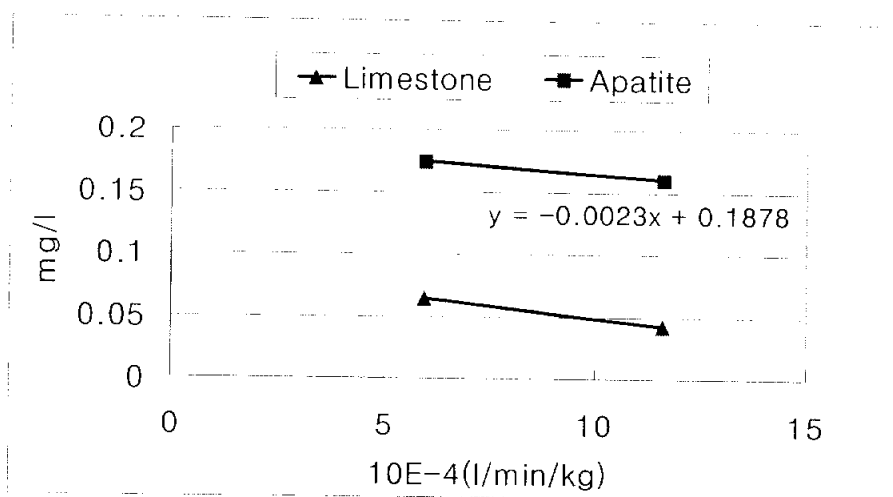


Fig. 22. Change of As removal amount according to different flow rates.

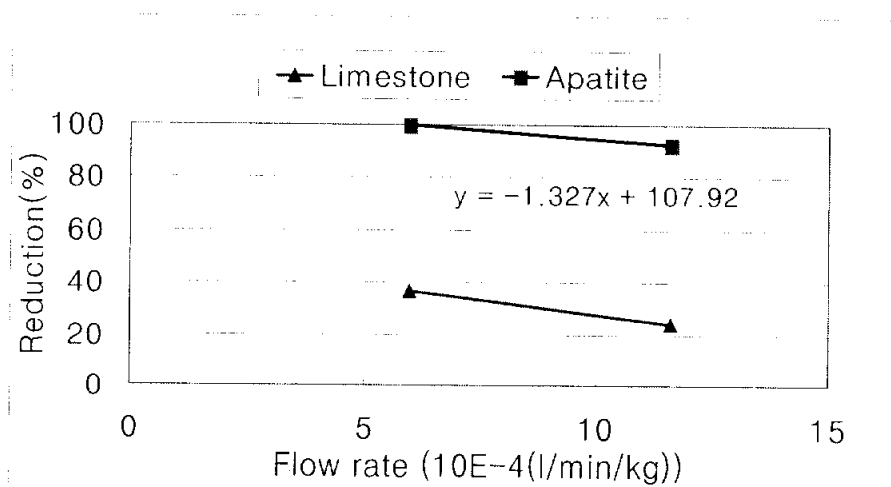


Fig. 23. Change of As removal rates according to different flow.

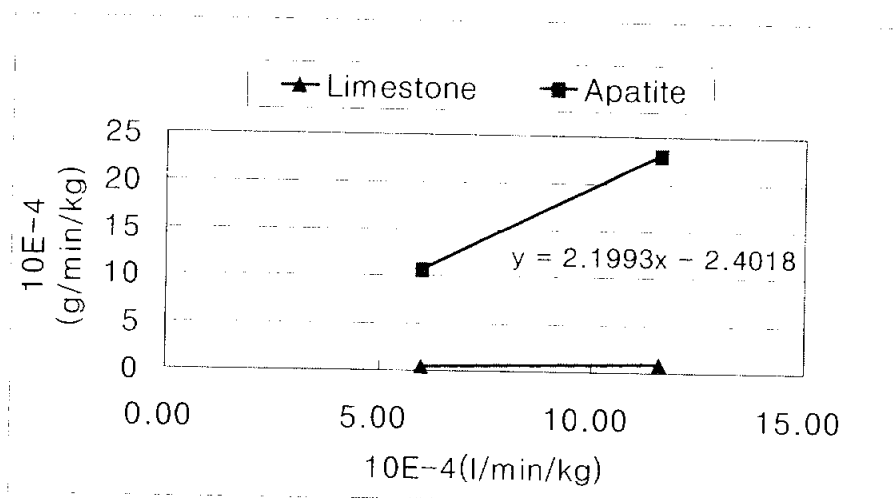
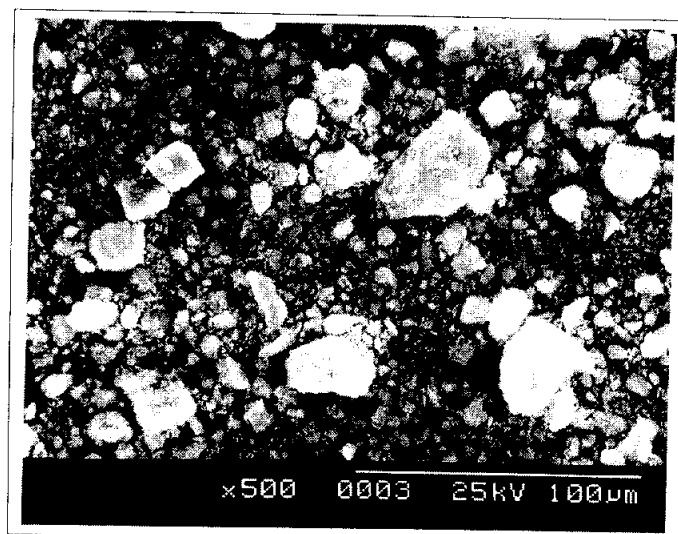
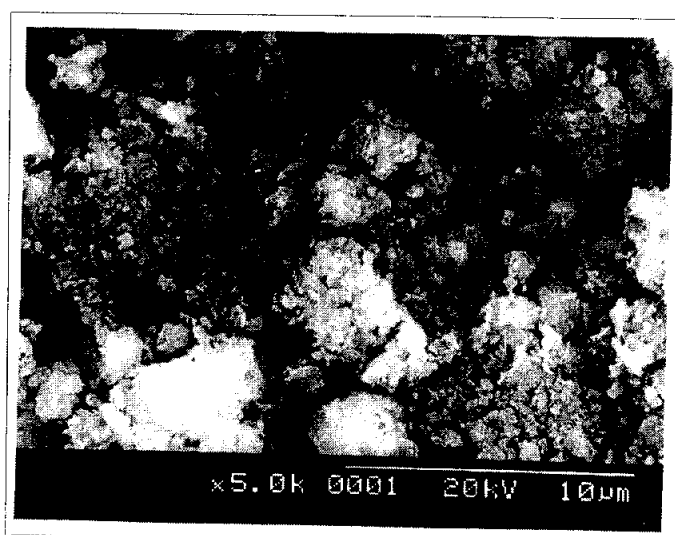


Fig. 24. Change of dissolution rates for limestone and apatite according to different flow rates.



(a)



(b)

Fig. 25. SEM photograph for the precipitate resulted from reaction between apatite and ARD((a): $\times 500$, (b): $\times 5000$).

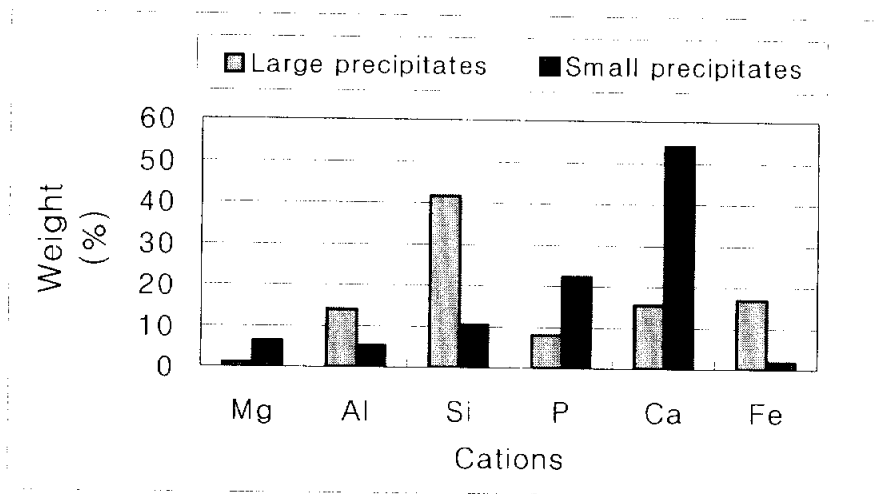


Fig. 26. Change of main cation portion for large precipitate and small precipitates resulted from SEM analysis.

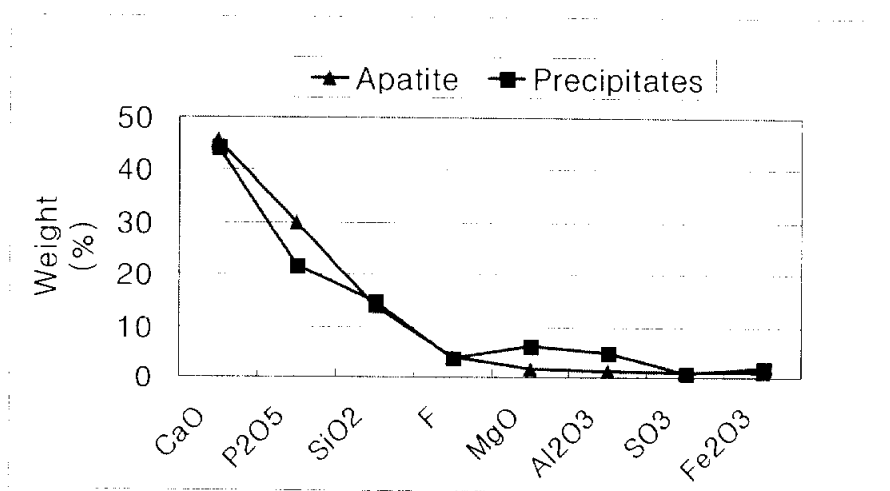


Fig. 27. Comparison of apatite and precipitate compositions resulted from XRF analysis.

인산이 많으며 침전물의 경우에는 인회석보다 MgO 및 Al_2O_3 가 많은 것으로 나타났다. X선 회절분석 결과에 의하면 침전물은 주로 백운석 ($CaMg(CO_3)_2$), Carbonatefluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)CO_3F_{1.5}(OH)_{0.5}$)로 구성되고 소량의 석영(SiO_2)을 함유하는 것으로 나타났다.

따라서 큰 침전물은 용해시 떨어져 나온 인회석 입자로 사료되며, 작은 입자의 침전물이 인회석과의 반응생성물인 것으로 생각된다. 따라서 침전물 속의 비소화합물은 그 양이 적어 측정되지 않았으나 금번 실험시 사용된 프란코나이트에는 석회물질 및 인산염이 함께 들어 있으므로 칼슘아비산염($CaHAsO_3$)을 형성하거나, 소량의 인산염에 의하여 비산염인회석 (arsenite apatite; $Ca_5(AsO_4)_3OH$ (Johnbaumite) 또는 칼슘비산염수화물 (Ca-arsenite hydrate; $Ca_4(OH)_2(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$) 형태로 불용화된 것으로 사료된다. 정확한 지화학 반응은 향후 연구해야할 과제이다.

4.3. 인회석 배수로 설계

상기 실내실험 결과를 근거로 인회석 배수로를 다음과 같이 설계하였다.

4.3.1. 유량조정조

유량조정조의 설계유량은 현장에서 측정된 평균유량 30m³/day에 폭우시를 대비하여 안전율 1.5를 곱한 45m³/day으로 정하고, 제원은 가로2m와 세로 6m, 높이 1.5m를 곱하며, 형상은 장방형 철근콘크리트조로 만드는 것이 타당하다고 생각된다..

4.3.2. 인회석 반응조

인회석 반응조의 설계유량은 45m³/day(= 31.25 L/min)이며, 제거농도에 의한 유속산출(Fig. 21)은 비소 제거효율 실내실험시 얻어진 선형방정식($y = 0.0023x + 0.1878$)에 측정된 최대 비소농도(0.174mg/L)를 대입하여 다음과 같이 구할 수 있다(식 1).

$$x(10^{-4} \text{ L/min/kg}) = \frac{0.174 - 0.1878}{-0.0023} = 6 \times 10^{-4} \text{ L/min/kg(apatite)} \quad (\text{식 1})$$

인회석 반응조의 인회석 소요량은 식 2 같고,

$$\frac{31.25 \text{ L/min}}{6.0 \times 10^{-4} \text{ L/min/kg}} = \frac{52,083 \text{ kg(apatite)}}{0.85(\text{효율})} \approx 62t \quad (\text{식 2})$$

인회석 반응조의 소요체적은 식 3과 같다

$$\frac{62t}{2.0t/m^3 \times 0.5(\text{공극률})} = 62 \text{ m}^3 \quad (\text{식 3})$$

여유고를 감안한 인회석 반응조의 제원은 가로5m와 세로20m 그리고 높이 1.5m를 곱하여 구하고, 형상은 장방형 철근콘크리트조 한다.

인회석 반응조에서의 침출수 체류시간은 식 4와 같다.

$$\frac{62 \text{ m}^3 \times 0.5(\text{공극율}) + [150(\text{반응조 부피}) - 62 \text{ m}^3]}{45 \text{ m}^3/\text{day}(\text{설계유량})} = 2.64 \text{ day} \quad (\text{식 } 4)$$

실험실내에서 유속 $6 \times 10^{-4} \text{ l/min/kg}$ 일때의 컬럼내 물의 체류시간이 48시간이었으므로 안전을 고려하여 2.64일 체류하는 것으로 설계하였다.

인회석 반응조에서의 인회석 용해율은(Fig. 23) 실내실험 결과 얻어진 선형방정식($y=2.1993x-2.4018$)에 식 1에서 구해진 유속($x=6 \times 10^{-4} \text{ L/min/kg}$)을 대입하여 산출하며(식 5), 식 6과 같다.

$$\begin{aligned} y(10^{-4} \text{ g/min/kg}) &= ((2.1993 \times 6) - 2.4018) \times 10^{-4} \\ &= 10.794 \times 10^{-4} \text{ g/min/kg(apatite)} \end{aligned} \quad (\text{식 } 5)$$

$$\begin{aligned} \text{용해율(g/min)} &= 62 \text{ 톤} \times 1000 \text{ kg/톤} \times (10.794 \times 10^{-4}) \text{ g/min/kg(apatite)} \\ &= 66.923 \text{ g/min} \end{aligned} \quad (\text{식 } 6)$$

식 6에서 구해진 인회석의 용해율을 대입하여 인회석의 용해기간을 구하면 식 7과 같다.

$$\frac{62,000,000 \text{ g}}{66.923 \text{ g/min} \times 1,440 \text{ min/d} \times 365 \text{ d/yr}} = 1.76 \text{ yr} \quad (\text{식 } 7)$$

4.3.3. 침전조

침전조에서의 설계유량은 반응조와 같이 $45 \text{ m}^3/\text{day}$ 고, 이 설계유량을 수용할수 있는 침전조의 면적을 다음 식8을 이용하여 계산하였다(Lyle, 1987).

$$A = \frac{Q}{V_s} \quad (\text{식 } 8)$$

여기서, A는 침전조의 면적(m^2), Q는 폭우시의 유량(m^3/s) $V_s(\text{m/s})$ 는 토립자의 침강속도를 말한다.

$$V_s = \frac{g}{18\mu} (S-1) D^2 \quad (\text{식 } 9)$$

여기서, V_s 는 토립자 침강속도(cm/s), $g(981\text{cm/s}^2)$ 는 중력가속도, $D(\text{cm})$ 는 토립자의 직경(Table 14), $S(2.85)$ 는 토립자의 단위중량, $\mu(\text{cm}^2/\text{s})$ 는 물의 점착력(Table 15)을 말한다. 식 9에 각각의 수치를 대입하면, 다음 식 10과 같다.

$$V_s = \frac{981}{18 \times 0.01007} \times (2.65 - 1) \times 0.0002^2 = 3.57 \times 10^{-4} \text{ cm/sec} \quad (\text{식 10})$$

설계유량과 식 3의 V_s 값을 식 9에 대입하면 식 11과 같다.

$$\begin{aligned} A &= \frac{Q}{V_s} = \frac{45 \text{ m}^3/\text{day}}{3.57 \times 10^{-6} \text{ m/sec}} \\ &= \frac{5.21 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{sec}}{3.57 \times 10^{-6} \text{ m/sec}} \approx 150 \text{ m}^2 \end{aligned} \quad (\text{식 11})$$

식 11에 의하여 제원은 가로 6m에 세로 25m와 높이 2m를 곱하여 구하고, 형상은 장방형 철근콘크리트조로 한다.

상기 계산된 침전조의 면적에 비소와 인회석이 반응한 침전물의 양이 어느 정도의 높이로 쌓이는지 알아보기 위해 계산을 해보았다.

비소의 하루 용해량을 계산하면, 최고 비소농도에 유량과 인회석의 무게를 곱하여 다음 식 12로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{하루용해량} &= 0.174 \text{ mg/l} / \text{kg} \times 45000 \text{ l/day} \times 62 \text{ t} \\ &= \frac{0.174 \text{ mg/l} / \text{kg} \times 45000 \text{ l/day} \times 62000 \text{ kg}}{1000000 \text{ mg/kg}} = 485.46 \text{ kg/day} \quad (\text{식 12}) \end{aligned}$$

인회석과 반응한 비소는 칼슘아비산염 형태로 침전되므로 위 식 12에서 구해진 비소량을 이용하여 칼슘아비산염의 양을 구하면 식 13과 같다.

$$\text{As} : \text{CaHAsO}_3 = 74.92 : 164.01$$

$$74.92 : 164.01 = 485.46 : x$$

$$x = 1062.74 \text{ kg} = 1.06 \text{ ton} \quad (\text{식 13})$$

식 13에서 구해진 칼슘아비산염의 하루 총량에 식 7에서 구한 년수를

Table 15. Soil Particle Size(Lyle, 1987)

Soil particle	Diameter range(cm)
Very coarse sand	0.2~0.1
Coarse sand	0.1~0.05
Medium sand	0.05~0.025
Fine sand	0.025~0.010
Very fine sand	0.010~0.005
Silt	0.005~0.0002
Clay	<0.0002

Table 16. Kinematic Viscosity(μ) of Water at Various Fahrenheit and Celsius Temperatures(Lyle, 1987)

Temperature (° F)	Kinematic viscosity(μ) (cm ² /s)	Temperature (° C)	Kinematic viscosity(μ) (cm ² /s)
32	0.0179396	0	0.01792
40	0.0154591	5	0.01519
50	0.0130993	10	0.01308
60	0.0113063	15	0.01141
70	0.0098384	20	0.01007
89	0.0086399	25	0.00897
100	0.0076738	30	0.00804

품하고 침전물의 단위중량으로 나누어 주면 식 14와 같다.

$$\frac{1.06t \times 1.76yr}{2.65t/m^3} = 263.26 m^3 \quad (\text{식 14})$$

식 14에 의해 1,76년까지 칼슘아비산염의 양이 263.26m³만큼의 양이 생기게 된다는 것이고, 이것을 다시 식 11에서 구한 면적(150m²)으로 나누어 주면 약 1.8m의 높이로 침전물이 침전조에 쌓이게 된다는 결론이 나온다. 침전조의 설계조건은 인회석 배수로내에서 불용화되어 응결된 반응생성물 중 일부 유출되는 입자성 물질의 침전을 위해 충분한 체류시간을 유지하도록 계획하였다. 따라서 인회석 62톤을 반응조에 설치할 경우 약 1년 6개월마다 한번 씩 인회석을 채워줘야 하는 것으로 계산되었으며, 사용된 인회석은 매 6개월마다 50cm씩 수거하여 위탁처리토록 할 계획이다. 인회석 가격은 미국 플로리다산이 FOB(본선 인도가격)로 약 30불/톤으로 거래되고 있다.

인회석 배수로는 웅벽에 설치되어 있는 유공관에서 나온 침출수를 집수하여 하류부 평지에 침사조-반응조-침전지로 구성한다.

폐광산 갱구에서 발생되고 있는 갱내수와 광미장에서 유출되는 침출수는 현재 PE 유공관을 통해서 유출되고 있으므로 전량 차집하여 인회석 배수로로 유입, 처리토록 할 것이다.

인회석 배수로 설치지점은 광미장에서 가까운 평지가 적절하며 유량조정조, 반응조 및 침전조의 물은 자연적인 동수구배를 이용한 월류형식으로 유동할 수 있도록 해야 할 것이다.

4.4. 향후 관측계획

향후, 폐광산 내 오염도 관측을 위해서는 광산폐기물이 최소한으로 반출되었을 때 그리고, 폐광도가 충진되기 전에 다음과 같은 사항을 평가해야한다. 그 이유는 광산을 복원하기 전에 최소한 1년 이상 배경치 및 다른 오염원의 유무를 파악하기 위해서이고, 광산복원 후에는 광미장 침출수 처리를 위한 유량 및 오염농도를 파악하여 적절한 인회석 배수로로 설계함과 동시에 그 효율성을 관측하기 위해서이다.

따라서, 폐광산에 대한 모니터링을 다음과 같이 계획하였다.

4.4.1. 광산복원 전 관측(최소 1년)

일반적인 관측의 경우는 분기별 1회씩 실시하고, 조사지점은 지표수의 각 지류와 폐광석 상·하류 및 지하수공에서 측정한다. 측정 항목은 pH, EC, 수온, Al, Fe, Mn, Cd, As, Pb, Cu, Zn, Cr^{6+} , Ca, Mg, Na, K, Si, Br, Cl, F, NO_2 , NO_3 , PO_4 , SO_4 , HCO_3 , NH_4 등이다.

오염도 변화관측의 경우는 한달에 1회씩 조사를 하며, 조사의 목적은 강우 등의 영향에 의한 오염도의 변화를 분석하는 것이며, 측정항목은 Mn, Cd, As, Pb, Cu, Zn, Cr^{6+} 등이다.

4.4.2. 광산복원 후 관측(최소 2년/인회석 배수로 1 cycle)

일반적인 관측의 경우는 분기별 1회씩 실시하고, 조사지점은 지표수의 각 지류와 폐광석 상하류 및 지하수공에서 측정하며, 측정항목은 pH, EC, 수온, Al, Fe, Mn, Cd, As, Pb, Cu, Zn, Cr^{6+} , Ca, Mg, Na, K, Si, Br, Cl, F, NO_2 , NO_3 , PO_4 , SO_4 , HCO_3 , NH_4 등으로 한다.

오염도 변화관측의 경우는 한달에 1회씩 실시하며, 조사의 목적은 강우 등의 영향에 의한 오염도의 변화를 분석하는 것이다. 측정항목은 Mn, Cd, As, Pb, Cu, Zn, Cr^{6+} 등으로 하며, 정화효율의 관측은 한달에 1회씩 실시하며, 조사의 목적은 유량·농도에 따른 효율분석, 침사지 퇴적량 및 침전물 퇴적량 분석을 위한 것이고, 측정항목은 Mn, Cd, As, Pb, Cu, Zn, Cr^{6+} 등으로 한다.

5. 결론 및 제언

- 1) 노천에 야적된 폐석 적치장의 경우 중금속들이 대책수준으로 오염되어 있으나, 상단부분은 산에서 내려온 흙과 혼합되어 오염도가 낮게 나타나는 것으로 사료된다. 광미 및 광폐석이 야적되어 있는 제련소부근의 경우 약 0.6m 정도 상부가 복토되어 있기 때문에 오염도가 비교적 낮게 나타나나 광미 및 광폐석이 매립되어 있는 심부의 경우 오염도가 높게 나타났다. 그러나, 폐석적치장 보다 광미/광폐석 매립부분의 오염도는 상대적으로 낮게 나타났다. 광미의 경우는 선광에 의해 유용광물이 제거되었기 때문에 구리나 납 성분 등은 광폐석 보다 현저히 감소해 있지만 미소는 선광 후에도 남아 높은 농도를 보여주고 있다. 광미장에 함께 매립된 폐석의 경우 오염도는 높지만 공기에 노출되었을 때 보다 오염물질이 용출해 나올 가능성은 현저히 줄어든 것으로 사료된다.
- 2) 실내실험 결과, 석회석 처리 후 카드뮴의 경우는 50%, 납의 경우에는 75%, 그리고 아연의 경우에는 100% 감소되었다. 현재 갯내수는 거의 지표유출이 없이 소량 토양사이를 침투하여 나오고 있으나 50톤의 석회석이 충전될 경우 약 $20\text{m}^3/\text{day}$ 의 침출수를 처리 할 수 있다.
- 3) 고로 폐광산에 야적된 폐광석은 산사면에 야적되어 있어 강우침투에 의한 가용성염 용출이 평지보다 더 활발하게 된다. 따라서 이 폐광석들은 폐기물 매립장으로 수송하거나 광산현장에서 매립을 해야만 한다. 현장 매립을 하는 경우에는 적절한 부지가 있어야 하나 광산이 경사가

급한 계곡에 위치하여 지표하 0.0~1.0m 정도에 암반이 분포하고 있어 발파를 하여 매립해야 하는 어려움이 있으며 사면에 옹벽을 설치하고 뒷채움 및 복토를 하는 경우에도 침출수를 계속적으로 정화하여야 한다. 따라서, 본 광산의 경우에는 지정폐기물로 반출하여 매립장에 매립하는 것이 타당하다고 사료된다. 측량에 의한 광폐석의 양은 약 5000m³으로 산정되었으며 톤당 처리비용은 약 11만원 정도이다.

- 4) 고로폐광산 광미장의 문제점은 산도가 높은 지점(hot spot)에는 식물이 자라지 못하고 있어서 토양이 노출되어 우수에 일부 침식되고 있다. 따라서, 현재 복토부분을 다진 다음 농업용 석회와 질소-인산-칼리의 복합비료를 15~30cm 깊이 정도 섞어 토양에 적합한 식물을 식생하여야 할 것이다.
- 5) 2003년 1월 21일 및 2월 28일 두차례에 걸쳐 옹벽 직하부의 유공관을 통해 나오는 광미장 침출수를 분석한 결과 침출수의 경우도 폭우가 온 후 갈수기 농도의 약 1/2로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 1월 21일 유공관을 통해 나오는 침출수의 양은 1m³/일 이었으며 2월 28일 침출수 양은 약 20m³/day로 유출량이 20배 정도 차이가 난다. 따라서 폭우가 온 뒤 침출되는 As의 총량은 갈수기의 10배 정도로 증가하는 것으로 나타났다.
- 6) 석회석 및 인회석의 정화 효율을 비교하기 위하여 실내실험을 실시하게 되었다. 2002년 채수한 하천수 시료와 석회석 및 인회석을 호기성 조건에서 실내에서 반응시켜 중금속 저감 정도를 평가하였다. 그 결과, 석회석의 pH는 유속이 감소함에 따라 인회석 보다 높게 나타난 반면

비소 제거량은 인회석이 월등히 높은 것으로 밝혀졌다. 따라서, 석회석은 갯도 충전용으로 인회석은 ARD 처리 침전제로 사용하는 것이 타당하다고 생각된다.

7) 인회석 배수로는 옹벽에 설치되어 있는 유공관에서 나온 침출수를 집수하여 하류부 평지에 침사조-반응조-침전지로 구성한다. 각 조에 물은 자연적인 동수구배를 이용한 월류형식으로 유동하게 해야한다. 인회석 배수로 설치지점은 광미장에서 가까운 평지가 적절하며 인회석은 1.6년마다 62톤 씩 새로 충전시켜야 하고 인회석 가격은 현재 미국 플로리다 FOB(본선인도가격)로 약 30 달러/톤에 거래되고 있다. 침전물은 약 6개월 마다 50cm 정도 퇴적되는 것으로 계산되었다.

8) 향후, 고로폐광산 내에 설치되어 있는 지하수 관측공 및 각 지류의 합류점 들에 대한 최소한 1년 이상의 수질 및 수위관측을 시행하여 기초적인 Back data를 얻은 뒤 폐광석 및 백석 반출 후의 수질변화, 그리고 갯내 석회석 충전 후의 수질변화를 관측하여 기타 오염원의 존재여부 및 광미장 침출수의 수질변화 등을 고려하여 적절한 인회석 배수로를 건설해야 할 것이다. 침전물에 대한 정확한 지화학 반응은 향후 연구되어야할 과제이다.

참 고 문 헌

- 군위군, 1998, 고로폐광산 오염방지시설 설치공사 실시설계 보고서 및 설계도면.
- 김기현, 2001, 비소측정방법, 국립환경연구원.
- 김순오, 문승헌, 김경웅, 1999, 전기장과 이온교환막을 이용한 토양에서의 중금속 제거에 대한 연구: 자원환경지질, v.32, p.43~51.
- 김상현, 전효택, 1993, 삼보 연-아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속 오염 연구, 광산지질학회, 제 26권 제2호, p.217~226.
- 대한광업진흥공사, 1969, 고로광산 KOMEP 조사 보고서 p.1~6.
- 민정식, 2001, 폐금속광산 광해방지 및 복원사업.
- 안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리기법, 박사학위논문.
- 안주성 · 김주용 · 전철민 · 문희수, 2003, 풍화광미내 고상 비소의 광물학적 · 화학적 특성 및 용출 가능성 평가, 자원환경지질, p.28~29.
- 이종운, 이상우, 김경웅, 2001, 호기성환경에서 비소의 지구화학적 거동에 미치는 미생물의 영향 및 오염복구에의 적용 가능성, 자원환경지질, p.345~354.
- 이지희, 최상일, 1999, Thiobacillus ferrooxidans를 이용한 광미 정화의 효율 증진에 관한 연구: 지하수환경, v.6, p.120~125.
- 전효택, 제현국, 이지민, 이소영, 박진희, 2002, 폐광지역 수계내의 비소의 용출, 환경지질공학 및 응용지구화학 연구그룹.
- 정영옥, 1999, 금속광산 폐기물의 매립 및 안정화 사례.
- 정익재, 최용수, 박홍목, 1999, 과산화수소를 이용한 광미중 비소의 불용

- 화, 한국토양환경학회지, v.4, p.67~75.
- 최정찬, 1996, 광산 산성수 평가 및 처리기술 분석, 대한자원환경지질학회 추계학술여행 p.31~37.
- 최정찬, 이민희, 2002, 화북댐 상류 폐광산 및 하류지역 오염방지대책 수립에 대한 자문보고서, chap. 3.
- 최용수, 오종기, 1999, 폐광산 복원기술: 한국과학기술연구원 환경복원 및 재생기술 연구보고서, 과학기술부, p.517.
- 한국수자원공사, 2002, 화북댐 건설사업 환경영향 평가서 초안, p.92~104.
- 한국수자원공사, 2003, 화북댐 유역 및 고로폐광산 토양오염 복원대책 수립 연구 보고서.
- 한국자원연구소, 1977, 한국지질도, 구산동도폭, p.1~25.
- 환경부, 1998, '98 폐금속 광산 오염실태 정밀 조사 보고서, p.1~102.
- Brookins D.G., 1998, pH-Eh diagrams in geochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A. and Wagner, F., 2002, Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. Environ. Sci, Technol., v.36, p. 1712~1719.
- Choi, J.C. and West. T.R., 1995, Evaluation of phosphate pebbles as a precipitant for acid mine drainage treatment. Environmental and Engineering Geosciences, v, 1, No. 2, GSA and AEG, p. 163~171.
- Choi, J.C. and T.R. West, Y. Seol, 1997, Application of MINTQA2 to the Evaluation of Apatite as a Precipitant for Acid Mine Drainage Treatment, Environmental and Engineering Geosciences, Volume 3, No. 2, GSA and AEG, p. 217~223.

- Conner, J.R., 1994, Chemical stabilization of contaminated soils, in Wilson, D.J. and Clarke, A.N.(ed.), Hazardous waste site soil remediation: Marcel Dekker Inc., New York, p.81~170.
- Fendorf, S., Eick, M.J., Grossl, P. and Sparks, D., 1997, Arsenate and chromate retention mechanism on goethite. 1. Surface structure: Environ. Sci. Technol., v.31, p.315~320.
- Hering, J.G., Chen, P.Y. and Wilkie, J.A., 1997, Arsenic removal from drinking-water by coagulation: the role of adsorption and effects of source water composition; Abernathy, O., Calderon, R.L. and Chappell, W.R.(Ed.), Arsenic exposure and health effects: Chapman & Hall, p.369~381.
- Lyle, Jr., 1987, Surface mine reclamation manual, p.199~215.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H.Jr., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol. v. 25, p. 1414~1419.
- Nesibitt, H.W., Muir, IJ. and Pratt, A.R., 1995, Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 59, p. 1773~1786.
- Pokrovski, G.S., Kara, S. and Roux, J., 2002, Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 66, p. 2361~2378.
- Powell, R.M. and Powell, P.D., 1998, Iron metal for subsurface remediation; in Myers, R.A.(ed.), The Encyclopedia of Environmental Analysis and remediation: John Wiley & Sons, Inc., New York, v.8,

p.4729~4761.

- 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.
- Robins, R.G., 1992, Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction wastes; in *Mercury and arsenic wastes: Removal, recovery, treatment, and removal: US EPA pollution Technology Review No.214*, p. 63~66.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural water. *Appl. Geochem.* v. 17, p. 517~568.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatic chemistry*, 2nd Ed. John Wiley and Sons, p. 780.

요 약

경상북도 군위군에 위치하고 있는 고로폐광산은 화북댐 건설 예정지의 상류에 위치하여 잠재적인 오염원이 되고있어 본 조사 및 연구를 실시하게되었다. 고로폐광산의 점오염원으로는 갯내 유출수와 노두에 방치된 광폐석 야적 구간 그리고, 1998년도에 군위군청에서 오염방지시설로 만든 광미배립장으로 부터의 침출수등이 있다. 이중 가장 문제가 되고 있는 것이 광미 배립장으로부터의 침출수인데, 침출수 중의 비소의 양이 수질기준을 상당량 초과하고 있으며, 건/우기시에도 계속적으로 유출되어 나오는 것으로 조사되었다.

따라서, 본 연구의 목적은 석회석 및 인회석을 이용한 실내실험을 실시하여 ARD 내의 비소제거 효율성을 평가하고 석회석 갯내 충전 및 인회석 배수 체계를 설계하는 것이다. 실내실험 결과, pH, 비소저감율, 용해량은 유속에 반비례 하였으며 인회석은 유속 0.6×10^{-4} ml/min/kg에서 비소를 100% 제거하였다.

실내실험에 근거하여 인회석 배수체계를 설계 하였으며 그 결과는 다음과 같다. 정화조는 광미 침전지 하부에 침사조-반응조-침전조의 순서로 설계하고, 자연동수구배를 이용하여 물이 자연적으로 월류하여 흐르도록 해야 할 것이다. 인회석 반응조의 인회석은 1.76년 마다 62톤을 새로 충전시켜주어야 하며, 침전조의 침전물은 매 6개월 마다 수거하여 배립장으로 이동시켜야 한다. 아울러 더 이상의 오염을 막기위해 갯입구 및 야적된 광폐석등도 함께 제거해 주어야 할 것이다.

향후 지속적인 모니터링으로 오염도 및 인회석의 정화효율을 관찰해 나가야 할 것이다.

APPENDIX

(Analytical data of ICP, XRF, XRD, SEM)

Table 1. Analytical results of ICP 1(Raw water, Primary experiment).

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: Primary
Sample Date/Time: Tuesday, August 27, 2002 17:28:34
Sample Description:
Solution Type: Sample
Blank File: d:\elandata\Dataset\daily performance\Blank.044
Number of Replicates: 3
Peak Processing Mode: Average
Serial Number Processing Mode: Average
Data Detector Mode: LogP
Current Data File (ms): 45
Acq. Queue Time (ms): 46
Concentration Aided Label Factor: 1

Sample File:
Method File: d:\elandata\Method\02082701.mth
Dataset File: d:\elandata\Dataset\daily performance\data Primary.051
Tuning File: d:\elandata\Tuning\default.tun
Optimization File: d:\elandata\Gtimize\default.dac
Calibration File:
Calibration Type: External Calibration
Aliquot Volume (mL):
Dilution Volume (mL):

Summary

Intensities

Analyte	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD
As	75	57638.70	518.1323	262.0057	13.0292
Na	23	41924179.41	923782.1143	22601.7725	1658.9921
K	39	19580747.63	75908.9746	1145539.0851	17884.1984
Ca	44	12708105.90	127557.0476	85786.2674	790.7680
Mg	24	31298421.53	169913.7463	1663.9763	241.9080
Fe	57	46086.68	510.7864	13021.2562	142.8147
As	75	206167.87	9185.4169	8251.4833	397.6331
Mn	55	121834.39	1893.2173	5213.4561	449.8183
Zn	64	2067976.12	153035.2338	3665.7995	256.5647
Cu	63	18870.53	159.5238	5628.9831	207.8498
Cd	114	47418.31	529.0123	21.3496	4.9383
Pb	208	17442.69	230.4100	1801.0005	326.1547
Cr	52	35929.44	1672.1574	10991.0440	150.9805

Concentration Results

Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75	57376.69	23.6407	0.2135	0.9030	ug/L
Na	23	41991577.64	7303.2181	161.0067	2.2046	ug/L
K	39	19435208.54	867.4550	3.5718	0.4118	ug/L
Ca	44	12622319.63	17142.7260	173.2489	1.0106	ug/L
Mg	24	31299757.56	4082.0191	22.2150	0.5429	ug/L
Fe	57	33065.43	81.8070	1.2637	1.5448	ug/L
As	75	209855.39	15.9623	0.7300	4.5731	ug/L
Mn	55	113720.94	6.0412	0.1006	1.6654	ug/L
Zn	64	2064310.33	551.5106	40.8856	7.4134	ug/L
Cu	63	13241.55	1.7368	0.0209	1.2047	ug/L
Cd	114	47398.86	8.0747	0.0901	1.1181	ug/L
Pb	208	15641.69	1.5213	0.0224	1.4731	ug/L
Cr	52	24938.40	2.0424	0.1309	6.7052	ug/L

Table 2. Analytical results of ICP 1(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: 01 February
 Sample Date/Time: Tuesday, August 24, 2002 16:01:02
 Sample Description: Data Only - Na, K, Ca, Mg, Zn
 Solution Type: Sample
 Blank File: d:\etandata\Dataset\daily performance\Blank_044
 Number of Replicates: 3
 Peak Processing Mode: Average
 Signal Profile Processing Mode: Average
 Data Director Mode: Fluid
 Gamma Count Time (s): 40
 Acq. Dead Time(s): 45
 Cumulative Auto dilution Factor: 1

 Sample File:
 Method File: d:\etandata\Method\02082701.mth
 Dataset File: d:\etandata\Dataset\daily performance\01 February 050
 Tuning File: d:\etandata\Tuning\default.tun
 Optimization File: d:\etandata\Optimize\default.dac
 Calibration File:
 Calibration Type: External Calibration
 Aliquot Volume (mL): 1
 Diluted To Volume (mL): 100.00

Summary

Intensities

Analyle	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD
As	75	630.36	23.6254	262.0057	13.0292
Na	23	268361.00	10278.5791	22601.7725	1658.9821
K	39	1212923.31	1124.3342	1145539.0851	17884.1984
Ca	44	188626.48	1510.1989	85786.2674	790.7680
Mg	24	237624.58	2365.6218	1663.9763	241.9080
Fe	57	12246.03	76.9495	13021.2562	142.8147
Al	27	3394.55	270.1943	8251.4633	397.6331
Mn	55	3448.24	424.7254	8213.4581	449.8183
Zn	64	49226.21	4841.3786	3665.7995	258.5647
Cu	63	20936.83	930.8342	5628.9831	207.8498
Cd	114	1621.26	222.2529	21.3496	4.9383
Pb	208	1246.08	118.8498	1801.0035	326.1547
Cr	52	10159.08	204.4586	10991.0440	150.9606

Concentration Results

Analyle	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75	368.35	15.1771	0.9734	6.4138	ug/L
Na	23	246759.22	4283.4502	179.1152	4.1816	ug/L
K	39	67384.23	317.0715	5.2905	1.6665	ug/L
Ca	44	80840.22	10079.7771	205.1163	1.8681	ug/L
Mg	24	235960.60	3085.1608	30.9695	1.0038	ug/L
Fe	57	-775.22	-191.7974	19.0381	9.9261	ug/L
Al	27	-4866.93	-38.5987	2.1473	5.5631	ug/L
Mn	55	-4765.21	-25.3141	2.2563	8.9130	ug/L
Zn	64	45560.41	1217.2128	129.3445	10.6263	ug/L
Cu	63	15357.85	201.1709	12.2088	6.0689	ug/L
Cd	114	1599.91	27.2566	3.7864	13.8916	ug/L
Pb	208	-554.92	-5.3972	1.1560	21.4176	ug/L
Cr	52	-831.97	-6.8137	1.6745	24.5751	ug/L

Table 3. Analytical results of ICP 1(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report						
Sample ID: Primary						
Sample Date/Time: Wed, October 1, 2008 19:12:21						
Sample Description:						
Solution Type: Sample						
Blank File: d:\standards\dataset\default\blank_1423						
Number of Replicates: 3						
Peak Processing Method: Integration						
Signal Trends: None Visible, All Peaks Sharp						
Spectral Deconv: None Done						
S/N: Not Used for this Analysis						
Spectral Resolution: 0.10 nm						
Transmittance Resolution: 0.10 nm						
Sample Info:						
Method File: d:\standards\dataset\default\method_1423991.mth						
Dataset File: d:\standards\dataset\default\Primary_1434						
Library File: d:\standards\library\spidefault.lib						
Technician: R. J. Smith						
Calibration File:						
Calibration Type: External Calibration						
Sample Volume: 1 ml						
Reagent Lot: 1000000000						
Summary						
Intensities						
Analysis:	Mass:	Intensity:	Mean:	Mass Intens. SD:	Blank Intensity:	Blank Intens. SD:
P:	31		273.6128	514.5593	3438.6433	70.8460
Concentration Results						
Analysis:	Mass:	Int. Intens.:	Mean:	Conc. Mean:	Conc. SD:	Conc. RSD:
P:	31		24392.62	30.8610	0.6434	2.1095
						Sample Unit:
						ug/L

Table 4. Analytical results of ICP 2(reaction between Limestone and ARD)

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: limestone
Sample Date/Time: Tuesday, August 27, 2002 17:36:12
Sample Description:
Element Type: Sample
Blank File: d:\elandata\data\sequentially performance\Blank 044
Number of Replicates: 3
Peak Processing Mode: Average
Signal Profile Processing Mode: Average
Dual Detector Mode: Dual
Instrument Data File (ms): 46
Proc. Data Time (min): 43
Cumulative Auto dilution Factor: 1

Sample File:
Method File: d:\elandata\data\method\02087\01.mth
Database File: d:\elandata\data\sequentially performance\limestone 053
Tuning File: d:\elandata\data\tuning\default.tun
Optimization File: d:\elandata\data\optimize\default.dco
Calibration File:
Calibration Type: External Calibration
Aliquot Volume (mL):
Diluted To Volume (mL):

Summary

Intensities

Analyte	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD
As	75	61963.26	670.7926	262.0657	13.0292
Na	23	42365363.33	1179231.4174	22601.7725	1658.6921
K	39	33125290.98	188807.1456	1145539.3851	17884.1964
Ca	44	17951842.60	281646.4205	85766.2674	790.7680
Mg	24	32114126.82	245910.2487	1663.9763	241.9080
Fe	57	57790.48	424.7004	13021.2562	142.8147
Al	27	230653.60	3031.4146	8251.4833	397.6331
Mn	55	214988.87	2960.9270	8213.4561	449.6163
Zn	64	1241040.81	22162.1976	3685.7995	256.5647
Cu	63	40349.03	160.8447	5628.9831	207.8498
Cd	114	15031.07	395.2335	21.3496	4.8383
Pb	208	5582.45	227.9977	1801.0005	326.1547
Cr	52	46932.17	317.4191	10991.0440	150.9806

Concentration Results

Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75	61701.25	26.4225	0.2764	1.0872	ug/L
Na	23	42362761.56	7393.6000	205.5337	2.7837	ug/L
K	39	21879760.90	1034.2412	8.8842	0.8590	ug/L
Ca	44	17766055.73	24129.9856	382.5369	1.5653	ug/L
Mg	24	32112462.84	4198.6718	32.1525	0.7658	ug/L
Fe	57	44769.22	110.7633	1.0507	0.9486	ug/L
Al	27	222412.12	17.6754	0.2409	1.3630	ug/L
Mn	55	206775.41	10.9845	0.1573	1.4320	ug/L
Zn	64	1237375.01	330.5823	5.9210	1.7911	ug/L
Cu	63	34720.05	4.5639	0.0237	0.5209	ug/L
Cd	114	15039.73	2.5571	0.0673	2.6332	ug/L
Pb	208	4081.45	0.3970	0.0222	5.5862	ug/L
Cr	52	37941.12	3.1073	0.0260	0.8366	ug/L

Table 5. Analytical results of ICP 2(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: limestone
 Sample Date/Time: Sunday, August 27, 2002 18:05:54
 Sample Description: Data Only: Na K Ca Mg Zn
 Solution Type: Sample
 Blank File: d:\eandata\blanksecondaryperformance\blank 044
 Number of Replicates: 3
 Peak Processing Mode: Average
 Signal Profile Processing Mode: Average
 Dual Detector Mode: Dual
 Current Data Time (min): 46
 Acc. Dead Time(s): 46
 Cumulative Addition Factor: 1

Sample File:
 Method File: d:\eandata\method\502701.mn
 Dataset File: d:\eandata\dataset\secondaryperformance\limestone 007
 Tuning File: d:\eandata\tuning\default.tun
 Optimization File: d:\eandata\optimizer\default.dat
 Calibration File:
 Calibration Type: External Calibration
 Aliquot Volume (mL): 1
 Diluted To Volume (mL): 1×10^3

Summary

Intensities

Analyte	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD
As	75	661.69	15.1143	262.0057	13.0292
Na	23	254747.79	9948.7461	22601.7725	1658.9921
K	39	1213198.68	3446.1319	1145539.0351	17884.1984
Ca	44	198812.10	2020.9339	85758.2874	790.7680
Mg	24	257656.98	1686.4816	1663.9763	241.9080
Fe	57	12381.18	78.0079	13021.2562	142.8147
Al	27	3250.84	247.4859	8251.4833	397.6331
Mn	55	4014.77	156.7118	3213.4561	449.8183
Zn	64	30505.73	2715.7225	3605.7985	258.5647
Cu	63	19813.51	38.4757	5628.9831	207.8496
Cd	114	843.61	105.8648	21.3486	4.9383
Pb	208	969.39	80.7628	1801.0095	326.1547
Co	52	10426.66	144.5209	10991.0440	150.9806

Concentration Results

Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75	399.69	16.4682	0.7464	4.5321	ug/L
Na	23	23946.01	4042.6934	173.4013	4.2893	ug/L
K	39	87659.75	318.3681	16.2155	5.0933	ug/L
Ca	44	113125.83	15384.8525	274.4847	1.7864	ug/L
Mg	24	255993.99	3347.0824	22.0506	0.6588	ug/L
Fe	57	640.07	158.3597	19.2999	12.1674	ug/L
Al	27	5900.84	39.7408	1.9668	4.9491	ug/L
Mn	55	4198.69	22.3046	0.8325	3.7324	ug/L
Zn	64	27239.93	727.7546	72.5545	9.9896	ug/L
Cu	63	14184.53	186.0446	0.5046	0.2713	ug/L
Cd	114	822.26	14.0083	1.8035	12.8748	ug/L
Pb	208	831.61	8.0885	0.7855	9.7118	ug/L
Co	52	564.38	4.6222	1.1836	25.6069	ug/L

Table 6. Analytical results of ICP 2(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report						
Sample ID: P10101010						
Sample Date: 10/01/2010 10:00:00 AM						
Sample Description:						
Solution Type: Sample						
Scan File: d:\data\icp\10101010\10101010_1425						
Number of Replicates: 7						
Peak Processing Mode: Average						
Signal Profile Processing Mode: Average						
Dilution Factor: 1.000						
Current Read Time (min): 10.00						
Acc. Dead Time (min): 0.00						
Cumulative Acquisition Time (min): 10.00						
Sample File:						
Method File: d:\data\icp\10101010\10101010_1425						
Database File: d:\data\icp\10101010\10101010_1425						
Loading File: d:\data\icp\10101010\10101010_1425						
Optimization File: d:\data\icp\10101010\10101010_1425						
Calibration File:						
Calibration Type: External, Linear						
Adjustment Factor: 1.000						
Diluted To Volume (mL): 10.00						
Summary						
Intensities						
Analyte	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD	
P	31	29746.70	235.7351	3436.6433	70.8460	
Concentration Results						
Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
P	31	25308.05	31.6459	0.2848	0.9315	ug/L

Table 7. Analytical results of ICP 3(reaction between Apatite and ARD)

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: spame
 Sample Date/Time: Tuesday, August 27, 2002 17:42:14
 Sample Description:
 Solution Type: Sample
 Blank File: d:\elandata\Dataset\data\performance\Blank 044
 Number of Replicates: 3
 Peak Processing Mode: Average
 Signal Profile Processing Mode: Average
 Dual Detector Mode: Dual
 Current Dead Time (ns): 45
 Acq. Dead Time (ns): 45
 Cumulative Autodilution Factor: 1

 Sample File:
 Method File: D:\elandata\Method\02082701.mth
 Dataset File: d:\elandata\Dataset\data\performance\apatite 054
 Tuning File: d:\elandata\Tuning\hgfault.tun
 Optimization File: d:\elandata\Optimize\default.dac
 Calibration File:
 Calibration Type: External Calibration
 Aliquot Volume (mL):
 Diluted To Volume (mL):

Summary

Intensities

Analyte	Mass	Meas. Intens. Mean	Meas. Intens. SD	Blank Intensity	Blank intens. SD
As	75	20887.83	416.8166	262.0057	13.0292
Na	23	56632054.19	1746352.7496	22601.7725	1658.9921
K	39	42542460.33	531320.7943	1145539.0851	17884.1984
Ca	44	36927536.36	413218.5422	85786.2674	790.7680
Mg	24	304266006.16	2204211.8839	1663.9763	241.9080
Fe	57	64360.03	391.4619	13021.2562	142.8147
Al	27	59206.73	13120.7409	8251.4833	397.6331
Mn	55	247457.11	3871.7093	8213.4551	449.8183
Zn	64	102733.95	24738.5436	3665.7995	256.5647
Cu	63	25128.78	338.2787	5628.9831	207.8498
Cd	114	7466.63	133.2404	21.3496	4.9383
Pb	208	6031.53	139.2645	1801.0005	326.1547
Cr	52	51355.29	1028.3924	10991.0440	150.9806

Concentration Results

Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75	20625.82	8.4984	0.1717	2.0206	ug/L
Na	23	58639452.42	10220.5390	304.3798	2.9781	ug/L
K	39	41390911.24	1947.9008	25.0009	1.2835	ug/L
Ca	44	29341750.66	28367.4160	561.2364	1.9826	ug/L
Mg	24	304264342.18	39782.2525	288.1985	0.7244	ug/L
Fe	57	51338.77	127.0170	2.2056	1.7364	ug/L
Al	27	50565.25	4.0495	1.0427	25.7495	ug/L
Mn	55	239243.66	12.7083	0.2057	1.6183	ug/L
Zn	64	99083.16	28.4675	6.8093	24.3712	ug/L
Cu	63	20499.80	2.6887	0.0444	1.6502	ug/L
Cd	114	7444.68	1.2683	0.0227	1.7897	ug/L
Pb	208	4230.53	0.4115	0.0135	3.2919	ug/L
Cr	52	40364.24	3.3058	0.0642	2.5478	ug/L

Table 8. Analytical results of ICP 3(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: apatite
 Sample Date/Time: Tuesday, August 27, 2002 10:12:10
 Sample Description: Data Only - Na, K, Ca, Mg
 Solution Type: Sample
 Blank File: d:\elandata\Dataset\daily performance\Blank 044
 Number of Replicates: 3
 Peak Processing Mode: Average
 Signal Profile Processing Mode: Average
 Dual Detector Mode: Dual
 Current Dead Time (us): 45
 ACQ. Dead Time (us): 45
 Concentration Mode: Table 1

 Sample File:
 Method File: d:\elandata\Method\0087701.mth
 Dataset File: d:\elandata\Dataset\daily performance\apatite 058
 Tuning File: d:\elandata\Tuning\Default.tun
 Optimization File: d:\elandata\Optimize\default.das
 Calibration File:
 Calibration Type: External Standard
 Aliquot Volume (mL): 1
 Dilution Factor (mL): 1000

Summary

Intensities

Analyte	Mass	Mean Intens.	Mean Meas. Intens.	SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD
As	75	336.34	8.2516		262.0057	13.0292
Na	23	357305.07	14629.8318		22801.7725	1658.9921
K	39	1379765.60	1165.5260		1145539.0651	17884.1984
Ca	44	228308.71	770.7937		85786.2674	790.7680
Mg	24	2260035.96	26015.4255		1663.9763	241.9080
Fe	57	12484.47	222.5165		13021.2562	142.8147
Al	27	1605.63	32.6087		8251.4833	397.6331
Mn	55	3579.95	37.7680		8213.4561	449.8183
Zn	64	10052.44	36.3584		3665.7595	256.5647
Cu	63	24545.34	263.8771		5628.9831	207.8498
Cd	114	380.63	22.6866		21.3496	4.9383
Pb	208	682.69	28.5079		1801.0005	326.1547
Cr	52	10485.89	140.6021		10901.6440	150.9806

Concentration Results

Analyte	Mass	Net Intens.	Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
As	75		74.34	3.0628	0.3400	11.1004	ug/L
Na	23		734703.30	5833.6072	254.9900	4.3710	ug/L
K	39		224227.61	1102.1405	5.4843	0.4976	ug/L
Ca	44		142522.44	19357.5013	104.6896	0.5408	ug/L
Mg	24		2258871.08	29535.8283	340.1490	1.1516	ug/L
Fe	57		1336.79	132.8052	55.0527	41.4534	ug/L
Al	27		1645.85	52.8155	0.2591	0.4907	ug/L
Mn	55		14633.51	124.6145	0.1475	0.5893	ug/L
Zn	64		3386.54	170.6283	2.3072	1.3522	ug/L
Cu	63		18919.35	248.1458	3.4610	1.3947	ug/L
Cd	114		359.28	6.1207	0.3865	6.3145	ug/L
Pb	208		1118.31	10.8769	0.2773	2.5492	ug/L
Cr	52		495.15	4.0552	0.4466	28.2749	ug/L

Table 9. Analytical results of ICP 3(continued)

Quantitative Analysis - Summary Report						
Sample ID: 000106						
Sample Date/Time: Wednesday, August 26, 2002 19:14:37						
Sample Description:						
Solution Type: Sample						
Blank File: d:\elemental\dataset\data\00Blank 1436						
Number of Replicates: 3						
Integration Method: Peak Average						
Data Detector Mode: Data						
Current Board Firmware: v2						
Acq. Board Firmware: v2						
Cumulative Integration Factor: 1						
Sample File:						
Sample File: d:\elemental\dataset\data\01061436						
Dataset File: d:\elemental\dataset\data\01061436						
Training File: d:\elemental\dataset\data\01061436						
Calibration File: d:\elemental\dataset\data\01061436						
Calibration File:						
Calibration Type: External Calibration						
Align Method: 1						
Integration Method: 1						
Summary						
Intensities						
Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Mass Intens. SD	Blank Intensity	Blank Intens. SD	
Pb	208	106517.94	1624.7114	3438.6433	70.8460	
Concentration Results						
Analyte	Mass	Net Intens. Mean	Conc. Mean	Conc. SD	Conc. RSD	Sample Unit
Pb	208	106517.94	133.1931	2.0316	1.5253	ug/L

Table 10. Analytical results of ICP 4(secondary experiment)

SampleID	Element	Mean
Apatite 3	Al 308.215	0.064 mg/L
	Ca 317.933	64.43 mg/L
	Cd 226.502	-0.039 mg/L
	Cr 283.563	-0.056 mg/L
	Cu 324.752	-0.079 mg/L
	Fe 238.204	-0.760 mg/L
	K 766.490	2.799 mg/L
	Mg 279.077	39.85 mg/L
	Mn 294.920	-0.032 mg/L
	Na 589.592	10.07 mg/L
	P 213.617	0.293 mg/L
	Pb 220.353	-0.007 mg/L
	S 180.669	83.78 mg/L
	Si 251.611	9.268 mg/L
	Zn 213.857	-0.387 mg/L
Apatite 3 As	As 188.979	0.048 mg/L
Apatite 4	Al 308.215	0.058 mg/L
	Ca 317.933	67.57 mg/L
	Cd 226.502	-0.039 mg/L
	Cr 283.563	-0.052 mg/L
	Cu 324.752	-0.080 mg/L
	Fe 238.204	-0.760 mg/L
	K 766.490	2.726 mg/L
	Mg 279.077	38.70 mg/L
	Mn 294.920	-0.032 mg/L
	Na 589.592	10.10 mg/L
	P 213.617	0.246 mg/L
	Pb 220.353	-0.009 mg/L
	S 180.669	90.14 mg/L
	Si 251.611	9.220 mg/L
	Zn 213.857	-0.415 mg/L
Apatite 4 As	As 188.979	0.039 mg/L
Limestone 2	Cd 226.502	-0.036 mg/L
	Cr 283.563	-0.038 mg/L
	Pb 220.353	-0.010 mg/L
	Al 308.215	0.054 mg/L
Limestone 1	Ca 317.933	92.63 mg/L
	Cd 226.502	-0.036 mg/L
	Cr 283.563	-0.038 mg/L
	Cu 324.752	-0.083 mg/L
	Fe 238.204	-0.758 mg/L
	K 766.490	1.832 mg/L
	Mg 279.077	11.28 mg/L
	Mn 294.920	0.768 mg/L
	Na 589.592	5.749 mg/L
	P 213.617	0.196 mg/L
	Pb 220.353	-0.009 mg/L
	S 180.669	76.57 mg/L
	Si 251.611	8.789 mg/L
	Zn 213.857	0.720 mg/L
	As 188.979	0.161 mg/L
	Al 308.215	0.056 mg/L
Limestone 1 As	Ca 317.933	91.75 mg/L
Limestone 2	Cu 324.752	-0.084 mg/L
	Fe 238.204	-0.759 mg/L
	K 766.490	1.887 mg/L
	Mg 279.077	11.28 mg/L

Table 11. Analytical results of ICP 4(continued)

SampleID	Element	Mean
Limestone 2	Mn 294.920	0.727 mg/L
	Na 589.592	5.875 mg/L
	P 213.617	0.205 mg/L
	S 180.669	76.31 mg/L
	Si 251.611	9.204 mg/L
	Zn 213.857	0.608 mg/L
Limestone 2 As Raw Sample	As 188.979	0.151 mg/L
	Al 308.215	0.051 mg/L
	As 188.979	0.174 mg/L
	Ca 317.933	87.85 mg/L
	Cd 226.502	-0.036 mg/L
	Cr 283.563	-0.038 mg/L
	Cu 324.752	-0.082 mg/L
	Fe 238.204	-0.759 mg/L
	K 766.490	1.998 mg/L
	Mg 279.077	11.33 mg/L
	Mn 294.920	0.398 mg/L
	Na 589.592	6.052 mg/L
	P 213.617	0.207 mg/L
	Pb 220.353	-0.008 mg/L
	S 180.669	76.79 mg/L
	Si 251.611	9.023 mg/L
	Zn 213.857	0.635 mg/L

Table 12. Analytical result of XRF(Major elements-Precipitation, Limestone, Apatite)

Material Name	Pre (1/3)	Pre (2/3)	Pre (3/3)	Pre (Average)	S.D.
SiO ₂	15.49	15.51	15.50	15.50	0.0074
Al ₂ O ₃	4.04	4.05	4.05	4.05	0.0081
TiO ₂	0.08	0.08	0.09	0.08	0.0005
Fe ₂ O ₃	1.49	1.49	1.49	1.49	0.0018
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0002
MgO	5.59	5.59	5.58	5.59	0.0044
CaO	34.47	34.47	34.46	34.47	0.0078
Na ₂ O	0.32	0.33	0.32	0.32	0.0010
K ₂ O	0.39	0.39	0.39	0.39	0.0006
P ₂ O ₅	21.12	21.12	21.13	21.12	0.0032
LOI	16.74	16.74	16.74	16.74	
Total	99.78	99.80	99.79	99.79	

Material Name	Lime (1/3)	Lime (2/3)	Lime (3/3)	Lime (Average)	S.D.
SiO ₂	3.28	3.28	3.28	3.28	0.0009
Al ₂ O ₃	0.29	0.29	0.29	0.29	0.0001
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0004
Fe ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0003
MnO	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0002
MgO	0.65	0.64	0.65	0.65	0.0039
CaO	46.55	46.39	46.31	46.42	0.2176
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0013
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0000
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.03	0.03	0.0005
LOI	43.10	43.10	43.10	43.10	
Total	93.94	93.78	93.70	93.81	

Material Name	APa (1/3)	APa (2/3)	APa (3/3)	APa (Average)	S.D.
SiO ₂	23.33	23.33	23.30	23.32	0.0194
Al ₂ O ₃	1.60	1.61	1.61	1.61	0.0017
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.0001
Fe ₂ O ₃	0.69	0.69	0.69	0.69	0.0004
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0000
MgO	1.11	1.11	1.11	1.11	0.0046
CaO	37.56	37.54	37.55	37.55	0.0102
Na ₂ O	0.46	0.46	0.47	0.46	0.0050
K ₂ O	0.18	0.18	0.18	0.18	0.0003
P ₂ O ₅	27.97	27.96	27.95	27.96	0.0103
LOI	7.43	7.43	7.43	7.43	
Total	100.37	100.34	100.32	100.34	

Table 13. Analytical result of XRF(included trace element-Precipitation)

Sample: Precipitation		Analytical Group: sysoxide_fasi			
		Date: 2003-03-07 14:32			
COMMENT: Default: Oxide for XRF-1700 4kW					
Result					
Analytical-Object	Result	Proc.-Cal.	Line	Net	RG
=====					
CaO	44.5681 %	Quan-FP	CaKa	2161.389	5.405
P2O5	21.7291 %	Quan-FP	P Ka	922.365	6.969
SiO2	14.7979 %	Quan-FP	SiKa	282.591	1.231
MnO	5.1889 %	Quan-FP	MgKa	41.310	0.532
Al2O3	4.9485 %	Quan-FP	AlKa	109.087	1.379
F	3.8019 %	Quan-FP	F Ka	0.731	0.009
Fe2O3	1.9463 %	Quan-FP	FeKa	93.688	0.686
SO3	0.8892 %	Quan-FP	S Ka	34.427	0.691
K2O	0.4389 %	Quan-FP	K Ka	34.205	1.362
Na2O	0.4139 %	Quan-FP	NaKa	1.507	0.120
TiO2	0.1615 %	Quan-FP	TiKa	1.375	0.073
SrO	0.0992 %	Quan-FP	SrKa	26.447	4.797
MnO	0.0539 %	Quan-FP	MnKa	1.884	0.415
ZnO	0.0276 %	Quan-FP	ZnKa	2.919	1.199

Table 14. Analytical result of XRF(included trace element-Limestone)

Sample: limestone		Analytical Group: sysoxide_last			
		Date: 2003-03-06 14:01			
COMMENT: Default: Oxide for XRF-1700 4KW					
Result:					
Analytical-Object	Result	Proc.-Cal.	Line	Net	RG
=====					
=====					
CaO	99.0283 %	Quan-FP	CaKa	4703.846	10.462
Fe2O3	0.2708 %	Quan-FP	FeKa	6.455	0.452
MnO	0.1603 %	Quan-FP	MnKa	2.777	0.351
P2O5	0.1509 %	Quan-FP	P Ka	6.865	0.735
TiO2	0.1247 %	Quan-FP	TiKa	0.624	0.076
SrO	0.0957 %	Quan-FP	SrKa	12.579	4.108
SiO2	0.0760 %	Quan-FP	SiKa	1.279	0.106
Al2O3	0.0495 %	Quan-FP	AlKa	0.868	0.107
SrO	0.0437 %	Quan-FP	S Ka	2.239	0.875

Table 15. Analytical result of XRF(included trace element-Apatite)

Sample: Apatite			Analytical Group: sysoxide_fast			
COMMENT: Default: Oxide for XRF-1700 4kW			Date: 2003-03-07 14:41			
Result :						

Analytical-Object	Result		Proc. -Cal.	Line	Net	BG

==== Bulk =====						
CaO	45.7383 %		Quan-FP	CaKa	2241.843	5.398
P2O5	39.9272 %		Quan-FP	P Ka	1403.914	10.137
SiO2	13.9714 %		Quan-FP	SiKa	299.970	1.558
F	4.1151 %		Quan-FP	F Ka	0.792	0.015
MgO	1.6418 %		Quan-FP	MgKa	11.101	0.299
Al2O3	1.3418 %		Quan-FP	AlKa	31.970	0.609
SO3	1.1125 %		Quan-FP	S Ka	43.335	0.863
Fe2O3	1.0396 %		Quan-FP	FeKa	50.309	0.548
Na2O	0.5768 %		Quan-FP	NaKa	2.123	0.207
K2O	0.2116 %		Quan-FP	K Ka	16.571	1.228
StrO	0.1187 %		Quan-FP	SrKa	32.283	4.444
TiO2	0.1052 %		Quan-FP	TiKa	0.895	0.040

Table 16. Analytical result of XRD 1

X'Pert Graphics & Identify
(searched) peak list: Geo-sed

User: 1
3/7/03 14:31

Original scan: Geo-sed
Description of scan:

Date: 3/7/03 13:54

Used wavelength:

K-Alpha1

K-Alpha1 wavelength (Å): 1.54056
K-Alpha2 wavelength (Å): 1.54439
K-Alpha2/K-Alpha1 intensity ratio : 0.50000
K-Alpha wavelength (Å): 1.54056
K-Beta wavelength (Å): 1.39222

Peak search parameter set:

As Measured Intensities

Set created: 8/23/00 17:49
Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative
Minimum peak tip width (°2Theta): 0.00
Minimum peak tip width (°2Theta): 1.00
Peak base width (°2Theta): 2.00
Minimum significance: 0.60

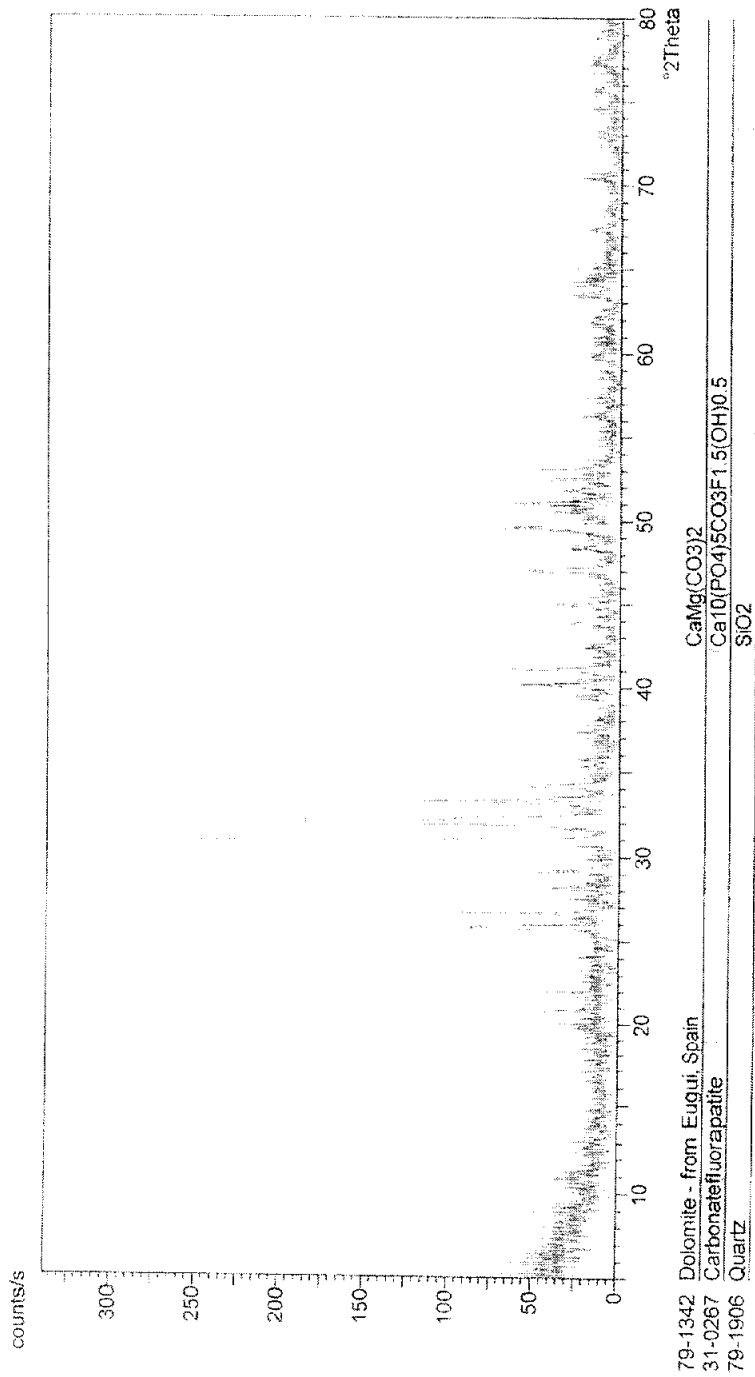
d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
9.91488	14.82	8.91152	44.55	20.06	0.06000	0.64
8.03732	3.06	10.99910	9.21	13.09	0.64000	0.66
4.26177	15.36	20.82592	46.18	9.47	0.12000	0.63
4.03839	6.75	21.99185	20.31	8.71	0.24000	1.03
3.44860	24.80	25.81292	74.56	8.31	0.16000	1.21
3.34260	22.31	26.64635	67.07	8.14	0.14000	2.57
3.16649	9.94	28.15806	29.90	7.82	0.20000	1.42
3.05400	8.00	29.21782	24.06	7.59	0.24000	0.89
2.96070	2.06	30.16010	6.20	7.39	0.20000	0.85
2.88679	100.00	30.95135	300.66	7.23	0.12000	2.34
2.79561	77.92	32.01101	234.28	7.00	0.10000	1.05
2.69425	31.32	33.22509	94.17	6.74	0.20000	2.17
2.62163	20.37	34.17328	61.26	6.54	0.08000	0.68
2.52874	2.61	35.46936	7.84	6.27	0.64000	0.71
2.40281	5.35	37.39536	16.08	5.86	0.16000	0.64
2.28198	5.06	39.45514	15.20	5.53	0.24000	0.62
2.24356	12.95	40.15972	38.95	5.46	0.32000	3.21
2.19217	20.17	41.14316	60.63	5.37	0.08000	0.65
2.12708	3.36	42.46221	10.11	5.24	0.24000	0.95
2.06193	7.32	43.87211	22.02	5.10	0.12000	1.15
2.01711	7.00	44.89944	21.05	4.99	0.16000	0.61
1.97423	1.69	45.92992	5.09	4.89	0.08000	0.67
1.93121	14.50	47.01365	43.59	4.87	0.24000	2.00

Table 17. Analytical result of XRD 2

X'Pert Graphics & Identify
(searched) peak list: Geo-sed

User-1
3/7/03 14:31

d-spacing (Å)	Relative Intensity (%)	Angle (°2Theta)	Peak Height (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (°2Theta)	Significance
1.87865	5.51	48.41179	16.56	4.85	0.40000	1.72
1.83155	14.13	49.73999	42.48	4.84	0.28000	2.09
1.80265	10.29	50.59319	30.93	4.82	0.24000	0.76
1.78793	13.64	51.03966	41.02	4.82	0.24000	0.72
1.76128	7.26	51.86874	21.82	4.81	0.24000	1.37
1.74416	9.19	52.41636	27.62	4.80	0.20000	0.93
1.72435	9.14	53.06514	27.47	4.79	0.16000	0.82
1.63078	2.71	56.37227	8.15	4.31	0.48000	1.30
1.61145	3.25	57.11089	9.77	3.82	0.12000	0.67
1.56387	1.49	58.93363	4.49	3.30	0.24000	0.66
1.54564	3.22	59.78278	9.67	3.57	0.48000	0.84
1.49726	2.87	61.92276	8.64	3.55	0.48000	0.94
1.46523	7.79	63.43172	23.42	4.28	0.20000	0.79
1.45599	2.99	63.88143	8.98	4.96	0.64000	3.53
1.38863	4.01	67.38082	12.06	3.73	0.20000	0.62
1.37993	3.19	67.86304	9.60	2.86	0.08000	0.61
1.35991	2.31	69.00161	6.96	2.41	0.06000	0.66
1.33474	2.27	70.49361	6.83	2.13	0.32000	1.57
1.29509	2.10	72.99246	6.30	2.03	0.80000	0.88
1.27169	2.49	74.56068	7.48	2.03	0.20000	0.89
1.25492	3.67	75.73061	11.03	2.03	0.48000	1.88
1.23176	4.10	77.42009	12.32	2.03	0.64000	1.03
1.21295	3.50	78.84695	10.51	2.03	0.16000	0.98



Philips Analytical

Fig. 1. Analytical result of XRD 3.

Table 18. Analytical result of SEM 1

[A N A L Y S I S R E P O R T]

GENERAL CONDITIONS

```

-----
Result File       : 0306-1
File Version      : 1
Background Method : Foil
Decon Method      : Gaussian
Decon ChiSquared  : 72.30
Analysis Date     : 6-MAR-2003
Microscope        : SEM
Comments         :
  
```

ANALYSIS CONDITIONS

```

-----
Quant. Method     : XPP/ASAP
Acquire Time      : 100 secs
Normalization Factor: 100.00
  
```

SAMPLE CONDITIONS

```

-----
kV                : 20.0
Beam Current       : 500.0 picoAmps
Working Distance   : 15.0 mm
Tilt Angle         : 0.0 Degrees
TakeOff Angle      : 30.0 Degrees
Solid Angle*BeamCurrent: 1.4
  
```

Element	Line	Weight%	Error	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
O	Ka	55.24	0.542	0.0993	103.98	72.45
Mg	Ka	3.42	0.053	0.0149	41.09	2.95
Al	Ka	2.64	0.041	0.0140	41.25	2.05
Si	Ka	5.14	0.052	0.0334	98.39	3.84
P	Ka	8.17	0.066	0.0556	152.32	5.54
Ca	Ka	24.60	0.117	0.2185	440.16	12.88
Fe	Ka	0.79	0.031	0.0064	6.44	0.30
Total		100.00				

Table 19. Analytical result of SEM 1(continued)

[A N A L Y S I S R E P O R T]

GENERAL CONDITIONS

```

-----
Result File       : 0306-1
File Version      : 1
Background Method : Foil
Decon Method      : Gaussian
Decon ChiSquared  : 38.35
Analysis Date     : 6-MAR-2003
Microscope        : SEM
Comments          :
  
```

ANALYSIS CONDITIONS

```

-----
Quant. Method     : XPP/ASAP
Acquire Time      : 100 secs
Normalization Factor: 100.00
  
```

SAMPLE CONDITIONS

```

-----
kV                : 20.0
Beam Current       : 500.0 picoAmps
Working Distance   : 15.0 mm
Tilt Angle         : 0.0 Degrees
TakeOff Angle      : 30.0 Degrees
Solid Angle*BeamCurrent: 1.4
  
```

Element	Line	Weight%	Error	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Mg	Ka	6.23	0.096	0.0333	41.88	8.77
Al	Ka	5.17	0.080	0.0310	41.57	6.56
Si	Ka	10.45	0.106	0.0728	97.72	12.74
P	Ka	22.33	0.162	0.1520	189.54	24.68
Ca	Ka	54.10	0.258	0.4802	440.16	46.20
Fe	Ka	1.72	0.068	0.0141	6.44	1.05
Total		100.00				

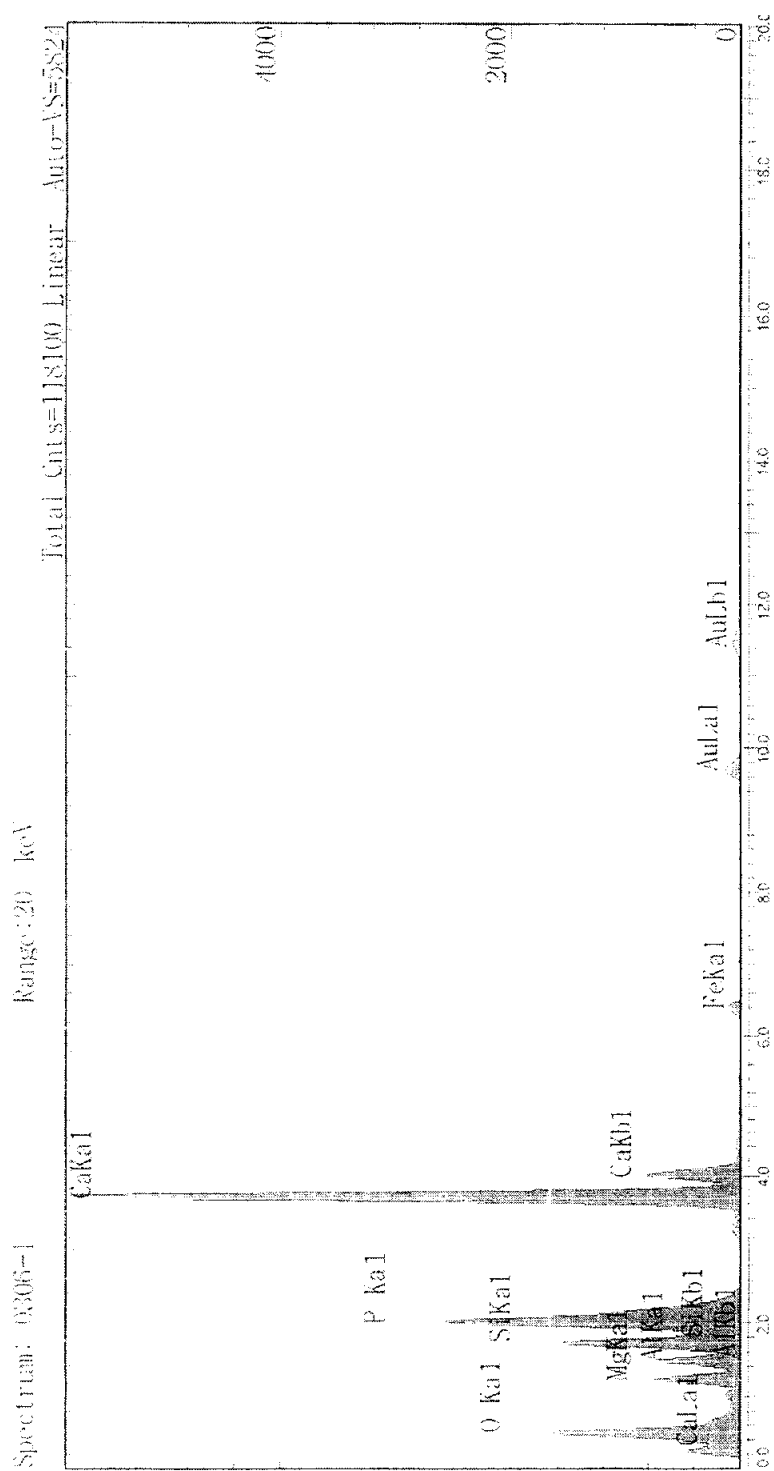


Fig. 2. Analytical result of SEM-EDS 1(continued).

Table 20. Analytical result of SEM 2(Large particles)

[A N A L Y S I S R E P O R T]

GENERAL CONDITIONS

```
-----
Result File       : 0306-2
File Version      : 1
Background Method : Foil
Decon Method      : Gaussian
Decon ChiSquared  : 19.84
Analysis Date     : 6-MAR-2003
Microscope        : SEM
Comments          :
```

ANALYSIS CONDITIONS

```
-----
Quant. Method     : XPP/ASAP
Acquire Time      : 100 secs
Normalization Factor: 100.00
```

SAMPLE CONDITIONS

```
-----
kV                : 20.0
Beam Current       : 500.0 picoAmps
Working Distance   : 15.0 mm
Tilt Angle         : 0.0 Degrees
TakeOff Angle      : 30.0 Degrees
Solid Angle*BeamCurrent: 1.4
```

Element	Line	Weight%	Error	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
O	Ka	31.28	0.546	0.0653	32.79	48.16
Mg	Ka	0.64	0.032	0.0030	4.02	0.65
Al	Ka	10.69	0.113	0.0636	89.78	9.76
Si	Ka	28.40	0.179	0.1781	251.82	24.90
P	Ka	5.16	0.088	0.0264	34.65	4.10
K	Ka	0.99	0.034	0.0080	8.36	0.62
Ca	Ka	10.32	0.112	0.0878	84.81	6.34
Fe	Ka	11.63	0.169	0.0982	47.21	5.13
Cu	Ka	0.89	0.061	0.0072	2.11	0.35
Total		100.00				

Table 21. Analytical result of SEM 2(continued)

[A N A L Y S I S R E P O R T]

GENERAL CONDITIONS

```
-----
Result File       : 0306-2
File Version      : 1
Background Method : Foil
Decon Method      : Gaussian
Decon ChiSquared  : 18.86
Analysis Date     : 6-MAR-2003
Microscope        : SEM
Comments          :
```

ANALYSIS CONDITIONS

```
-----
Quant. Method     : XPP/ASAP
Acquire Time      : 100 secs
Normalization Factor: 100.00
```

SAMPLE CONDITIONS

```
-----
kV                : 20.0
Beam Current       : 500.0 picoAmps
Working Distance   : 15.0 mm
Tilt Angle         : 0.0 Degrees
TakeOff Angle      : 30.0 Degrees
Solid Angle*BeamCurrent: 1.4
```

Element	Line	Weight%	Error	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Mg	Ka	1.10	0.048	0.0058	5.22	1.48
Al	Ka	14.13	0.151	0.0912	87.08	17.13
Si	Ka	41.58	0.261	0.2652	253.74	48.43
P	Ka	8.08	0.141	0.0371	33.04	8.54
K	Ka	1.50	0.052	0.0117	8.36	1.26
Ca	Ka	15.51	0.168	0.1297	84.81	12.65
Fe	Ka	16.81	0.245	0.1451	47.21	9.85
Cu	Ka	1.28	0.088	0.0107	2.11	0.66
Total		99.99				

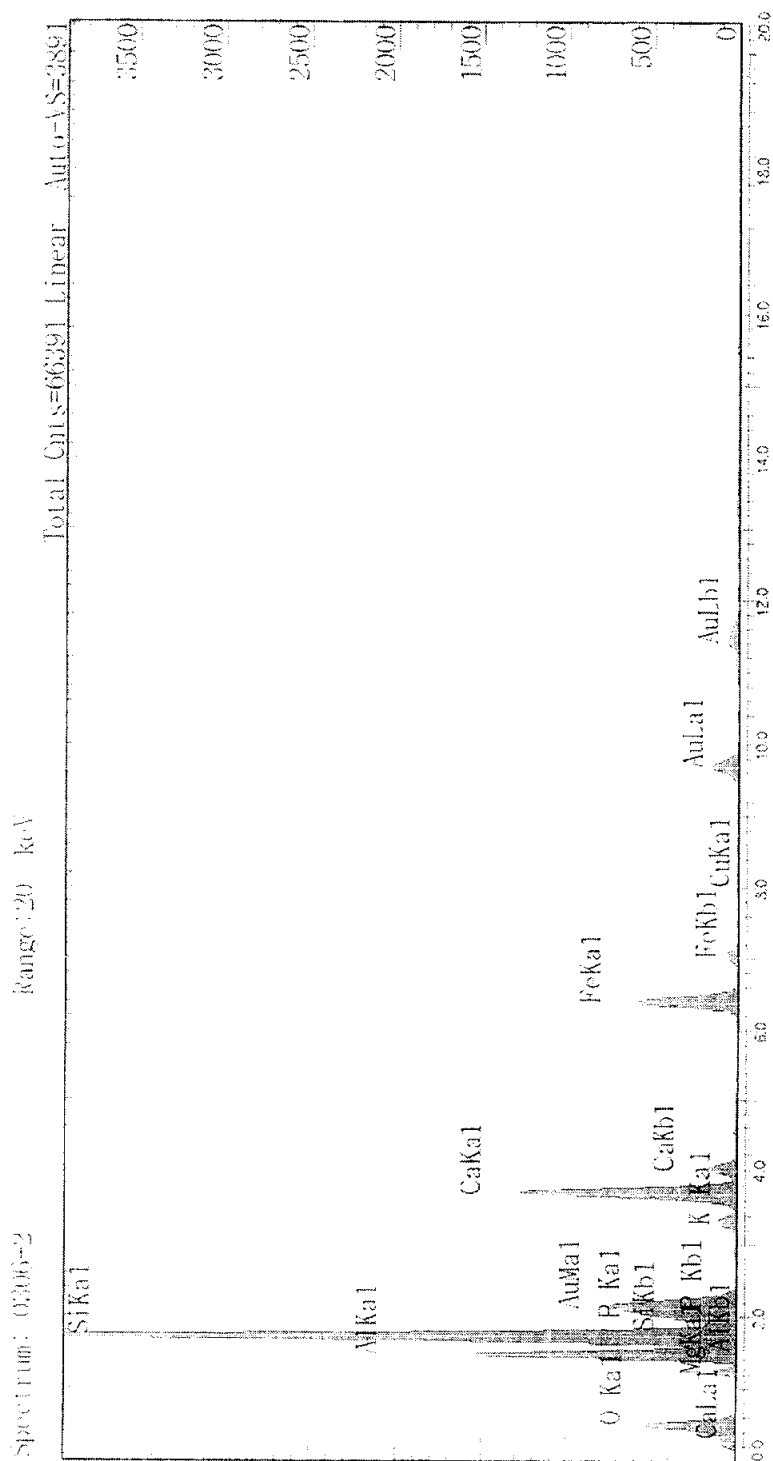


Fig. 3. Analytical result of SEM-EDS 2(continued).

Table 22. Analytical results of ICP(Surface water,15/Jul./2003)

Item	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cd	Mn	Al	Pb	Cu	Zn	Fe
HBW-1	0.009	ND	0.02	0.036	0.275	ND	ND	ND	2.982	0.05
HBW-2	ND	ND	0.07	0.003	ND	0.45	ND	ND	0.362	0.16
HBW-3	ND	ND	0.03	0.004	0.007	0.41	ND	ND	0.403	0.14
HBW-4	0.006	ND	0.03	0.003	0.005	0.60	ND	ND	0.390	0.21
HBW-5	0.008	ND	0.05	0.004	0.005	0.70	ND	ND	0.416	0.24
HBW-6	ND	ND	0.03	ND	ND	0.39	ND	ND	0.134	0.12
HBW-7	0.005	ND	0.06	0.002	ND	0.57	ND	ND	0.227	0.18
HBW-9	ND	ND	0.07	ND	0.005	1.87	ND	ND	0.005	0.61
HBW-14	0.007	ND	0.04	0.003	0.019	0.38	ND	ND	0.397	0.12
HBW-15	0.093	ND	0.03	0.004	0.635	0.09	ND	ND	0.470	0.06
HBW-16	0.015	ND	0.05	0.002	0.017	0.48	ND	ND	0.244	0.16
Item	NH ³ -N	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Si	
HBW-1	0.01	2	0.2	125	ND	6.4	1.1	7.7	4.8	
HBW-2	0.01	2	ND	8	ND	3.4	0.4	0.9	6.7	
HBW-3	0.01	2	ND	13	ND	3.5	0.4	1.0	6.7	
HBW-4	ND	2	ND	10	ND	3.8	0.5	1.0	6.9	
HBW-5	ND	2	ND	10	ND	3.0	0.4	0.9	6.7	
HBW-6	ND	2	0.1	6	ND	3.1	0.4	0.7	6.7	
HBW-7	ND	2	0.1	8	ND	3.4	0.4	0.9	6.4	
HBW-9	ND	2	ND	6	ND	5.2	0.3	1.0	10.6	
HBW-14	ND	2	0.1	17	ND	3.7	0.4	1.4	6.8	
HBW-15	ND	2	ND	64	ND	4.4	1.1	2.8	7.0	
HBW-16	ND	2	0.7	19	ND	3.9	0.7	1.6	7.0	

Table 23. Analytical results of ICP(Surface water,13/Aug./2003)

Item	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cd	Mn	Al	Pb	Cu	Zn	Fe
HBW-1	0.023	ND	0.02	0.041	0.028	ND	ND	ND	3.298	0.10
HBW-2	0.006	ND	0.03	0.004	ND	0.25	ND	ND	0.450	0.10
HBW-3	0.007	ND	0.02	0.008	0.006	0.14	ND	ND	0.819	0.07
HBW-4	0.009	ND	0.02	0.008	ND	0.07	ND	ND	0.789	ND
HBW-5	0.015	ND	0.02	0.007	ND	0.04	ND	ND	0.757	ND
HBW-6	0.000	ND	0.02	0.002	ND	0.03	ND	ND	0.154	ND
HBW-7	0.016	ND	0.02	0.007	ND	0.02	ND	ND	0.712	ND
HBW-9	ND	ND	0.02	ND	ND	0.15	ND	ND	0.007	0.15
HBW-14	0.032	ND	0.02	0.005	0.071	ND	ND	ND	0.899	ND
HBW-15	0.109	ND	0.02	0.004	0.934	ND	ND	ND	0.630	0.05
HBW-16	0.038	ND	0.02	0.002	ND	ND	ND	ND	0.253	0.02
Item	NH ₃ -N	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Si	
HBW-1	0.01	2	0.2	122	ND	5.5	1.05	7.0	3.9	
HBW-2	0.01	2	0.1	9	ND	3.9	0.39	1.1	6.4	
HBW-3	ND	2	0.1	23	ND	4.2	0.49	1.9	7.2	
HBW-4	0.02	2	0.1	23	ND	4.3	0.48	2.0	6.7	
HBW-5	0.01	2	0.1	22	ND	4.3	0.50	2.0	6.7	
HBW-6	0.01	2	0.3	10	ND	4.0	0.34	1.1	7.1	
HBW-7	ND	2	0.1	22	ND	4.3	0.50	2.1	6.2	
HBW-9	0.02	3	0.1	4	ND	6.4	0.48	1.8	10.0	
HBW-14	0.01	2	0.1	40	ND	4.7	0.60	2.7	6.3	
HBW-15	ND	2	0.1	81	ND	4.9	1.10	3.9	6.7	
HBW-16	ND	2	0.6	34	ND	5.0	1.30	2.9	6.6	

Table 24. Analytical results of ICP(Ground water,15/Jul./2003)

Item	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cd	Mn	Al	Pb	Cu	Zn	Fe
OW-1	ND	ND	0.05	ND	0.019	0.02	ND	ND	2.617	ND
OW-2	ND	ND	0.02	0.012	0.963	ND	ND	ND	2.313	0.08
OW-3	0.187	ND	0.02	0.004	1.310	ND	ND	ND	3.660	0.13
OW-4	0.016	ND	0.02	ND	0.490	ND	ND	ND	7.522	0.06
OW-5	ND	ND	0.04	0.021	0.897	ND	ND	ND	3.374	0.05
Item	NH ₃ -N	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Si	
OW-1	0.69	4	0.1	17	ND	5.1	0.8	2.4	2.2	
OW-2	ND	4	0.2	262	ND	8.4	1.5	13.6	9.8	
OW-3	ND	4	0.3	382	0.059	9.6	1.8	20.9	12.3	
OW-4	ND	3	ND	146	ND	5.3	2.4	6.7	8.0	
OW-5	0.01	2	ND	207	ND	5.3	2.1	7.8	12.7	

Table 25. Analytical results of ICP(Ground water,13/Aug./2003)

Item	As	Hg	Cr ⁶⁺	Cd	Mn	Al	Pb	Cu	Zn	Fe
OW-1	ND	ND	0.02	ND	0.025	ND	ND	ND	10.550	ND
OW-2	0.007	ND	0.02	0.008	0.902	ND	ND	ND	1.468	0.13
OW-3	0.148	ND	0.02	0.002	0.839	ND	ND	ND	1.758	0.14
OW-4	0.051	ND	0.02	ND	3.421	ND	ND	ND	3.880	0.10
OW-5	0.015	ND	0.02	0.009	0.331	ND	ND	ND	1.763	ND
Item	NH ₃ -N	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Si	
OW-1	0.11	3	0.1	16	ND	4.4	0.65	2.3	5.0	
OW-2	0.04	4	0.3	306	ND	9.5	1.5	18.3	59.8	
OW-3	0.05	3	0.2	271	ND	8.4	1.4	16.6	11.3	
OW-4	0.01	2	0.1	169	ND	5.4	2.4	6.6	9.9	
OW-5	ND	3	0.1	176	ND	5.5	2.4	8.5	14.3	

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 도움을 주신 많은 분들이 있습니다.

우선 대학 생활 적응기부터 지금까지 항상 곁에서 가르침을 주시고, 든든한 울타리가 되어주신 최정찬 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고, 몸이 아프신 와중에도 논문을 끝까지 읽고 지적해주신 박맹언 교수님께 감사드리며, 항상 세심한 관심을 보여주시고, 논문에 많은 도움을 주신 이민희 교수님께 감사드립니다. 또한, 제가 논문을 쓰기까지 많은 전공지식을 쌓도록 도와주신 정상용 교수님, 백인성 교수님, 송용선 교수님, 박계현 교수님께도 고개 숙여 감사의 마음을 전합니다.

아울러 좁은 실험실에서 기쁠때나 슬플때나 서로 의지하고 도왔던 원진선배, 희석선배, 동철선배, 혜진이에게도 감사드립니다. 실험실이라는 작은 단체를 통해 작은 사회를 경험할 수 있었습니다.

논문에 필요한 많은 것들을 가르쳐 주신 동환이 선배, 태형이 선배와 발표에 많은 도움을 주신 종철이 선배, 남훈이 선배께도 감사드립니다.

대학생활 4년과 대학원생활 2년 동안을 학교에서 보내면서 여러 교수님들과 선후배들을 통해 많은 가르침과 사랑을 배웠던 것 같습니다. 학교는 역시 배우는 곳이었습니다. 앞으로 학교가 아닌 사회에 나가서도 이곳에서 배운 많은 것들을 당당히 펼칠 수 있는 사람이 되도록 하겠습니다.

마지막으로, 언제나 묵묵히 저를 지켜봐 주신 저의 부모님께 정말로 사랑한다는 말을 전하고 싶고, 멀리서 동생이 잘되길 빌어준 언니와 동생들에게도 고맙다는 말을 전합니다. 앞으로 저의 가족과 저에게 많은 도움을 주신 분들께 보답하도록 열심히 생활하겠습니다. 모든 분께 깊은 감사드립니다.