

광산폐기물 오염 농토양내 중금속의 지구화학적 거동

김정현¹⁾ · 안주성¹⁾ · 김재곤²⁾ · 문희수¹⁾

1. 서론

폐금속광산 주변지역 토양 및 수계에서 주로 광산폐기물에 의해 환경오염이 발생되고 있으며 특히 광미의 경우 강우와 바람에 의해 논, 밭 등의 경작지로 쉽게 유출되어 재배작물에 영향을 주게 된다. 농토양은 비의 생육기간 동안 침수되고 추수기에는 다시 배수되어 침수기 토양 상하부층간과 침수/배수 전체기간에 걸쳐 산화환원 환경이 변화하게 되며 이에 따른 중금속 원소들의 지구화학적 거동이 다르게 나타날 수 있다. 이 연구에서는 광미로 오염된 광산주변 농토양내 중금속 원소들의 지구화학적 거동양상을 실내모사 실험을 통해 평가해 보고자 하였다. 이를 위해 폐광된 광명 시흥 연아연광산과 나주 덕음 금은광산 지역에서 오염된 농토양을 채취하고 논외 침수와 배수를 모사하는 실내 microcosm을 구성하였다. 또한 주기적으로 상층수, 공극수 및 토양 시료를 채취하여 물리화학적 특성 및 중금속원소의 함량과 화학적 형태를 분석하였다.

2. 실험 및 분석

농토양 시료는 시흥광산과 덕음광산 지역에서 광미의 유입이 확인된 논들에서 채취되었으며 자연건조 후 <2mm 입도로 체질하였다. 원시료의 물리화학적 특성으로 pH, CCE, CEC, TOC, 입도분포 등을 분석하였고 중금속 원소 함량 및 화학적 형태, 광물학적 특성을 파악하였다. 실내 microcosm은 직경 30cm, 높이 40cm의 원통형 칼럼에 18~20cm 높이로 토양(12.1kg)을 채우고 상부 4~6cm의 수심을 유지하게 증류수(10L)를 채워 구성하였다(Fig. 1). 총 18주 동안의 침수기간에 매주 상층수와 심도별 공극수를 채취하여 pH 및 Eh를 측정하고 Fe, Mn, Pb, Zn, SO_4^{2-} , TOC 등을 분석하였다. 또한 7주(침수중), 18주(배수) 및 24주(배수 후 건조)에 토양시료를 심도별로 채취하여 중금속 함량을 측정하고 연속추출법(Tessier *et al.*, 1979; Thomas *et al.*, 1994)을 적용하여 화학적 형태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

농토양내 중금속 원소의 함량은 오염원인 광미의 상대적 높은 함량으로 인해 덕음광산 지역보다 시흥광산 지역에서 높게 나타나고 있으나(이창신 등, 1997) pH 값은 덕음광산에서 더 낮은 산성을 보여 중금속의 유출정도가 상대적으로 높게 나타날 수 있다(Table 1). 중금속 원소의 화학적 형태 분석에서도 시흥광산 지역은 주로 탄산염 결합형태로 나타났으나 덕

주요어: 농토양, 중금속, 지구화학적 거동, microcosm

1) 연세대학교 지구시스템과학과(jung@yonsim.yonsei.ac.kr)

2) 농업기반공사

음광산에서는 교환성 형태가 우세하게 나타나(Mn 65.3%, Pb 31.3%, Zn 68.0%) 이러한 예를 뒷받침한다.

microcosm의 상층수 및 공극수의 pH 및 Eh의 변화양상에서 2주 경과 이후 뚜렷한 산화환원 환경의 차이를 보여준다. 덕음의 경우 상층수와 토양/상층수 경계면 직하부 공극수(D5, D4)에서 pH 2.7~3.9, Eh 580~770mV로 나타나고 하부 공극수(D1, D2, D3)에서 pH 5.9~6.7, Eh 24~170mV로서 토양상부층의 상대적 산화환경 형성과 황화광물의 산화에 의한 산성화 현상을 나타낸다. 시흥에서는 토양 상부층(S5, S4)에서 pH 7.0~8.0, Eh 270~460mV, 하부층(S1, S2, S3)에서 pH 6.5~7.5, Eh 14~270mV로서 탄산염광물의 용해로 인한 중성 및 약알칼리성 환경과 다소 낮은 산화환원 차이를 보여준다. 중금속 원소의 지구화학적 거동으로 Fe 및 Mn은 두 지역 모두 하부 공극수에서 높은 함량을 나타내고 상부에서 상대적으로 낮게 나타난다. 이는 Fe 및 Mn이 토양 하부층에서 철/망간 산화물의 환원성 용해현상으로 용출되며 상부 산화환경에서는 상대적으로 안정하게 존재함을 의미한다. Pb는 시흥의 경우 하부에서는 0.2 mg/l 이하의 낮은 농도로 나타나며 상층수에서 최고 1.2 mg/l까지 보여 황화광물의 산화에 의한 용출을 나타낸다. 5주 이후 상층수내 농도는 급격하게 감소하며 토양/상층수 경계면 직하부 공극수(S4)에서 1.7 mg/l까지 상승하다가 이후 감소한다. 이는 Pb가 황화광물의 산화로 용출되지만 토양/상층수 경계면에 형성된 철/망간 산화물과 결합되어 상층수로 이동하지 못하고 침전되어 나타난 양상으로 예상된다. Holmstrom and Ohlander(2001)의 연구에서도 퇴적물 및 침수된 광미의 표면에서 형성된 철/망간 산화물 층이 하부에서 용출된 미량원소들의 상부확산을 억제하는 트랩역할을 할 수 있는 것으로 나타난 바 있다. 덕음에서도 비슷한 양상을 보이지만 상층수에서 최고 2.6 mg/l까지 나타나 낮은 pH로 인해 황화광물의 산화 및 용출이 상대적으로 높게 일어나며 철/망간 산화물 층에 의한 트랩효과가 충분하지 않음을 나타낸다. Zn의 경우 시흥에서 실험초기 2.8~4.8 mg/l로 용출되지만 하부 공극수와 상층수에서는 이후 급격히 감소하고 경계면 하부공극수(S4)에서 9주 경과시까지 2 mg/l 정도로 상대적으로 높게 유지하며 철/망간 산화물의 트랩효과를 보여준다(Fig. 2). 덕음에서는 상층수(D5) 및 경계면 하부공극수(D4)에서 30 mg/l 내외의 높은 용출정도를 보이며 경계면 철/망간 산화물의 트랩효과가 침수초기에는 나타나지 못하고 이후 11주부터 상층수 농도가 공극수보다 낮아지고 있다(Fig. 2).

침수후 7주에 채취한 토양시료내 중금속 원소들의 심도별 함량은 하부에서는 원시료의 함량과 큰 차이가 없거나 다소 감소하여 나타나지만 토양/상층수 경계면(깊이 1cm)에서는 그 변화가 크게 나타나고 있다. Fe 및 Mn은 두 지역 모두 경계면에서 그 함량이 증가하여 나타나 실험 초기 토양과 증류수의 혼합과정에서 용출되거나 토양하부에서 상부로 확산이동된 Fe과 Mn이 산화물로 침전된 것으로 판단되며 특히 덕음에서 황갈색의 침전생성물이 약 5mm 층으로 형성된 것이 시각적으로 확인된다. Pb 및 Zn의 경우 시흥에서는 Fe, Mn과 마찬가지로 경계면에서 농도가 증가하여 나타나며 초기 용출이나 하부에서 확산된 용존이온이 철/망간 산화물의 트랩효과로 농집된 것으로 판단한다. 반면, 덕음에서는 상대적으로 하부 토양층에서보다 농도가 감소하여 나타나며 이는 낮은 pH로 인해 철/망간 산화물의 트랩효과가 낮고 경계면에서 상층수로의 용출이 지속적으로 발생하여 농도가 낮아진 것으로 예상된다. 배수후(18주) 토양시료의 심도별 분석결과에서는 덕음지역에서도 경계면의 Pb 및 Zn의 농도가 하부 토양층과 유사하거나 증가하여 나타나며 이는 철/망간 산화물의 트랩효과가 시흥에서보다 뒤늦게 나타났음을 의미한다. 중금속 화학적 형태의 시기별 변화양상을 조사 결과에서는 특히 덕음의 배수 후 산화현상이 발생한(24주 경과) 토양에서 교환성 형태가 뚜렷하게 증가하여 산화환경에서 중금속원소의 용출정도가 높아질 수 있음을 제시한다.

참고문헌

이창신, 박영석, 박천영, 정연중, 1997, 덕음광산 주변 토양에서의 중금속 함량에 관한 연구 : 한국자원공학회지, 34권, 2호, p.388-404.

Holmstrom, H and Ohlander, B, 2001, layers in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings : J. Geochem. Explor, v.74, p.189-203.

Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals : Anal. Chem., v.51, p.844-851.

Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and Lopez-Sanchez J.F., 1994, Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments : Anal. Chim. Acta, v.286, p.423-429.

Table 1. Summary of analytical results of paddy soils used in this study.

	pH	CCE (%)	CEC (cmol/kg)	TOC (%)	aqua regia extractable conc. (mg/kg)					
					Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu
Siheung	7.3	4.7	5.0	0.34	42,850	900	1,520	2,770	23	553
Deokeum	4.3	0.4	12.4	0.55	24,470	447	300	634	5	35

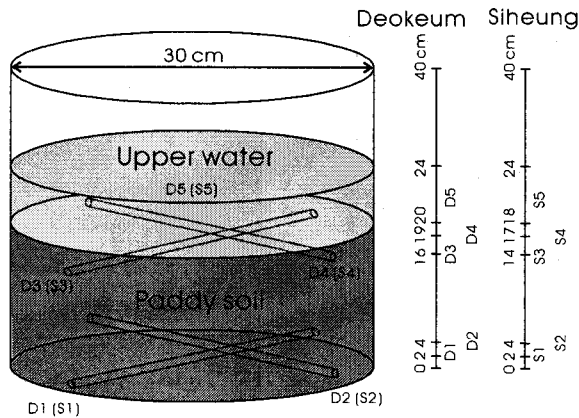


Fig. 1 Schematic diagram of an experiment microcosm showing scales and sampling positions (D1-D5 and S1-S5).

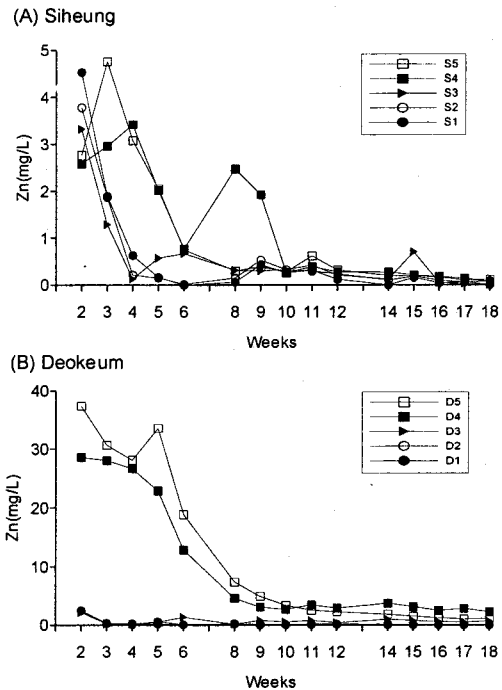


Fig. 2 Variations of Zn concentrations during microcosm experiments.