

Fraction and Mobility of Heavy Metals in the abandoned closed mine near Okdong stream sediments

Hee.Joung. KIM^{1*}, Jae. YANG², Jai Young Lee³ and Sang Ho JUN¹

¹Department of Environmental Science, Kangwon National University

²Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Korea

³Department of Environmental Eng., University of Seoul

Abstract

Fractional composition and mobility of sediments some heavy metals in Okdong stream are investigated. The fractional scheme for sediment heavy metal was made for five chemically defined heavy metal forms as adsorbed fraction, carbonate fraction, reducible fraction, organic fraction, and residual fraction (Tessier et al., 1979).

The most abundant fraction of the sediment heavy metal is reducible and secondly abundant organic fraction. Adsorbed fraction is minor part of the total heavy metals. Mobilization of sediment heavy metals in stream Okdong is occur 19.8~56.7% of total cadmium concentrate. The most abundant fraction of the sediment metal is organic frction in Cu, Pb metals investigated.

Labile fraction of sediment metals are 0.5%~48.5% of total Zn, 2.6%~48.1% of total Pb, 0.2~36.9% of total Cu respectively. Most of labile fraction consists of reducible fraction for Cd, Zn, adsorbed fraction for Pb, reducible fraction for Cu, adsorbed fraction for Ni. The Mobilization of Zn and Cu is most likely to occur when oxygen depletes and that of Pb and Ni occurs when physical impact, oxygen depletion and pH reduction.

Key words: sediment, heavy metals, fraction, mobility, labile fraction

1. 서론

80년대 후반부터 급속히 쇠퇴하기 시작한 광업은 현재 강원도 동남부지역에 많은 폐 탄광과 휴·폐 광된 금속광산을 산출하였다. 이러한 휴·폐광산은 주변 환경에 미치는 영향력이 크기 때문에 현재 정부에서도 광산 폐기물에 의한 토양 및 하천 오염의 영향 평가를 실시하고 있다. 그러나 일반적으로 처리되지 않은 광미나 광재, 퇴적물, 침출수, 유출수 등의 광산활동에 의한 폐기물에 함유된 유해 중금속의 농도는 우리나라의 토양환경보존법이나 수질환경보존법의 기준보다 높은 것으로 보고되고 있다¹⁾. 광산폐기물에 의한 광산 주변지역의 자연환경 오염 가능성은 광산폐기물에 함유된 중금속들의 분포와 주

변 환경에 따른 중금속의 용출 및 거동에 관한 지식이 없으면 적절한 접근이 불가능하다.^{2,3)}

최근에 직면하고 있는 문제 중의 하나는 광산활동에 의해 발생된 광폐재들에 의한 것으로 광산폐수, 광산폐기물 등 여러 종류의 오염 물질이 지하수, 강, 토양을 포함한 자연 생태계에 유입되면서 유해물질의 양이 자정능력을 범위를 넘으면서 발생하는 환경문제이다.⁴⁾ 이렇게 주변지역의 환경에 영향을 미치는 오염의 주원인은 광산 활동에 의해 발생하는 유해 중금속과 같은 오염물질과 휴·폐광이 된 후 광미 폐재장, 폐갱도, 폐석 등에서 발생하는 침출수와 용출되는 유해 중금속 등이며, 이러한 유해 중금속은 토양 및 수계로 이동하여 하천, 토양 및 농경지를 오염시키고 있다.⁵⁾

중금속의 존재형태와 용출 특성의 구명에 관한 연구는 광산활동에 의한 광산폐기물의 거동에 적용이 가능하고 특히 광미를 매립 또는 광재담에 의해 격리하였을 경우 강우에 의해 침식 또는 유실되어 주변 토양 및 하천으로 유입되었을 경우 광미나 폐재에 함유된 중금속이 하천으로의 이동, 지하수로의 유출, 지역 토양의 오염 가능성을 예측하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 판단된다.⁶⁾ 또한 휴·폐광된 광산지역의 오염원을 제거할 수 있는 기술적인 접근방법이 이루어지기 위하여 휴·폐광된 광산지역을 대상으로 중금속에 의한 존재형태에 대한 이동 가능성에 대한 토의가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

본 연구는 옥동천 지역을 대상으로 폐탄광 및 휴·폐광된 금속광산에서 발생된 광폐재가 강우로 인한 침식으로 생성된 하천 퇴적물에 함유된 중금속(Pb, Cd, Zn, Cu, Ni)의 존재형태와 이동 가능성에 대해 하여 규명하여 사후관리대책이나 복원대책을 위한 기초적 자료를 제공하려고 한다.

2. 연구방법

2.1 조사지점 및 시료채취

가) 조사지개요

하상퇴적물 시료는 옥동천 수계의 상류에서부터 계획된 횡단시료채취선의 토양시료와 동일한 횡단선 상에서 채취하였으며, 옥동천 본류와 합쳐지는 지점에서는 지류의 상류와 합류지점에서 채취하였다. 연구지역에서는 1지점에서 10개를 채취 하였으며 비교지역 수계 1지점의 시료 등 총 12지점에서 시료를 채취하였다. 시료의 특성은 Table 1에 있다.

Table 1. Description of water and sediment samples.

Sample i.d.	Water & sediment sampling locations	Site characteristics
M-S	Myungjin abandoned coal mine	Abandoned coal mine waste water(Yellow boy)
S-S	Sejin abandoned coal mine	Abandoned coal mine waste water(Yellow boy)
SD-S	Sangdong mine	Sangdong mine outlet water
KD	Kedo mine	Kedo mine outlet water
US-S	Upperstream	Confluence water of abandoned coal mine waste Water and mine outlet water
NT-R	New Tailing Dam	Reference water
NT-S	New Tailing Dam	Tailing Dam waste water
OT-S	Old Tailing Dam	Tailing Dam waste water
MS-S	Mid stream	Surface water
L-S	Lime stone mine	Lime stone mine waste water
OK-S	Okdong abandoned coal mine	Abandoned coal mine waste water
DS-S	Down stream(Okdong abandoned coal mine area)	Surface water

나) 시료의 전처리

각각의 채취지점에서 채취한 토양시료를 각각 폴리에틸렌제 vat 위에 균일한두께로 하여 통풍이 잘 되는 곳에서 음건시켰다. 음건시킨 시료는 나무망치로 분쇄하여 2mm 표준체 (8 mesh)를 통과시킨 후 다시 63 μ m인 비금속 체(nylon bolting cloth sieve)로 체질한 후 각각의 시료를 균등량 취하여 사분법에 의해 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다.

다) 분석 방법

(1) 중금속(Cu, Cd, Zn, Pb) 분석

전 처리한 시료용액을 ICP (Perkin Elmer XL3100)로 측정하였다.

(2) 입도분석

입도 분석은 체 분석(sieving)과 침강 분석(pipette method)을 병행, 실시하였다(박, 1983). 입도 분석은 Shepard(1954), 평균 입도(mean)는 Folk와 Ward(1954)의 분류 방법을 따랐다.

(3) 유기물 함량

시료를 110 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 후 2mm sieve를 통과한 시료 0.5g를 취하여 550 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열한 후 가열하기 전과의 무게 차를 유기물 함량으로 하였다.

(4) 부식화도

표층퇴적물의 부식화도는 Hakanson과 Jansson(1983)의 구분법인 T-N과 강열감량의 비로서 결정하였으며, T-N과 강열감량의 비가 20이하일 경우는 Oligohumic, 20~25일 경우는 Mesohumic, 25이이상일 때는 Polyhumic으로 구분된다.

(6) 중금속의 존재형태

중금속의 존재형태는 Tessier 등(1979)의 방법에 따라 adsorbed form, carbonate form, reducible form, organic form, residual form로 분석하였고 이들의 합을 총량으로 하였다(Table 2).

3. 결과 및 토의

가. 이화학적 특성

연구지역 퇴적물의 이화학적 특성을 분석한 결과 페탄광의 갱내수, 페탄광의 침출수, 광재담 침출수 등이 배출되는 지류(명진페탄광, 서진페탄광, 옥동페탄광, 광재담 침출수)의 퇴적물에서 낮은 pH를 나타내고 있으며 유기물의 함량은 상동읍지역과 중·하류의 농경지가 발달한 지역이 전반적으로 부화되어 이 지역이 연구지역에서 인위적 활동에 의해 오염지역임을 알 수 있다.

페탄광의 산성탄광폐수가 유입되는 지류에서 2.3~5.2로 강산성을 나타내었으나 상동광업소의 배출수가 유입되는 지류에서 6.9~8.3으로 중성 및 알칼리성에 해당되는 값으로 나타났다(table 2).

양이온치환용량은 6.2~30.1 cmol(+)/kg으로서 우리 나라 일반 농경지 토양 평균 9.2cmol(+)/kg(박 등, 1985)보다 대부분의 전지역에서 높게 나타났다(table 2). 이는 유해 중금속의 대부분이 양이온이라고 할 때 하천 퇴적물로부터 용출되는 유해 중금속을 하천의 수층 내부에서는 효율적으로 흡착할 수 없어, 하천 생태계에 중금속에 의한 오염 가능성이 사료된다.

질소의 함량은 0.2~2.1%로 구광재댐의 지하수 바닥의 퇴적물에서 2.1%로 가장 높은 값을 나타냈으며, 명진 폐탄광의 갱내수의 퇴적물에서 0.2%로 가장 낮은 값으로 나타났다(table 2). 이러한 총 질소의 함량은 1993년 환경부(0.08%)와 서울특별시(0.2%)에서 제안한 퇴적물 준설기준과 비교하여보면 전지역에서 기준을 초과하는 값으로 나타났다. 또한 1973년 Federal Water Quality Administration(0.2%)에서 퇴적물 규제 치와 비교해 볼 때 전지역에서 오염된 퇴적물로 분류되었으며, 1977년 EPA와 ACOE(U. S. Army of Engineers)에 의해 육수와 해양에서 준설된 퇴적물의 오염정도 평가기준치와 비교하면 전지역이 Heavily Polluted로 평가되었다.

Ignition loss의 함량은 1.2~15.6%로 구광재댐 지역의 정점 S-S에서 가장 높은 값을 나타냈으며, 구광재댐의 지하수 바닥의 퇴적물인 정점 OT-S에서 가장 낮은 값으로 나타났다. 이러한 Ignition loss 함량은 1993년 환경부(7.0%)와 서울특별시(10.0%)에서 제안한 퇴적물 준설기준과 비교하여보면 하상퇴적물이 대부분지역에서 기준을 초과하는 값으로 나타났다.

부식화 도는 0.6~47.4로 명진 폐탄광의 침출수가 유출되는 하천 퇴적물에서 76.6으로 가장 높은 부식정도를 나타낸 반면에 구광재댐의 침출수가 배출되는 구광재댐 지하수 퇴적물에서 4.8로 가장 낮아 부식화가 잘 진행된 상태로 나타났다(table 2).

퇴적물의 입도는 대부분이 Silt와 clay의 함량이 높은 claysilt로, 서진폐탄광지역의 퇴적물은 유속이 빠른 최상부지역인 정점 S-S(sand)을 제외한 전지역이 sansicl, siltyclay로 나타났다. 이러한 결과는 상류지역의 입자 크기 대부분이 silt와 clay로 중·하류보다 미세한 입자구조를 가지고 있어 오염물질의 농도와 64 μ m이하 입자사이에 밀접한 상관관계를 가지고있는(Kyle, 1991; Horowitz, 1991; Lin and Wu, 1992; Barbanti and Bother, 1993) 것으로 미루어 중·하류보다는 상류지역의 퇴적물의 오염물질농도가 높을 것으로 사료되며, 또한 재부유 가능성이 큰 크기로 조성되어(De Groot, 1982) 있어 유속에 의해 오염물질이 하류로 이동할 가능성이 큰 것으로 사료된다.

Table 2. Chemical and physical characteristic of sediments.

Site	pH	C.E.C.	TKN	Ig.	I.G./N	Texture
	1: 5	cmol(+)/kg	(%)	(%)		
M-S	2.3	30.1	0.3	14.2	47.4	clayey silt
S-S	2.5	25.5	0.4	15.6	35.4	silty clay
SD-S	7.5	12.1	1.6	14.2	8.9	clayey sand
KD	8.0	13.9	0.4	15.3	38.3	silty sand
US-S	6.9	13.3	1.6	14.3	8.9	sansicl
NT-R	5.7	9.6	0.3	14.2	47.4	sand
OT-S	7.5	13.2	2.1	1.2	0.6	sand
MS-S	7.8	10.5	0.6	13.7	24.0	sansicl
L-S	7.0	7.7	0.5	15.5	30.9	sand
OK-S	5.2	14.5	0.7	15.0	21.4	sansicl
DS-S	6.7	6.2	0.6	15.3	23.7	sansicl

나. 중금속의 존재형태

중금속이 민감한 환경변화에서 생물이용성과 하천수중 이동성에 가장 영향을 미칠 수 있는 형태는 adsorbed fraction이다. 그러나 퇴적물과 접하고 있는 수체의 심층부가 조건변화에 의해 pH가 낮아지거나 혐기성 상황이 되면 carbonate fraction이 수중으로 이동하여 저서 생태계나 수중 생태계에 영향을 줄 것으로 예측된다(Tesseir, 1979). 또한 퇴적물이 하천 깊은 곳이나 호수에 머물게 되면 하천과 호수의 특성상 수체의 심층이 혐기성 상황이 될 경우가 종종 발생하게되어 산화환원환경과 밀접한 관계를 가지고 있는 reducible fraction이 수체나 생태계로 이동할 가능성이 매우 높아진다(Teisser, 1979).

Fig. 2,3,4은 퇴적물 중 각 중금속의 총 농도 중 수체나 하천 생태계로 이동 가능성이 있는 Cd, Cu, Pb, Zn의 존재형태를 나타낸 것이다.

하천 퇴적물에 포함된 카드뮴 중 수체로 이동될 수 있는 labile한 부분은 19.8~56.7%로 상동읍 인구밀집지역의 지류와 폐탄광미 금속광산의 지류가 합류되는 정점 US-S에서 제일 이동성이 높게 나타났으며 폐탄광 지역의 지류가 유입되는 곳의 퇴적물에서 가장 낮은 값을 나타냈으며(Fig. 2), 구리는 총량이 550.9~1,515.1mg/kg로 상동광업소의 배출수가 유입되는 지류의 퇴적물인 정점 SD-S에서 1,515.1mg/kg으로 가장 높았으며 옥동 폐탄광의 침출수가 유입되는 지류의 퇴적물 정점 OK-S에서 550.9mg/kg으로 가장 낮은 값으로 나타났다(Fig. 3).

납의 총량은 249.6~644.6mg/kg로 옥동천 하류의 옥동 폐탄광의 배출 수와 옥동의 인구밀집지역의 생활하수가 유입되는 하천의 퇴적물인 정점 OK-S에서 가장 높았으며 거도 폐금속광산의 배출수가 유입되는 지류의 퇴적물인 정점 KD에서 249.69mg/kg으로 가장 낮은 값으로 나타났다. 퇴적물에 함유된 납의 존재형태는 adsorbed fraction 0.2~18.8mg/kg으로, carbonate fraction은 7.1~40.4mg/kg, reducible fraction은 19.1~140.4mg/kg, organic fraction은 12.2~188.8mg/kg으로 나타났다. 서진 폐탄광의 산성광산배수가 유입되어 수체의 pH가 3.0 이하인 정점 S-S에서 125.7mg/kg으로 가장 낮은 값으로 나타났다.

아연의 총량은 214.0~2,945.8mg/kg으로 서진 폐탄광의 배출수가 합류되는 정점 S-S에서 2,945.8mg/kg으로 가장 높은 값을 나타냈고, 폐탄광의 갭내수 및 침출수가 유입되는 지류와 상동광업소의 배출수가 유입되는 지류 및 거도 폐금속광산의 산성광산 배수가 유입되는 지류, 광재댐의 침출수가 유입되는 지류가 합류되어 흐르는 본류의 중하류의 정점 MS-S에서 214.0mg/kg으로 가장 낮은 값으로 나타났다.

아연의 존재형태는 adsorbed fraction 1.0~18.7mg/kg, carbonate fraction은 4.3~68.7mg/kg으로 나타났다.

Reducible fraction은 12.6~414.3mg/kg으로, organic fraction은 12.2~630.4mg/kg, residual fraction은 108.3~2787.0mg/kg으로 나타났다.

연구지역인 옥동천 하천 퇴적물에 함유되어 있는 Cd, Cu, Pb, Zn의 존재형태는 특성상 residual fraction을 제외한 존재형태 중 organic fraction 이 가장 높은 농도를 나타냈으나, yellow boy 현상을 보이는 지역의 퇴적물에서 reducible fraction이 가장 높은 부분 비율을 차지하였다. 이러한 것은 철산화물과 망간 산화물과 결합된 형태인 reducible fraction이 yellow boy(황갈색침전물)의 구성물인 Fe_2O_3 및 SO_3 , H_2O 로 구성된 $Fe_8O_8(OH)_{4.5}(SO_4)_{1.75}$ (Bigham et al., 1996) 침전 화합물은 모두수산화물로서, 일반적으로 이들의 표면은 구조내에 존재하는 OH-에 의해 정전기적으로 음성을 띄게 된다(Kinniburgh, 1981). 또한 이들이 수용액내에 존재하게 되면, 표면에 흡착된 H^+ 와 OH^- 의 양에 따라 전하가 결정된다. 즉 pH가 낮으면, 수용액내의 H^+ 이온들이 정전기적으로 양성인 다른 금속이온들의 흡착을 방해하며, 반대로 pH가 높으면, 금속이온들이 침전물의 표면에 흡착되어 있는 H^+ 이온과 교환반응을 하게 되어 침전물의 표면에 흡착될 수 있다(허, 1998). 따라서 하천수 화학조성의 변화에서 볼 수 있었던 부성분 원소들의 감소는 주성분원소가 침전됨에 따라 그들의 고상에 흡착되어 제거되어 퇴적물에 축적되는 것으로 사료된다 따라서 yellow boy 현상이 나타난 지역에서 중금속의 존재형태 중 대부분이 철산화물 구조에 의해 결합된 형태의 reducible fraction의 비율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의 분해시 용출이 일어날 가능성이 크므로 퇴적물의 분해의 정도를 평가할 수 있는 부식화를 분석하여 이동가능성에 대한 결과를 알아보는 것이 중요할 것으로 사료되며, 광물의 결정 구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 되지 않으나 풍화 및 분해(decomposition) 등에 의해서 용출될 가능성이 있으나 매우 희박할 것으로 사료된다.

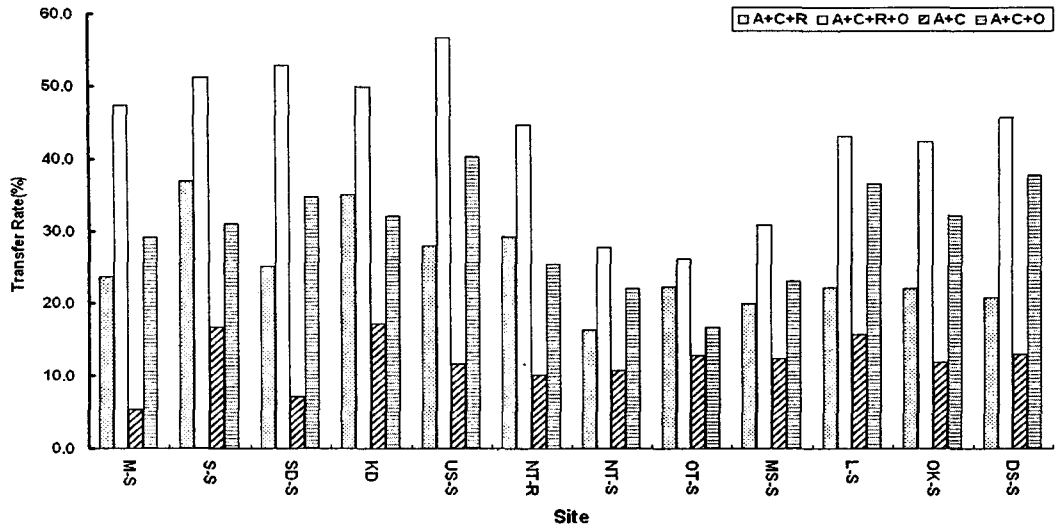


Fig. 2. The ratio of labile fraction to total metal content of cadmium in sediments.

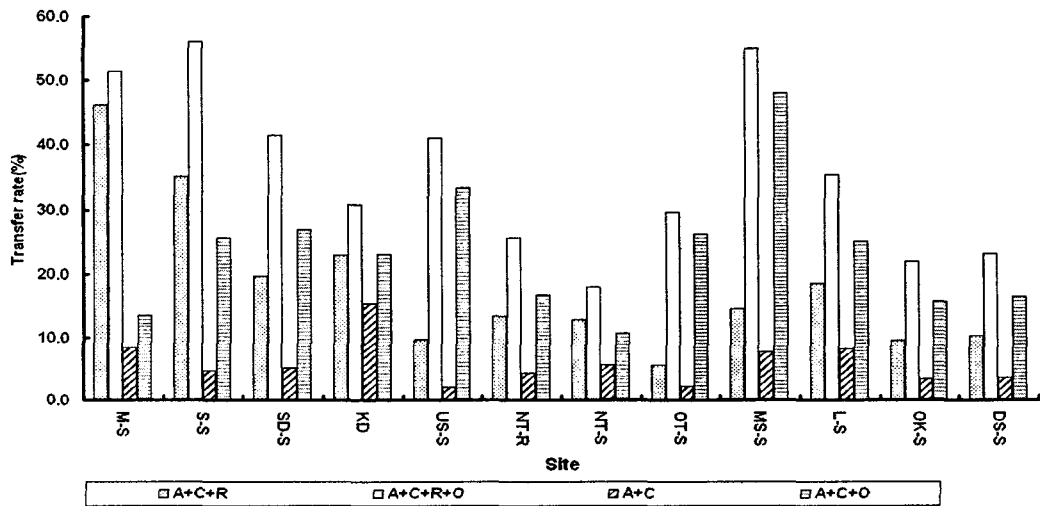


Fig. 3. The ratio of labile fraction to total metal content of lead in sediments.

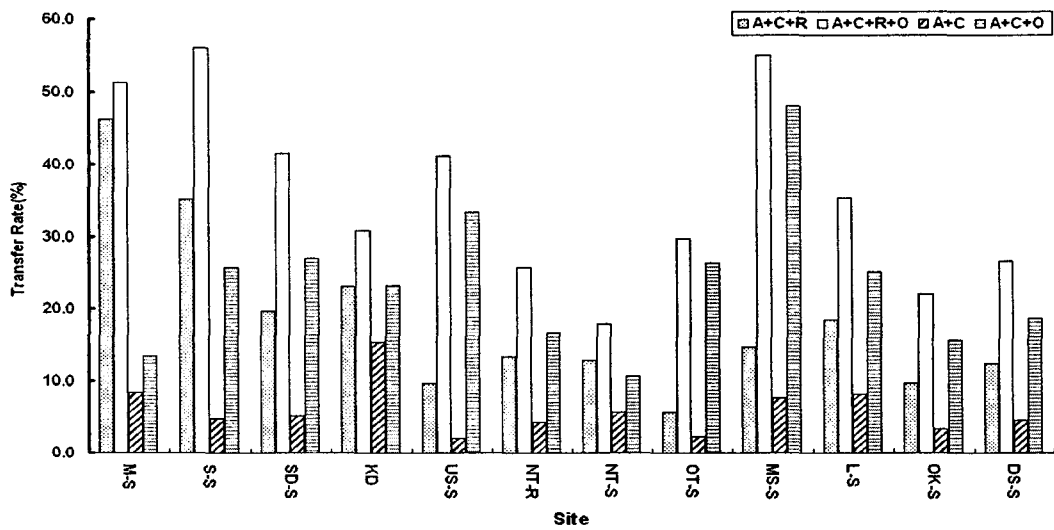


Fig. 4. The ratio of labile fraction to total metal content of zinc in sediments.

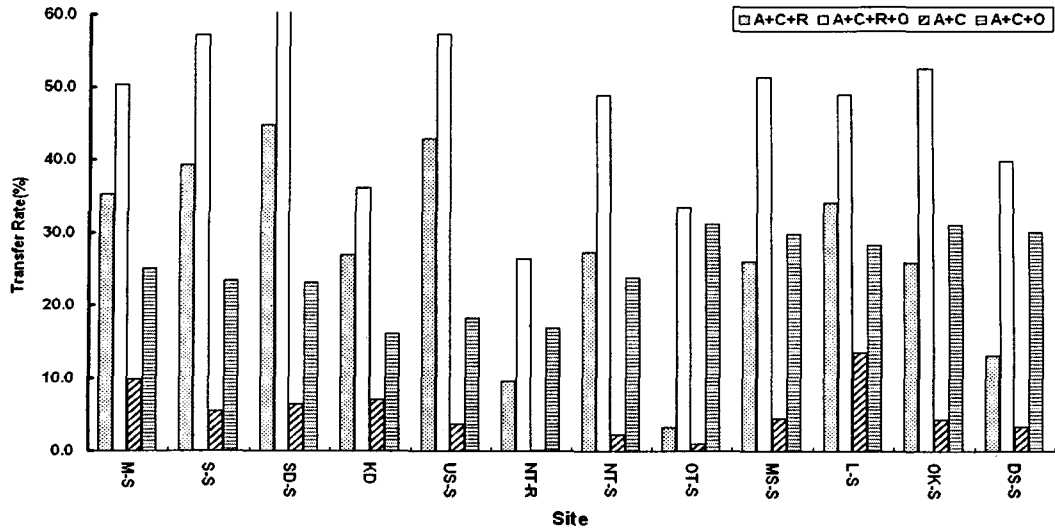


Fig. 5. The ratio of labile fraction to total metal content of copper in sediments.

4. 결론

옥동천 유역에 분포하는 명진, 서진, 옥동탄광 등의 폐탄광과 상동광업소, 거도광산 등의 금속광산, 광미폐재를 쌓아둔 광재댐과 그 주변지역을 대상으로 퇴적물에서의 오염현황을 파악하고 토의한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 퇴적물에 함유된 중금속 존재형태에 따른 이동 가능비에 대한 비교 결과 일부 중금속(Cd, Ni, Zn)에서 adsorbed fraction과 carbonate fraction 합이 오염지라고 예상되는 폐탄광 지역보다 금속광산과 석회광산 지역에서 높은 경향을 보여 이 지역은 낮은 pH에 의해 퇴적물 부분이 영향을 받았을 것으로 사료된다.

2) Cd, Cu, Pb은 pH가 낮게 나타내는 지역에서 Reducible fraction 비율이 높아지는 경향을 보이고 있어 철 및 망간 산화물과 결합된 형태의 중금속이 퇴적되면서 나타나는 현상으로 사료된다.

3) 이동가능성 부분에 대한 평가는 폐탄광 지역의 정점에서 높게 나타나 하천 퇴적물 복원에 있어서 우선 처리 할 대상으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Park, Y.A. 1996. Designing and applicability of soil pollution indices for estimating quality of soil polluted with heavy metals and arsenic, J. of KOSES 1(1):47-54.
2. Forstner, U. and W. Salomon. 1991. Mobilization of metals from sediments, Metals and Their compound in environment, Ed. by E, Merian, p.379-398
3. Jung. 1995. Heavy metal contamination of soil, plants, waters and sediments in the vicinity of malliferous mine in Korea, Ph.D thesis, University of London, p.455.
4. Sengupta, M. 1993. Environmental impacts of mine drainage on streams of United States. Env. Geol. Water Sic. 11:141-152
5. Davis, J.A. and Leckie, J.O. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface,

Journal of Colloid and Interface Science 67:90-107.

6. Tessier, A., P.G.C. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical chemistry, 51(7):844-851.
7. Park, Y.A. 1984. Distribution and transportation of fine-grained sediments on the innercontinental shelf off the Kueem river estuary, Korea, J. of Geo. Soc. of Korea 20(2):154-168
8. Hakanson, L. and M. Jansson. 1983. Principles of lake sedimentology. Springer -Verlag, Berlin, 316.