

도곡 Au-Ag-Cu광산 및 화천 Au-Pb-Zn광산 주변지역 중금속의 화학적 형태 및 오염 특성

이성은* · 전효택 · 이진수

1. 서 론

국내 휴·폐금속광산 주변지역을 대상으로 광산활동으로인한 독성 중금속 원소들의 주변 환경 유출과정 및 정도를 규명하여 생활에 미치는 환경오염의 가능성을 조사하는 환경지구 화학적 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 이들 중의 대부분은 적절한 환경복원시설이 설치되지 않아, 방치된 광미와 폐석에 의해 주변지역의 환경오염이 발생되는 것으로 보고되고 있다. 국외의 경우 광산활동의 주요한 폐기물인 광미와 폐석에 대한 매립 및 처리 모델 개발, 침출수 관리 등 다양한 환경오염 방지 및 복구 연구가 수행되고 있다.

특히 광산활동은 주요한 환경 점오염원으로서 많은 비철금속 광산의 광석광물은 황화광물이며 이들의 산화작용에 의한 황산염 공급으로 인해 토양 및 수계의 산성화와 중금속 이온의 용출로서 주변 환경에 자연적 수준 이상의 오염현상을 발현한다. 이러한 폐광산 주변지역의 중금속 환경오염 양상은 주 생산 광종 및 관련 광물, 주변 지형, 지질 및 수리학적 특성, 경작활동 등 다양한 현장 특수성(site-specific)에 의존하여 나타나며 정확한 환경영향 평가를 위해서는 각 지역에 대한 정밀조사가 필요하다(안주성, 2000).

이 연구에서는 도곡 및 화천광산을 대상으로 환경지구화학적 오염조사를 통해 오염원을 감지한 후, 지하수, 지표수, 토양, 퇴적물, 농작물내 유독성 원소들의 오염수준, 오염범위, 화학적 형태, 분산특성 및 이동경로 등을 파악하여 궁극적으로 오염특성을 알아보고자 하였다.

2. 시료채취 및 분석방법

본 연구를 위해서 경북 영덕군 축산면 산 185-6에 위치하는 도곡광산과 경북 영덕군 영덕읍 화천1리 56번지에 위치한 화천광산을 대상으로 각각 2002년 10월에 지표수, 지하수, 토양, 퇴적물, 농작물 시료를 채취하였다. 도곡광산은 금, 은, 동을 주 개발대상으로 하는 광산으로 80년대에 봉화산 정상에 한국통신 기지를 건설하면서 도로개설 등의 각종공사로 인해 대부분의 갱도가 함몰, 붕괴되었고, 주변지질은 퇴적암과 석영반암으로 구성되었다. 화천광산은 금, 연, 아연을 주개발대상으로 하는 광산으로 주변의 지질은 상부 주라기와 하부 백악기에 속하는 것으로 보이는 역암, 회색사암 및 흑색 셰일로 구성되어 있다.

채취된 물시료는 시료채취 후 현장에서 수소이온농도(pH), 산화환원전위(Eh), 온도, 전기전도도, 탁도, 용존산소(DO)를 측정하였다. 양이온 정량분석은 AAS, ICP-AES, ICP-MS를 이용하였고, 음이온의 정량분석은 IC를 이용하였고, HCO_3^- 는 적정법으로 측정하였다.

광미, 토양, 퇴적물 시료는 자연 건조하여 수분을 제거한 후, 건조된 시료들은 -10 mesh(2 mm)체를 이용하여 통과분에 한하여 사분법을 이용, 대표시료를 선정하여 다시 -80 mesh(<180 μm)이하의 입도로 미분쇄하여 각각의 시료를 토양오염공정시험법과 왕수로 분

주요어: 폐금속광산, 중금속, 연속추출분석(Sequential extraction)

서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부(chon@snu.ac.kr)

해하였다. 공정시험법은 -10 mesh 건조토양 10g에 0.1N HCl 50ml를 가하여 1시간동안 진탕한 부유액을 화학분석용으로 준비하였으며, 일부의 시료들은 -80 mesh 건조토양으로 왕수분석을 하여 용액을 만든 후, ICP-AES와 AAS로 분석하였다.

식물시료는 3회이상 증류수로 세척한 후 자연건조하여 식물용 믹서기를 이용하여 미분쇄하여 분말시료를 제작하였다. 미분쇄한 식물 2.0g을 취하여 100ml 삼각플라스크에 넣고 유기물을 처리하기 위하여 5ml의 질산을 넣고 24시간 이상 방치하였다. 시료의 분해는 휘발성 질산 5ml씩 세 번으로 나누어 최종 15ml를 넣어 시험관을 50℃에서 3시간, 100℃에서 3시간, 150℃에서 10시간, 그리고 160℃에서 완전건조하고, 3ml의 과염소산을 넣고 다시 50℃에서 10분, 100℃에서 18시간 가열하고 190℃에서 완전 건조시켰다. 플라스크를 냉각시킨 후 5M 염산 3ml를 넣고 70℃에서 30분 가열하여 용출시킨 후, 증류수 13ml를 넣어 최종용액 16ml를 AAS로 분석하였다.

3. 결과 및 토의

물시료(mine water, stream water, ground water)에 대한 현장측정 결과, 도곡광산의 pH는 평균 7.6, 화천광산의 pH는 평균 7.7정도로 중성에서 알칼리성으로 나타났고, Eh-pH diagram에 도시해 본 결과, 모두 자연수 영역 내에 도시됨을 알 수 있었다. 양이온의 경우 수질환경보전법에 명시된 '광산갱수 및 침출수 수질과 오염물질 배출허용기준(가'지역)'인 Mn 10 mg/L, As 0.5 mg/L, Cu 3 mg/L, Cd 0.1 mg/L, Pb 1 mg/L, Zn 5 mg/L과 비교하면, 도곡광산의 시료는 상부갱 주변의 물시료에서 Cd과 Zn가 이 기준을 초과하여 나타났고, As은 전 지점에 대해서 모두 초과하여 나타났다. 또한 화천광산의 시료는 대부분의 중금속들은 이 기준을 초과하지 않았고, As만 전 시료에 대해서 이 기준을 초과하여 나타났다.

광미와 토양에서의 비소 및 중금속의 함량을 Kloke(1979)에 의한 총합량 오염기준치와 비교할 때, 도곡광산의 경우 As는 1개의 산토양, Cd는 2개의 산토양과 1개의 밭토양, Pb와 Zn도 각각 1개의 산토양에서 이 기준을 넘는 것으로 나타났다. 즉 대부분의 중금속이 부화된 것으로 나타난 지점이 도곡광산 하부의 광미더미 부근 산토양으로 극심한 오염상태를 나타냈다. 화천광산의 경우는 As는 4개의 토양, Cd는 4개의 토양, Pb는 6개의 토양, Zn는 2개의 산토양에서 이 기준을 넘는 것으로 나타났다. 광미더미 부근의 토양과 광미의 경우는 대부분의 중금속이 부화된 것으로 나타났다. 퇴적물은 OME(Ontario Ministry of the Environment, Persaud et al., 1989) 기준과 비교하였을 때, 도곡광산과 화천광산 시료 모두 Cd, Cu, Pb, Zn에 대해서 tolerable level을 넘어서는 것으로 나타났다. 특히 Cd과 Zn 경우, 높은 함량을 나타내서 심각한 오염상태임을 알 수 있다. 따라서 채취한 퇴적물들은 인접한 광미에 의해서 직접적으로 영향을 받는 것으로 판단된다.

이러한 토양과 퇴적물의 오염은 단일 원소에 의한 오염현상이라기 보다는 여러 원소들이 복합적으로 부화되어 있으므로 각 토양에 대한 종합적인 오염 정도의 평가가 이루어져야 한다. 따라서 다원소오염을 평가하기 위한 오염지수(Pollution Index)의 개념을 적용하여 왕수를 이용한 토양 시료의 화학분석결과에 대해서 Kloke가 제시한 토양의 최대허용치를 사용하여 오염지수를 산출하였으며, 그 계산식은 다음과 같다.

$$P.I.(total) = \frac{\frac{As}{20} + \frac{Cd}{3} + \frac{Cu}{100} + \frac{Pb}{100} + \frac{Zn}{300}}{5}$$

오염지수가 1.0을 초과하는 토양이 오염토양으로 분류되는데, 도곡광산 시료들의 경우 광미 시료들은 모두 10을 초과하는 과부화를 나타내었고, 토양 시료는 길과 인접해 있는 하나의 시료만이 1.0을 초과하는 것으로 나타났으며, 본갱 주변의 중금속 오염이 심각함을 알 수 있다. 화천광산의 경우, 본갱 주변의 광미와 일부 토양 시료들의 경우 1.0을 초과하여 나타났고, 특히 Pb와 Cd의 오염이 큰 것으로 나타났다. 이는 화천광산이 과거에 주로 연, 아연을 주개발대상으로 하는 광산이었기 때문에 특히 Pb의 함량이 높은 것으로 판단된다.

식물 시료 내의 중금속 함량의 측정결과, 도곡광산의 시료들은 Cd를 제외하고는 일반적으로 오염되지 않은 식물 배경값의 범위에 들어가는 것으로 나타났고, 단지 Cd만 모든 식물 시료 내에서 평균함량을 초과하여 부화되어 있는 것으로 나타났다. 또한 광미를 제외한 토양 시료들 중에서 유일하게 P.I.이 1.0을 초과하여 나타난 지점에서 무의의 경우 Zn이 배경값보다 높은 함량을 나타내었다. 화천광산 주변의 경작지 토양에서 재배되고 있는 농작물 시료들 내 중금속의 함량은 Cd와 As만 오염되지 않은 식물 내 평균함량을 초과하는 것으로 나타났다. 특히, Cd의 경우 대부분의 시료에서 식물 내 평균함량을 초과하여 나타났다.

식물체 내 원소의 흡수정도에 대한 평가하기위해서 Brooks(1983)에 의해서 제안된 식물에서의 원소함량과 이동을 비교하는 방법인 생물학적 흡수계수(Biological Absorption Coefficient, BAC)를 계산해본 결과, 도곡광산 주변지역 농작물 내의 중금속 원소들의 흡수계수는 열매시료에서는 Cu가 가장 높은 함량을 나타내었고, Zn, Cd, As, Pb순으로 감소하였다. 잎시료에서는 Zn가 가장 높은 함량을 나타내었고, Cu, Cd, As, Pb 순으로 감소하였다. 즉 상대적으로 이동성이 높은 Cd와 Zn의 흡수계수가 높게 나타나 토양에서 식물로의 원소의 흡수정도가 높을 것으로 판단되고, 또한 이동성이 낮은 Pb가 가장 낮은 값을 나타내었다. 화천광산 주변지역의 농작물 내의 중금속 원소들의 흡수계수는 벼이삭의 경우는 Cd, Zn, Cu가 비슷한 값으로 높게 나타났고, 벼줄기에서는 As, Cd, Zn, Pb가 비슷한 값으로 높게 나타났고, Pb만 조금 낮은 값을 나타냈다. 즉 상대적으로 이동성이 높은 원소들의 흡수계수가 높게 나타나 토양에서 식물로의 원소들의 흡수정도가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

토양 내의 중금속 원소들의 존재형태를 규명하기 위해서 연속추출분석을 실시하였다. 연속추출분석법은 토양으로부터 식물이 흡수가능한 중금속원소들의 함량을 예측하고, 그것을 통하여 중금속 원소들이 토양에서 식물로 이동되는 경로를 추적하고, 장기적인 오염원의 처리에 유용한 정보를 얻을 수 있다. 연속추출분석시에는 토양에서 중금속을 다른 정도로 유출시킬 수 있는 시약을 사용하는데 본 연구에서는 BCR(European Community Bureau of Reference; Whalley and Grant, 1994) 분석법을 기본으로 수행하였다. Cu의 경우, 도곡광산 토양시료의 대부분은 산화성 형태와 잔류상의 형태의 존재비율이 50-90% 정도로 매우 높게 나타났고, 광미시료는 잔류상 형태가 48%, 환원성 형태가 29%를 나타냈다. 화천광산의 시료 역시 토양시료들과 광미시료의 대부분이 잔류상의 형태, 산화물의 형태로 존재하고 있는 것으로 나타났다. Pb의 경우, 도곡광산과 화천광산의 시료 모두 대부분이 잔류상의 형태로 존재하고 있는 것으로 나타나 Pb가 광물격자 내에 존재하고 있다고 예측할 수 있다. 또한, 도곡광산의 일부 토양시료들은 27-44% 정도로 비교적 높은 환원성 형태의 존재 비율을 나타내고 있는데, 이는 철이나 망간 산화물과의 결합형태를 나타낸다. Zn은 교환성 형태의 존재비율이 다른 금속 원소들에 비해서 비교적 높게 나타났고, 다른 중금속보다는 다양한 화학적 형태로 분포하고 있다. 도곡광산의 광미시료의 경우는 71%의 높은 잔류상 형태의 존재비율을 나타냈으며, 화천광산의 시료들은 광미시료보다는 토양시료들에서 40-71%정도의

보다 높은 잔류상 형태의 존재비율을 나타내었다. 대부분의 중금속들이 광미와 토양시료에 대해서 교환성 형태의 존재비율이 상대적으로 낮게 나타나 수계와 식물로의 이동과 용출정도가 낮을 것으로 판단되나 일부 토양 시료들의 경우 특정 원소가 비교적 높은 교환성 형태의 존재비율을 나타내고 있어 장기적으로 오염이 가속화될 가능성을 나타내고 있다.

4. 결 론

연구대상 지역인 도곡광산과 화천광산을 대상으로 광미와 토양시료들을 분석해본 결과, 본갱 주변의 광미시료들과 일부 토양시료들의 중금속 원소들에 대한 오염지수가 1.0을 초과하는 부화를 나타내고 있었고, 특히 도곡광산의 광미시료들은 모두 10을 초과하는 과부화를 나타내고 있어 본갱 주변의 중금속 오염이 심각함을 알 수 있다. 또한 하상퇴적물 시료도 대부분의 중금속에 대해서 오염이 진행중임을 나타내었고, 특히 화천광산의 경우 Pb의 함량이 매우 높게 나타났다. 연구 대상지역 주변의 농작물을 대상으로 중금속 원소들의 흡수계수를 구해본 결과, 상대적으로 이동성이 높은 Cd와 Zn이 높게 나타났고, 대부분의 식물 내 기관에 따른 차이를 거의 보이지 않아서 이들 중금속들의 식물 내의 이동은 크지 않음을 알 수 있다. 또한 광미와 토양시료를 대상으로 연속추출분석을 실시한 결과, Zn의 경우는 대다수의 시료에서 수계와 식물로 쉽게 용출될 수 있는 형태의 함량이 다소 높게 나타나 장기적으로 오염을 가속화될 전망이므로 처리를 위한 대책이 필요할 것으로 판단되고, 다른 중금속들에 대해서 일부 토양내에 교환성 형태의 존재비율이 다소 높게 나타나, 보다 체계적인 관리가 요구된다.

5. 참고문헌

- 안주성, 2000, 금은 광산활동에 의한 비소 및 중금속 환경오염과 광산폐기물 격리저장 처리 기법, 서울대학교 박사학위논문, 171p.
- Brooks, R. R., 1983, Biological methods of prospecting for minerals, John Wiley and Sons, 321p.
- Kloke, A., 1979, Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil, paper presented at United Nations-ECE Symp.
- Persaud, D., R. Jaagumagi and A. Hayton, 1989, Development of provincial sediment quality guidelines. Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch. Aquatic Biology Section, Toronto, Ontario, Canada.
- Whalley, C. and Grant, A., 1994, Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference(BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment, Anal. Chim. Acta, v.291, p.287-295.