

서보광산 주변의 중금속 오염평가

강민주¹⁾ · 최상훈²⁾ · 이평구¹⁾ · 신성천¹⁾

1. 서 론

폐광된 서보광산 주변의 주요 중금속 오염원으로는 폐광석과 과거에 선광을 하였던 시설 부근에 방치되어 있는 광미를 들 수 있다. 과거 선광시설 주변에서 채취한 광미에는 황화광물이 다량으로 함유되어 있어 계속 방치되어 있을 경우에는 장마 기간동안 유실되어 하천 퇴적물을 크게 오염시키는 원인이 될 수 있다. 또한, 이 광미에 다량으로 함유되어 있는 황화광물이 산화작용을 받을 경우, 용해된 중금속 원소가 주변 토양 혹은 하천퇴적물 오염의 원인이 될 수 있다. 따라서 이번 연구에서 산분해 방법을 이용하여 오염된 토양과 광미가 함유하고 있는 중금속 원소의 종류와 각 중금속 원소의 총 함량을 파악하고, 연속추출 방법을 통하여 이들 원소의 존재형태를 밝히고자 하였다. 이들 결과는 서보광산 주변 오염 평가와 함께 서보광산 지역의 복원방안을 제시하는데 기초 자료로 이용될 것이다(정명채, 1994; 강민주, 2003).

2. 시료채취 및 실험방법

서보광산 주변의 중금속 오염에 대한 연구를 수행하기 위해서 과거의 선광시설 주변에 방치되어 있는 광미시료를 채취하였고, 과거에 광산사무실이 있었을 것으로 추정되는 장소로부터 오염된 토양시료를 채취하였다. 시료채취는 모종삽을 이용하였고 광미시료는 random하게 채취한 것과 그 중 수직단면으로 색이 구별되는 것을 채취하였다. 색에 의해 구별되는 시료는 표면을 걷어내고 상부시료(3~8cm), 중앙부시료(심도 8~11cm), 하부시료(심도 11~20cm)로 나누어 채취하였다.

광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 총 중금속 함량을 측정하기 위해 실시한 전함량 분석을 실시하였다. 이번 연구에서는 불산을 사용하지 않은 산분해 방법을 선택하였다. 시료 1g에 HNO_3 5mL를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후, HClO_4 와 HNO_3 (1:5 비율)의 혼합산을 10mL를 넣고 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시킨다. 마지막으로 6N HCl를 10mL를 넣고 30분간 끓인다(Al-Shukry *et al.*, 1992). 이후, 0.45μm 필터로 여과하였다. 또한 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 화학적 존재형태를 알기 위해 시료 1g을 취하여 Tessier *et al.* (1979)가 제시한 연속추출법을 이용하였다. 중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석원소는 As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, 및 Zn이었다.

3. 결과

1) 광미와 오염된 토양의 중금속 총함량

광미시료에서 가장 함량이 높은 중금속 원소는 As(3,014 ~ 27,049μg/g)이었으며, 그 다음으로 Pb(1,782 ~ 9,659μg/g)가 높은 함량을 나타냈다. 이들 원소는 비오염 지역의 토양과 비교하여 각각 최대 288배와 150배까지 농집되어 있다. Zn, Cd, Cu 및 Co도 비오염 지역의 토양과 비교해서 높은 함량을 나타내고 있다. 오염된 토양의 경우에는, 가장 함량이 높

은 중금속 원소는 As(평균 $8,480\mu\text{g/g}$)이었으며, 그 다음으로 함량이 높은 원소는 Zn(평균 $3,693\mu\text{g/g}$)이었다. 비오염 지역의 토양과 비교해서 Cu, Pb 및 Cd도 높은 함량을 나타냈다 (Table 1). 이들 원소함량이 높은 것은 연구지역에서 산출되는 주요 광석광물인 유비철석 (FeAsS), 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS₂)와 산화광물인 jarosite의 영향인 것으로 판단된다. 중금속 함량이 높은 순서는 광미의 경우, As》Pb》Zn》Co》Cu》Cd이며, 오염된 토양은 As》Zn》Pb》Cu》Co》Cd이다. 광산지역의 오염되지 않은 토양과 비교하여 부화가 크게 야기된 원소의 순서는 광미의 경우, As》Pb》Zn》Cu》Cd》Co이며, 오염된 토양은 As》Zn》Cu》Pb》Cd》Co이다.

2) 심도별 중금속 총함량

상부시료와 중부시료의 중금속 함량을 비교하면, 중부시료의 중금속 및 미량원소 함량이 상부시료에 비해 크게 감소한 것이 확인되었으며, 이는 중금속 및 미량원소의 용출에 기인된 것을 지시하고 있다. 특히, Zn과 Cd가 가장 용출이 잘되는 원소인 것으로 추정되며, 그 다음으로 Co, Cu 및 As가 용출이 많은 것으로 추정된다. 가장 용출이 되지 않은 원소는 Pb이었다. 중부와 하부시료를 비교하면, 용출이 심하였던 As, Co, Zn, 및 Cd는 하부에 더 높은 함량을 보이고 있으며, 이는 용출된 이들 원소가 하부에 침전되거나 고정화되는 것을 지시한다. Pb는 하부에서 함량이 크게 감소하여 표토 20cm 지점에서 용출이 발생하고 있는 것으로 추정된다. Cu는 중앙부와 하부의 함량 차이가 거의 없어 11cm 이하의 깊이부터는 더 이상의 용출이 없을 것으로 추정된다.

Table 1. Concentration($\mu\text{g/g}$) of heavy metals in tailing, contaminated soil and background soil from the Seobo mine

Sample	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
tailing	mean	12,447.2	32.9	577.0	178.7	25,176.8	148.5	6,129.0
	median	12,725.9	30.9	588.1	208.2	27,322.6	115.6	5,325.9
	stdev	8,942.6	26.5	339.5	88.4	7,423.1	79.0	3,028.9
	max	27,048.6	73.3	977.1	269.0	31,871.2	293.4	9,658.7
	min	3,013.6	5.1	202.6	43.1	15,827.3	88.1	1,782.4
Contaminated soil	8,480.3	40.1	411.6	464.6	22,920.3	46,324.1	1,896.0	3,692.9
Upper part(3-8cm)	12,067.2	73.3	977.1	269.1	31,871.2	99.11	5,296.6	4,041.5
middle part(8-11cm)	3,822.8	3.07	124.4	57.5	10,963.2	81.21	3,902.2	83.5
lower part(11-20cm)	7,014.7	5.62	245.8	61.0	17,510.8	79.39	967.1	105.0
background soil	93.9	1.99	89.3	12.3	8,632.2	361.88	64.6	83.0

3) 광미의 존재형태

서보광산의 광미의 경우, 잔류형태가 절대적으로 우세한 원소는 As와 Mn으로 각각 전체 함량의 83%와 88.1%이었다. Pb는 양이온교환의 형태로 존재하는 함량이 38.4%이었으며, 잔류형태와 산화철광물의 형태로 수반된 함량도 각각 39.7%와 16%이었다. Cd, Co 및 Zn은 주로 잔류형태로 존재하였으며(각각 전체 함량의 74.6%, 74% 및 67.7%), 그 다음으로 황화광물의 형태(각각 19.7%, 22.7% 및 25%)와 수반되었다. Cu와 Fe는 각각 전체 함량의 57.2%와 56.1%가 잔류형태로 검출되었고, 황화광물의 형태로 각각 38.5%와 37%가 검

출되었다(Fig.1).

4) 오염된 토양의 존재형태

서보광산의 오염된 토양에 함유되어 있는 As, Fe 및 Cu 등의 원소는 불용성형태인 잔류형태가 가장 우세하였으며, 각각 전체 함량의 96.4%, 89.9% 및 88.1%이었다. Pb는 전체 Pb 함량의 68.4%가 잔류형태로 수반되었고, 그 다음으로 24.1%가 황화광물 및 유기물과 수반된 형태로 존재하였다. Zn, Mn, Cd 및 Cu는 산화철망간광물로 존재하는 함량(각각 전체 함량의 66%, 51%, 49.6% 및 48%)이 높았으며, 그 다음으로 잔류형태로 존재(각각 전체 함량의 21.4%, 29.8%, 33.9% 및 40.1%)하였다(Fig.1).

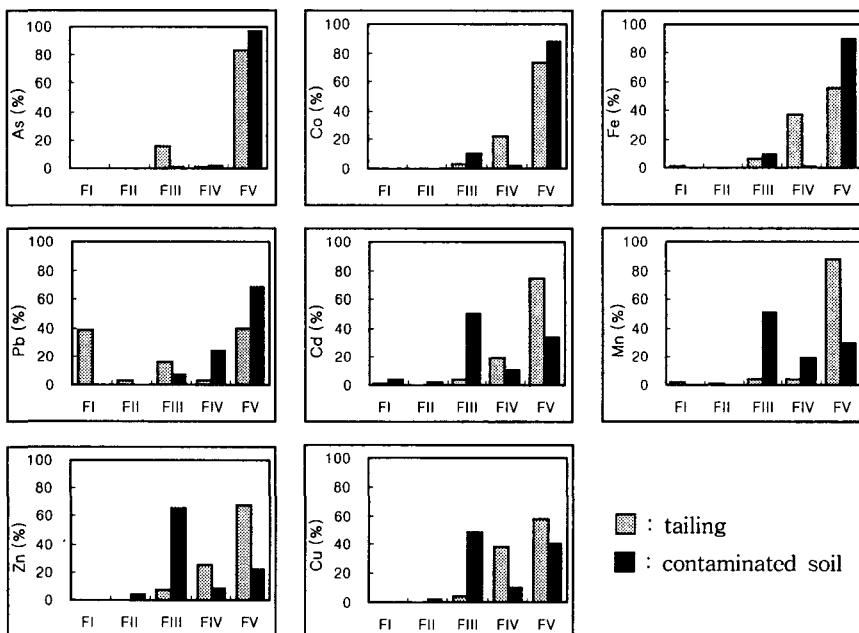


Fig.1. The mean chemical partitioning of trace and major elements within different fraction(FI - FV) in tailing and contaminated soil from Seubo mine.

4. 결론

중금속 총 함량을 연구한 결과, 서보광산 주변환경에 오염확산이 가장 우려되는 중금속 원소는 As, Pb, Zn, Cu 및 Cd였고, 이는 광미에 잔존하는 황화광물의 광물조성과 밀접한 관계가 있는 것으로 평가되었다. 오염되지 않은 토양과 비교하여 농집이 많이 이루어진 중금속 원소 순서는 광미시료의 경우, $\text{As} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Fe}$ 이었고, 오염된 토양은 $\text{As} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Co}$ 이었다. 광미의 심도별 원소함량 변화는 상부와 중부 시료를 비교한 결과, Zn과 Cd이 가장 용출이 잘되는 원소이었으며, Pb가 가장 용출되지 않은 원소로 확인되었다. 중앙부와 하부 시료를 비교한 결과, Fe, As, Co, Zn 및 Cd는 중앙부에서 용출된 이들 원소가 하부에서 침전되거나 고정화되고 있다. 중앙부에서 거의 용출이 일어나지 않았던 Pb는 하부에서 용출이 발생하였다. Cu와 Mn은 중앙부와 하부의 함량 차이가 거의

없어 더 이상의 용출이 없는 것으로 평가되었다. 중금속의 존재형태 규명연구에서는 광미에 함유된 As, Mn, Cd, Co 및 Zn은 주로 안정한 상태인 잔류형태로 존재하였다. Pb는 양이온 교환형태가 매우 우세하였으며, 이는 매우 불안정한 형태로 존재하는 것을 지시하며, 오염 확산이 우려된다. Cu와 Fe의 경우, 산화환경에서는 불안정한 황화광물의 형태로 존재하였다. 오염된 토양에서는 As, Co Cd, Cu, Zn, Fe 및 Mn은 주로 안정한 형태로 존재하는 반면에 Pb는 산화환경에서 불안정한 형태로 존재하였다.

5. 참고문헌

1. 강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위 논문, 178p.
2. Al-Shukry, R., Serpaud, B., Matejka, G. and Caullet, C. (1992) Sepeciation des Metaux Lourds dans les Sediments d'un Cours d'Eau en aval d'un Rejet Industriel. Environ. Sci. Technol. v. 13, p. 129-140.
3. 정명채 (1994) 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구. 자원환경지질학회지, 27권, 5호, p. 469-477.
4. Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Chem., v. 51, p. 844-851.

주요어 : 서보광산, 중금속 오염, 총함량, 연속추출, 존재형태

- 1) 한국지질자원연구원 환경지질연구부, 1nanikka@hanmail.net
- 2) 충북대학교 지구환경과학과