

구룡광산의 광미외 오염된 토양에 대한 중금속 존재형태 비교

연규훈, 이평구, 최상훈*, 박성원, 신성천

한국지질자원연구원 지질환경재해부 환경재해연구실, *충북대학교 지구환경과학과
e-mail: pain-killer@hanmail.net

<요약문>

광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 중금속은 물리·화학적 환경 변화에 따라 안정화되어 자연적으로 정화가 진행되거나, 혹은 재용출 될 수 있어 중요한 오염원으로 작용 할 수 있다. 따라서 중금속 원소의 존재형태를 규명하여 물리·화학적 환경 변화에 따른 중금속의 거동을 예측하고자 Tessier et al (1979)의 방법을 이용하여 연속추출을 수행하였다. 구룡광산의 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속과 미량원소의 존재형태를 비교해 보면 Fe를 제외한 모든 원소의 존재형태가 안정상인 잔류형태로 존재하였다. Cd, Co, Cu 및 Pb의 경우 잔류형태 다음으로 비정질 산화광물형태로 수반된 형태도 중요한 존재형태인 것으로 나타났다. 그러나 Fe은 비정질 산화광물의 형태가 가장 우세한 것으로 나타났으며, 황화광물과의 결합형태가 상대적으로 우세한 경향을 보였다.

key word : 구룡광산, 중금속 오염, 존재형태, 연속추출

1. 서 론

Tessier et al(1979)가 제안한 연속추출방법을 이용한 존재형태 규명연구는 폐금속광산의 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속이 물리·화학적 환경의 변화에 따라 발생할 것으로 예상되는 중금속 원소의 거동특성 변화를 예측할 수 있게 한다. 이런 방법을 이용하여 구룡광산 주변지역의 광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 중금속과 미량원소의 거동을 예측하고자 하였다. 이번 연구결과는 폐금속광산 지역에 방치되어 있는 광미와 오염된 토양의 복원여부 결정에 필요한 정보로 제공 할 수 있을 것이다2).

2. 시료 채취 및 실험

구룡광산의 광미 및 오염된 토양에 함유된 중금속 원소들의 존재형태를 규명하기 위하여 광미침전지와 광미 침전지 바로 옆 도로에서 오염된 토양을 채취하였다. 분석대상 원소는 As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, 그리고 Zn이었으며, 1g을 취하여 연속추출방법을 이용하였다. 중금속 함량의 분석은 ICP-AES를 이용하였다.

3. 결 과

1) 구룡광산 광미와 오염된 토양의 존재형태

비소(As): 구룡광산의 오염된 토양시료의 경우 대부분 잔류 형태(99%)로 존재하고, 1.4%는 양이온 교환 형태로 존재한다. 광미 시료에서 비소는 전체 함량의 96.7%가 잔류형태인 것으로 나타났다. 광미 시료의 3.3%는 오염된 토양과 마찬가지로 양이온 교환의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 광미와 오염된 토양의 존재 형태를 비교해 볼 때 두 곳 모두 잔류 형태와 양이온 교환 형태로 존재하고 함량도 거의 비슷하게 나타났으며, 잔류 형태로 고정화되어 있는 것은 강산을 이용한 분해방법으로만 용해될 수 있는 함량이므로, 자연적으로 안정화되어 있는 것으로 추정된다.

카드뮴(Cd): 코발트의 존재 형태는 광미와 오염된 토양 모두 같은 형태로 존재하고 비율의 차이만 다소 보일 뿐이다. 오염된 토양 시료의 경우 75.7%가 잔류 형태로 존재하고, 23.7%는 산화철-망간과 결합된 형태로 존재한다. 양이온 교환 형태나 황화광물의 형태는 각각 0.1%와 0.4%로 미약하게 나타났다. 광미 시료의 경우도 68.5%는 잔류 형태로, 30.2%는 산화물과 결합된 형태 그리고 0.9%는 황화광물의 형태로 검출되었다. 양이온 교환 형태는 0.3%, 탄산염 광물과 결합된 형태는 0.1%로 아주 미약한 것으로 나타났다. 구룡광산의 광미와 오염된 토양에서 카드뮴도 비소와 마찬가지로 안정화되고 있는 것으로 나타났다.

코발트(Co): 오염된 토양 시료의 경우 잔류 형태인 것이 전체 함량의 71.7%인 것으로 나타났고, 산화물과 결합된 형태는 28.3%인 것으로 나타났다. 다른 존재 형태는 검출되지 않았다. 광미 시료도 64.6%가 잔류 형태로, 35.2%가 산화철-망간과 결합된 형태로 나타났다. 그리고 0.1%가 양이온 교환 형태로 검출되었다.

구리(Cu): 구룡광산의 오염된 토양 시료에서 구리는 48.6%가 잔류 형태인 것으로 나타났고, 35.4%가 산화물과 결합된 형태로 검출되었다. 그러나 전체함량의 평균 10.9%(전체함량 407.8ppm에서 44.6ppm)는 양이온 교환 형태로, 2.9%는 탄산염 광물과 수반된 형태로 존재하기 때문에 오염 확산의 우려가 있는 것으로 판단된다. 광미 시료도 68.3%가 잔류 형태이고, 16.1%는 산화철-망간과 결합된 형태인 것으로 나타났다. 그밖에 11.9%(전체함량245.2ppm에서 24.1ppm)는 양이온 교환 형태 및 0.6%는 탄산염 광물과 수반된 형태로 나타나 오염된 토양도 오염 확산의 우려가 있는 것으로 판단된다. 구리는 환원환경에서 비교적 쉽게 용해될 수 있는 산화광물과 결합된 형태가 중요한 존재형태인 것으로 밝혀졌으며, 이는 매립에 의해 복원을 할 경우 환원환경에서 상당량의 구리가 용해되어 구리 오염원이 될 것으로 판단된다.

망간(Mn): 구룡광산의 오염된 토양에서 망간의 우세한 존재형태는 91.7%로 잔류형태에서 검출된 것으로 나타났으며, 광미 시료의 경우에는 100%가 잔류형태와 수반되는 것으로 나타났다. 오염된 토양의 경우에는 7.4%가 양이온 교환 형태로도 존재하는 것으로 나타났다.

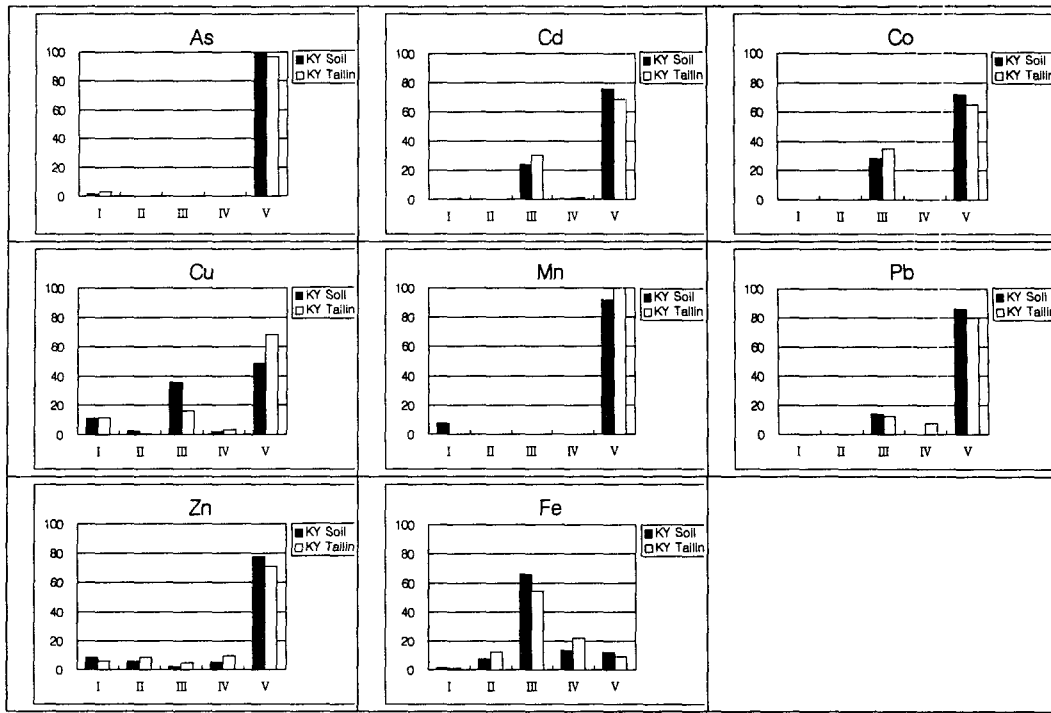


Fig. 1. The mean chemical partitioning of trace and major elements within different fraction(F I - FV) in tailing and contaminated soil from the Kuryong mine

납(Pb): 구룡광산의 오염된 토양 시료는 85.8%가 잔류 형태인 것으로 나타났고, 14.2%가 산화물-망간과 결합된 형태인 것으로 나타났다. 구룡광산의 광미 시료는 80.3%가 잔류 형태인 것으로 나타났고, 12.2%가 산화물과 결합된 형태인 것으로 나타나 오염된 토양 시료와 비슷한 양상을 보이지만 7.6%가 황화광물의 형태로 존재하고 있다.

아연(Zn): 광미 시료와 오염된 토양 시료에서 가장 오염 확산의 우려가 되는 원소로 존재 형태를 비교하면 두 시료 모두 오염 확산의 우려가 큰 것으로 나타났다. 구룡광산의 오염된 토양의 존재 형태는 77.7%가 잔류 형태이고 2.2%가 산화물-망간과 결합된 형태로 총 80% 정도가 안정화되어 있는 것으로 나타났다. 그러나 8.8%(전체함량 292.5ppm에서 25.8ppm)는 양이온 교환 형태로, 5.7%(전체함량 292.5ppm에서 16.7ppm)는 탄산염 광물에 수반된 형태 그리고 5.6%는 황화광물의 형태인 것으로 나타나 일반적인 빗물이나 약산성의 산성비와 반응할 때 오염 확산의 우려가 있는 것으로 판단된다. 구룡광산의 광미 시료 역시, 70.8%의 잔류 형태와 4.8%의 산화물과 결합된 형태인 것으로 나타났다. 광미 시료도 오염 확산의 우려가 되는 존재 형태인 양이온 교환 형태는 5.8%(전체함량 148.5ppm에서 12.0ppm), 탄산염 광물과 수반된 형태는 8.8%(전체함량의 148.5ppm에서 11.6ppm) 그리고 황화광물의 형태는 9.9%이었다.

철(Fe): 오염된 시료의 경우 산화물과 결합된 형태가 65.7%로 우세한 존재 형태인 것으로 나타났고 11.7%가 잔류 형태인 것으로 나타났다. 그밖에 오염 확산의 우려가 있는 탄산염 광물과 수반된 형태는 7.7%, 황화광물 형태는 13.3% 그리고 양이온 교환 형태는 1.6%로 미약하게 검출되었다. 광미 시료의 경우도 산화철-망간과 결합된 형태가 54.7%로 우세하고 잔류 형태는 9.3%인 것으로 나타났다. 12.5%는 탄산염 광물과 수반된 형태, 22.3%는 황화광물의 형태 그리고 1.2%는 양이온 교환형태인 것으로 나타났다. 이처럼 두 시료를 비교해 보면 산화 광물이 용해될 수 있는 환경이나 환원환경에서는 철의 용해작용이 증가되어 철과 수반된 중금속 원소의 용해작용도 증가되어 오염의 확산이 우려된다.

2) 중금속 이동성(mobility)

구룡광산 지역에 노출된 광미와 오염된 토양은 pH 5 이하의 산성비가 내리면 빗물과 화학적 반응을 하게 되고, 이때 용출환경은 약한 산성조건으로 추정될 수 있다. 이런 환경에서는 양이온 교환형태와 탄산염광물 형태 및 일부 황화 광물 형태가 불안정하게 되므로, 이런 형태로 존재하는 중금속 원소는 불안정하게 되어 이동성(mobility)이 높아지게 될 것이다. 따라서 중금속의 이동성(mobility)을 고려하여 fraction F I, fraction F II와 fraction IV의 합을 구하여 나타내었다.

- 구룡광산의 광미 : Pb> Cu> Mn> As> Cd> Co> Zn> Fe
- 구룡광산의 오염된 토양 : Mn> Cu> Pb> Zn> Fe> Co> Cd> As

4. 결 론

- 1) 구룡광산의 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속과 미량원소의 존재형태를 비교해 보면 Fe를 제외한 모든 원소의 존재형태가 안정상인 잔류형태로 존재하였다. Cd, Co, Cu 및 Pb의 경우 잔류형태 다음으로 비정질 산화광물형태로 수반된 형태도 중요한 존재형태인 것으로 나타났다. 그러나 Fe은 비정질 산화광물의 형태가 가장 우세한 것으로 나타났으며, 황화광물과의 결합형태가 상대적으로 우세한 경향을 보였다.
- 2) 구룡광산의 광미와 오염된 토양에 함유되어 있는 구리와 아연을 제외하면, 모든 미량원소가 산화 환경에서 안정한 형태로 존재하여 오염확산의 우려가 비교적 낮은 것으로 판단된다. 그러나 오염된 토양과 광미를 매립할 경우 산화환경에서 안정한 광물로 침전된 철, 구리, 코발트 및 카드뮴이 용해되어 매립시설이 새로운 오염원이 될 가능성이 있다.

참고문헌

1. Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51, p. 844-850.
2. 강민주, 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰, 충북대학교 석사학위 논문, 178p., 2003