

Pb 동위원소를 이용한 퇴적을 산정 및 오염원 추적

고경석¹⁾ · 김재곤 · 김탁현 · 이진수 · 이규호 · 조준희 · 오인숙

1. 서 언

폐금속 광산에 의한 중금속 확산과 확산된 중금속의 효율적인 관리가 폐광산 환경관리의 중요한 한 분야이다. 지표수에 의한 중금속의 확산은 폐광산의 오염확산의 가장 중요한 부분을 차지하고 있다. 중금속의 확산방지와 효율적 관리는 오염원 추적, 오염물질 확산정도 파악, 확산된 오염물질의 거동예측이 선행되어야 효율적으로 수행될 수 있다. 또한, 폐광산의 하류부에 위치한 하천 및 호소의 중금속 오염문제는 상류부에 폐광산 뿐만 아니라 다양한 오염원이 존재할 개연성이 높고 오염원인자 규명 및 복원의무를 산출이 환경분쟁으로 발전될 소지가 많아 확산, 집적, 거동에 대한 정확한 이해가 필요하다. 휴·폐금속광산의 환경문제는 황화광물(sulfide minerals)의 산화과정에 생성된 산성배수(acid mine drainage)와 채광, 선광, 제련과정에 발생된 폐광석과 광미에 주로 기인한다. 산성배수, 광미, 폐석은 강우, 바람, 지하수 유동에 의해 인근 하천, 호수, 농경지 등으로 확산되어 지역주민 및 생태계의 심각한 위해요소로 작용하고 있다.

폐광산 하류지역의 불교란 하천퇴적물시료의 Pb 동위원소, 중금속함량, 광물조성분석을 통하여 폐광산으로부터 중금속, 광미의 확산을 예측하는 기법을 파악하는 것이 본 연구의 목적이다.

2. 연구지역 및 방법

연구 대상지역은 창원시 북면에 위치하고 있는 구룡광산 주변부로서 신천천을 포함하는 소유역이다. 구룡광산은 동광산으로 광산주변부에 현재도 많은 광미가 적치되어 이들이 하천을 따라 낙동강으로 유실되고 있는 실정이다. 퇴적물 불교란 시료는 구룡광산의 하류부인 신천천과 낙동강이 합류하는 지점에서 채취되었으며 토양시료시추기를 이용하여 채취하였다. 채취된 불교란 퇴적물 시료는 코아 시료는 동결한 후 5cm 간격으로 잘라서 실내에서 풍건 후 PE병에 보관하였다.

퇴적물 시료는 quartz agate를 이용하여 63 μ m 이하로 갈은 후 LECO사의 유황분석기를 이용하여 총유황함량을 측정하였으며, 중금속함량은 0.1N HCl 50ml와 퇴적물 시료 10g을 25°C에서 1시간동안 진탕 후 상등액을 0.45 μ m membrane filter로 filtration하여 Cu, Cd, Pb, Zn, Fe, Mn 함량을 JOBIN YVON사의 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. Pb 동위원소의 경우 ²¹⁰Pb은 alpha spectrometric measurement method를 이용하여 퇴적물 시료내의 ²¹⁰Pb 함량을 측정하였다. Pb 안정동위원소(²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) 분석을 위해서 퇴적물 시료를 산(HNO₃ + HF + HClO₄)을 이용하여 녹인 후 기초과학지원연구원의 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC/ICP/MS, AXIOM MC)를 이용하여 Pb 동위원소비를 측정하였다. Pb, Sr 및 Sc 함량은 퇴적물 시료를 산(HNO₃+HF+HClO₄)을 이용하여 녹인 후 ICP-MS와 ICP-AES를 이용하여 측정하였다. 광물분석을 위해 대표시료 5점을 X-ray diffractometer(MAC Science MXP 18A Rint-2500)를 이용하여 광물조성을 분석하였다.

1) 한국지질자원연구원 지질환경재해연구부 (kyungsok@kigam.re.kr)

3. 연구결과

3.1. ^{210}Pb 을 이용한 퇴적을 산정

^{210}Pb 는 자연방사성원소인 ^{238}U 의 붕괴과정에 생성된 ^{222}Ra 의 자연붕괴로 생성된 딸원소이다. ^{222}Ra 는 가스상 원소로서 대기중으로 확산되어 자연붕괴되어 반감기가 22.3년인 ^{210}Pb 를 생성한다. 대기중에서 생성된 ^{210}Pb 는 낙하하여 토양과 함께 호소에 퇴적되는데 자연토양에 함유된 ^{210}Pb 값과 대기기원에 의한 anomaly를 분석하여 퇴적을 산정한다. 신천천과 낙동강의 합류지점 근처에서 채취한 불교란 퇴적물 시료의 ^{210}Pb 값은 10-30 mBq/q를 보여 주었다(그림 1). 퇴적층의 깊이가 0-30cm 까지는 깊이가 증가함에 따라 비례하여 감소하나 30cm 이하에서는 퇴적층 깊이 변화에 따른 ^{210}Pb 의 변화가 일정한 pattern을 보여주고 있지 않다. 이는 시료채취지점이 하천수의 흐름이 비교적 dynamic한 지역이며 상류부에서 유입되는 세립질 토사의 함량이 시기에 따라 변동이 있었음을 보여주는 것이다. 따라서 상류부로부터 유입되는 세립질 토사의 함량에 상대적으로 일정한 것으로 추정되는 상부 30cm의 퇴적물의 ^{210}Pb 값을 이용하여 시료채취지점의 퇴적율은 1.203cm/yr이며 이때 배경농도 ($^{210}\text{Pb}_{\text{supported}}$)는 최저 함량을 나타내는 1.2m 깊이 시료의 ^{210}Pb 농도를 사용하였다(그림 3).

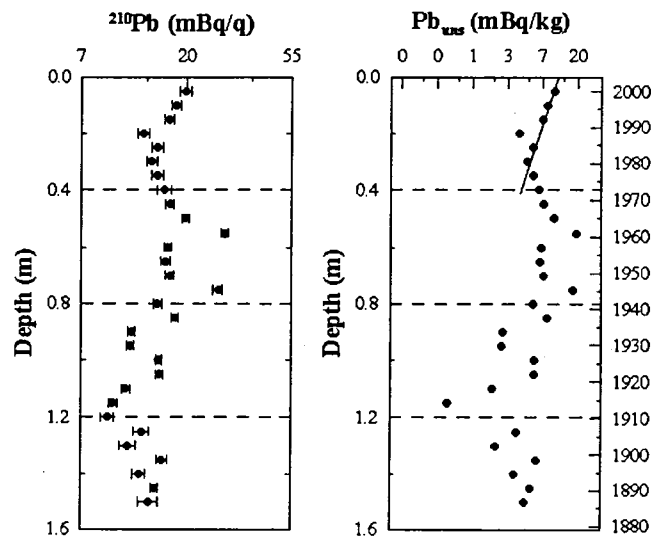


그림 1. 불교란 시료의 깊이에 따른 ^{210}Pb 의 분포 및 unsupported ^{210}Pb 의 연령측정 결과.

3.2. Pb 안정 동위원소 분석결과

퇴적층의 깊이 따른 총 Pb함량과 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 의 변화 pattern은 잘 일치하고 있다(그림 2). 깊이별 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 과 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 의 변화 Pattern은 총 Pb함량의 변화 pattern과 서로 반대가 되는 경향을 보여주고 있다. 상부층(1940년 이후에 퇴적된 0-0.8m 층)은 총 Pb함량이 상대적으로 높으며 광업활동과 골재채취 시기와 일치한다. 이는 광업과 골재채취에 의하여 Pb가 부화된 것으로 추정된다. 광업활동에 의한 영향이 없는 것으로 추정되는 1m 이하의 퇴적층에서 높은 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 연구대상 수계 내 퇴적물의 자연배경 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 가 상대적으로 다른 Pb 동위원소 함량비에 비해 높음을 의미한다. $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 값은 크나 총Pb함량과 다른 Pb 동위원소 함량비가 낮은 시기의 퇴적층은 광업동과 골재 채취

에 의한 중금속의 확산이 상대적으로 적었던 시기로 추정된다.

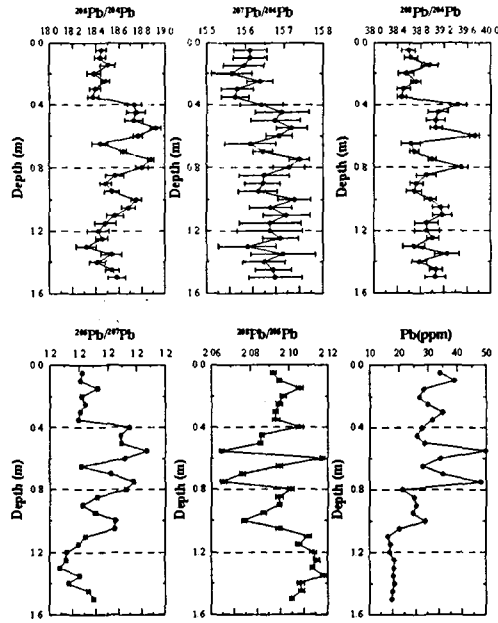


그림 2. 퇴적층의 깊이별 총 Pb 함량과 Pb 안정동위원소비의 분포.

그림 3은 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 와 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 와 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 의 도시 결과이다. 그림 3에서 1-7은 퇴적층의 상부시료(0-0.35m), 8-17은 중간층 시료(0.4-0.8m), 18-30은 하부층 시료(0.85-1.4m)를 의미한다. 그림 5와 6에서 광업활동과 골재채취의 영향과 자연배경의 구분이 명확하게 나타난다.

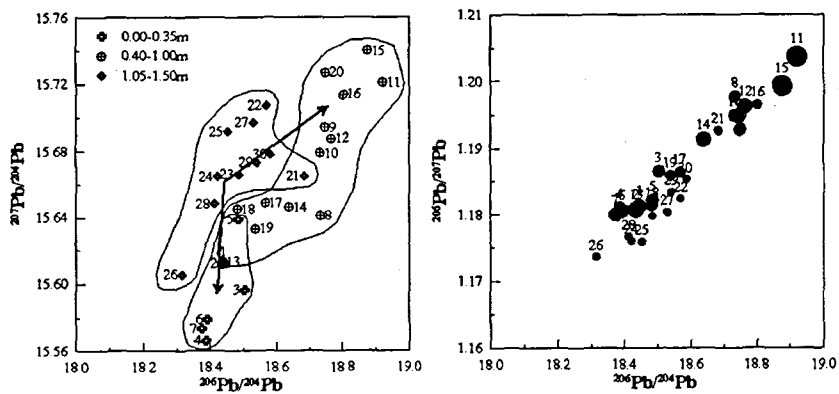


그림 3. 광업활동과 골재채취의 영향을 보여주는 납동위원소 결과.

3.2. 중금속 및 유황 함량

유황함량은 퇴적물 내의 황화광물함량의 지시인자로 사용되며, 퇴적물 내의 유황함량은 0.1-38mg/kg을 보여주었다(그림 4). 표면에서 상부 1.2m 까지 시료는 하부시료에 비해 상대적으로 높은 함량을 나타내었다. 0.1N HCl로 추출한 중금속(Cu, Pb, Zn, Cd), Fe, Mn의 함량은 깊이 0.4-0.8m 구간의 퇴적물에서 상대적으로 높은 함량을 나타내었다(그림 4). 총Sr함량은 깊이에 따른 특정 pattern을 보여주지 않고 있다.

구룡광산은 1934년에 광업권이 등록되어 1974년까지 가행되었던 광산으로서 구리를 주요

금속으로 채취하였다. 중금속, Fe, Mn의 함량이 높은 0.4-0.8 m 깊이의 퇴적층은 ^{210}Pb 를 이용하여 계산된 퇴적연대에 의하면 1940년에서 1970년에 퇴적된 것으로 추정된다. 기록상에 나타난 구룡광산의 광업활동 시기와 퇴적층에 기록된 중금속, Fe, Mn의 함량이 잘 일치하고 있다. 이는 광업활동에 의하여 중금속이 광산으로부터 약 16km 하류부에 위치한 시료채취지점(신천천과 낙동강 합류지점)까지 확산되었음을 의미한다. 퇴적층(0.4-0.8m) 내의 중금속함량, Fe, Mn, S함량 분포 pattern의 일치는 중금속이 광업활동 중에 산화철과 산화망간과 공침 혹은 흡착, 황화광물의 형태에 의하여 하류부로 확산되었음을 의미한다. 상부 퇴적층(0-10cm, 1990년 이후 퇴적)의 높은 Cu, Cd, Zn, S의 함량은 구룡광산과 시료채취지점 중간에 위치한 가행 골재 채취장의 영향으로 추정된다. 현장조사과정에서 가행 골재 채취장의 암석은 황철석을 많이 함유하고 있으며 골재 채취과정에서 발생한 석분이 하류부로 지속적으로 유출되고 있음이 확인되었다.

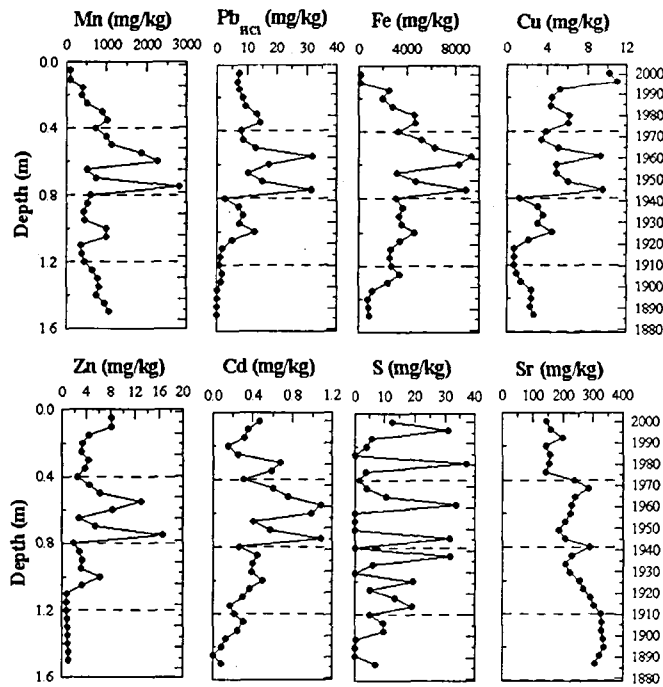


그림 4. 신천천과 낙동강 합류지점 깊이와 연대별 퇴적물 시료의 0.1N HCl 추출 중금속(Cu, Pb, Zn, Cd), 유황, Fe, Mn의 함량분포 및 총Sr 함량분포.

3.3. Sc함량을 이용한 퇴적물의 인위적 활동에 의한 Pb함량변화 분석

퇴적물에서 Sc함량은 인위적인 영향을 받지 않는 원소로 알려져 있다. 따라서 다음 식을 이용하여 Pb의 자연배경농도($\text{Pb}_{\text{endogenous}}$)와 인위적인 활동에 의하여 첨가된 Pb의 농도($\text{Pb}_{\text{exogenous}}$)를 계산하였다.

$$\text{Pb}_{\text{endogenous}} = \text{Sc}_{\text{sample}} \times \text{Pb}_{\text{parent material}} / \text{Sc}_{\text{parent material}}$$

$$\text{Pb}_{\text{exogenous}} = \text{Pb}_{\text{total}} - \text{Pb}_{\text{endogenous}}$$

$\text{Pb}_{\text{parent material}} / \text{Sc}_{\text{parent material}}$ 은 upper crust 평균값을 이용하였으며 $\text{Pb}_{\text{parent material}}$ 은 17ppm을 $\text{Sc}_{\text{parent material}}$ 은 7ppm을 이용하였다. 퇴적물 시료의 측정된 Pb의 함량과 계산된 $\text{Pb}_{\text{exogenous}}$ 를 그림 5에 도시하였다. 1940년 이후에 퇴적된 0-0.8m 깊이의 퇴적물이 상대적으

로 높은 농도의 $Pb_{\text{exogenous}}$ 를 갖는 것으로 나타났다. 이는 구룡광산의 광업과 골재채취 활동 시기와 잘 일치하며 산업활동에 의하여 중금속이 시료채취지점까지 확산되었음을 의미한다.

그림 5에 전함량분석, 0.1N HCl 추출, $Pb_{\text{endogenous}}$, $Pb_{\text{exogenous}}$ 의 변화를 깊이와 퇴적연대 별로 도시하였다. 총 Pb와 $Pb_{\text{exogenous}}$ 의 함량은 0.8m 상부의 퇴적물이 0.8m 하부의 퇴적물에 비해 높게 나타났다. 0.1N HCl 추출에 의한 Pb의 농도는 0.4-0.8m 깊이의 퇴적물에서 높게 나타났으나 0.4m 상부의 퇴적물에서는 상대적으로 낮은 농도를 보여주고 있다. 또한 0-0.4m의 총Pb함량은 S 함량과 잘 일치하고 0.1N HCl 추출 Pb는 Fe, Mn의 함량과 잘 일치 한다. 0.4-0.8m의 퇴적물 시료의 총Pb의 농도는 S, Fe, Mn의 농도와 잘 일치 한다. 이는 0-0.4m의 Pb가 0.4-0.8m의 Pb와 존재형태가 다름을 의미한다. 즉 0-0.4m의 퇴적물 시료에 함유된 Pb는 황화물의 형태가 우세하고, 0.4-0.8m의 퇴적물에는 Pb가 황화광물과 산화철, 산화철에 흡착 혹은 공침된 형태가 공존함을 의미한다. Pb의 존재형태는 중금속이 강수에 의하여 하류부로 확산되는 존재형태를 지시한다. 1940-1970년대의 광업활동에 의한 중금속의 확산은 광미의 직접유출(황화광물형태)과 광미의 산화에 의하여 생성된 산화철과 산화망간에 의하여 하류부로 확산되었음을 의미한다. 현재 가행중인 골재채취에 의한 중금속의 확산은 황화광물의 형태로 확산되고 있음을 지시한다.

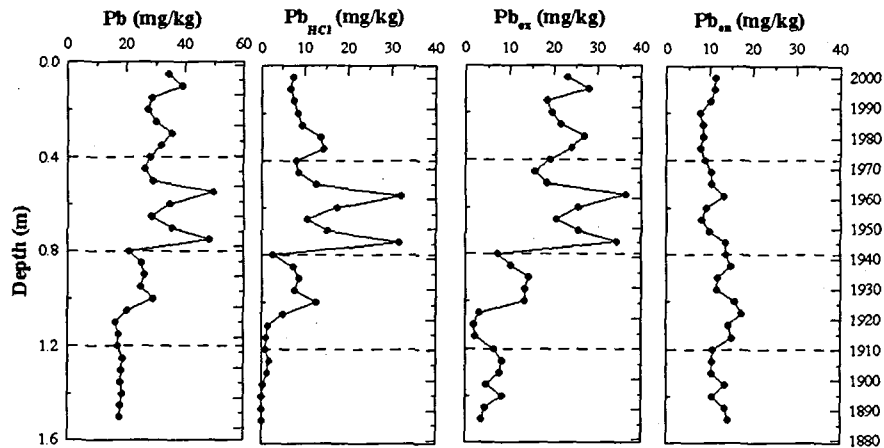


그림 5. 총Pb함량, 0.1N HCl 추출 Pb, 인위적인 활동에 의한 Pb, 자연 배경 Pb 함량.

참고문헌

- MacKenzie, A.B. and Pulford, I.D., 2002. Investigation of contaminant metal dispersal from a disused mine site at Tyndrum, Scotland, using concentration gradients and stable Pb isotope ratios. *Appl. Geochem.*, 17, 1093-1103.
- Farmer, J.G., MacKenzie, A.B., Eades, L.J., Kirika, A., and Bailey-Watts, A.E., 1997. Influences on the extent and record of heavy metal pollution in sediment cores from Loch Tay in a mineralised area of Scotland. *J. Geochem. Explor.*, 58, 195-202.