

## Assesment of soil pollution by Abandoned Mines wastes.

Hee Joung KIM<sup>1</sup>, Jae E. YANG<sup>2</sup>, Jai Young Lee<sup>3</sup>, Beang kil Park<sup>4</sup> Sung-Ho, Kong<sup>4</sup> and Sang Ho JUN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Science, Kangwon National University

<sup>2</sup> Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University, Chunchon, Korea

<sup>3</sup>Department of Environmental Eng., University of Seoul

<sup>4</sup> Department of Chemical Eng., University of Han Yang

### Abstract

There are approximately 2,000 metallic mines which have been abandoned in Korea. Most of the mines are located in the watershed area, which is main source of drinking water for Seoul Metropolitan area. Untreated mining wastes are remained around abandoned mines in study area. These mining wastes, flowing into farmland and stream in the downstream of abandoned mines, would cause water and soil pollution.

The mining waste samples from Guedo mine, Manjung mine and Joil mine recently abandoned were collected for the evaluation of the potential of water pollution by mine waste. Index of geoaccumulation(Müller, 1979), fractional composition and removal efficiency of some heavy metals by different concentration of HCl treatment were analyzed.

Index of geoaccumulation of Cd, Pb, Zn, Cu, Ni and Cr are 6, 4~6, 0~6, 4~5, 2 and 0 respectively. Index of geoaccumulation of Cd, Pb, Zn and Cu reveals the mining wastes has high pollution pottential in the area.

Organic fraction of Cu, reducible fraction of Pb, residual fraction of Ni and Zn were the most abundant fraction of heavy metals in mining wastes.

### 1. 서론

국내에는 약 2,000여 개의 휴광 또는 폐광된 금속 광산이 있는데, 특히 남한강 상류에 많은 금속 폐광들이 산재해 있다. 폐광된 광산 주변에는 많은 양의 폐석더미들이 처리되지 않은 채 광산 주변에 방치되어 토양과 수질을 오염시키고 있다.

금속 광산의 폐석은 인체에 유해한 중금속류를 다량 함유하고 있는 경우가 많고 특히 유화광물을 다량으로 함유하고 있어 풍화시 다량의 수소이온을 방출함에 따라 주변 환경을 강하게 산성화시키고 각종 중금속의 이온화를 촉진시켜 환경 중에 유해금속원소의 농도를 증가시키는 주된 오염원이 되고 있다(정기채 등 1993; 김상현, 전효택, 1993; 나춘기, 전서령, 1995; Liu Zaihua et al., 1994).

거도광산, 만정광산, 조일광산의 하부지역에는 대부분 농경지가 발달되어 있고 광산의 폐석 더미를 경유하여 흐르는 물을 농업 용수 또는 생활 용수로 이용하고 있어 토양 및 지하수의 오염 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이에 따라서 폐석에 존재하는 유해 유기오염물질 및 중금속의 처리에 많은 관심이 주어지고 있다(박용하, 1994, 정명채, 1996; Herbert E. Allen, 1995; R. J. Allan, 1994).

본 연구에서는 광산 폐석에 의해 하천과 농경지의 오염 가능성이 높은 거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석을 대상으로 중금속의 함량을 구하여 Müller(1979)에 의해 제시된 Index of geoaccumulation(Igeo)을 구하고, 폐석을 대상으로 용출액의 농도 변화에 따라 Tessier 등(1979)이 제시한 중금속의 존재형태별 용출 정도를 측정하였으며, 우리나라에서 실시하고 있는 토양 오염 분석 방법에 의한 오염 농도를 비교하여 토양 오염 측정 방법의 문제점을 검토하였다.

## 2. 조사지 개요

남한강 수계에 위치한 거도광산, 만정광산, 조일광산은 과거에 모두 sodium ethyl xanthate 나 oleic acid와 같은 유기 포수제(collecting agent)를 이용하는 부유선광법으로 광석으로부터 목적 광물을 추출하였으며 선별 공정에서 나오는 폐석은 건조시켜 방치하고 있다. 방치된 폐석은 폭우 등에 의하여 하천이나 농경지로 유입되고, 폐석을 씻은 물은 하천으로 유입되어 수질 오염과 토양 오염의 원인이 되고 있다.

폐석 위에는 식생이 전혀 없어 오염도가 심각함을 나타내고 있었다. 폐석 더미 표면에는 물이 흐른 흔적이 남아 있어 우기에 많은 양의 폐석이 하천과 농경지로 유입되었을 것으로 추정된다.

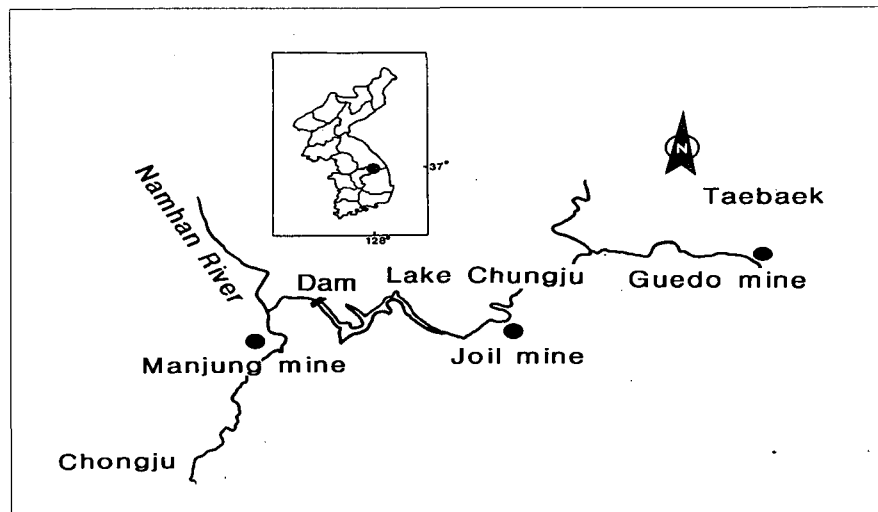


Fig. 1. Location of sampling sites of mining wastes

## 3. 연구 방법

본 연구에서는 광산 활동이 끝나 폐광된 거도광산, 만정광산, 조일광산에서 폐석을 채취하여 용출액의 농도 변화에 따라 Tessier 등(1979)이 제시한 중금속의 존재형태별 용출 정도를 살펴보았다.

### 1) 시료의 채취 및 조제

시료의 채취는 1997년 6월12일부터 8월17일까지 거도광산, 만정광산, 조일광산을 대상으로 폐석 집적장의 여러 지점에서 채취하여 원추4분법으로 시료를 균질화하여 사용하였다.

중금속의 존재형태 분석을 위해 위의 시료를 40℃에서 건조시켜 망눈의 크기 2mm인 비금속 체 (nylon bolting cloth sieve)로 체질하여 사용하였고 입도 분석용 시료는 40℃에서 건조시킨 시료를 그대로 사용하였다.

### 2) 폐석의 pH 측정

공정시험방법(1996)에 따라 시료 10g을 50ml 비이커에 취하여 증류수 25ml를 넣어 잘 교반하여 30분 이상 방치한 이 현탁액을 검액으로 하여 pH 측정 방법에 따라 측정하였다. pH의 측정은 Orion 사의 250A를 이용하였다.

### 3) 입도 분석

입도 분석은 체 분석(sieving)과 침강 분석(pipette method)을 병행하여 실시하였다(박용안, 1983; Folk, 1954). 64µm 이상의 입경을 갖는 입자는 체 분석을 하고 64µm 이하의 입경을 갖는 입자는 침강분석을 실시하였다.

### 4) 폐석의 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation)

폐석의 지화학적 농축계수는 Müller(1979)에 의해 제시된 Index of geoaccumulation(Igeo)을 기준으로 하여 평가하였다(Table 1).

Igeo는 다음과 같이 정의된다.

$$I_{geo} = \log_2[(M)_{sample}/1.5 \times (M)_{background}]$$

여기서 (M)sample은 폐석에 함유된 금속함량이며 (M)background는 shale에 함유된 농도를 이용하였다. 상수 1:5는 보정을 위한 상수이다.

Table 1. Class of index of geoaccumulation

Igeo	Igeo-class	Designation of mining waste quality
>5	6	very highly polluted
4-5	5	highly to very highly polluted
3-4	4	highly polluted
2-3	3	moderately to highly polluted
1-2	2	moderately polluted
0-1	1	unpolluted to moderately polluted
0	0	unpolluted

## 4. 결과 및 고찰

### 1) 입도 분포

거도, 조일, 만정광산 지역의 폐석의 평균 입도는 3.40Φ, 조직은 silty sand, 분급도는 very poorly sorted로 모래와 미사가 많이 분포하며, 왜도는 very positively skewed로 입자들이 세립한 쪽으로 치우쳐 있는 것으로 나타났다.

조사지역의 입도 분석 결과를 Table 2에 조직분포(textureal composition)를 Fig. 2에 두었다.

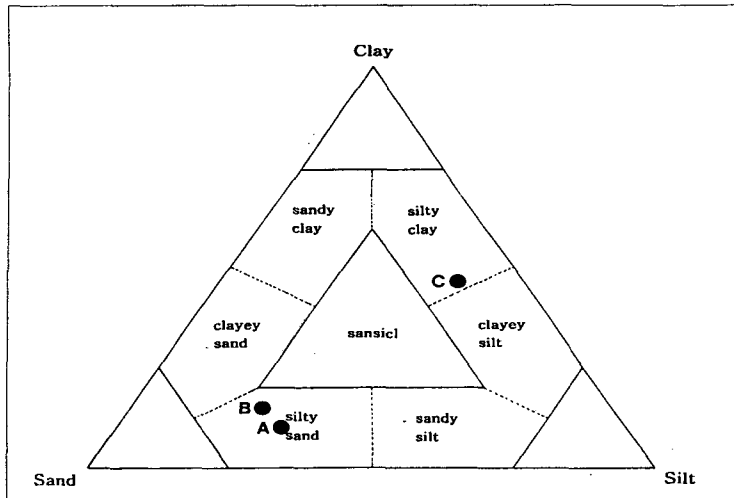


Fig. 2. Diagram showing the texture of the mining wastes in study areas. (A : Guedo mine, B : Manjung mine, C : Joil mine)

Table 2. Textural characteristics of mining wastes from Guedo mine, Manjung mine, Joil mine.

Mine	sand	silt	clay	mean	sorting	skewness	kurtosis	texture
Guedo	59.9	31.7	8.4	3.40	2.67Φ	0.41	1.06	siltysand
Manjung	63.6	25.9	10.5	3.58	2.38Φ	0.43	1.40	siltysand
Joil	7.1	45.6	47.3	7.80	2.27Φ	-0.10	0.86	siltyclay

2) 조사 지역 폐석의 지화학적 농축계수(Index of geoaccumulation)

폐석에 함유된 중금속의 지화학적 농축계수는 Müller(1979)가 제시한 Index of geoaccumulation(Igeo)을 이용하여 평가하였고 Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Cr의 Igeo-class값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Summary of the indices of geoaccumulation of trace metals in mining wastes.

Mine	Copper	Lead	Nickel	Zinc	Cadmium	Chromium
Guedo	5	4	2	1	6	0
Manjung	4	4	2	0	6	0
Joil	4	6	2	6	6	0

거도광산, 만정광산, 조일광산에서 채취한 폐석에 대한 지화학적 농축계수를 평가하여 본 결과 구리는 4~5의 분포를 보여 심하게 오염되어 있고, 납은 4~6의 분포를 보여 심하게 오염되어 있는 것으로 나타났다. 니켈은 연구 대상 전지역에서 2의 값을 나타내었고 아연은 조일광산에서 6을 나타내 매우 심한 오염 상태를 나타내고 있다. 카드미움은 연구 대상 전지역에서 6을 나타내고 있어 매우 심한 오염 상태를 나타내고 있다. 크롬은 연구 대상 전지역에서 0으로 나타났다.

김경웅(1996)등에 의해 달성 광산 주변 지역의 토양에 함유된 구리, 납, 아연, 비소 함량은 생육피해 한계농도를 초과하고 있는 것으로 보고된 바 있으며, 거도광산, 조일광산, 만정광산에서 채취한 폐석에 대하여 지화학적 농축계수를 조사하여 본 결과 크롬에 의한 오염은 나타나지 않았으나 구리, 납, 카드미움의 경우 폐석에서 매우 높은 함량을 나타내 폐석이 광산 지역의 하부에 발달된 농경지로 유입될 경우 중금속에 의한 오염이 나타날 것으로 생각된다.

### 3) 중금속의 존재형태

우리 나라의 현행 토양오염공정시험방법은 0.1N 염산용액으로 추출하여 분석하기 때문에 추출된 중금속의 총함량만을 측정하게 되어 있다. 이러한 분석 방법은 토양이나 폐기물중에 함유된 중금속의 어떤 형태가 용출되어 나왔는지를 알수 없다. 전(1996) 등과 Alloway(1988) 등에 의하면 중금속의 존재형태를 분석하는 것이 더욱 유용한 토양 오염의 정보를 얻을 수 있다고 보고하고 있다.

#### 구리(Copper)

거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석에 함유되어 있는 구리 총량은 각각 1214.5 $\mu\text{g/g}$ , 857.6 $\mu\text{g/g}$ , 642.0 $\mu\text{g/g}$ 의 분포를 나타내고 있으며 이를 평균 shale의 구리 함량 45 $\mu\text{g/g}$  (Forstner, Wittmann, 1981; Wedepohl, 1961)과 비교하면 매우 높은 함량을 나타내고 있다.

폐석에 함유된 구리의 존재형태 분석 결과 거도광산, 만정광산, 조일광산에서 모두 유기물과 결합된 형태인 organic fraction의 함량비가 높게 나타났다. 이는 유화광물로 존재하고 있던 부분이 산화되어 측정된 것으로 사료된다.

거도광산, 만정광산, 조일광산 폐석의 pH 측정 결과 각각 7.8, 7.3, 7.7로 측정되었으나 폐석의 pH가 낮아질수록 중금속의 용해는 증가하기 때문에 산성화가 일어날 경우 많은 양의 중금속이 용출되어 하류 하천으로 유입될 것으로 사료된다.

Fig. 3에 폐석에 함유된 구리의 존재형태를 나타내었다.

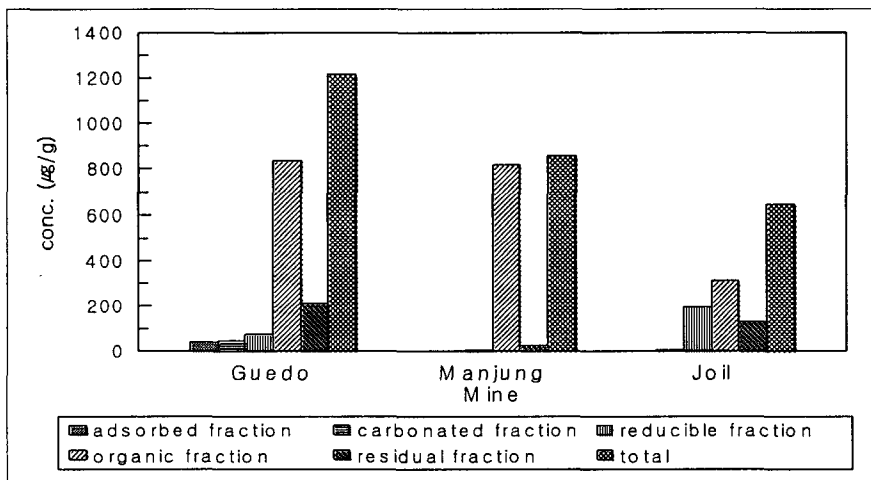


Fig. 3. Fractional composition of copper of mining wastes

### 납(Lead)

거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석에 함유되어 있는 납의 총량은 각각 287.4 $\mu\text{g/g}$ , 266.0 $\mu\text{g/g}$ , 1820.5 $\mu\text{g/g}$ 로 이를 평균 shale의 납 함량 20 $\mu\text{g/g}$  (Forstner, Wittmann, 1981; Wedepohl, 1961)과 비교하면 매우 높은 함량을 나타냈다.

폐석에 함유된 납의 존재형태를 분석한 결과 조사 지역 모두에서 철/망간 산화물과 결합된 부분인 reducible fraction의 함량비가 높게 나타나 하천과 농경지에 유입되면 많은 양이 납이 용출될 것으로 사료된다. 특히, 충주호 상류에 가깝게 위치한 조일광산은 거도광산, 만정광산 보다도 총 함량이 매우 높게 나타되며 혐기성 상태에서 용출이 쉽게 일어나는 reducible fraction이 대부분을 차지하고 있어 조일광산의 폐석이 충주호로 유입될 경우 심각한 수질 오염을 나타낼 것으로 사료된다.

Fig. 4에 폐석에 함유된 납의 존재형태를 나타내었다.

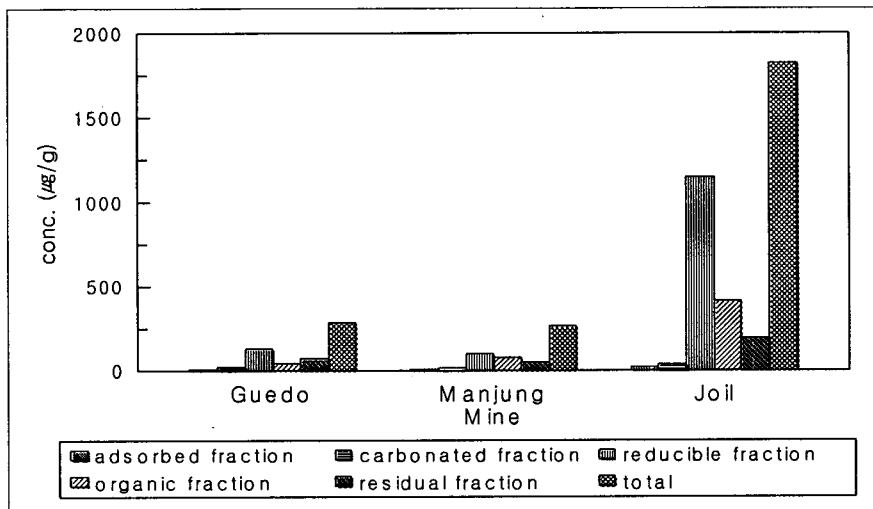


Fig. 4. Fractional composition of lead of mining wastes

### 니켈(Nickel)

거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석에 함유되어 있는 니켈의 총량은 각각 371.0 $\mu\text{g/g}$ , 284.4 $\mu\text{g/g}$ , 345.2 $\mu\text{g/g}$ 로 이를 평균 shale의 니켈 함량 68 $\mu\text{g/g}$  (Forstner, Wittmann, 1981; Wedepohl, 1961)과 비교하면 매우 높은 함량을 나타냈다.

거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석을 존재형태 분석한 결과 광물 성분과 관련된 residual fraction의 형태가 가장 높고 유기물과 관련된 organic fraction의 형태의 함량비가 높았다. 이는 부유 선광시 사용한 유기물과 결합되었던 니켈이 추출되어진 것으로 보여진다. 자연 환경에서 용출되기 쉬운 부분은 낮은 함량비를 나타내었다.

Fig. 5에 폐석에 함유된 니켈의 존재형태를 나타내었다.

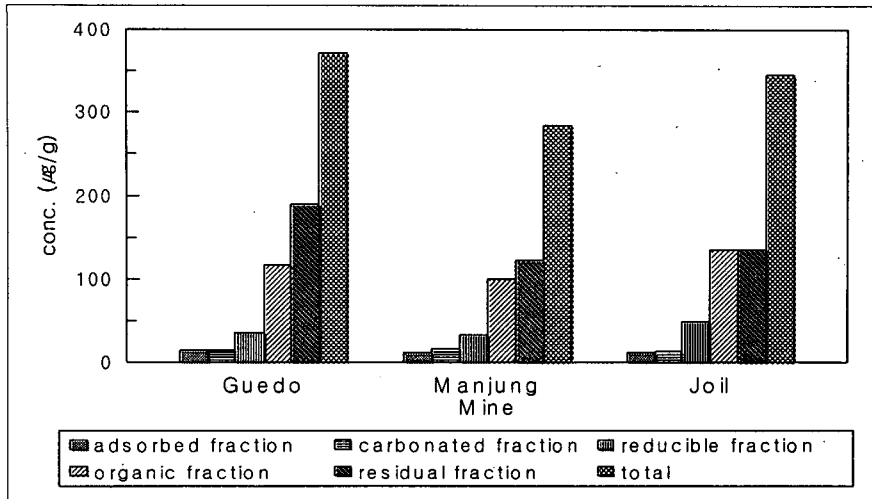


Fig. 5. Fractional composition of nickel of mining wastes

### 카드미움(Cadmium)

거도광산, 만정광산, 조일광산의 폐석에 함유되어 있는 카드미움 총량은 각각 16.0µg/g, 14.9µg/g, 56.0µg/g로 이를 평균 shale의 카드미움 함량 0.3µg/g (Forstner, Wittmann, 1981; Wedepohl, 1961)과 비교하면 매우 높은 함량을 나타냈다.

Müller(1979)에 의해 제시된 Index of geoaccumulation(Igeo)을 이용하여 거도광산, 만정광산, 조일광산 폐석의 지화학적 농축계수를 구한 결과 가장 높은 class 인 6으로 폐석이 강우에 의하여 하천과 농경지로 유입 될 경우 카드미움에 의한 오염이 나타날 것으로 보여지며, 충주호의 상류에 가깝게 위치한 조일광산의 경우 용출이 쉬운 형태의 함량비가 총량의 65.0%를 차지하고 있어 조일광산의 폐석이 충주호로 유입 될 경우 카드미움에 의한 수질 오염이 나타날 것으로 사료된다.

Fig. 7에 폐석에 함유된 카드미움의 존재형태를 나타내었다.

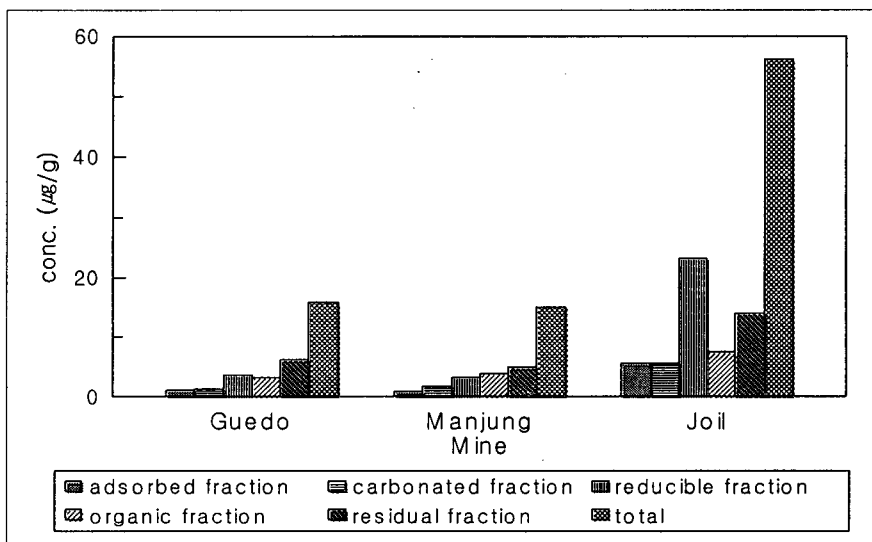


Fig. 7. Fractional composition of cadmium of mining wastes

## 5. 결 론

거도광산, 만정광산, 조일광산에서 채취한 폐석에 대한 지화학적 농축계수, 존재형태, 용출실험후 존재형태의 변화를 분석한 결과와 토의를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

폐석의 지화학적 농축계수를 Müller(1979)가 제시한 방법으로 분류한 결과 연구 대상 전지역에서 구리, 납, 니켈, 아연, 카드미움의 농축 정도가 높게 나타났으며 특히, 카드미움은 가장 높은 6으로 매우 심한 농축 정도를 나타내었다.

Tessier(1979)가 제시한 연속추출법에 의해 폐석에 함유된 중금속의 존재형태를 분석 결과 연구 대상 전지역에서 구리는 organic fraction, 납은 reducible fraction, 니켈은 residual fraction, 아연은 residual fraction의 함량이 높고 카드미움, 크롬은 거도광산, 만정광산에서 residual fraction, 조일광산에서 reducible fraction의 함량이 높은 것으로 나타났다.

자연상태에서 용출이 용이한 adsorbed fraction, reducible fraction과 organic fraction 합인 함량 비율이 높게 나타나 폐석이 농경지나 하천으로 유입될 경우 토양 오염과 수질 오염을 유발시킬 것으로 사료된다.

## 6. 참고문헌

- 강선홍, 최상일, Thiobacillus ferrooxidans를 이용한 광산폐기물내의 중금속 용해에 관한 기초연구, 1995, J. KSWQ, p. 123~128.
- 토양오염공정시험방법, 1996, 환경부
- 나춘기, 이무성, 정재일, 폐금속광산 하부 농경지 토양의 중금속 오염과 그 복구방법으로서 반전객토의 효율성, 1997, Vol. 30, No. 2, pp. 123~135.
- 박용안, 해양 지질학 및 퇴적학 실험, 1983, 집문당, pp. 38.
- 박용하, 휴·폐광된 금속광산 지역의 오염 관리대책, 1994.
- Alloway, B. J., Thornton, I., Smart, G. A., Sherlock, J. C. and Quinn, M. J., Metal availability special issue the Shipham report : an investigation into cadmium contamination and its implications for human health, 1988, Sci. Tot. Environ., Vol. 75, pp. 41~69.
- Byoung-Yoon Park and Hyun-Moo Shin, Cadmium adsorption and exchangeable cations desorption in soils: effects of pH organic matter content, 한국환경과학회지 제5권(제2호), 1996, pp. 243~252.
- Förstner, Wittmann, Metal pollution in the aquatic environment, 1981, Springer-Verlag, pp. 486
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Analytical Chemistry, 1979, v. 51, p. 844~851.