

토양수의 지구화학특성에 따른 금속폐광산 광미야적장 주변 토양오염평가: 덕음광산

이상훈* · 정주연

가톨릭대학교 생명공학부 환경공학전공

Geochemical Characteristics of Soil Solution from the Soil Near Mine Tailing Dumps and the Contamination Assessment in Duckum Mine

Sanghoon Lee* and Juyeon Chung

Environmental Engineering section, Division of Biotechnology, The Catholic University of Korea, Buchon 420-743, Korea

The soil samples were collected from the paddy field near the mine tailing dumps in the abandoned Duckum mine in Korea. In the laboratory, the soil solution was extracted from the soil using centrifuge, and analysed for the chemical composition. Physical and chemical soil properties were also analysed. Kaolinite is the main clay minerals in the paddy soil and the CEC value is therefore relatively low. Nearly all soil samples show enrichment in their trace elemental concentrations (Cd, Cu, Pb and Zn) compared with natural background level. Some soil samples exceed the soil remediation intervention values for Cd, Pb and Zn and target value for Cu, when compared with Dutch standard, whereas As, Ni and Cr are in normal range. Lead concentrations in some samples near the mine tailing dumps also exceed the standard for remediation act for agricultural area set by Korean soil conservation law. The trace elemental concentrations are higher in the paddy soil nearer the mine tailing dumps and lower for the samples from distance. Similar trend with distance is found for the soil solution chemistry but the decrease with distance from the mine tailing dumps are sharper than the changes in soil chemistry. Cadmium, Cu and Pb concentrations in the soil solution are very low, ranging from a tenth and hundredths to a maximum of several mg/l, whereas their concentrations in soils are highly enriched for natural background. Most of the trace elements are thought to be either removed by reduced iron sulphides or iron oxides, depending on the redox changes. Geochemical equilibrium modelling indicate the presence of solubility controlling solid phases for Cd and Pb, whereas Zn and Cu might have been controlled by adsorption/desorption processes. Although pollutants migration through solution phase are thought to be limited by adsorption onto various Fe, Mn solid phases, the pollutants exist as easily releasable fractions such as exchangeable site. In this case, the paddy soil would act as pollutant pool, which will supply to plants in situ, whenever the geochemical conditions favour.

Key words : Soil solutions, mine tailing, trace elements, geochemical modelling, soil pollution

덕음광산 광미야적장과 인접한 논토양의 토양수를 채취하여 토양분석결과와 함께 오염영향을 조사하였다. 시료는 광미야적장을 기준으로 거리별로 채취하였으며 동일지점에서는 깊이별(0, 30, 50 cm)로도 채취하였다. 광미야적장과 거리에 따른 원소농도변화는 토양보다 토양수에서 더 뚜렷이 나타나 토양보다 토양수에서의 반응이 더 빠름을 시사한다. 대부분의 토양시료에서 Cd, Pb, Zn, Cu 등은 자연배경농도에 비하여 부화되었으나 As과 Ni은 자연농도한계를 넘지 않았다. 국내 토양환경보전법의 기준에 의하면 Pb만이 농경지 오염정화 기준을 초과하였으나 전체용출방법을 채택한 네덜란드 기준과 비교할 때 일부시료에 대해 Cd, Pb 및 Zn의 경우 intervention value를 Cu의 경우 target value를 초과하여 실제 오염영향이 더 클 수 있을 것으로 평가되었다. 토양과 토양수 모두 광미야적장 가까운 곳의 시료들에서 중금속의 농도가 높으며, 연속추출결과 중금속 농도가 높은 토양의 경우 교환 가능한 형태의 비율이 더 높아 광미에서 토양으로 인입된 오염물질들이 주로 교환가능 또는 산화가능과 같이 쉽게 재 용출될 수 있는 형태로 많이 존재함을 알 수 있었다. Cd, Cu, Pb 및 Ni 등의 중금속 원소들이 토양에서 자연농도에 비해 부화되어 있음에도 불구하고 토양수내 농도는 일반적으로 매우 낮은 농도를 보인다. 이는 산화/환원 상태의 변화에 따라 중금속의 좋은 흡착제인 환원철 황화

*Corresponding author: slee@catholic.ac.kr

물 또는 산화철 등이 형성되어 토양수에 존재하는 미량원소들을 제거하기 때문인 것으로 생각된다. 토양수 중금속은 토양표면에 흡착되거나 교환 가능한 형태 등으로 제거되며 pH, Eh와 같은 지구화학조정인자들의 변화에 따라 다시 토양수로 방출되어 식물체에 흡수될 것으로 예상된다. 지구화학모델링 결과, Pb와 Cu에 대해 농도를 조정하는 고형물질이 존재하는 것으로 예측되며, 반면 Zn와 Cd은 흡/탈착에 의해 농도가 조정될 것으로 예상된다. 따라서 토양수를 통한 오염물의 이동은 표면 흡착과 침전등과 같은 반응으로 제한되어 확산범위는 상대적으로 적을 것으로 생각된다. 그러나 중금속들이 토양과 토양수 사이를 반복적으로 거치면서 주변 생태에 미치는 영향이 지속적인 면은 고려되어야 한다.

주요어 : 토양수, 폐광산, 광미, 토양오염, 중금속, 지구화학모델링

1. 서 론

광산활동이 중단된 휴·폐금속광산지역 대부분은 다량의 폐석과 광미가 방치되며 이들은 물과 접촉하여 광산배수를 통해 중금속을 포함한 각종 오염물질을 배출한다. 현재 국내에서 파악된 폐금속광산의 수는 900여개에 이르며 이들에 대한 복구사업이 단계적으로 진행되고 있다(환경부, 2003). 그러나 아직도 대부분의 지역에서 야적광미, 갭구 등이 그대로 방치된 채 지속적으로 주변 환경을 오염시키고 있으며(민정식 등, 1997; 환경부, 2003) 특히 복구 작업이 완료된 일부지역도 현재까지 오염이 지속되고 있어 실질적인 오염영향은 예상보다 더 클 것이다(정예진과 이상훈, 2001).

폐금속광산지역 오염조사는 주로 광산주변 지역의 직접적인 토양, 지하수 오염현황(전동진 등, 1995; 황호승과 전효택, 1995; 정명채, 1996; Thompson and Turney, 1996; Dudka and Adriano, 1997; 이찬희 등, 1998; 박영석과 김진, 1998; Bain *et al.*, 2001; Kim *et al.*, 2002) 이나 폐광산에 방치된 광미 용출특성에 따른 잠재적 오염영향에 관한 연구 등이 주로 수행되었다(Blowes and Jambo, 1990; Ribet *et al.*, 1995; Blowes *et al.*, 1998; McGregor *et al.*, 1998; Simms *et al.*, 2000; 정예진과 이상훈, 2001). 오염물질의 순환과정은 오염물질의 생성, 이동 그리고 축적이라는 고리로 연결되며 이는 오염원, 오염경로 그리고 오염지역이라는 3요소로 이루어지는 3-way 모형으로 개념화 할 수 있다. 즉, 광산지역의 경우 광미와 폐석은 오염원, 오염토양 및 지하수는 오염지역이 될 것이며 이 둘을 연결하는 오염경로는 토양수 또는 공기가 될 것이다. 이를 토대로 볼 때 기존 연구들은 주로 오염원과 오염지역을 다루었으며 폐금속광산에서 오염경로에 해당하는 토양수를 대상으로 한 연구는 매우 적다.

토양수는 토양과 비교할 때 오염물질의 거동과 확산 등의 반응이 더 빠르게 일어나며 좀 더 정량적인 정보를 제공한다(Goody *et al.*, 1995; Sauve *et al.*,

2000a, b; Young *et al.*, 2000; Tyler and Olsson, 2001; Weng *et al.*, 2001; Bolvin *et al.*, 2002; Degryse *et al.*, 2003). 즉, 토양계에서 토양수는 고형물과 직접 반응이 일어나는 화학적으로 반응성이 큰 부분으로(Wolt, 1994; Weng *et al.*, 2001) 가수분해, 수화 또는 산화/환원 등과 같은 반응과정이 지배적으로 일어난다(McBride, 1994). 토양화학을 조정하는 반응과 반응을 조정하는 조정 인자들의 영향은 토양보다 토양수에서 더 빨리 나타나며(Wolt, 1994) 토양오염물질들의 이동성과 생흡수성 그리고 잠재적 독성을 파악하기 위해서는 토양농도보다 토양수 농도에 더 주목해야 할 필요가 있을 것이다(Krishnamurti and Naidu, 2003). 또한, 토양수 또는 공극수의 지구화학 평형모델링을 통해 특정원소에 대한 농도조정물질의 존재 및 화학형태 등을 예측할 수 있다(Wolt, 1994; Lee and Spears, 1997; Weng *et al.*, 2001). 따라서 토양수는 시료채취의 어려움 및 대표성 있는 토양수 시료채취에 대한 논란과 한계 등(Young *et al.*, 2000; Weng *et al.*, 2001)에도 불구하고 토양과 직접 접촉하여 물질의 거동을 가장 민감하게 반영하는 부분으로서 토양수내 광물평형, 양이온 교환, 흡, 탈착 그리고 complexation 등을 정량적으로 이해하고 오염물질의 이동 및 확산에 따른 토양오염영향 예측을 가능하게 한다(Sauve *et al.*, 2000a, b).

본 연구는 오염지역을 중심으로 한 과거연구와 달리 오염경로인 토양수를 분석하여 폐광산지역의 오염물질 거동과 오염도를 평가하는 새로운 접근을 시도하였다. 과거 대부분의 연구에서 다루어진 토양, 지하수의 직접 조사는 현재의 오염 정도 파악이 주 목적으로 오염 경로에 대한 정확한 이해가 없었으므로 위해성평가와 오염영향 예측은 제한적으로 이루어졌다. 본 연구의 목적은; i) 토양수 지구화학분석을 통해 토양오염물질의 화학형태와 pH, 원소화학형태 등과 같은 반응조정변수들의 영향정도를 파악하며, ii) 토양수화학과 토양화학과의 상관관계를 정량적으로 이해하여 iii) 금속폐광산

광미주변 중금속 오염물질의 토양내 거동과 결과적인 위해성을 평가하고자 한다.

2. 실험 및 분석

본 연구는 전라남도 나주지역에 위치하는 덕음광산에서 시행되었다. 덕음광산은 금은 광산으로 1935년부터 가행을 시작, 1974년부터 간헐적으로 가행을 하다가 1994에 완전히 중단되었다. 덕음광산은 광미아적장은 북, 동쪽은 광미유출 방지댐을 경계로 서쪽은 농수로로 경계로 주변 논과 이웃한다(Fig. 1). 이 지역에는 약 200,000 m³(200×100×10 m, 가로×세로×높이) 정도의 광미가 야적되어있다.

논토양시료는 광미아적장을 시작으로 거리별로 핸드 오거드릴을 이용하여 채취하였으며 각 시료채취 지점에서 다시 깊이별로도 표면(0-10 cm), 중간(10-30 cm) 및 하부(30-50 cm)로 구분하여 채취하였다. 채취된 토양시료는 비닐백에 이중으로 밀봉하여 실험실로 옮긴 후 Edmunds와 Bath(1974)의 방법을 이용하여 추출하였다. 즉, PTFE 원심분리관 하부에 토양수 시료수거용기를 결합한 후 관에 토양시료를 넣고 3500 rpm의 속도로 30분간 원심 분리하였다. 이 때 회수율은 약 40% 정도로 대표성 있는 토양수 시료로 이용이 가능한 것으로 판단된다. 토양수를 채취한 후 토양시료를 실내에서 자연건조와 오븐건조(105°C, 24시간)를 거친 후 2mm체를 거친 후 추가 분석을 위해 데시케이터에 보관하였다.

추출된 공극수는 0.45 µm 시린지필터로 여과, 질산

화(양이온시료)를 거쳐 양이온중 Na, K는 불꽃원자흡광분석기(Shimadzu 6601F)를 이용하였으며 미량원소를 포함한 나머지 양이온들은 ICP-AES(Jovin Yvon, JY-38 plus)로 분석하였다. 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex DX-120)를 이용하였다. pH(Orion 410A)와 전기전도도(Istek 47C)는 공극수 추출후 바로 측정하였다. TOC analyser(Analytikjena, Pharma TOC)를 이용하여 토양수의 유기탄소를 측정하였다. 토양 pH는 토양과 0.01 M CaCl₂ 용액을 1:2의 비율로 혼합하여 10분간 교반한 후 pH meter를 이용, 측정하였다. 토양 입도분석은 size analyser(Malvern Mastersizer 2000)를 이용하여 측정하였으며 강열감량은 전기로에서 450°C, 4시간동안 가열할 후 전, 후의 무게차를 이용하여 계산하였다.

토양 주원소는 XRF(Shimadzu MXF 2001)로 분석하였다. 미량원소 분석은 토양시료 200mg과 aqua regia(HCl: HNO₃=1:3) 1 ml을 Teflon bomb 혼합한 후 110°C에서 2시간 가열 한 후 12시간 방냉한 후 묽은 붕산용액으로 희석하여 0.45 µm로 여과한 여액을 흑연로원자흡광분석기(Analytikjena, Vario6)를 이용, 분석하였다. 또한 국내 토양환경기준과 비교하기 위하여 공정시험방법, 즉, 0.1 N HCl을 이용한 부분용출시험도 시행하였다. CEC는 pH를 7로 조정하여 1M Ammonium acetate 방법을 이용하여 측정하였다(Lavkulich, 1981). 토양광물은 흑연단색광장치가 장착된 X선 회절분석기(Siemens D5000)를 이용하였다. X선 회절 분석기는 흑연단색화 장치(graphite monochromator)가 장착되었으며, X선은 Cu target과

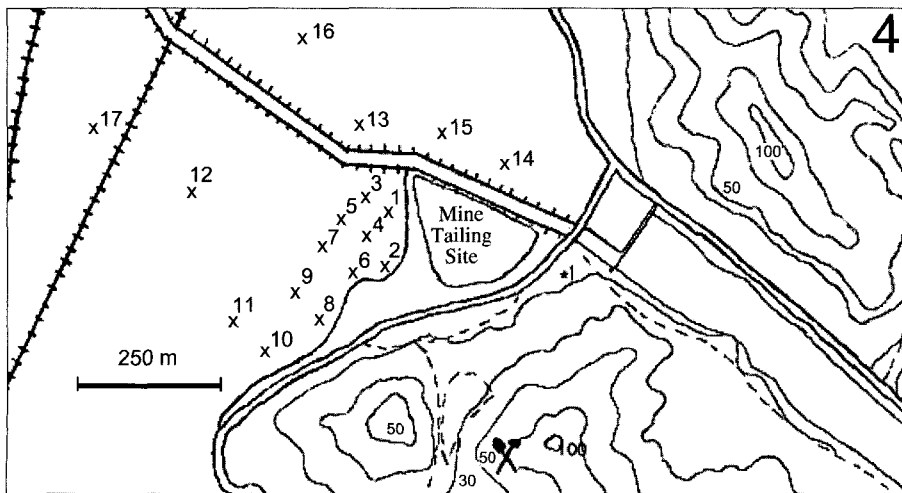


Fig. 1. Location of paddy soil sampling sites from the Duckum mine area.

Ni filter에 의한 Cu-K α (1.5405)를 사용하였다. 운전조건은 가속전압/전류 40 kV/40 mA, 발산슬릿 1 mm, 산란슬릿 1 mm, step width 0.02°, 0.5 sec/step(step-scanning)이었다.

토양내 미량 원소의 존재 형태를 알기 위하여 실시한 연속추출분석법은 Tessier *et al.*(1979) 방법을 변형시켜 적용하였다. 즉, 건조토양을 반응성이 다른 시약들과 반응시켜; 1) Exchangeable(Salt Displaceable) fraction(1 mol l-1 MgCl₂, pH 7); 2) Acid extractable (Carbonate bound) fraction(1 mol l-1 Sodium Acetate, pH 5); 3) Reducible(Fe and Mn Oxide bound) fraction(0.04 mol l-1 NH₂OH · HCl); 4) Oxidizable(organic matter of sulphide bound) fraction(0.02 mol l-1 HNO₃, 30% H₂O₂, pH 2; 3.2 mol l-1 CH₃COONH₄ in 20% HNO₃ (v/v)) 등을 연속적으로 추출하였다.

3. 결과

3.1. 광물 및 토양특성

X선 분석결과를 Fig. 2에 표시하였다. 토양의 광물 조성은 시료간 큰 차이를 보이지 않았다. 주구성광물은 석영, 장석이며 고령토 또는 스멕타이트가 소량으로 존재하며 스멕타이트는 주로 하천에서 가까운 장소에서 채취된 토양시료(p 16, 17)에서는 운모와 함께 나타난다(Fig. 2). 채취된 토양은 미농무성 토양분류기준

에 의하면 사질양토에 속한다(평균함량 점토: 11.4, 실트: 79.0, 모래: 9.6). 양이온교환능은 대체적으로 낮은 값을 보이는데 이는 토양광물 구성중 점토광물이 주로 양이온교환능이 낮은 고령토이기 때문인 것으로 생각된다. 양이온교환능 평균값은 15.9 cmol/kg이며 최대값은 27.5 cmol/kg이다(Table 1).

3.2. 토양화학

토양화학 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 토양 pH는 4.4에서 6.1 값을 보이며 대체적으로 광미약적강으로부터 거리가 멀어질수록 증가한다. 미량원소 농도

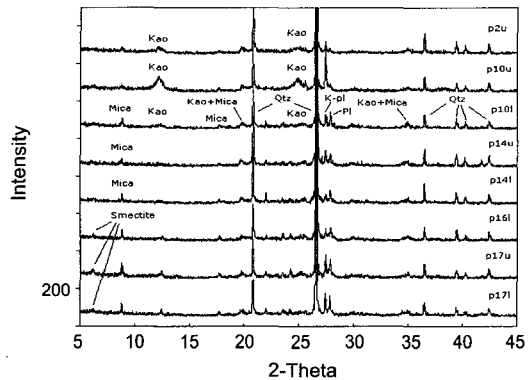


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the paddy soil from Duckum abandoned mine area (Qtz: quartz, Pl: plagioclase, K-pl: orthoclase, Kao: kaolinite).

Table 1. Chemical composition of the paddy soils from Duckum mine area (unit: %, mg/kg as indicated except for CEC and pH-no unit, *Enrichment factor).

	pH	CEC meq/100g	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
				%						
Paddy soil	4.0-6.7	11.0-27.5	1.9-6.1	60.8-71.0	13.9-18.5	3.7-7.1	0.3-0.7	0.6-1.2	2.7-4.4	0.3-1.2
Mean	5.0	15.9	5.6	66.0	16.4	4.8	0.45	0.77	3.24	0.77
St.Dev.	0.65	3.76	2.82	2.46	1.54	0.23	0.15	0.22	0.47	0.25
				mg/kg						
Paddy soil										
Mean										
St.Dev.										
E.F*										
Dutch standard (unit: mg/kg)										
Target				29	0.8	100	36	35	85	140
Intervention				55	12	380	190	210	530	720
Korean Standard (unit: mg/kg)										
0.1N HCl treated				0.03-0.11	0.02-0.32		0.83-3.55	0.04-0.15	27.8-403	6.4-28.7
Warning				6	1.5		50	40	100	400
Action				20	12		200	160	400	800

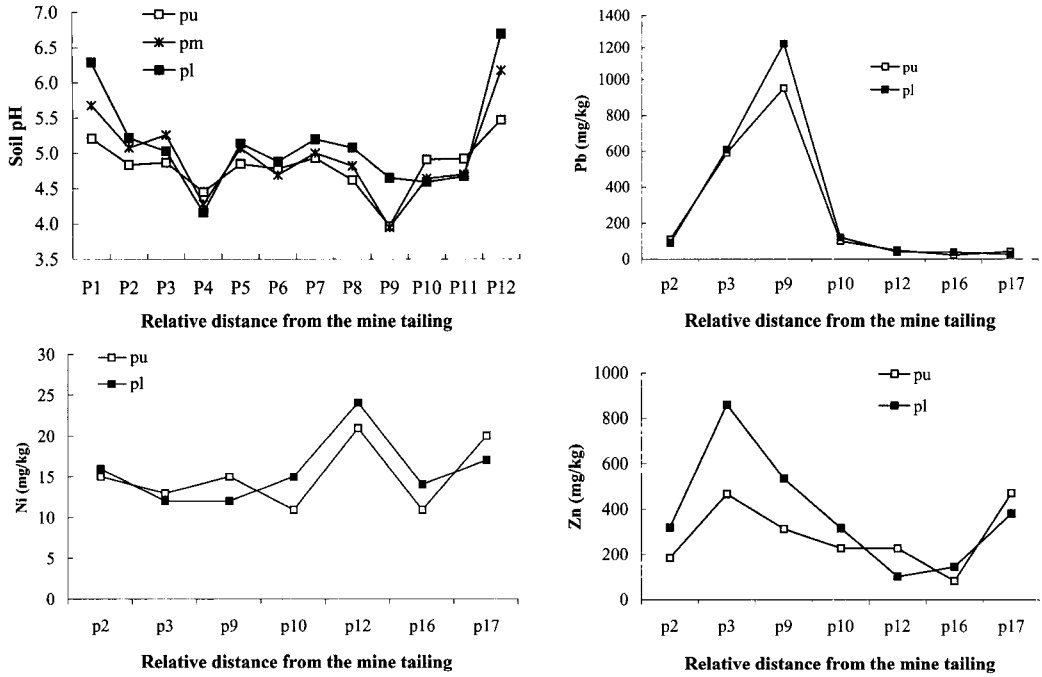


Fig. 3. Variation of soil chemistry in the paddy soil with distance from the mine tailing (pu: paddy soil collected from surface, pm: paddy soil collected from 10-30cm depth, pl: paddy soil collected from 30-50cm depth).

는 Kim *et al.*, (2002)에 의해 보고 된 것과 같이 체계적으로 변화하지는 않았다. 그러나 Cu, Pb 및 Zn 농도는 야적장 100m 정도 이내 지역에서 채취된 시료 (p2, p9, p10)들에서 200 m 이상 떨어진 먼 지역에서 채취된 시료에서보다 높은 값을 보이며 다른 기존 연구 들(박영석과 김진, 2000; 환경부, 2003)의 결과와 대체적으로 일치한다(Fig. 3). 토양내 미량원소 농도는 깊이에 따른 체계적 증가나 감소가 보이지 않으며, 이는 농토양이 주기적으로 객토되기 때문으로 생각된다.

토양화학 분석결과를 국내토양환경보전법과 네덜란드의 오염토양기준과 비교하였다. 국내기준과 비교할 때 Pb는 농경지 우려기준을 초과하며 Cd, Zn와 Cu 등은 기준 이내를 보인다. 그러나 네덜란드 기준에 비교할 경우 Cd, Cu, Pb와 Zn 모두 일부 시료들에서 기준치를 초과하였으며, 특히, Pb의 경우 최대 1200 mg/kg로 정화요구 기준의 2배 이상 나타난다. 따라서 본 지역은 광미용출로 인한 토양오염 영향이 뚜렷이 나타나는 지역이라고 할 수 있다.

3.3. 연속추출과 토양중금속 화학형태

Cd, Cu, Pb, Zn에 대한 연속추출 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cu는 대부분이 oxidisable fraction과

reducible form으로 구성되며 교환가능형태는 거의 존재하지 않는다. 반면 Pb, Cd, Zn는 수%에서 많게는 40% 이상이 교환 가능한 형태로 존재한다. 특히 광미야적장 가까운 곳의 시료는(p2, p9) 300에서 500 m 이상 떨어진 곳의 시료(p12, p17)에 비해 뚜렷이 높은 비율을 나타낸다. 또한 표면 시료(10cm)는 심부시료(50 cm)에 비해 교환가능형태의 비율이 높았다. Cd, Cu, Pb, Zn의 경우 교환 가능한 형태와 함께 oxidisable form의 비율 역시 높았다.

3.4. 토양수화학

토양수 분석결과는 Table 2에 나타내었다. 총 40개 시료 분석결과 토양수 pH는 산성에서 약산성으로 3.53에서 6.31(최대값 7.18 제외)의 범위를 나타낸다. 토양수 pH 역시 토양 pH와 같이 광미야적장으로부터 멀어질수록 증가하며 산성에서 점차 중성으로 바뀌어간다. 토양과 달리 토양수는 거리나 깊이에 따른 원소변화가 좀 더 뚜렷하다. 즉, 오염원에서 멀어질수록 대체적으로 농도가 낮아지며 깊이에 따른 변화도 보인다(Fig. 5). 이는 토양에 비해 토양수에서 반응이 더 빨라 오염영향이 더 잘 기록되기 때문으로 생각된다. 깊이에 따른 농도변화는 하부로 갈수록 농도가 증가하는

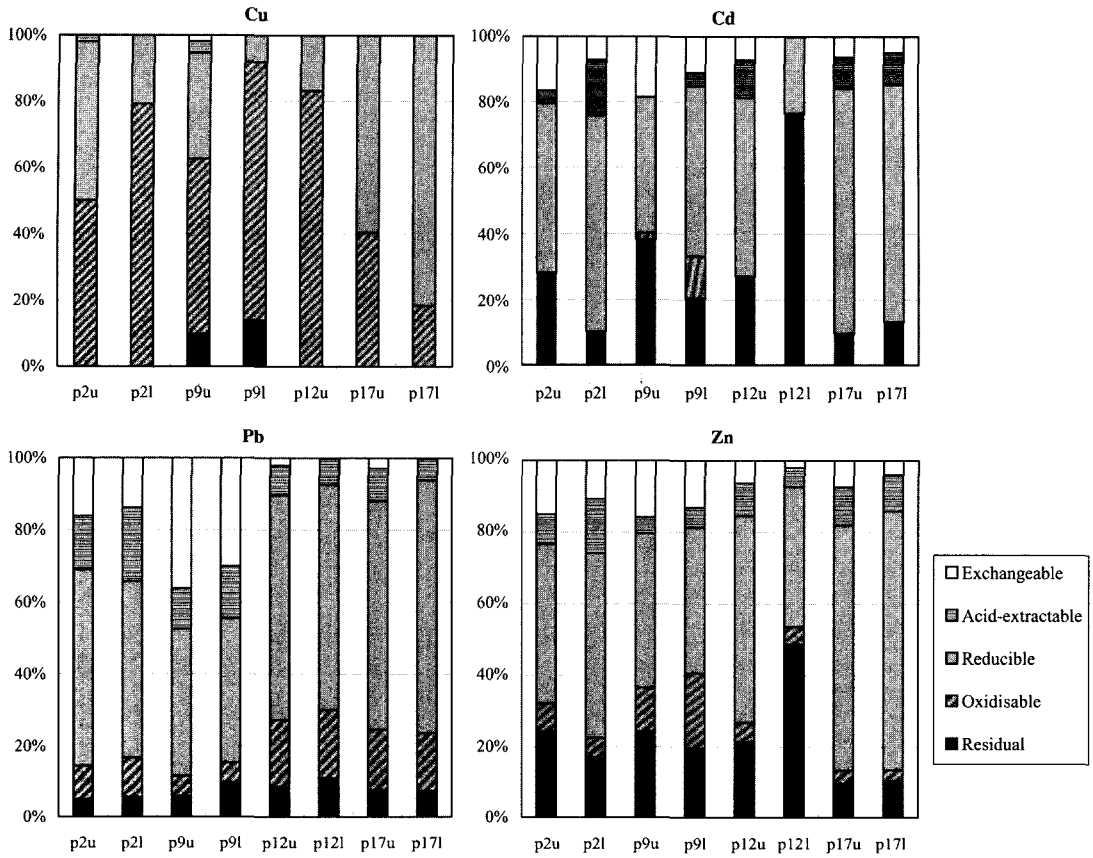


Fig. 4. Sequential extraction of the paddy soil and the species distribution.

Table 2. Chemical composition of the soil solution extracted from the paddy soil from Duckum mine area (unit: mg/L, except for pH-no unit, Conductivity-ms/cm).

N=40	pH	Cond.	Na	K	Ca	Mg	Al
Range	3.53-7.23	0.96-12.19	27.7-293.4	0.4-69.7	9.5-395.7	3.6-688.4	0.1-16.6
Median	5.01	2.77	64.3	21.4	75.4	52.9	0.3
Mean	5.00	3.65	49.4	22.9	114.2	121.5	1.5
St.Dev.	0.77	2.48	43.13	15.68	103.7	146.7	3.3
	Mn	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Range	0.1-281.0	0.0-350.0	0.0-0.4	0.0-0.5	0.0-3.1	0.0-5.2	0.0-121.0
Median	11.4	0.14	0.01	0.00	0.04	0.05	3.04
Mean	31.4	14.08	0.05	0.02	0.22	0.37	12.11
St.Dev.	56.24	51.74	0.08	0.08	0.58	0.92	26.03
	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	TOC		
Range	0.0-2.7	28.3-335.6	0.3-174.7	23.1-4184.4	11.4-86.8		
Median	0.11	81.1	2.6	336.2	29.5		
Mean	0.43	89.3	11.2	714.9	33.7		
St.Dev.	0.61	54.8	27.7	882.8	17.6		

경우(Na, Ca, Mg, Mn, SO₄²⁻), 감소하는 경우(Al, Zn, Cl⁻, NO₃⁻) 그리고 변화경향이 뚜렷하지 않은 원

소들(Fe, K)로 구분할 수 있다. 토양수 원소들의 농도 범위는 매우 넓다(Table 2). 특히 SO₄²⁻의 경우 99.0

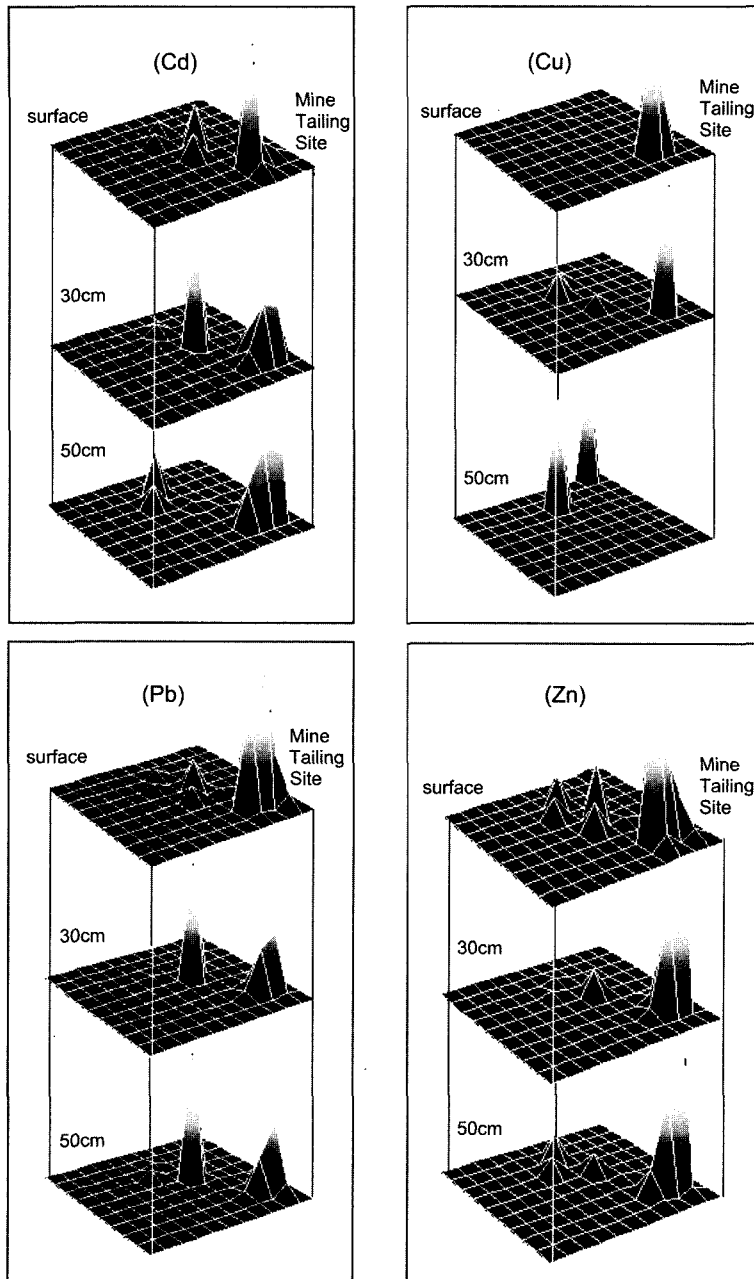


Fig. 5. Variation of elements in the soil solution extracted from the paddy soil with distance from mine tailing dumps and depth (Mine tailing sites are located on top right and the vertical scales are 10, 30 50 cm from top).

에서 4184.8 mg/l에 이르며 Fe는 0.1에서 350 mg/l에 걸쳐 나타난다. 미량원소는 Zn을 제외하고 Cd, Cu, Ni 및 Pb는 대체적으로 0.1에서 1.0 mg/l의 낮은 농도를 보인다.

토양에 인입된 오염물질은 토양수에 녹아있거나 또는 지구화학적 조정인자들의 영향정도에 따라 토양입자에

흡착 또는 침전되어 고형물로 존재한다. 따라서 토양수 농도는 토양오염에 직접적인 영향을 미치며 토양수는 이동상을 대표하는 것으로 오염물질 확산정도 범위 예측을 가능하게 한다. 또한 토양수에 함유된 원소는 이온 또는 이온쌍의 형태로 존재하여 생체에 바로 흡수될 수 있는 부분으로 직접적인 위해성을 반영한다.

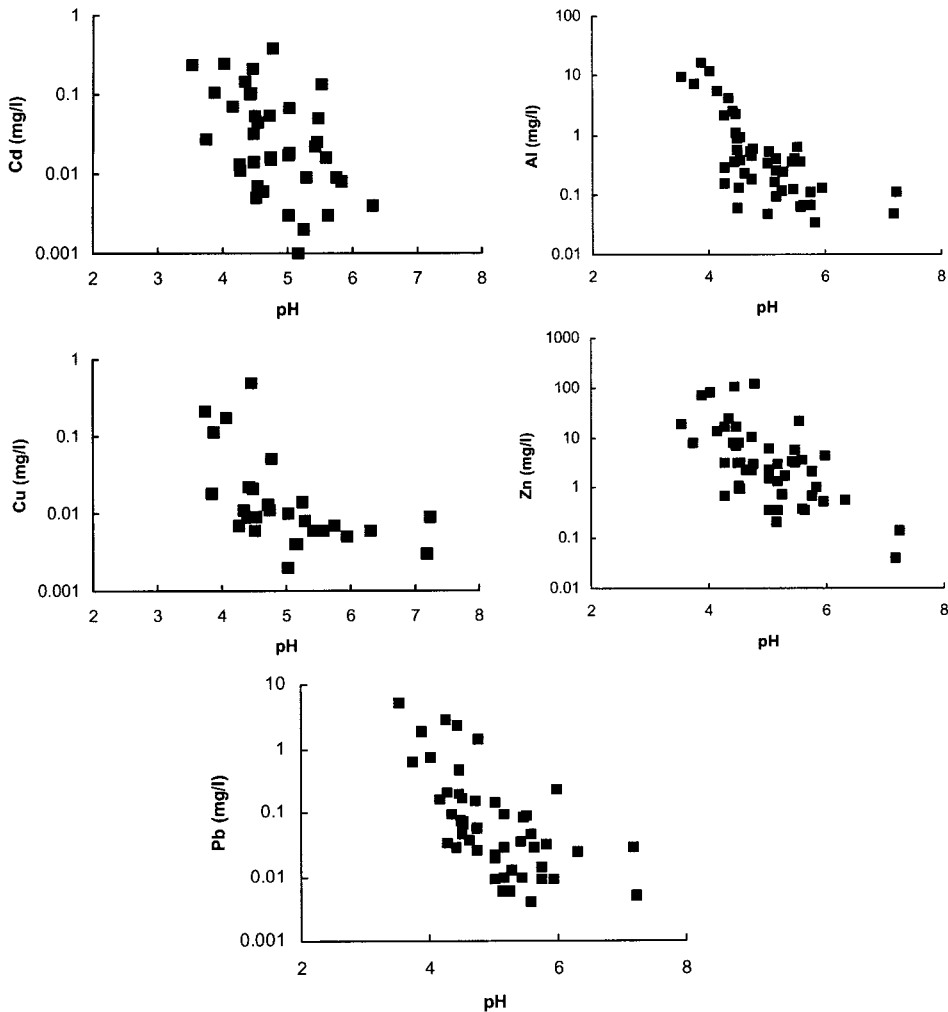


Fig. 6. Changes in elemental concentrations in soil solution with pH.

3.5. 지구화학모델링

토양수의 농도는 pH 변화에 따라 크게 변화한다(Fig. 6). 이는 토양수내 미량원소들의 농도가 흡/탈착 또는 용출/침전 등 pH를 조정인자로 하는 토양반응에 의해 변화함을 시사한다. 토양수내 평형관계를 PHREEQC를 통하여 모사하였다(Parkhurst and Appelo, 1999).

Fe의 활동도를 바탕으로 평형상태를 알아본 결과 ferrihydrite 또는 goethite가 토양수내 Fe 농도조정물질로 생각된다(Fig. 7). Goethite와 lepidocrocite는 sulfide를 함유한 광미 공극수에서 농도조정물질로 보고되었다(Blowes and Jambor, 1990; Savre *et al.*, 2002a). Favre *et al.*(2002)은 환원조건의 토양수에서 피스바우어 분광기를 이용하여 결정화 초기 단계의 goethite를 찾아 내었으며 이를 Fe 농도조정물질로 예측하였다. Al의 경

우 gibbsite 또는 Al hydroxide가 평형상태로 있을 수 있는 고형물로 예측되었다(Fig. 7). 기존 연구에서는 비정질 $Al(OH)_3$, basaluminite, gibbsite 또는 diaspore 등이 광산배수에서 가능한 Al 농도 조정물질로 보고된 바 있다(Karathanasis *et al.*, 1988; Sullivan *et al.*, 1988; Monterroso *et al.*, 1994; Shum and Lavkulich, 1999). pH 5 이하에서 Al은 gibbsite와 diaspore에 의해 제한된다(Karathanasis *et al.*, 1988). pH 5 이상에서는 비정질 $Al(OH)_3$ 가 가능한 고형물로 보고되어있다(Monterroso *et al.*, 1994; Shum and Lavkulich, 1999).

미량원소들에 대한 원소조정 농도물질에 대한 평형관계를 Fig. 7에 나타내었다. Pb나 Cu의 경우 특정한 고형성분이 존재할 수 있을 것으로 생각되는 반면 Cd와 Zn의 경우 soil-Cd 또는 soil-Zn와 평형을 이룬다.

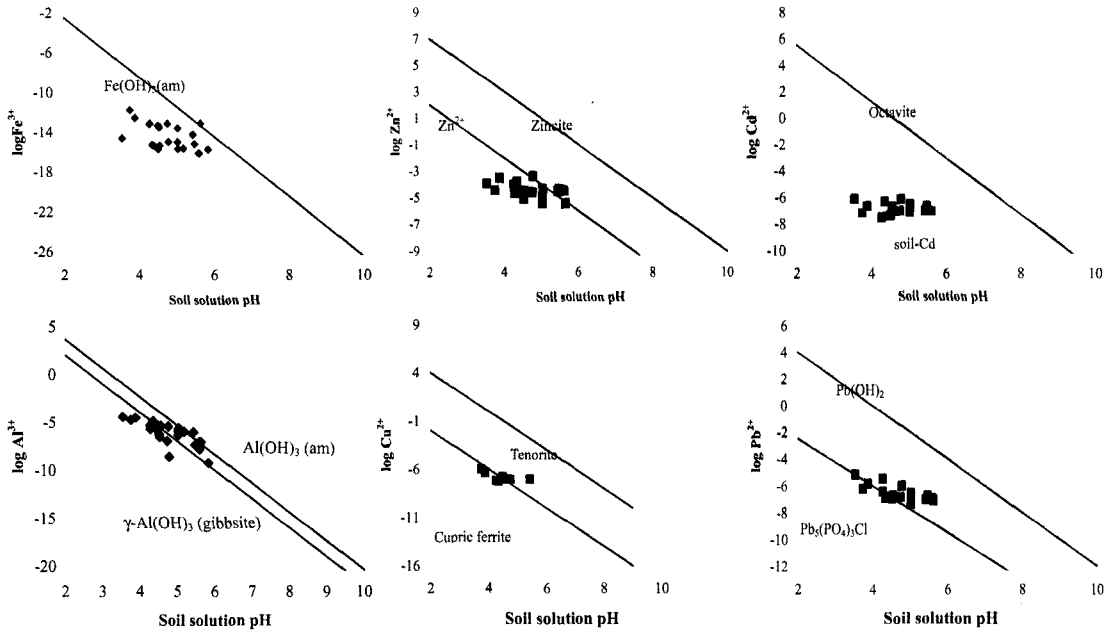


Fig. 7. Comparison of measured activities with calculated activities the potential solubility controlling solid phases.

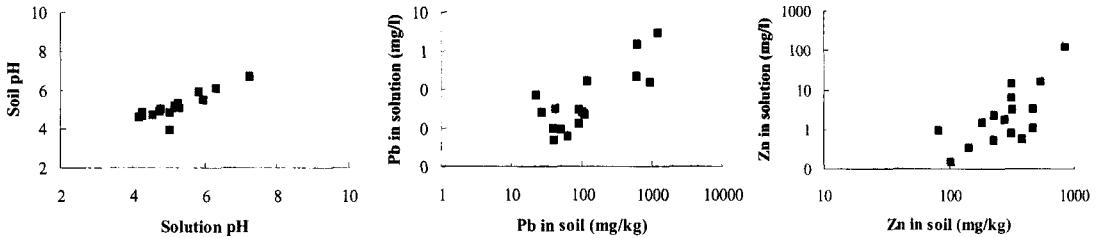


Fig. 8. Correlation of elemental concentrations between the soil solution and soil of the paddy soil.

이는 이들 원소가 토양수내에서 다른 침전물을 형성하기 보다는 이온상태로 존재함을 시사하는바(Lindsay, 1979) 토양수 중 Cd와 Zn는 주로 흡/탈착 반응에 의해 거동이 조정될 것으로 생각된다.

4. 토 의

토양의 중금속중 Zn를 제외한 Cd, Ni, Pb, Cu 등은 농도가 매우 낮다(Table 2). 철산화물은 좋은 흡착 물질로 토양에서 미량원소의 거동에 중요한 역할을 한다(Singh and Gilkes, 1992; Trolard *et al.*, 1995). 물에 잠기거나 빠지는 시기가 주기적으로 교차하는 논 토양 환경의 경우 산화환경과 환원환경이 교차한다(Bolvin *et al.*, 2002; Cateno *et al.*, 2003). 환원환경에서는 Fe-Mn 산화물이 환원 용출되며 이 때 Fe-Mn 산화물 표면에 흡착된 미량원소들은 탈착되어 주변 수

계로 방출된다(Chuan *et al.*, 1996; Charlastchika and Cambier, 2000). 이와 동시에 용출된 철 이온들은 황과 공침하며 새로 형성된 침전물들에 이미 방출된 이온들이 재 흡착되어 토양수에서 제거된다(Huerta-Diaz and Tessier, 1998; Cooper and Morse, 1999; Cateno *et al.*, 2003). 일반적으로 논토양에서 측정된 Eh값은 0.6에서 -0.15V로 이 값에서는 Fe/Mn 산화물들이 환원된다(Van Breemen, 1988). 한편, 토양이 물에 잠기는 동안에 환원환경이 될 경우 CEC값은 산화 상태에 비하여 2배 이상 증가하는 것으로 보고된 바(Favre *et al.*, 2002), 본 연구에서도 환원상태에서 CEC가 증가한다(Table 2). 마이크로코즘을 이용한 김정현 등(2002)의 연구에서 덕음 논토양은 환원환경인 토양 하부에서 상부에 비하여 Fe가 더 많이 용출되는 것이 보고되었다. 또한 상부에는 하부에서 용출된 철이 이동하여 재침전된 갈색의 침전물을 관찰하였으며 침수가 진행되

면서 하부의 용출이 점차 줄어드는 것을 들어 더 안정된 형태인 탄산염 또는 황화물 형태로 전환되었을 것으로 예상하였다(김정현 등, 2002). 따라서 농토양 토양수의 중금속 함량이 낮은 것은 철, 산화화합물의 형성에 따라 제거되기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 환원환경에서 농토양은 용출된 철과 광미로부터 인입한 황화물이 결합하여 형성된 철황화물과 CEC 증가 등에 의해 토양수내 미량원소들이 제거된다. 반면 건조한 상태에서 산화환경이 형성되면 황화철은 산화되어 분해되고 새로 형성된 철산화물에 의해 중금속등이 제거된다. 따라서 광미주변의 농토양에서는 산화/환원 환경 양쪽에서 원소들의 거동을 제한하는 철화합물이 형성되어 오염물질의 거동을 제한할 것이다. 결과적으로 일단 강수로 인해 유실된 광미가 토양계에서 중금속을 용출하더라도 토양수를 통한 이동도는 제한적일 것으로 판단된다.

평형모델링 결과 Cd와 Zn의 농도는 주로 흡착기작에 의해 거동이 제어될 것으로 나타나며 Pb와 Cu의 경우 용출/침전에 의해 조정될 것으로 예상되었다(Fig. 7). 토양수와 토양 pH는 좋은 정의 상관관계를 보이며 토양 pH가 주로 표면에 흡착된 H⁺ 또는 Al 이온에 의해 형성됨을 시사한다(Fig. 8). 토양 Zn 농도와 토양수 Zn 농도 역시 정의 상관관계를 보이며 토양연속추출 결과에서는 교환 가능한 형태의 비율이 비교적 높다. 이 때 교환가능형태의 비율은 광미야적장과 가까운 곳에서 채취된 시료들이 먼 곳에서 채취된 시료보다 높은 값을 보인다. 이는 Pb나 Cd에서도 비슷한 경향을 보이나, Pb의 경우 토양과 토양수 농도 간에 정의 상관관계를 보이며 Cd는 토양과 토양수간의 상관관계가 명확하지 않다. 또한 토양에서 Pb, Zn 등의 미량원소의 경우 농도가 높을수록 교환가능 형태의 비율이 증가한다. 인간기원으로 발생한 오염물질이 토양이나 퇴적물에 인입되면 대개 불안정한 화학형태로 존재하며 중요한 오염물질의 축적은 대개 환원가능 형태로 일어난다(Calmano and Forstner, 1993). 덕읍광산 농토양에 인입된 오염물질은 흡착등에 의해 제거되어 주로 교환 가능한 형태로 토양에 축적되며 시간이 경과함에 따라 환원가능 형태 등으로 변환될 것으로 예상된다. 이 경우 주변 지구화학환경 변화(pH, Eh 등)에 따라 비교적 쉽게 다시 토양수로 재방출되어 다른 곳으로 이동하거나 식물에 흡수될 것이다.

5. 결 론

덕읍광산 광미 야적장 주변 토양과 토양수분석을 통

한 오염영향조사를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 덕읍광산 주변 농토양은 자연배경농도에 비하여 부화되어있으므로 주변 광미의 오염영향을 받았음을 시사한다. 또한, 전체용출방법을 채택한 네덜란드 기준으로는 Cd, Pb, Zn 등이 기준을 초과하나, 국내 토양환경정보전법에 따르면 Pb만 우려기준을 초과하며 다른 원소들은 기준이내를 보인다.

2. Cd, Cu, Ni, Pb는 토양에서 부화되어있음에도 불구하고 토양수에서는 낮은 농도를 나타낸다. 이는 농토양의 산화/환원환경 변화에 따른 철, 망간화합물의 형성에 의한 흡착제거나 pH, Eh 조건변화에 용출, 침전반응에 의한 제거에 의한 것으로 생각된다. 평형모델링 결과 Pb와 Cd는 농도조정 고품물질이 존재함을 시사한다.

3. 토양시료에서 Pb, Cd, Zn의 농도가 높은 경우 교환 가능한 형태의 비율이 높았으며 농도가 낮은 경우에는 환원 가능한 형태의 비율이 높아진다. Cu는 토양에서 교환 가능한 형태의 비율이 매우 낮았으며 주로 환원 가능한 형태로 구성된다. 따라서 교환가능 또는 환원 가능한 형태는 광미야적장에서 이동한 오염물질들의 중요한 저장장소가 될 것이다.

4. 평형 모델링 결과 토양수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 농도는 흡/탈착 또는 용출/침전의 반응과정에 의해 조정됨을 시사한다.

5. 토양수에 함유된 오염물질 대부분은 흡착 또는 용출/침전에 의해 제거되어 그 농도는 낮지만 이렇게 제거된 원소들 대부분은 토양에 교환 또는 환원가능 형태로 존재한다. 따라서 토양의 pH와 산화/환원 전위가 바뀔 경우 쉽게 재용출될 수 있으며 특히 농토양의 경우 이러한 지구화학 변수들이 쉽게 바뀔 수 있어 원소들의 재방출 가능성이 더욱 높다. 이는 농토양으로 방출된 중금속을 포함한 미량원소들이 대부분 토양에 의해 제거되며 토양수에서의 농도는 낮으나 식물체로 흡수 가능성이 여전히 큼을 시사한다.

사 사

이 연구는 한국과학재단의 지원을 받았으며 이에 감사드린다(과제번호R01-2000-0057).

참고문헌

김정현, 문희수, 안주성, 김재곤, 송윤구 (2002) 실내 microcosm 실험에 의한 시흥광산 및 덕읍광산 주변 오염 농토양내 중금속의 지구화학적 거동 연구. 자원

- 환경지질, 35권, p. 553-565.
- 민영식, 정영욱, 이현주, 이동남 (1997) 광산지역 광해조사 및 대책연구. 자원연구소 보고서.
- 박영석, 김진 (2000) 덕음광산 선광광미와 주변토양의중금속에 대한 수평·수직적인 분산에 관한 연구. 자원환경지질, 33권, p. 91-100.
- 이찬희, 이현구, 이종창 (1998) 나립광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한지구화학적 특성: 중금속 원소의 분산, 부화 및 기원. 자원환경지질, 31권, p. 297-310.
- 전동진, 전효택, 전용원 (1995) 신예미 Pb-Zn-Fe 광산과 거도 Cu-Fe 광산 주변 토양, 하상물 및 하천수의 중금속 오염. 자원환경지질, 32권, p. 409-423.
- 정명채 (1996) 달성 Cu-W 광산 수계의 하상퇴적물과 자연수의 Cd, Cu, Pb 및 Zn 오염. 자원환경지질, 29권, p. 305-313.
- 정예진, 이상훈 (2001) 폐광산 북구지역 잔류광미로 인한 주변 지하수·토양 오염가능성 시흥광산 사례. 자원환경지질, 34권, p. 461-470.
- 황호승, 전효택 (1995) 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속 원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리. 자원환경지질, 28권, p. 455-467.
- 환경부 (2003) 폐금속광산 토양오염실태 일제조사. 환경부.
- Bain, J.G. Mayer, K.U., Blowes, D.W., Frind, E.O., Molson, J.W.H., Kahnt, R. and Jenk, U. (2001) Modelling of closure-related geochemical evolution of groundwater at a former uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 52, p. 109-135.
- Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1990) The pore-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings. Waite Amulet, Quebec, Canada, *Appl. Geochem.* v. 5, p. 327-246.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., Haanton-fong, C.J., Lortie, L. and Gould, W.D. (1998) Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment. *Jourtel, Quebec Appl. Geochem.* 13, p. 687-705.
- Bolvin, P., Favre, F., Hammecker, C., Maeght, J.L., Delariviere, J., Poussin, J.C. and Woperies, M.C.S. 2002, Processes driving soil solution chemistry in a flooded rice-cropped vertisol: analysis of long-time monitoring data. *Geoderma* 110, p. 87-107.
- Calmano, W. Hong, J. and Forstner, U. (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.* 28, p. 223-235.
- Cateno, M., Madureira, M.-J. and Vale, C. (2003) Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study, *Water, Air, and Soil Poll.* 143, p. 23-40.
- Charlatchka, R. and Cambier, P. (2000) Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 118, p. 143-167.
- Chuan, M.C., Shu, G. Y. and Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH.
- Cooper, D.C. and Morse, J.W. (1999) Selective extraction chemistry of toxic metal sulfides from sediments. *Aquatic Geochemistry* 5, p. 87-97.
- Degryse, F., Broos, K., Smolder, E. and Merckz. (2003) Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science* 54, p. 149-157.
- Dudka, S. and Adriano, D.C. (1997) Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review, *J. Environ. Qual.* 26, p. 590-602.
- Edmunds, W.M. and Bath, A.H. (1976) Centrifuge extraction and chemical analysis of interstitial waters. *Environ. Sci. Technol.* 10, p. 467-472.
- Favre, F., Tessier, D., Abdelmoula, M., Genin, J.M., Gates, W.P. and Bolvin, P. (2002) Iron reduction and changes in cation exchange capacity in intermittently waterlogged soil. *European Journal of Soil Science* 53, p. 175-183.
- Goody, D.C., Shand, P., Kinniburgh, D.G. and Van Riemsdijk, W.H. (1995) Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *European Journal of Soil Science* 46, p. 265-285.
- Huerta-Diaz, M., Tessier, A. and Carignan, R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments, *Appl. Geochem.* 13, p. 212-233.
- Karathanasis, A.D., Evangelou, V.P. and Thompson, Y.L. (1988) Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds. *J. Environ. Quality*. 17, p. 534-543.
- Kim, J.Y., Kim, K.W. and Lee, J.S. (2002) Assessment of arsenic and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environ. Geochem. Health* 24, p. 215-227.
- Krishnamurti, G.S.R. and Naidu, R. (2003) Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma* 113, p. 17-30.
- Lavkulich, L.M. (1981) *Methods manual*. Pedology laboratory, Department of Soil science, University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Lee, S. and Spears, D.A. (1997) *Natural Weathering of Pulverised Fuel Ash and Porewater Evolution*. *Appl. Geochem.* 12, p. 367-376.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical equilibria in soils*. John Wiley, New York.
- McBride, M.B. (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 406p.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper cliff tailing area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, p. 247-271.
- Monterroso, C., Alvarez, E. and Macias, F. (1994) Speciation and solubility controls of Al and Fe in minesoil solutions. *Sci. Total Environ.* 158, p. 31-43.
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) *User's guide to PHREEQC (v.2) a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water Resources investigations Report 99-4259, USGS, Denver, Colorado.
- Ribet, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W. and Jambor, J.L. (1995) The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings. *Journal of Contaminant Hydrology* 17, p. 239-273.
- Sauve, S., Norvell, W.A., McBride, M. and Hendershot, W. (2000a) Speciation and complexation of Cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Technol.* 34, p. 291-296.

- Sauve, S., Hendershot, W. and Allen, W.E. (2000b) Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34, p. 1125-1131.
- Shum, M. and Lavkulich, L. (1999) Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock. *Environmental Geology* 38, p. 59-68.
- Simms, P.H., Yanful, E.K., St-Arnaud, L. and Aube, B. (2000) A laboratory evaluation of metal release and transport in flooded pre-oxidized mine tailings. *Appl. Geochem.* 15, p. 1245-1263.
- Singh, B. and Gikes, R.J. (1992) Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of South-Western Australia. *J. of Soil Sci.*, 43, p. 77-98.
- Sullivan, P.J., Yelton, J.L. and Reddy, K.L. (1988) Solubility relationships of aluminium and iron minerals associated with acid mine drainage. *Environmental Geology* 11, p. 283-287.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Annal. Chem.* 51, p. 844-851.
- Thomson, B.M. and Turney, W.R. (1996) Minerals and mine drainage. *Water Environment Research* 68, p. 542-546.
- Tolard, F., Bourrie, G., Jeanroy, E., Herbillion, A.J. and Martin, H. (1995) Trace metals in natural iron oxides from laterites: a study using selective kinetic extraction. *Geochim. cosmochim. Acta.*, 59, p. 1285-1297.
- Tyler, G. and Olsson, T. (2001) Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. *European Journal of Soil Science* 52, p. 151-165.
- Van Breemen, N. (1988) Effects of seasonal redox processes involving iron on the chemistry of periodically reduced soils, In: J. Stucki, B. Goodman, U. Schwertman (Eds.), *Iron and Soils and Clay minerals*, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and physical Sciences. Riedel Publishing, Dordrecht, p. 797-809.
- Weng, L., Temminghoff, J.M. and Van Riemsdijk, W.H. (2001) Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using osil column Donnan membrane technique. *European Journal of Soil Science* 52, p. 629-637.
- Wolt, J.D. (1994) *Soil solution chemistry: Applications to environmental Science and Agriculture*. John Wiley & Sons, New York, 345p.
- Young, S.D., Carstensen, T.A., Resende, L. and Crout, N. Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science* 51, p. 12-136.

2003년 11월 24일 원고접수, 2004년 2월 17일 게재승인.