

## 달천광산 토양 내 중금속의 존재형태 및 오염도

### The Distribution Characteristics and Contamination of Heavy Metals in Soil from Dalcheon Mine

서 지원 (Ji Won Suh)<sup>1,3</sup> · 윤 혜 온 (Yoon Hye On)<sup>1\*</sup> · 정 찬 호 (Chan-Ho Jeong)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국기초과학지원연구원, 환경물질분석 연구팀  
(Korea Basic Science Institute, Environmental Materials Research Team)

<sup>2</sup>대전대학교 지반설계정보공학과  
(Department of Geological Engineering Daejeon University)

<sup>3</sup>한서엔지니어링(주)  
(current: HNS Engineering Inc.)

**요약:** 본 연구에서는 달천광산 토양 내 중금속의 함량을 알아보고 지화화학적 형태를 알아보고자 달천광산의 광미와 인근 저수지의 토양을 채취하여 화학분석법(전함량분석, 연속추출분석)을 적용하였다. 분석결과 달천광산 토양 내 중금속은 철 > 비소 > 구리 > 납 > 크롬 순으로 높은 값을 보이며 특히 63  $\mu\text{m}$  이하의 토양에서 가장 높게 나타나 As, Cu, Pb 등 유해 중금속의 거동이 미립질 토양을 구성하는 광물과 연관되어 있음을 알려주었다. 연속추출 분석 결과, 인근 저수지 토양의 경우, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 납 > 구리 > 비소 > 크롬의 순으로 나타났다. 달천광산 광미에서 측정된 비소는 양이온교환 형태로 존재하는 비율이 다른 형태에 비하여 가장 높은 값을 보이고 따라서 상대적으로 이동이 훨씬 용이한 것으로 추정된다. 광미와 인근 저수지의 토양 내 포함된 중금속의 전함량과 더불어 물리·화학적 결합상태에 따른 중금속의 존재형태를 규명하는 것은 중금속으로 오염된 토양을 복원하기 위한 기초자료로 매우 중요하다. 더 나아가서 As와 Cr과 같은 독성 유해중금속의 화학종에 따른 유해성 평가를 위한 기초자료로 중요성이 있으며 지표수 및 지하수 환경오염의 정밀 연구를 위해 필수적이다.

**주요어:** 제올라이트, 벤토나이트, 클라이넨틸로라이트, 홀란다이트, 흡착율

**ABSTRACT:** The geochemical partitioning of arsenic in contaminated soils from a of wet land and tailing of the abandoned mine is examined. Chemical analysis and sequential extraction method by ultrasound-sonication extraction are applied to investigate the mobility and chemical existence conditions of arsenic as well as heavy metals. The results of this study showed that heavy metals concentration of tailings showed as a following order: Fe > As > Cu > Pb > Cr. The highest metal concentration was recognized in samples less than 63  $\mu\text{m}$  fraction in their particle sizes. Exchangeable and carbonate fractions in soil samples showed following Cu > As > Pb > Fe > Cr for tailings, and Fe > Pb > Cu > As > Cr for reservoir soils, respectively. Arsenic was bound as exchangeable fraction in tailings and its concentration appeared higher than those of the other metals. Thus, As can be easily dispersed

\*교신저자: dunee@kbsi.re.kr

into soil and water environments. The obtained results can be used to design soil remediation plan in the study area and require further detailed study to investigate severe environmental pollution of surface water as well as rivers with respect to heavy metals in terms of speciation analysis of toxic elements such as As and Cr.

**Key words :** Heavy metals, ultrasound-sonication extract, KBSI method, soils, Dalcheon mine

## 서 론

토양 내에 유입된 중금속은 흡착, 이온교환의 반응을 일으키거나 pH 변화에 따라 침전, 용출된다. 또한 환원 반응을 일으키기도 하고 다른 형태의 물질을 생성하기도 한다. 토양에 흡착될 경우에는 토양의 pH와 토양 입자의 크기, 중금속 이온의 형태, 양이온의 존재 등에 영향을 받는다. 토양 입자의 크기가 작은 점토질 일수록 중금속의 흡착은 증가하는 경향을 보이고 주변에 존재하는 양이온의 농도가 높으면 중금속의 흡착이 감소하는 경향을 보인다(조미영, 1999). 토양에서 중금속의 용해도와 이동도는 수용액의 산화상태 및 pH에 의해 결정되기 때문에, 지구화학적 환경 변화에 따른 중금속의 존재형태와 용해도를 정량적으로 파악하는 것은 매우 중요하다(Masscheleyn *et al.*, 1991).

오염된 토양에 유입된 중금속은 물리·화학적 환경의 변화에 따라서 흡착 또는 고형화되거나, 재용출로 오염이 확산되기도 한다. 따라서 오염토양 내 중금속의 흡착 상태, 광물형태(탄산염광물, 산화광물, 황산염광물 및 황화광물) 및 산화 혹은 환원환경에서 안정한 다른 광물의 격자 내에 치환된 형태인가를 규명하는 것은 물리·화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동(흡착, 탈착, 용해, 침전)을 예측하는데 매우 중요한 정보를 제공하게 된다(정명채, 1994; 이평구 등, 2004; 연규훈 등, 2005). 오염된 토양 내 중금속 원소가 안정한 형태(잔류성 형태), 혹은 불안정한 형태(표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태)의 침전 또는 공침)로 존재하는가에 따라 중금속 오염원으로서 환경에 미치는 영향의 차이가 있을 수 있다. 즉, 불안정한 형태로 존재하는 중금속의 존재 비율이 클수록 오염원으로서 위험성은 증가하게 될 것이다(이평구 등, 2004). 불안정한 형태의 중금속은 주변 수계 및 하부 농경지에까지 영향을 미쳐 심각

한 중금속 오염을 유발시킬 수 있다. 이에 따라 오염된 토양을 효과적으로 처리하기 위해서는 토양 내 함유된 중금속의 전함량뿐만 아니라 토양의 광물학적 특성 및 중금속의 존재형태 규명이 중요하다.

유해 중금속 중 비소(As)의 경우, pH와 산화·환원환경에 따라 다양한 형태의 종으로 분포하는데, 자연수에는 주로 4가지 종이 존재한다. 무기종인  $As^{3+}$ 와  $As^{5+}$ , 유기종인 MMA (Methylarsonic acid)와 DMA(Dimethylarsinic acid)이다(김연태 등, 2004). 무기 비소 중 중에서  $As^{3+}$ 가  $As^{5+}$ 보다 더 독성이 강하고 유기 비소종의 경우 훨씬 독성이 적은 것으로 잘 알려져 있다(김세영 등, 2007; Aposhian *et al.*, 2003). 유해 중금속 원소들은 기반암이나 토양 및 근원지로부터 유리되어 토양, 담수 및 바닷물로 유입되고 더 나아가 생물체에 축적되거나 다른 지질매체와의 새로운 반응 경로를 통하여 유해 중금속의 이동성이 가속화된다. 따라서 비소 성분에 대한 위해성 평가를 위해서는 비소의 전함량과 더불어 주변 환경과 존재형태에 대한 정보 역시 매우 중요하다. 토양 내 존재하는 중금속의 화학적 존재형태를 알기 위한 분석방법으로 여러 학자들이 연속추출법(sequential extraction method)을 제안하였고, 이를 이용한 토양 내 중금속의 존재형태 규명연구가 활발하게 이루어졌다(Vaisanen *et al.*, 2005; Tessier *et al.*, 1979; Belzile N *et al.*, 1989; Blanco, P *et al.*, 2004; Kersten, M *et al.*, 1986; Kim, N.D *et al.*, 1991; Rapin F *et al.*, 1986; Shiowatana, J *et al.*, 2001).

본 연구는 비소에 의한 중금속오염이 심각한 것으로 잘 알려진 울산광역시 북구에 위치한 달천광산 토양을 대상물질로 하였다. 비소를 포함한 광미 등 토양시료 중 중금속의 함량을 알아보고 지화화적인 형태 및 이동도를 알아보고자 달천광산 광미와 인근 저수지의 토양을 채

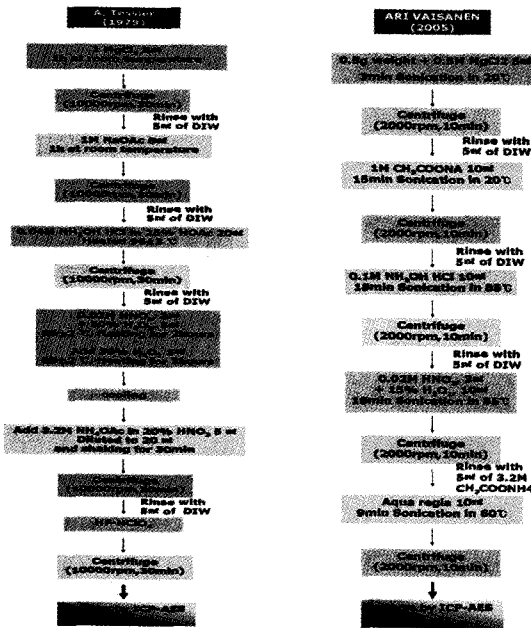


Fig. 1. Schematic diagram of sequential extraction methods applied in this study.

취하여 화학분석법(전함량분석, 연속추출분석)을 적용하였다. 특히 분석방법에는 Tessier *et al.* (1979)이 제시한 연속추출법과 Vaisanen *et al.* (2005)이 제시한 연속추출법(표 1)을 적용하여 비교 분석하였으며 전함량분석 방법으로는 EPA 3052 방법을 모사하여 한국기초과학지원 연구원에서 적용중인 KBSI method (한국기초과학지원연구원, 1996)를 적용하여 전처리방법에 의한 중금속 회수를 비교 하였다. 또한, SRM (Standard Reference Material) 2710 Montana soil에 각기 다른 연속추출법을 적용하여 추출하고 분석하여 적용방법에 따른 추출효율을 비교 검증하였다.

실험방법

시료채취

시료는 울산광역시 북구에 위치한 달천광산 광미장 내의 2개, 인근 저수지 토양 1개 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 상온(20~25℃)에서 완전 건조 시킨 후 1/4법으로 축분하여 건조된 시료를 -10 mesh (< 2 mm), -70~80 mesh (< 200 μm), -230 mesh (<63 μm)로 체질한 후 일

부의 시료는 KBSI (Korea Basic Science Institute) method를 적용 전함량 분석을 하였고 Ultrasound-sonication method를 적용 연속추출 분석을 수행하였다(Fig. 2). SRM (Standard Reference Material) 2710 Montana soil은 시료와 같은 방법으로 전처리 하였다. 연속추출 분석은 Tessier *et al.* (1979)이 제시한 분석법과 Vaisanen *et al.* (2005)의 실험조건을 모사하여 실시하였다. 초음파 추출실험에서는 시료처리 단계에서 미세한 물방울의 증발로 인한 손실을 최소화하고 외부로부터의 오염을 차단하기 위해 polypropylene cap을 사용하였다. 모든 시료는 triplicate하여 처리하였으며 평균값을 취하였다.

전함량 분석: KBSI Method

- 1) 0.2 g 시료에 질산, 불산, 과염소산을 혼합하여 5 mL 넣는다.
- 2) 약 200℃에서 가열한 후, 질산, 과염소산을 5 mL 넣는다.
- 3) 200℃에서 가열한 후 증발시킨다.
- 4) 분해가 끝난 후 ICP-AES로 분석하였다.

연속추출 분석

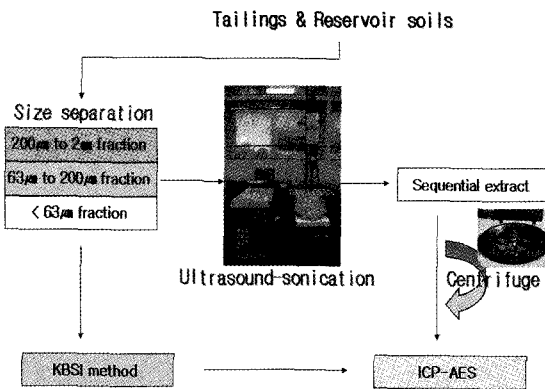
본 연구에서 사용한 연속 추출 방법은 그림 1에서 도식한 것과 같이 Tessier *et al.* (1979) 연속추출법과 Vaisanen *et al.* (2005) 방법이며, 이 밖에도 Sonic Dismembrator (Fisher scientific, Sonic Dismembrator 500)를 사용한 초음파 추출법을 적용하였다(그림 2).

Sonic Dismembrator를 적용한 초음파추출은 다음과 같이 다섯 단계로 구분 적용되었다.

- 1) Exchangeable fraction 추출단계(FI): 0.5 g 시료에 0.5 M 염화마그네슘 8 mL를 주입한 후에 20℃에서 3 min간 초음파 분해를 한다.
- 2) Carbonates fraction 추출단계(FII): 1 M 아세트산나트륨 10 mL를 넣고 20℃에서 15 min간 초음파 분해를 한다.
- 3) Fe-Mn oxides fraction 추출단계(FIII): 0.1 M 염산히드록실아민 10 mL를 넣고 85℃에서 18 min간 초음파 분해를 한다.
- 4) organic-sulfides fraction 추출단계(FIV): 0.02 M 질산 3 mL와 15% 과산화수소 10 mL를 넣고 85℃에서 9 min간 초음파 분해를 한다.

**Table 1.** Regents of sequential extraction method applied in this study

Fractions	Reference	
	Tessier (1979)	Ari Vaisanen (2005)
Exchangeable	1 M MgCl <sub>2</sub> (pH = 7) 8 mL	0.5 M MgCl <sub>2</sub> 8 mL
Carbonates	1 M NaOAc (pH = 5) 8 mL	1 M CH <sub>3</sub> COONa (pH = 5) 10 mL
Fe-Mn Oxides	0.04 M NH <sub>2</sub> OH HCl in 25% HOAc 20 mL	0.1 M NH <sub>2</sub> OH HCl (pH = 2) 10 mL
Organic	0.02 M HNO <sub>3</sub> , 3 mL + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 5 mL 3.2 M NaOAc in 25% HNO <sub>3</sub> 5 mL	0.02 M HNO <sub>3</sub> , 3 mL + 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10 mL
Residual	HF-HClO <sub>4</sub>	Aqua regia 10 mL



**Fig. 2.** Analysis scheme of the KBSI method and sequential extraction method applied.

5) residual fraction 추출단계(FV): 왕수(1:1) 10 mL를 넣고 60°C에서 9 min간 초음파 분해를 한다.

각 단계에서 초음파 분해 후 원심분리기를 이용하여 2,000 rpm (revolution per minute, 분당 회전수)으로 10 min간 원심분리한 뒤 추출액을 채취 후 잔여추출액은 버리고 시료를 세척하기 위해 시험관에 증류수 5 mL를 넣고 동일한 조건으로 원심분리시킨다. 추출에 사용된 기기는 Fisher scientific사의 Sonic Dismembrator 500 모델을 사용하였다(그림 3). 각 단계별로 추출된 시료는 한국기초과학지원연구원 서울센터 내 환경소재분석 연구실에서 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry; ICP-AES, Jobin Yvon Ultima2C)를 이용하여 분석하였다.

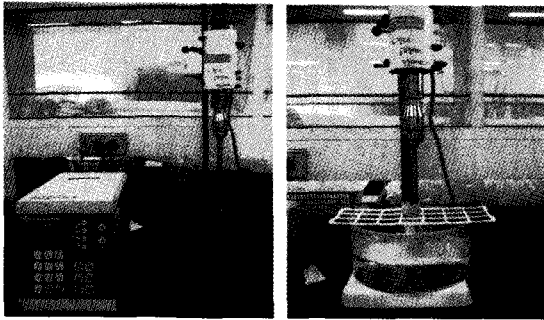
## 결과 및 고찰

### 중금속의 오염도

표 2는 -10 mesh (< 2 mm), -70~80 mesh (< 200 µm), -230 mesh (< 63 µm)로 체질한 광미와 인근저수지 토양에 KBSI method를 적용하여 전처리한 분석 결과이다. 광미 시료에 포함된 총 비소의 농도 분포는 5,239~18,782 mg/kg의 범위를 보이고 크롬은 77.49~97.54 mg/kg, 구리는 427.1~1,407 mg/kg, 철은 89,455~153,070 mg/kg, 납은 89.09~188.0 mg/kg의 범위를 보인다. 총 농도 분석결과에 의한 비소와 크롬, 구리 농도는 토양환경보전법의 “나”지역(공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종지인 지역)에 대한 토양오염대책기준(As 50 mg/kg, Cr 30 mg/kg, Cu 500 mg/kg)을 크게 초과하고 있어 광미시료 중 비소 오염도가 심각함을 알 수 있다. 토양의 입도에 따른 비소 농도 분포는 2 mm와 200 µm 사이의 입도에서 5,339 mg/kg, < 63 µm의 입도에서는 18,782 mg/kg의 함량을 보여 약 3.6배 정도 높게 나타났다. 크롬은 2 mm와 200 µm 사이의 입도에서 77.49 mg/kg, < 63 µm의 입도에서는 89.16 mg/kg의 함량을 보여 약 1.2배 정도 높게 나타났으며 구리는 2 mm와 200 µm 사이의 입도에서 427.1 mg/kg, < 63 µm의 입도에서는 1,407 mg/kg의 함량을 보여 약 3.3배 정도 높게 나타났고, 철과 납은 각각 1.7배와 2.1배 정도 높은 농도로 존재한다는 것을 보여준다. 미립질 토양인 < 63 µm의 토양에 광미와 인근 저수지 토양 중에 포함된 중금속은 비소가 12.35~13.40 mg/kg의 농도 분포를 보이고, 크롬은 11.68~29.75 mg/kg, Cu는 7.865~20.03 mg/kg, 철은 12,070~20,031

**Table 2.** Results of heavy metal in size fraction of tailings from Dalcheon mine and reservoir soils digested by KBSI Method (unit: mg/kg)

Element	Size fraction					
	200 $\mu\text{m}$ to 2 mm fraction		63 $\mu\text{m}$ to 200 $\mu\text{m}$ fraction		< 63 $\mu\text{m}$ fraction	
Tailings of Dalcheon mine	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	523	1.65	12350	39.0	18780	59.3
Cr	77.49	29.33	97.54	36.9	89.16	33.7
Cu	427.1	15.46	928.2	33.6	1407	50.9
Fe	89460	23.23	142500	37.0	153100	39.8
Pb	89.09	19.47	180.5	39.4	188.0	41.1
Reservoir soils	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
As	13.40	33.9	12.35	31.3	13.73	34.8
Cr	11.68	19.9	17.25	29.4	29.75	50.7
Cu	7.865	19.7	12.11	30.3	20.03	50.1
Fe	12070	24.6	16910	34.5	20030	40.9
Pb	22.90	28.1	27.34	33.5	31.29	38.4



**Fig. 3.** Sonic Dismembrator 500 (Fisher scientific) for the ultrasound-sonication extraction method.

mg/kg, 납은 22.90~31.29 mg/kg의 범위를 보이는 것을 알 수 있다. 인근 저수지 토양의 경우 광미에 비해선 전체적인 함량이 매우 낮으나 비소는 토양환경보전법의 “가”지역(임야, 하천, 수도용지 등인 지역)에 대한 토양오염우려기준(As 6 mg/kg)을 초과하여 토양오염대책기준(As 15 mg/kg)에 가까운 값의 함량을 보였고 크롬은 토양오염대책기준(Cr 12 mg/kg)을 초과하여 비소와 크롬의 오염도가 기준치 이상임을 알 수 있다. 비소의 경우, 2 mm와 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 13.40 mg/kg, < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도에서는 13.73 mg/kg의 함량을 보여 약 1.0배 정도

높게 나타났다. 크롬은 2 mm와 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 11.68 mg/kg, < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도에서는 17.25 mg/kg의 함량을 보여 약 2.5배 정도 높게 나타났으며 구리는 2 mm와 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 7.865 mg/kg, < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도에서는 12.11 mg/kg의 함량을 보여 약 2.5배 정도 높고, 철과 납은 각각 1.7배와 1.4배 정도 높게 나타나 미립질 토양인 < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도 토양에 가장 높은 농도로 존재하고 있음을 알 수 있다.

#### 중금속의 존재형태

Ultrasound-sonication방법에 의한 연속추출 분석 결과를 표 3과 그림 4에 나타내었다. 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 존재형태를 보면 비소의 경우 다른 입도들과 비슷한 양상으로 잔류형태(FV) 67.8%, 산화철망간 형태(FIII) 30.1%의 비율을 보였으나 인근 저수지 토양의 경우, 잔류형태(FV)에서 73.6%, 황화광물 형태(FIV) 12.3%, 탄산염광물 형태(FII)에서 10.1%로 광미는 FV > FIII > FIV > FII > FI의 순으로 존재하였고 인근 저수지 토양의 경우 FV > FIV > FII > FIII으로 FI의 경우 검출한계 이하의 값을 보였다. 크롬과 구리, 철의 농도는 광미와 인근

**Table 3.** Potential mobility of heavy metal concentrations within fraction FI to FIV in size fraction of tailings from Dalcheon mine and reservoir soils extracted by the Ultrasound-sonication (unit: mg/kg)

Element	Fraction			
	*FI + FII	FI + FII + FIII	FI + FII + FIII + FIV	
<b>Tailings of Dalcheon mine</b>				
As	200 µm to 2 mm fraction	28.47	946.7	3999
	63 µm to 200 µm fraction	44.65	1821	8249
	< 63 µm fraction	132.5	5310	16960
Cr	200 µm to 2 mm fraction	** -	-	26.03
	63 µm to 200 µm fraction	-	-	25.72
	< 63 µm fraction	-	-	41.90
Cu	200 µm to 2 mm fraction	64.39	64.39	222.8
	63 µm to 200 µm fraction	85.00	85.00	304.8
	< 63 µm fraction	157.1	445.2	806.2
Fe	200 µm to 2 mm fraction	12.61	4675	32600
	63 µm to 200 µm fraction	4.328	7004	41640
	< 63 µm fraction	5.843	12750	71600
Pb	200 µm to 2 mm fraction	14.03	34.67	62.96
	63 µm to 200 µm fraction	17.07	44.04	130.3
	< 63 µm fraction	18.23	26.79	235.8
<b>Reservoir soils</b>				
As	200 µm to 2 mm fraction	0.114	0.604	3.669
	63 µm to 200 µm fraction	-	0.947	3.136
	< 63 µm fraction	0.532	0.744	4.633
Cr	200 µm to 2 mm fraction	0.214	0.214	0.358
	63 µm to 200 µm fraction	0.218	0.218	0.218
	< 63 µm fraction	0.216	0.216	0.220
Cu	200 µm to 2 mm fraction	-	0.503	1.861
	63 µm to 200 µm fraction	-	0.509	2.401
	< 63 µm fraction	1.523	3.609	5.839
Fe	200 µm to 2 mm fraction	45.40	3055	6945
	63 µm to 200 µm fraction	50.03	2535	6220
	< 63 µm fraction	50.38	2979	8562
Pb	200 µm to 2 mm fraction	6.275	16.48	19.48
	63 µm to 200 µm fraction	4.812	13.76	17.70
	< 63 µm fraction	2.179	12.17	16.77

\*: Exchangeable fraction (FI), Carbonates fraction (FII), Fe-Mn oxides fraction (FIII), organic-sulfides fraction (FIV). Residual fraction (FV) was excluded.

\*\* : Less than detection limit.

저수지 토양 모두에서 입도에 따른 큰 차이를 보이지 않는다. 크롬의 경우 광미시료에서 양이온교환 형태(FI), 탄산염광물 형태(FII), 산화철망간 형태(FIII)로 존재하는 것이 검출한계 이하로 나타났고, 철의 경우 양이온교환 형태(FI)로 존재하는 것이 검출한계 이하로, 저수지 토양

경우는 양이온교환 형태(FI)로 존재하는 크롬의 양이, 산화철망간 형태(FIII)로 존재하는 것이 모두 검출한계 이하 값을 보였다. 존재비율의 순서는 광미 내 크롬은 FV > FIV, Cu는 FIV > FV > FIII > FII > FI, 철은 FV > FIII > FIV > FII의 순으로 나타났고, 인근 저수지 토양 내

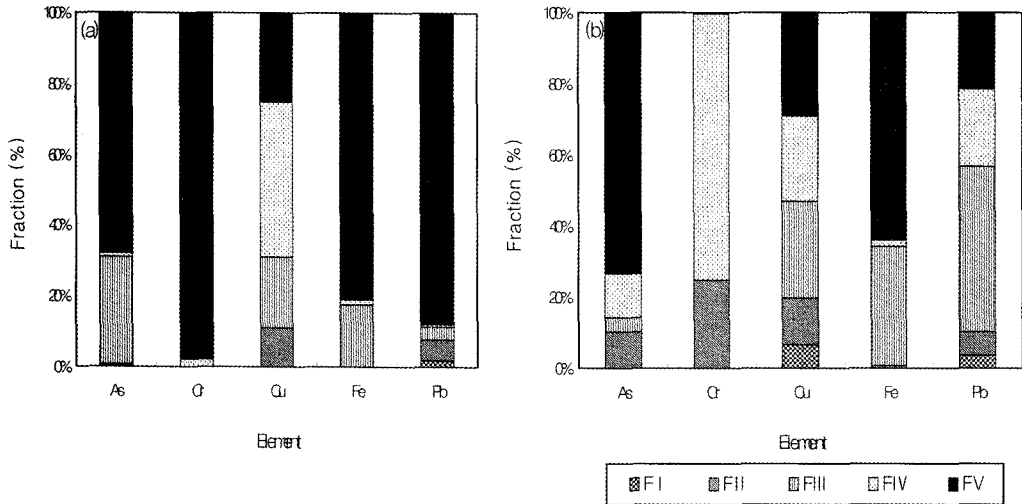


Fig. 4. Relative percentages of sequential extracted heavy metal concentrations from lower than the 63  $\mu\text{m}$  fraction: (a) Tailings of Dalcheon mine, (b) Reservoir soils.

크롬은 FIV > FII > FV, 구리와 철은 FV > FIII > FIV > FII > FI 순의 존재형태를 보였다 (그림 4).

비소, 구리, 철의 경우 광미와 저수지 토양 모두에서 잔류형태(FV)와 산화철망간 형태(FIII)로 존재하는 부분이 대부분으로 나타난 반면 크롬과 납은 광미와 저수지 토양에서 존재 형태에서 현격한 차이를 보인다. 크롬과 납은 광미의 경우 잔류형태(FV)로 대부분 존재하고 이는 상당히 많은 부분이 황화광물 형태(FIV)와 산화철망간 형태(FIII) 또는 탄산염광물 형태(FII)로 존재하는 것을 볼 때 비소와 구리, 철의 경우 잔류형태로 저수지로 이동되거나 지하수에 의하여 용해되어 이동되기보다는 미립의 불용성 오염물질로 이동/축적되는 양상을 보이는 것으로 평가된다. 이와 같은 사실은 표 3에서 비소, 구리, 철의 농도가 < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도 토양에서 특징적으로 매우 높게 나타나는 것으로 설명될 수 있다. 반면에 크롬과 납은 광미에서 노출될 때 지하수와 반응하거나 다른 유기물질과의 이차적인 반응의 결과 이동도가 커졌을 것으로 추측된다.

#### 중금속의 이동도

본 연구의 연속추출 분석 결과를 기준으로

광미와 인근 저수지 토양이 산화/환원 환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 중금속의 거동과 상대적인 이동도를 예측해 보았다(표 3).

FI에서 FII까지 모두 합한 중금속 함량을 근거로 상대적인 이동도를 추정해 보면 광미의 경우 구리 > 비소 > 납 > 철 > 크롬 순이고 인근 저수지 토양의 경우, 2 mm에서 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 크롬 > 비소 > 구리의 순으로, 200  $\mu\text{m}$ 에서 63  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 크롬 > 비소, 구리의 순이고, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 납 > 구리 > 비소 > 크롬의 순으로 나타났다.

광미와 인근 저수지 토양에서 채취한 시료는 대부분이 양이온교환 형태(FI)보다는 탄산염광물 형태(FII)로 존재하였으나 광미에서 비소의 경우 양이온교환 형태(FI)에서 더 높은 값으로 존재하여 이동이 훨씬 용이한 것으로 추정된다. 또한 광미의 경우 비소는 토양환경보전법의 “나” 지역(공장용지, 도로, 철도용지 및 잠종지인 지역)에 대한 토양오염우려기준(As 20 mg/kg)을 초과하였고 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서는 토양오염대책 기준(As 50 mg/kg)을 초과하여 광미로 유출되는 비소에 의한 오염이 심각한 것으로 나타났다.

FI에서 FIII까지 모두 합한 중금속 함량을 보면 광미의 경우 철 > 비소 > 구리 > 납 > 크롬

의 순이고 인근 저수지 토양의 경우, 2 mm에서 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 비소 > 구리 > 크롬의 순으로, 200  $\mu\text{m}$ 에서 63  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 비소 > Cu > Cr 순이고, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 납 > 구리 > 비소 > 크롬의 순으로 나타났다(표 3). 광미와 인근 저수지 토양에서 채취한 시료를 양이온교환 형태(FI)에서 산화철망간 형태(FIII)까지의 형태로 비교해 보면 대부분이 산화철망간 형태(FIII)로 존재하였다. 납과 구리의 경우 높은 순으로 나타났지만 토양환경보전법에 대한 기준으로 보면 우려할 정도의 오염은 아니지만 오히려 광미에서 비소가 “나”지역(공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종지인 지역)에 대한 토양오염대책기준(As 50 mg/kg)을 초과하여 오염이 심각한 것으로 나타났다.

FI에서 FIV까지 모두 합한 중금속 함량을 보면 광미의 경우, 2 mm에서 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 비소 > 철 > 구리 > 납 > 크롬 순이고, 200  $\mu\text{m}$ 에서 63  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 비소 > 구리 > 납 > 크롬, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 비소 > 구리 > 납 > 크롬의 순으로 나타났다. 인근 저수지 토양의 경우, 2 mm에서 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 비소 > 구리 > 크롬의 순으로, 200  $\mu\text{m}$ 에서 63  $\mu\text{m}$  사이의 입도에서 철 > 납 > 비소 > 구리 > 크롬 순이고, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 납 > 구리 > 비소 > 크롬 순으로 나타났다.

## 결 론

본 연구에서는 달천광산 토양 내 중금속의 함량을 알아보고 지화학적 형태 및 이동도를 알아보고자 달천광산의 광미와 인근 저수지의 토양을 채취하여 화학분석법(전함량분석, 연속 추출분석)을 적용하여 추출한 후 분석하였고 그 결과 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 광미와 인근 저수지 토양을 < 2 mm, < 200  $\mu\text{m}$ , < 63  $\mu\text{m}$ 로 체질한 후 전함량 분석한 결과 광미의 경우, 1.2~3.6배, 인근 저수지 토양은 1.0~2.5배 정도가 2 mm에서 200  $\mu\text{m}$  사이의 입도보다 < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도에서 더 높게 나타나 미립질 토양인 < 63  $\mu\text{m}$ 의 입도에서 가장 많이 흡착되어 있음을 알 수 있다.
- 2) 연속추출 분석 결과를 기준으로 중금속의

거동과 상대적인 이동이 용이한 FI에서 FII까지 모두 합한 중금속 함량을 보면 광미의 경우 구리 > 비소 > 납 > 철 > 크롬의 순이고 인근 저수지 토양의 경우, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서 철 > 납 > 구리 > 비소 > 크롬의 순으로 나타났다. 광미에서 비소의 경우 양이온교환 형태(FI)에서 더 높은 값으로 존재하여 이동이 훨씬 용이한 것으로 추정된다.

3) 광미 내 비소는 “나” 지역(공장용지, 도로, 철도용지 및 잡종지인 지역)에 대한 토양오염대책기준(As 50 mg/kg)을 초과하였고, 구리는 토양오염우려기준(Cu 200 mg/kg)을 초과하였다. 특히, 63  $\mu\text{m}$  이하의 입도에서는 토양오염대책기준(Cu 500 mg/kg)을 초과하여 비소와 구리에 대한 심각한 오염도를 알 수 있다.

## 사 사

본 연구는 기초기술연구회 시행한 2006년도 KBSI 자체연구개발사업(N26051)과 학술진흥재단 우수연구과학자도약지원연구(KRF-2005-C0081)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

덧붙여 본 연구 논문의 완성을 위하여 아낌없는 조언을 해주신 김순오 박사님과 익명의 심사자께 감사사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

- 김세영, 방선백, 강서영, 감경웅 (2007) HPLC-ICP-MS를 이용한 비소와 셀레늄의 분리 및 결정, 대한자원환경지질학회, 춘계 지질과학기술 공동학술대회, 364-366.
- 김연태, 윤철호, 윤혜은, 우남철 (2004) 지하수 내 비소 중분류를 위한 시료채취방법, 대한자원환경지질학회 춘계학술발표회, 212-216.
- 김연태, 우남철, 윤혜은, 윤철호 (2006) 울산광산 주변 지역 수계에서 유기 및 무기 비소종 분포, 자원환경지질 39권, 689-697.
- 연규훈, 이평구, 염승준, 최상훈 (2005) 삼산제일 광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도, 자원환경지질, 38권, 451-462.
- 윤혜은, 김연태, 윤철호, 신미영, 박미선, 서지원 (2007) Application of a Novel Speciation Method on Arsenic Analysis in contaminated Soils and Groundwaters, 대한자원환경지질학회, 춘계 지질과학기술 공동학술대회, 405-406.
- 이평구, 강민주, 최상훈, 신성천 (2004) 광미 및 오



- 염된 토양에서 중금속의 존재형태 및 잠재적인 이동도, *자원환경지질*, 37권, 87-98.
- 정명채 (1994) 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구, *Econ. Environ. Geol.*, v. 27, p. 469-477.
- 조미영, 현재혁, 김원석 (1999) Sequential Extraction을 이용한 중금속(납·구리)과 토양 결합 기작 연구, *한국토양환경학회지*, v. 4, 77-84.
- 한국기초과학지원연구원 (1996) 무기원소분석을 위한 시료전처리교육 및 기기교육, p.1-5 ~ II-19.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal, *Analytical chemistry*, v. 51, 844-850.
- Aposhian, H.V., Zakharyan, R.A., Avram, M.D., Koplin, M.J. and Wollenberg, M.L. (2003) Oxidation and detoxification of trivalent arsenic species. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v.193, 1-8.
- Ari Vaisanen and Anne Kiljunen (2005) Ultrasound-assisted sequential extraction method for the evaluation of mobility of toxic method for the evaluation of mobility of toxic elements in contaminated soils, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 85, 1037-1049.
- Belzile N., Lecomte P. and Tessier A. (1989) Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extraction of Bottom Sediments. *Environmental Science and Technology*, v.23, 1015-1020.
- Blanco, P., Vera Tome, F. and Lozano, J.C. (2004) Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil sample: a comparative study, *Applied Radiation and Isotopes*, 61, 345-350.
- Daus, B., Mattusch, J., Wennrich, R. and Weiss, H. (2002) Investigation of stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples, *Talanta*, v.58, 57-65.
- Kersten, M. and Forstner (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment, *Water Science and Technology*, v. 18, 121-130.
- Kim, N.D. and Fergusson, J.E. (1991) Effectiveness fo a commonly used seauential eactraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. *Sci. Tot. Environ.*, v.105, 191-209.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H. Jr. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, 1414-1419.
- Rapin F., Tessier A., Campell P.G.C. and Carignan R. (1986) Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in sediment by a Sequential Extraction Procedure. *Environmental Science and Technology*, v.20, 836-840.
- Shiowatana, J., McLaren, R.G., Chanmekha, N. and Samphao, A. (2001) Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method, *J. Environ. Qual.*, 30, 1940-1949.

---

2008년 2월 27일 원고접수, 2008년 3월 18일 게재승인.