

# 광산폐수 속의 중금속의 분석과 특성

이 경 호\*

## Analysis and Characteristics of Heavy Metals in Mines Waste Water

Kyung-ho, Lee

**Abstract** : A number of closed metal mines act as point sources of contamination on nearby streams, soils and plants in our country. The contamination of twelve decomposed samples had earned from nine closed metal mines had been evaluated by TEA-3000. The contents of heavy metal with ion fraction exchange and carbonate fraction forms had been showed that the speciation of heavy metals represented with easy solubility, mobility and bioavailable of plants, and in case of sulfide compounds and organic residuals forms are related with the speciation of metals which may be stable forms because of strong bindable capacity. Also heavy metals elements in mosts of mines got with relative stable within crystal lattice, but results of trace element analyser showed that, in the most of tailings from mine areas, large portions of concentration of heavy metals were explained as stable from, sulfides/ organics and residual. In tailing from Imchun mines, the concentrations extracted by water were relatively high as compared with other mine areas whose total concentrations were very high because of large quantities of exchangeable ions and carbonates and low soil pH. Danger Index (D.I.) suggested in this study was based on the cumulative concentrations of step 1 and 2 from the result of trace element analyser. When the soil pH was considered, this index became better indicator to determine the priority for the remediation of mine area.

**Key Words** : mines, residual, lattice, trace element analyser, tailings, Danger Index, remediation

### I. 서론

우리나라에는 900개의 금속광산, 380개의 석탄광산 및 1,200여개의 비금속광산을 포함하여 총 2,500개소의 크고 작은 광산들이 있으며, 이들 중에서 약 80%가 휴광 또는 폐광된 광산이다. 휴·폐광의 원인을 규명해보면 매장량의 고갈, 광업경영의 악화, 채산성의 악화 등 여러 가지로 분석이 되고 있지만 대부분 채산성의 악화로 인해 휴·폐광된 것으로 보고되고 있다. 이와 같이 채산성의 악화로 인해 광업행위를 중지하기 때문에 광산개발당시 발생한 광산폐기물과 폐갱구, 폐시설물, 폐공가들이 그대로 방치되어 많은 환경문제로 나타나고 있다. 특히, 폐금속 광산에

서는 과거 채광이나 선광·제련과정 등의 광산 활동으로 인하여 배출된 광산폐기물들이 광산주변에 그대로 방치되어 있어 집중 강우나 강풍에 의해 하부로 분산되어 광산하부의 농경지와 수계의 환경오염을 지속적으로 일으키고 있다. 특히 수질오염, 토양오염, 대기오염, 폐기물오염 등 각종 환경오염문제를 야기 시키고 있다.

폐광산 지역에서 발생할 수 있는 환경문제는 광미(鑛尾)의 유실에 따른 주변 농경지의 황폐화와 산성광산 폐수의 주변 하천으로의 유실에 따른 하천 생태계 파괴, 광미 속에 있는 중금속 유출로 인한 수질오염, 토양오염 등이 있으며 이렇게 오염된 토양이나 하천수는 농작물의 성장에도 영향을 미쳐 궁극적으로는 이를 섭취하는 인

\* 경주대학교 환경계획학과 교수, leekh@kyongju.ac.kr

간의 건강에 심각한 문제를 야기한다. 한편 폐석 탄 광산에서는 폐갱구들로부터 유출되거나 주변 폐석더미로부터 지속적으로 배출되고 있는 다량의 산성광산배수(AMD, Acid Mine Drainage)로 인해 주변 지하수와 지표수가 오염되어 수중 생태계의 파괴뿐만 아니라 인간 생활에도 악영향을 주고 있다.

전국의 폐탄광들 중 갱내수가 유출되고 있는 곳은 152개 탄광, 206개 갱구로써, 하루 10만톤 이상이 유출되고 있으며, 이로 인한 하상오염 구간은 약 152km에 이르는 것으로 조사된 바 있다. 또한 비금속광산에서는 발파 및 채석과정에서 발생된 분진들이 주변의 농경지로 이동되어 침전되면서 식물 생태계에 큰 영향을 주며, 일부 지역에서 세척용으로 사용되고 있는 유독성 물질들이 하천으로 유입되어 수계오염을 일으키고 있다.

그러나 지금까지 비금속광산에 대한 환경영향평가는 전무한 실정이므로 이들에 대한 환경에 대한 평가와 연구가 절실히 요구되고 있다. 특히 광산에 대한 환경오염은 여타의 환경오염 원과는 달리 그 진행초기단계에서는 자각하기 어려우나, 오염이 장기적으로 진행되었을 때 그 정화(purification) 및 복원(restoration)에는 지대한 노력과 막대한 경비가 소요된다. 협소한 토지를 다양하게 이용해야 하는 우리나라의 경우에는 토지의 청정성 확보와 국토의 효율적인 이용은 국가의 지속적인 발전에 필수적인 요소이다.

그 동안 국내에서 수행된 휴폐광산에 대한 환경오염 관련 연구들은 대부분 단일광산에 대한 토양, 수계, 식물에 대한 일회성 환경오염 조사에 그치고 있으며, 환경오염지역의 복원에 대한 인식이 매우 부족한 실정이다. 다만 최근에 오염된 토양 및 산성광산배수에 대한 선진국들의 처리 기술이 소개되면서 이에 대한 연구들이 진행

중이거나 단편적으로 현장에 일부 적용되고 있는데, 이 또한 효과적인 복원기술이 미비하여 단순 복토에 의존하거나 극히 일부 광산지역을 대상으로 환경처리 시설을 설치하는데 머무르고 있다. 따라서 이러한 유독성 오염물질의 발생에서 처리에 이르는 전과정(life cycle)을 효과적으로 운용·관리하는 기술이 점차적으로 요구되고 있다.

이 연구에서는 금속광산 폐수를 시료로 하여 광산폐수 속에 있는 중금속을 분석하는 것으로 금속광산 폐수에는 대부분 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 금(Au), 납(Pb), 비소(As), 니켈(Ni) 등이 포함되어 있는데, 휴폐광산 인근지역에서 조사된 토양 및 현미 중 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn)의 최고함량은 토양환경보전법의 대책 기준이나 우려기준을 초과하고 있어 토양오염에 대한 관리 대책이 필요함을 나타내 주고 있다. 그 중에서 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 납(Pb) 및 크롬6가(Cr6+) 등은 유독성이 심하다. 자연계로 방출되어 환경오염을 유발하는 중금속으로 규정된 오염원들은 대기, 수질 그리고 토양의 오염을 유발하는데 주로 용매나 특정한 용도로 사용된 후 방출되어 아주 높은 농도에 이르기까지 축적되어 진다. 이러한 결과는 오염영향평가에 있어 매우 중요한 정보를 제공하여 오염방지 시설 설치 문제나 오염물질 처리방안결정에 있어 매우 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

## II. 실험 방법

### 1. 시료채취 및 위치

경기도 화성군 삼보광산, 시흥군 시흥(가학)광산, 강원도 영월군 상동광산, 충남 부여군 임천광산(회색광미:G, 녹색광미:Gn), 청양군 구봉광산, 경북 영덕군 서점광산, 경북 봉화군 다덕광

Table 1. Characteristics of heavy metals in mines

parameter mines	elements	Accessory minerals	Bedrock type	Average abundance of Heavy Metals in rocks ( $\mu\text{g/g}$ )					
				Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Fe
Ilkwang	Au, Ag, Cu	pyrite( $\text{FeS}_2$ )	shale	0.2	50	850	20	100	33,300
		galena( $\text{PbS}$ )	sandstone	-	-	-	7	16	-
		sphalerite( $\text{ZnS}$ )	granodiorite	0.2	30	1,200	15	60	-
Imchun	Au, Ag, Cu, Pb, Zn	sphalerite( $\text{ZnS}$ )	granite	0.2	10	500	20	40	27,000
		galena( $\text{PbS}$ )	granodiorite	0.2	30	1,200	15	60	-
		pyrite( $\text{FeS}_2$ )	schist	-	30	900	30	-	49,000
Daduck	Au, Ag, Pb, Zn	galena( $\text{PbS}$ )	granite gneiss	-	-	-	-	-	-
		Chalcopyrite( $\text{CuFeS}_2$ ) arsenopyrite( $\text{FeAsS}$ )	mica gneiss	-	-	-	-	-	-
Dalsung	Au, Ag, Cu, W	arsenopyrite( $\text{FeAsS}$ )	volcanic rock	-	24	-	15	113	-
		quartz( $\text{SiO}_2$ )	andesitic rock	0.09	35	1,200	15	72	58,500
		calcite( $\text{CaCO}_3$ )	felsic dyke	-	-	-	-	-	-
Sujum	Au, Ag, Pb, Zn	-	shale	0.2	50	850	20	100	33,300
		-	sandstone	-	-	-	7	16	-
		-	volcanic rock	-	24	-	15	113	-
Sangdong	Au, Ag, Cu, Bi, W, Mo	sphalerite( $\text{ZnS}$ )	quartzite	-	-	-	-	-	-
		pyrite( $\text{FeS}_2$ )	slate	-	-	-	-	-	-
		arsenopyrite( $\text{FeAsS}$ )	limestone	-	-	-	-	-	-
Gahack	Au, Ag, Cu, Pb, Zn	calcite( $\text{CaCO}_3$ )	gneiss	-	88	221	41	83	-
		Chlorite( $\text{Fe, Mg}$ )	quartzite	-	-	-	-	-	-
		barnet( $\text{Mg, Al}$ ) quartz( $\text{SiO}_2$ )	-	-	-	-	-	-	-
Goobong	Pb, Zn, Au, Ag, Cu	pyrite( $\text{FeS}_2$ )	biotite brinite	0.1	20	600	20	60	-
		galena( $\text{PbS}$ )	granite gneiss	-	-	-	-	-	-
		Asbestos( $\text{As}$ )	meta .sed. rock	-	-	-	-	-	-
Sambo	Pb, Zn, W	-	biotite gneiss	-	-	-	-	-	-
		-	biotite schish	-	-	-	-	-	-

산 (회색광미:G, 갈색광미:B), 달성군 달성광산, 경남 동래군 일광광산(상부광미:U, 하부광미:L)의 9개 지역에서 이들 대부분의 광산에서는 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn) 등이 채광되었다. 그리고 각 광산의 주요 채광원소, 중금속의 평균함량을 Table 1.에 나타내었다. 모든 광산은 지금은 폐광된 상태로 일부는 오염방지 시설이 이미 설치되었거나 공사가 진행 중이다.

## 2. 실험 방법

### 1) pH 측정

광미 시료는 그늘에서 완전히 건조된 후 체질

을 통해 10mesh 상태로 준비했으며, 우리나라 공정시험법에 따라 10mesh의 광미시료 5g에 25 ml의 3차 증류수를 넣어 1시간 동안 흔들어 준 후 30분 방치하여 4.01과 7.00의 표준용액으로 조정된 pH-meter로 60초 이내에 pH를 측정하였다.

### 2) 총량분석

광미의 총량분석은 2g시료 80mesh에  $\text{HNO}_3$  4 ml와  $\text{HCl}$  12ml를 섞은 왕수(Aqua regia)를 넣어  $70^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 교반하여 가열하였다. 그 후 증류수 4ml를 첨가하여 용액을 만들고, Zn,

Pb, Cu, Cd, Fe 및 Mn의 중금속원소를 초미량 순간 중금속 분석기(Trace Elements Analyser, TEA)로 측정하였다. 이와 비교하기 위하여 시료0.25g에 HNO<sub>3</sub> 4ml 와 HClO<sub>4</sub> 1ml를 넣고 heating block에 2ml를 투입하여 60°C에서 1시간 동안 용출시키고, 8ml의 증류수를 첨가하여 용액을 만들어 Zn, Pb, Cu, Cd, Fe 및 Mn의 중금속원소를 TEA로 분석하였다.

### 3) TEA-연속추출법

연속 추출시험을 위해 Kersten와 Forstner에 의해 제한된 6단계 연속추출법을 변형하여 사용하였다. 1단계에서는 시료에 NH<sub>4</sub>OAc를 넣은 후 약20°C에서 16시간 동안 자동진동기에서 회전수 40rpm으로 흔들어 주었으며, 원심분리기에서 3,000rpm으로 10분간 용액과 시료를 분리하였다. 2단계에서는 NaOAc를 넣어 자동진동기(40rpm)로 5시간 동안 흔들어 주었고, 그 이후는 전 단계와 동일하였다. 3단계에서는 2단계에서 남은 시료에 NH<sub>2</sub>OH·HCl을 투입한 후 자동진동기로 16시간을 흔들어 주었고, 마찬가지로 그 이후 과정은 전 단계와 동일하게 수행하였다. 4단계의 추출에서는 3단계에서 남은 시료에 옥살산 완충용액(buffer solution)을 주입한 후 자동진동기로 4시간 동안 반응시켜 주었고, 그 이후는 전 단계와 동일한 과정을 거쳤다. 5단계에서는 4단계에서 남은 시료에 30% 과산화수소를 투입하여 약 1시간 동안 20°C에서 반응시킨 후, 열판(heating plate)에 올려 서서히 85°C까지 올려 1시간 반응시켰다. 용액이 1~2ml정도 줄면 열판에서 내려놓은 후 냉각시킨 뒤 다시 과산화수소를 넣어 85°C로 1시간 동안 가열한다. 가열 후 온도를 140°C로 올려 3~4시간 동안 시료를 완전히 건조시킨다. 그리고 준비된 질산용액을 넣어 전 단계와 같은 방법으로 반응시켜 분리한다. 마지막

단계인 6단계에서는 왕수를 넣고, 자동진동기에서 70°C로 기포발생이 없을 때까지 1시간 정도 충분히 가열한 후, 전 단계와 같은 방법으로 부용액과 남은 시료를 분리하였다.

## III. 분석결과 및 고찰

### 1. pH값에 대한 결과

일광광산, 임천광산, 다덕광산, 달성광산, 서점광산의 광미시료는 pH 2.0~4.0의 강산성에서 pH 4.0~5.0의 약산성을 나타내고, 상동광산, 가학광산, 구봉광산, 삼보광산은 pH 7.0~8.0로 약알칼리성을 나타낸다. 특히 임천광산의 회색 및 청색광미는 가장 산성이 강한 pH값이 1.9를 나타내었다. 대부분 중금속은 pH가 낮아짐에 따라 중금속원소의 용해도, 이동도, 식물의 이용도 등은 높아지고, 동시에 토양의 결합력은 낮아진다. 따라서 임천광산, 일광광산, 다덕광산, 달성광산, 서점광산은 낮은 pH로 인하여 토양의 결합력이 약하게 되어 용해도가 높아지므로 특히 물에 대한 용해성이 큰 아연(Zn)나 카드뮴(Cd)의 용출이 많을 가능성이 크다. 그러나 상동광산, 가학광산, 구봉광산, 삼보광산은 pH가 중성에서 약알칼리성을 나타내는데, 이는 연속추출법의 결과, 2단계인 카보네이트(carbonates)형태로 존재하는 중금속함량이 비교적 많은 것과 관계가 있는 것으로 생각되며, 또한 pH가 낮은 광산들과 달리 금속의 총량과는 상관없이 물에 의한 중금속원소의 용출은 적을 것으로 사료된다.

### 2. 총량 분석 및 TEA연속추출법의 결과

왕수 및 질산-과염소산에 의한 총량분석 결과와 연속추출법에 의한 분석결과(1~6단계를 합한 총량)를 Fig. 1.에 나타내었다. 대부분의 지역에서 중금속원소들의 양이 서로 잘 일치하나 임

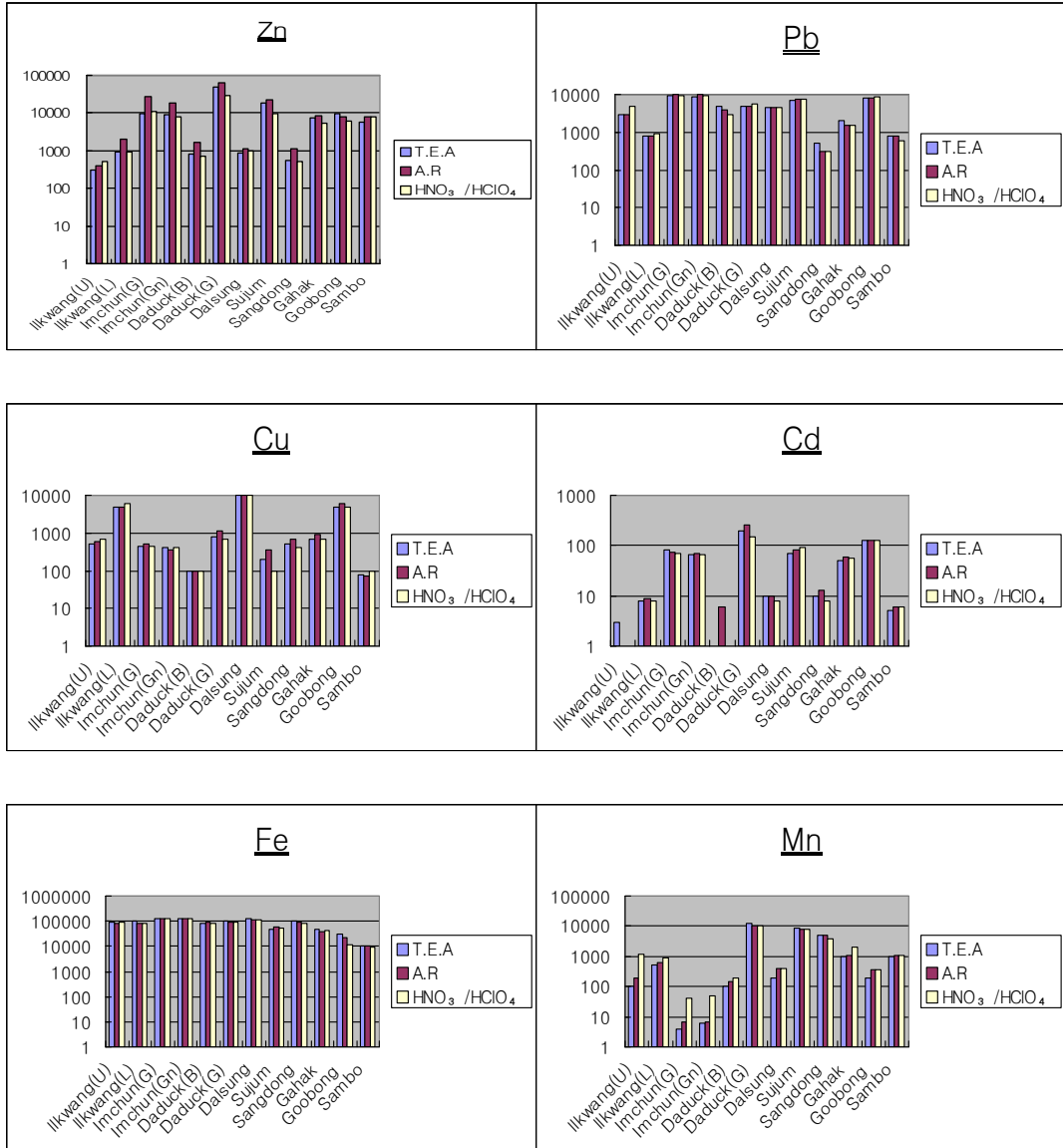


Fig. 1. Comparison of heavy metals(Zn, Pb, Cu, Cd, Fe, Mn) concentration by acid digestion (Aqua regia) and the sum of concentration in each step by TEA.

천광산의 광미에서 철(Fe)과 망간(Mn)에 대한 함량의 차이가 크게 나타나고 있다. 실험당시 임천광산의 광미 속에는 결정모양이 뚜렷한 광석(ore fraction)입자들이 있었는데, 분석된 광미시료 내의 이러한 광석입자들의 존재 여부가 분석량의 차이를 발생시키는 하나의 원인일 것으로

생각된다. 연속분석법의 결과와 총량분석법의 결과의 차이는 주로 단계별로 용액을 준비할 때, 발생하는 시료의 유실 등의 이유로 알려져 있고 이러한 결과는 회수율로 표시된다. 광미종류와 원소종류에 따라 다소의 차이는 보였지만 Fig. 1.에서 보는 바와 같이 연속추출법 결과의 합에

의한 전체 평균 회수율은 왕수분석법에 대해 92.0%이며, 질산-과염소산 분석법에 대해서는 104.0%로 신뢰성 있는 결과를 얻었음을 보여준다. 연속 추출법의 결과를 중금속 원소별로 나타내어 보았을 때 아연(Zn)의 경우 다덕광산의 광미에서 총량뿐만 아니라 1, 2단계에 해당하는 양도 많아 다른 광산에 비해 아연의 위험성이 큰 것으로 나타났으며, 납(Pb)의 경우는 대부분 광산에서 6번째 단계인 잔류(residual) 존재형태가 우세하였으며, 임천광산의 회색광산의 회색광미는 총량에 50.0%가 이동과 분산이 쉬운 존재형태인 1, 2단계에서 추출되었다. Fig. 2.에서 보는 바와 같이 구리(Cu)는 중석과 구리를 주로 채광했던 달성광산과 일광광산의 하부 광미를 제외하고는 대부분 낮은 추출량을 보였다. 카드뮴(Cd)은 구봉광산에서 가장 많은 추출량을 나타내었지만, 많은 부분이 안정된 존재형태인 5, 6단계에 해당하였다. 반면 가학광산이나, 서점광산의 경우 총량은 구봉광산에 비해 매우 적지만 5, 6단계보다 위험성이 더 크다고 할 수 있는 1, 2단계에 해당하는 양은 더 많음을 나타내고 있다. 철(Fe)은 추출된 거의 모든 양이 6단계에서 나타났으며, 망간(Mn)의 경우 다덕광산과 서점광산에서 총량이 10,000µg/g 이상으로 나타났고, 1, 2단계에 해당하는 양도 전체추출량에서 큰 부분을 차지하였다.

### 3. 오염지수(Pollution Index)와 위험도지수(Danger

$$\text{Pollution Index (PI)} = \frac{\sum \text{원소의총량} / \text{해당원소의허용한계치}}{\text{원소의개수}}$$

$$\text{Danger Index (DI}_n) = \frac{\sum (\text{원소의}1 - n\text{단계까지의합} / \text{해당원소의허용한계치})}{\text{원소의개수}}$$

### Index)

오염지수(Pollution Index, PI)는 강산추출법으로 분석된 중금속원소의 총량을 기준으로 나누어 평균하여 산출되지만, 이는 중금속의 존재형태를 고려하지 않은 결과로 유해성평가에 이용하기에 적합하지 않다.

따라서, 본 실험에서 제안된 위험도지수는 총량이 아니라 존재형태를 고려하여 이동이나 분산, 즉 식물 흡수도에 영향이 큰 중금속 함량만을 이용하여 산출되었다. 위험도지수는 총량의 많고 적음이 절대적인 위험도의 차이를 나타내는 것이 아니라, 총량은 비록 적다하더라도 이동이나 분산이 용이한 형태의 양이 많을수록 더욱 위험하다는 것을 나타낸다.

위험도지수는 연속추출법 분석결과 n단계까지의 누적함량을 기준으로 나누어 평균한 값을 의미하며, DI.6은 6단계까지의 합으로 총량을 나타내므로 오염지수와 유사한 값을 보인다. (Fig. 2.). 이때의 허용한계치는 Klocke가 제시한 식물에 유해한 영향을 미칠 수 있는 토양내 중금속 함량의 최소값인 Zn(300µg/g), Pb(100µg/g), Cu(100µg/g), Cd(3µg/g)을 이용하였다.

Table 2.에서와 같이 임천, 다덕, 달성, 서점, 구봉광산 광미의 경우 1단계부터 6단계까지의 합으로 산출된 위험도 지수(DI.6)가 Fig. 3.에서 보는바와 같이 모두 20 이상의 높은 값을 나타내었다. 그러나 이동이나 분산이 용이한 형태의 중금속 양인 1단계에서 2단계까지의 합으로 산출된 위험도지수(DI.2)는 임천, 다덕, 달성, 광산,

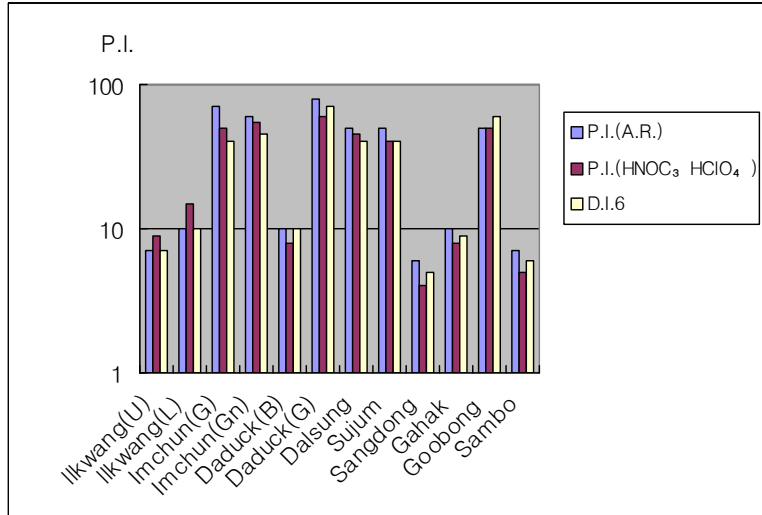


Fig. 2. Comparison of Pollution Indices and Danger Indices of tailing samples from the mining areas.

Table 2. Danger indices compared with pH, water solubility(W.S.) and EDTA

	D.I. <sub>1</sub>	D.I. <sub>2</sub>	D.I. <sub>3</sub>	D.I. <sub>4</sub>	D.I. <sub>5</sub>	D.I. <sub>6</sub>	pH	Step No (W.S.)	Step No (EDTA)
Ilkwang(U)	0.0	0.1	0.2	0.3	3.9	5.8	2.65	2	2
Ilkwang(L)	2.2	2.8	2.8	3.1	7.5	11.1	3.67	3	3
Imchun(G)	7.1	8.8	9.1	9.5	12.9	27.6	1.86	4	5
Imchun(Gn)	5.8	6.9	7.2	7.4	10.6	27.7	1.91	4	5
Daduck(B)	0.1	0.2	0.2	0.5	3.9	10.0	2.67	3	3
Daduck(G)	11.4	18.0	34.3	37.0	38.3	49.1	4.84	1	2
Dalsung	5.0	7.8	7.8	8.4	20.6	31.2	3.56	3	3
Sujum	2.2	3.8	4.0	4.4	14.7	23.9	3.46	2	2
Sangdong	0.1	0.4	0.5	0.6	1.8	2.6	8.26	1	2
Gahak	0.7	2.6	2.8	3.3	6.7	8.0	8.23	1	2
Goobong	0.8	3.4	3.8	4.1	22.0	34.5	8.02	1	2
Sambo	0.4	1.1	1.2	1.5	2.5	3.9	6.61	1	2

광미에서는 높으나 서점, 구봉광산에서는 높지 않게 나타내었다. Fig. 3.에서 보는바와 같이 임천, 다덕, 달성광산의 광미 중에 존재하는 중금속원소가 이동이 용이한 형태로 존재하는 양이 많아 더욱 위험할 수 있음을 나타낸다.

#### 4. pH와 EDTA추출량을

#### 고려한 위험도 지수

토양에 존재하는 중금속원소의 이동도는 토양의 종류나 성분, 유기물의 함량과 토양의 pH

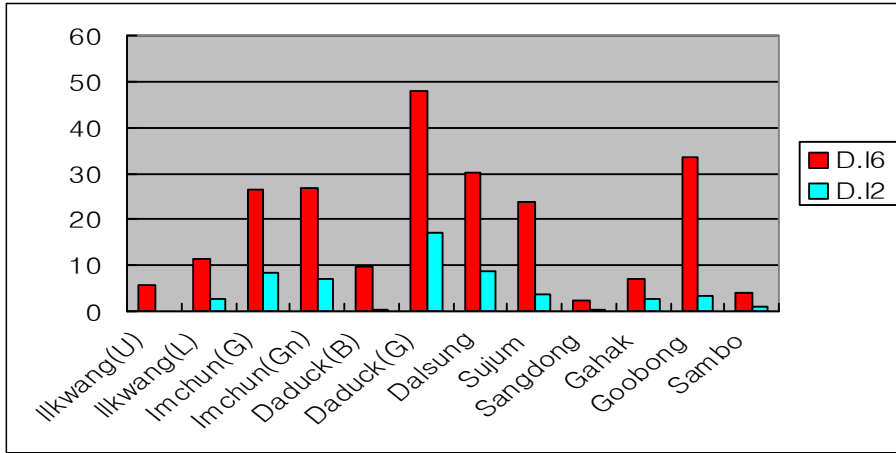


Fig. 3. Comparison between Danger Indices(D.I.6 and D.I.2) of tailing samples from the mining areas.

등에 의해 좌우된다. Table 2에서 보는 바와 같이 토양의 pH는 임천광산의 경우 2.0 이하의 강산성을 나타내며, 상동, 구봉, 삼보, 가학광산은 pH가 7.0~8.0인 약알칼리성으로 나타났다. 이러한 토양의 pH를 고려한다면, 강산성인 경우 연속추출법의 4~5단계에 해당되는 중금속 함량까지 증류수에 쉽게 용출되었고, 약알칼리성인 경우 1~2단계에 해당하는 중금속 함량만이 증류수에 의해 용출되었다. Table 2에서 보는 바와 같이 각 광산지역의 토양의 pH를 고려하여, 용해된 양과 연속추출법 결과를 비교할 때 pH가 2.0 이하인 경우 1~4단계에 해당되는 양까지 물에 용해되었으며, pH 2.0~4.0인 경우 1~3단계, pH가 4.0~8.0에 해당하는 경우는 1단계까지의 중금속함량이 물에 용해되었다. 이러한 결과를 각 광산 광미의 토양 pH를 고려하여 수정하면 pH가 낮은 임천광산의 광미는 추출단계가 1~2단계에 비해 증가하는 반면 구봉광산은 더 낮아짐을 보여주고 있다. 따라서 약알칼리성의 광미는 높은 pH영향으로 물에 의한 용해도가 매우 낮게 나타나서 위험도지수가 낮아질 수 있으나 반면, 강산성을 나타내는 광산지역 광미의 위험

도지수는 더욱 높아질 수 있음을 알 수 있다. 원소별로 토양의 pH에 따른 추출량을 보았을 때 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 구리(Cu)는 물에 대한 용해성이 크게 나타났다. 그러나 납(Pb)은 1,2단계에 해당하는 중금속 함량이 많고 적음에 관계없이 증류수에 의해 추출되는 양은 거의 없었다. 중금속에 대한 식물의 흡수도 정도를 측정할 때 사용되는 리간드 EDTA를 이용하여 추출한 결과, 연속추출법의 1, 2단계에 해당하는 납(Pb)의 양과 EDTA의 양이 유사함을 보였다. 따라서 납의 추출량은 토양의 pH보다 EDTA와 같은 킬레이트제에 보다 많은 영향을 받는 것으로 생각된다. 그러나 아연(Zn)의 경우 증류수에 의해 추출된 양과 EDTA에 의해 추출된 양이 유사하였다. Table 2에서 보는바와 같이 증류수와 EDTA에 의해 추출된 양을 단계별로 고려하면, 임천광산의 추출단계는 계속 높아짐을 알 수 있다. 전체적인 결과는 pH가 약산성이나 중성을 나타내는 광미시료는 증류수에 의해 추출된 중금속량이 연속추출법의 1, 2단계에 해당하는 양보다 적었고, EDTA에 의해 추출된 양은 비슷하게 나타났다. 그리고 pH가 강산성인 광미시료는 연속추출



법의 1, 2단계에 해당하는 양보다 증류수에 의한 추출된 중금속량이 더욱 많았으며, EDTA에 의해 추출된 양은 그 중 가장 높게 나타남을 보였다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때 총량은 비록 유사하더라도 pH와 존재형태를 고려하면 추출되는 중금속량이 서로 달라질 수 있음을 알 수 있고, 이는 위험도지수를 이용하여 효과적으로 나타 낼 수 있다. 이러한 결과는 광미의 양과 함께 고려되어져 폐광산처리의 우선순위와 처리방법을 정하는데 이용할 수 있을 것이다. 그리고 위험도지수는 토양의 pH뿐만 아니라, 토양의 종류나 유기물함량과 같은 요인들을 모두 고려하여 산출해야 한다. 따라서 오염원 확산에 영향을 줄 수 있는 토양 요인들을 종합적으로 고려하여 위험도지수를 산출해야 한다.

#### IV. 결론

1) 토양의 pH는 일광, 임천, 다덕, 달성, 서점 광산이 pH 2.0~4.0의 강산성을 나타내었고, 상동, 가학, 구봉, 삼보광산은 pH 7.0~8.0의 약알칼리성을 나타내었다. pH가 낮은 광미는 토양의 결합세기(binding strength)가 낮아서 중금속원소들의 용해도, 이동도, 식물의 흡수도가 높아진다.

2) 연속추출법 결과의 합에 의한 전체 평균 회수율은 왕수에 의한 분석법에 대해 92.0%이며, 질산-과염소산분석법에 대해서는 104.0%로 신뢰성 있는 결과를 얻었으며, 이는 연속추출법의 결과의 합이 총량분석법의 결과와 유사함을 보여준다. 또한 단계별로 나타나는 연속추출법의 분석결과로 총량 중에 이동이나, 분산이 용이한 형태로 존재하는 중금속함량을 알 수 있으므로 실질적인 위험도를 파악할 수 있다. 연속추출

법 결과 중에서 카드뮴의 경우 총량은 구봉광산의 광미에 매우 높게 나타나지만, 실제 위험도가 큰 존재형태의 카드뮴의 함량은 서점이나, 가학광산의 광미에 더욱 높게 나타난다.

3) 위험도지수는 총량만을 고려하여 산출되는 오염지수와는 달리 이동이나 분산 즉, 식물이 흡수하기에 용이한 형태의 중금속 함량을 고려하여 산출되어진다. 오염지수와 같은 1단계에서 6단계까지의 합으로 구해진 위험도지수 D.I.6은 임천, 다덕, 달성, 서점, 구봉광산이 20 이상의 높은 위험도지수값을 나타내었지만, 이동과 분산이 용이한 형태의 중금속 함량을 나타내는 1단계에서 2단계까지의 합으로 산출된 위험도지수 D.I.2에서는 임천, 다덕, 달성 광산과는 달리 구봉과 서점광산의 위험도지수값이 낮게 나타났다. 이것은 총량에 비해 위험도가 높은 형태로 존재하는 중금속함량은 적다는 것을 의미한다.

4) 토양의 pH에 영향을 받는 물에 의한 용해도 실험과 중금속에 대한 식물의 흡수정도를 측정할 때 사용되는 리간드 EDTA를 이용한 추출 실험의 결과를 고려하여 위험도지수를 보완하여 산출해 보았을 때, 약알칼리성의 광산지역 광미는 높은 pH의 영향으로 물에 의한 용해도가 매우 낮게 나타나서 위험도지수는 낮아지는 반면, 강산성을 나타내는 광산지역 광미의 위험도지수는 더욱 높아짐을 알 수 있다. 특히 임천광산의 경우 토양의 pH와 식물의 흡수도를 고려한 위험도지수가 높아지는 경향을 보인다. 결론적으로 위험도지수는 토양의 pH뿐만 아니라, 토양의 종류 및 유기물함량과 같은 요인들을 모두 고려하여 산출하여야 한다. 따라서 오염원 확산에 영향을 줄 수 있는 토양 요인들을 종합적으로 고려하여 위험도지수를 산출하여야 한다.

### 참고문헌

- 김교금·손기향, 2002, “토양 시료의 PCBs 분석법 비교”, 한국환경분석학회지, 5(2), 79~88.
- 김남정, 2003, “중금속과 리간드의 착물 형성에 대한 전도도 분석법”, 한국환경분석학회지, 6(1), 15~20.
- 박용하, 1995, “휴폐광된 금속광산 지역의 오염관리대책”, 환경포럼, 2(12), 1~2.
- 서용찬, 2005, “폐금속 광산 오염실태 정밀조사”, 한국환경분석학회지, 8(3), 162~168.
- 유영준, 1997, ‘동굴의 관광자원으로서의 가치’, 동굴, 49, 31~43.
- 유영준·이경호, 1999, “관광동굴의 환경친화적 관리 방안에 관한 연구”, 동굴, 59, 21~36.
- 이경호, 2000, “환경오염으로 인한 동굴생태환경의 변화와 환경오염물질 분석에 관한 연구”, 동굴, 61, 1~5.
- 이경호, 2002, “수중 속에 존재하는 중금속에 대한 활성탄과 황토의 흡착거동”, 한국환경분석학회지, 5(2), 123~130.
- 이경호, 2005, “계르마늄의 중금속(납, 구리, 카드뮴)에 대한 흡착특성”, 한국환경분석학회지, 8(4), 213~218.
- 이경호·이선하·김선덕, 2004, “ACF(KOH)-VOCs 계의 열역학적 흡착거동”, 한국환경분석학회지, 7(1), 19~32.
- 전용원, 1997, 지구자원과 환경, 서울대학교 출판부, 서울, 381~392.
- 정명채, 1994, “토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구”, 대한환경지질학회지, 27(5), 469~477.
- 홍시환, 1987a, “우리나라 주요 관광동굴 실태에 관한 조사 연구”, 동굴, 14(15), 1~16.
- 홍시환, 1987b, “관광동굴의 환경변화와 보전에 관한 연구”, 동굴, 14(15), 17~60.
- Davies, B. E., 1983, “Heavy metal contamination from base metal mining and smelting ; implications for man and his environment”, In Applied Environmental Geochemistry, I.Thornton(Ed), Academic Press, London, 425~462.
- Li, X., Coles, B. J., Ramsey, M. H. and Thornton, I., 1995, “Sequential extraction of soil for multi-element analysis by ICP-AES, ” *Chemical Geology*, 124, 109~123.
- Thornton, I., 1983, Applied Environmental Geo-chemistry, Academic Press, London, 5~6.