

광양 초남 금 광산 비소오염 토양의 지화학적 및 광물학적 특성

공미혜 · 김유미 · 노 열*

전남대학교 자연과학대학 지구환경과학과

Geochemical and Mineralogical Characterization of Arsenic-Contaminated Soil at Chonam Gold Mine, Gwangyang

Mi Hye Kong, Yumi Kim and Yul Roh*

Department of Earth and Environmental Sciences, Chonnam National University, Gwangju, Korea

Geochemical and mineralogical properties of a contaminated soil should be taken into account to decide a remediation strategy for a given contaminant because development and optimization of soil remedial technologies are based on geochemical and mineralogical separation techniques. The objective of this study was to investigate the geochemical and mineralogical characteristics of arsenic-contaminated soils. The arsenic-contaminated soil samples were obtained from Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam. Particle size analysis, sequential extraction, and mineralogical analyses were used to characterize geochemical and mineralogical characteristics of the As-contaminated soils. Particle size analyses of the As-contaminated soils showed the soils contained 17-36% sand, 25-54% silt, 9-28% clay and the soil texture were sandy loam, loam, and silt loam. The soil pH ranged from 4.5 to 6.6. The amount of arsenic concentrations from the sequential soil leaching is mainly associated with iron oxides (1 to 75%) and residuals (12 to 91%). Major minerals of sand and silt fractions in the soils were feldspar, kaolinite, mica, and quartz and minor mineral of which is an iron oxide. Major minerals of clay fraction were composed of illite, kaolinite, quartz, and vermiculite. And minor minerals are iron oxide and rutile. The geochemical and mineralogical analyses indicated the arsenic is adsorbed or coprecipitated with iron oxides or phyllosilicate minerals. The results may provide understanding of geochemical and mineralogical characteristics for the site remediation of arsenic-contaminated soils.

Key words : arsenic (As), sequential leaching, soil contamination, soil mineral, soil remediation

오염된 토양의 정화방법을 선정은 토양의 지화학적 및 광물학적 특성에 근거하여 선정되어야 오염된 토양을 적절하게 정화할 수 있다. 따라서 이 연구는 비소로 오염된 토양의 적절한 정화방법 선정을 위하여 비소의 존재형태를 알아보기 위하여 토양의 지화학적 및 광물학적 특성을 연구하였다. 이 연구를 위하여 전남 광양지역의 초남 금 광산의 비소로 오염된 토양을 이용하였다. 비소오염 토양의 지화학적 및 광물학적 특성을 알아보기 위하여 입도분리, 연속추출, 그리고 광물학적 분석을 실시하였다. 입도분석 결과에 따르면 비소오염토양의 무게백분율은 모래가 17-36%, 미사가 25-54%, 점토가 9-28%이며, 토성은 사양토(sandy loam), 양토(loam), 미사질 양토(silt loam)로 나타났다. 토양의 pH는 폐 금광산 갱구 앞 토양이 4.5-6.6으로 강산성내지 약산성을 띠었다. 비소오염 토양의 각 입도에 비소분포는 모래에 9-81%, 미사에 9-67%, 점토에 7-28% 분포하고 있었다. 연속추출 실험 결과, 비소는 철 산화물을 추출했을 때 1-75%로 검출되었으며, 추출 후 잔여물에 12-91% 잔존하고 있었다. 모래와 미사의 주 구성광물은 고령석, 사장석, 석영, 운모로 나타났으며, 부 구성광물은 철 산화물이다. 점토의 주 구성광물은 고령석, 석영, 운모, 질석이며, 부 구성광물은 철 산화물과 금홍석, 은이다. 또한 점토 내 철 산화물과 운모에서 비소가 발견되었다. 이러한 결과는 비소가 철 산화물 또는 점토 광물 등에 흡착 또는 공침하여 존재하는 것으로 사료된다. 이는 비소로 오염된 토양의 지화학적 특성과 광물학적 특성을 통해 오염된 토양을 정화하는데 정보를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

주요어 : 비소, 연속추출, 토양오염, 토양광물, 토양정화

*Corresponding author: rohy@chonnam.ac.kr

1. 서 론

광산지역의 토양오염은 금속광산의 채광, 선광 및 제련과정에서 발생하는 광물찌꺼기의 유실과 산성광산배수의 유출 등에 의해 발생한다. 또한 폐 갱도에서 흘러나오는 산성폐수, 폐광석 및 광물찌꺼기 적치장에 쌓여 있는 폐석 및 광물찌꺼기에 함유되어 있는 중금속은 바람에 의해 물리적으로 이동되며, 장마기간에는 빗물에 의해 유실되어 이동되거나 혹은 빗물에 용해되어 이동되므로 광산 주변의 토양과 지표수를 오염시킨다(Suh *et al.*, 2008). 따라서 오염토양 내 중금속이 흡착 상태, 광물 형태(예: 탄산염광물, 산화광물, 황산염광물 및 황화광물) 및 산화 혹은 환원환경에서 안정한 다른 광물의 격자 내에 치환된 형태인가를 규명하는 것은 물리·화학적 환경변화에 따른 중금속의 거동을 예측하는데 중요한 정보를 제공하게 된다(Jung, 1994; Lee *et al.*, 2004; Yeon *et al.*, 2005). 또한 토양 내 광물의 풍화와 변질로 생성되는 2차 침전물 또는 광물의 유형과 같은 광물학적 요인들이 중금속의 거동 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

토양과 지하수에 존재하는 유해 중금속 중 비소는 자연 상태에서 원소광물, 비소화광물(arsenides), 황화물, 산화물, 비산염(arsenates) 또는 아비산염(arsenites) 형태를 포함하는 200 여종의 광물에서 주성분 원소로 나타나며 이들 광물들은 광화지역에서 Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W, Mo 등의 원소들과 지구화학적 수반관계를 가지며 높은 비율로 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 금·은광산의 광물찌꺼기에는 흔히 유비철석이 함유되어 있으며, 이와 같은 철과 황을 포함하고 있는 광물의 산화에 의한 비소의 용출현상으로 주변 지구화학적 환경오염이 나타나고 있다. 산화되지 않은 유비철석 내 비소는 주로 -1가 형태(As^{-1} 85%, As^0 15%)로 존재하며 물이나 공기와 접촉하여 산화될 경우 그 표면에서 +3, +5, 및 +1가 형태가 -1가 형태와 동등한 양으로 나타난다(Nesbitt *et al.*, 1995). 비소의 산화상태는 수용액의 pH와 Eh 조건에 의해 결정되며 주로 산화환경에서 비산이온($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$)으로, 환원환경에서 아비산이온($H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$)으로 존재하지만 상대적으로 느린 산화 반응과 미생물의 환원작용에 의해 비평형상태로 두 가지 형태가 공존하기도 한다(Masscheleyn *et al.*, 1991; Jones *et al.*, 2000). 또한 생물학적 및 미생물학적 메틸화 반응에 의해 MMAA(monomethylarsonic or monomethylarsonous

acid), DMAA(dimethylarsinic or dimethylarsonous acid)등의 유기 형태로 나타나기도 한다(Ahn *et al.*, 2003). 비소의 독성은 이러한 산화상태와 유기, 무기 형태의 분급정도에 의존하며 환원, 무기 형태로 존재하는 비소가 산화, 유기 형태로 존재하는 비소보다 일반적으로 독성이 크다(Ahn *et al.*, 2003). 아비산이온이 산화된 비산이온에 비해 약 60배 이상의 강한 독성을 띠며(NAS, 1977), 무기 형태의 비소 화합물이 유기 형태의 비소 화합물보다 100배 이상 강한 독성을 띤다(Ferguson and Gavis, 1972; Williams and Silver, 1984; Aposhian *et al.*, 2003). 용출된 비소는 산화환경에서 철비산염과 같은 금속-비산염 형태로 침전되거나 유기물질과의 착화합물을 형성하거나 점토광물에 흡착되기도 하고 철, 알루미늄, 망간 등의 수산화물에 흡착되는 비율이 일반적으로 높게 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 특히 비산이온은 중성 및 약산성의 pH 조건에서 망간, 알루미늄, 철 산화물의 입자 또는 콜로이드에 흡착되거나 공침되어(Mok and Wai, 1994; Lee *et al.*, 2010) 퇴적물로 유입된다.

이 연구는 전라남도 광양시 광양읍 초남리 초남광산의 비소로 오염된 토양을 선정하였다. 이 지역의 하천(Park *et al.*, 2001)과 광산폐수(Jung *et al.*, 2003) 등에 관한 연구는 진행되었지만 토양에 대한 연구는 미미하다. 그래서 초남광산 토양 내 비소의 지화학적 및 광물학적 특성을 연구하기 위해 토양의 지화학적 특성과 광물학적 특성 연구로 나뉘어 수행하였다.

2. 연구지역 및 시료채취

2.1. 연구지역

연구지역은 위도 34°, 경도 127°에 위치하고 있는 초남광산으로 전라남도 광양시 광양읍 초남리에 있으며 열극을 증진한 석영맥상 광상이 존재하는 금은광산이다. 1936년에 발견되어 1989년까지 간헐적으로 개발되어 왔다. 1938년부터 1942년까지는 금의 총 채굴량이 약 230~700 kg이었다가 1964년부터 1967년까지는 약 1 kg으로 감소하였다(Jung *et al.*, 2003). 1980년대 중반에는 시추탐광과 소규모 개발을 하였으며, 현재는 폐광된 상태이다. 연구지역의 지질은 영남육괴의 주체가 되는 선캄브리아기의 소백산 편마암복합체를 기저로 이를 부정합으로 피복하는 백악기 경상누층군의 신동층군, 유천층군과 이들을 관입한 불국사 화성암류로 구성되어 있다(Fig. 1). 초남광산 갱내에 N 40°W

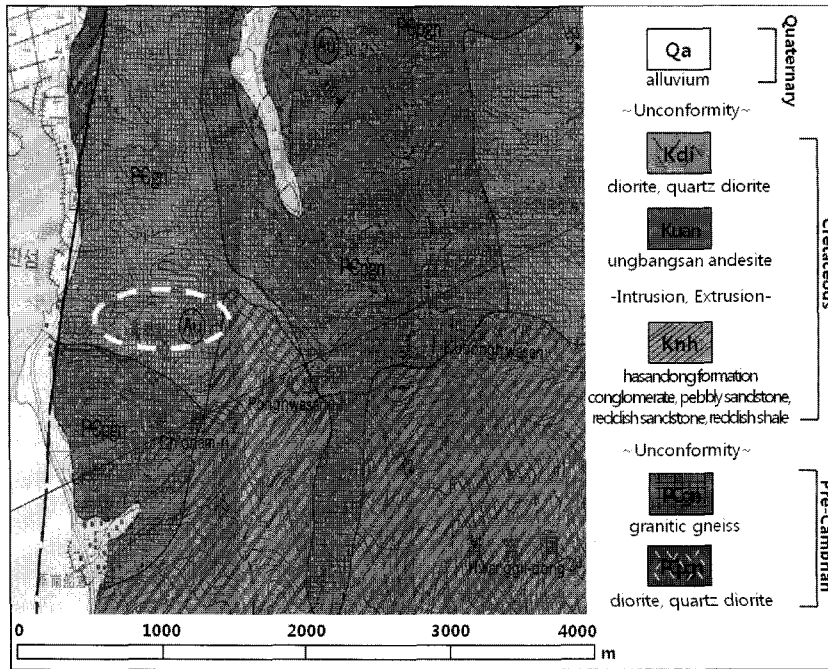


Fig. 1. Geological map around the Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea (modified from Korea Institute of Energy and Resources, 1989).

방향의 단층이 존재하며 단층계 주변에는 다수의 소단층 및 파쇄대들이 수반되며 이러한 열극계(예: 단층, 암맥류의 분포양상)들은 본 역에 발달하는 함금 석영맥의 분포양상과 밀접한 관련성을 가진다(Kim and Kim, 1995). 주요 광석광물은 황철석(FeS_2), 유비철석($FeAsS$), 섬아연석(ZnS), 황동석($CuFeS_2$), 방연석(PbS), 자류철석(FeS) 등이며, 그 외 에렉트럼, 자연은(Ag), 휘은석(Ag_2S), 적철석(Fe_2O_3), 휘창연석(Bi_2S_3), 사면동석($Cu_{12}Sb_4S_{13}$), 백철석(FeS_2) 등이 수반된다(Kim and Kim, 1995).

2.2. 시료 채취

토양시료를 채취한 위치는 위도 $34^{\circ} 56' 03.7''$ 이고 경도 $127^{\circ} 37' 00.8''$ 이다. 채취한 토양시료의 시료명은 갱구 입구인 C를 기준으로 하여 노두의 우측을 R로 표기, 좌측을 L로 표기하였으며, C에 수직인 부분을 V, 수평한 부분을 H로 명명하였다(Fig. 2). 가로 24 m, 세로 12 m인 갱구 앞 토양과 가로 24 m, 세로 8 m인 노두는 각각 4 m 간격으로 채취하였고 이 때 노두는 암석과 토양의 중간 단계로 존재하고 있었다. 가로 1 m, 높이 1 m인 갱구 내부는 2 m 간격으로 안쪽부터 입구까지 총 12 m 길이의 지점을 채취하여 총 46개의 토양시료를 채취하였다.

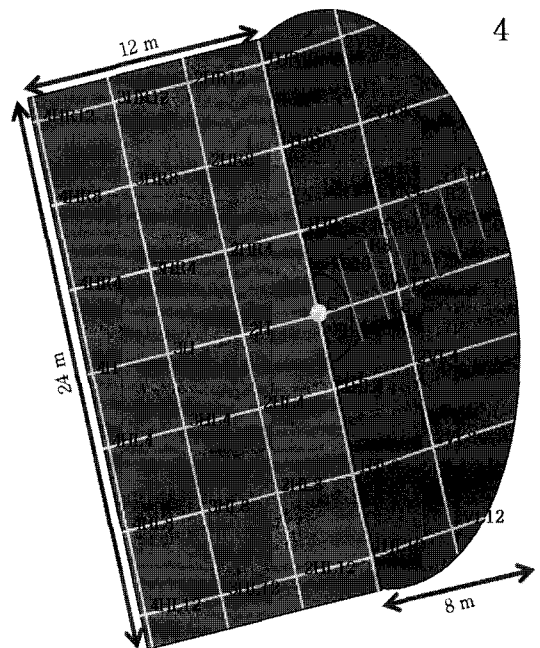


Fig. 2. Schematic diagram showing soil sampling site at Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea (C = mining spot for the gold mining, R = right side of the mining spot, L = left side of the mining spot, V = vertical area of the mining spot, H = horizontal area of the mining spot).

3. 연구 방법

3.1. 물리·화학적 특성

3.1.1. 입도 분석

연구 지역 토양의 입도와 구성광물 및 비소의 분포 위치를 알아보기 위하여 입도 분석을 실시하였다. 입도 분석은 입자의 크기와 침전 속도의 관계를 이용한 스톡의 법칙에 기초하여 피펫 방법을 이용하였다. 건조시킨 토양 시료는 입도 분석에 적정량(McManus, 1988)인 10 g을 200 ml 삼각플라스크에 증류수 25 ml와 함께 넣은 후 hydrogen peroxide(H_2O_2)로 유기물을 제거하여 항온조에서 1시간 동안 $90^\circ C$ 로 중탕 처리하였다. 중탕 처리한 후 시료를 $95^\circ C$ 에서 건조하고 100 ml 증류수와 분산제인 sodium-hexametaphosphate(Na-Hex: 35.7 g의 0.05 M sodium-hexametaphosphate와 7.94 g의 0.07 M sodium-carbonate의 용해, $Na_6(HOP_3)_6$ 를 10 ml 첨가하여 24시간 동안 섞어 주었다. 섞은 후 0.05 mm 체로 모래를 분리하고 1000 ml 메스실린더에 미사와 점토를 증류수와 함께 넣어 1000 ml로 만들어 주었다. 미사와 점토를 분리하기 위해 스톡의 법칙을 이용해 시료를 잘 섞어준 다음 고무호스를 이용해 7시간 40분 후에 9.5 cm까지 뽑아냈다. 이와 같은 과정을 9.5 cm가 되는 지점의 상청액이 맑아질 때까지 반복하였다. 각각의 무게를 통해 무게백분율을 계산하여 입도 분석 결과를 미국 농무성법(U.S. Department of Agriculture, USDA)의 토성삼각도에 도시하여 토양의 입도를 분석하였다.

3.1.2. 토양 pH 측정

아원에서 채취해 온 토양을 7일간 자연 건조를 시킨

후 2 mm 체로 걸러냈다. 이렇게 걸러진 토양은 2 mm 이하 크기의 시료를 이용하였다. pH를 측정하기 전에 pH 전범위에 걸쳐 정확성을 기하기 위해 pH 측정기를 보정하였다. pH의 보정은 pH 4, 7, 10 3가지의 pH buffer를 사용하여 보정하였다. 시료 10 g과 증류수 10 ml를 15 ml 튜브에 넣어 섞어준다. 이 때 시료와 증류수의 비율은 1:1로 한다. 잘 섞어준 후 30분 뒤에 측정하였다. 그런 다음 토양수와 비슷한 조건을 맞춰 주기 위해 1 M의 $CaCl_2$ 0.1 ml를 넣고 잘 섞어준 후 30분 뒤에 다시 한 번 측정하였다(Roh *et al.*, 2000). $CaCl_2$ 넣고 잘 섞어준 후 재측정은 실제 토양 수와 비슷한 이온농도(ionic strength) 조건하에서 토양 pH를 알아보기 위한 것이다.

3.2. 지화학적 특성

3.2.1. 연속추출 실험

연속추출 실험 준비 과정으로는 토양을 자연 건조시킨 후 2 mm 이하의 토양을 준비하여 7종류 추출용액을 이용해 비소가 100 mg/kg 이상인 토양시료를 선정하여 실험했다. 이 때 시료와 용출용액의 비율은 1:10이며, 연속추출방법의 각 단계별 조건은 Table 1에 제시하였다. 구체적인 실험 방법은 30% hydrogen peroxide(H_2O_2)로 추출한 후 유기물과 비정질의 망간 산화물 형태인 1단계(step 1) 과정, pH 5.0, 1 M의 sodium acetate (NaOAc)를 가지고 5시간 동안 추출한 탄산염 형태인 2단계(step 2) 과정, pH 2.0, 0.1 M의 hydroxylamine hydrochloride ($NH_2OH-HCl$)로 30분 동안 추출한 남은 망간 산화물 형태인 3단계(step 3)과정, pH 3.0인 acid ammonium oxalate로 2시간 동안 반응 시킨 후 0.5 g의 sodium dithionite

Table 1. Sequential extraction procedure of the As-contaminated soil from Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea for the targeted groups outlined for each step of the extraction

Step	Fraction	Treatment
1 ^{a)}	Organic matter & Easily oxidized species	30% H_2O_2 , 24 hr
2 ^{b)}	Carbonate & Exchangeable forms	NaOAc 1 M, pH 5.0, 5 hr
3 ^{c)}	Mn oxides-remained	$NH_2OH-HCl$ 0.1 M, pH 2.0, 30 min
4 ^{d, e)}	Fe oxides	$Na_2S_2O_4$ 0.5 g + $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 6 g, 16 hr $NH_4C_2H_3O_2$ 1 M, pH 5.5, 1 h $(NH_4)_2C_2O_4$ 0.175 M + $H_2C_2O_4$ 0.1 M - pH 3.0, 2 hr
5 ^{f)}	Acid soluble minerals	H_2SO_4 5 N, 24 hr
6	Residuals	HNO_3-HF

^{a)}Kunze & Dixon, 1986; ^{b)}Tessier *et al.*, 1979; ^{c)}Chao, 1972; ^{d)}Holmgren, 1967;

^{e)}Schwertmann, 1964/McKeague & Day, 1966; ^{f)}Roh *et al.*, 2000

($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)와 6 g의 sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 가지고 16시간 동안 추출한 철 산화물 형태인 4단계(step 4) 과정, 5 N의 sulfuric acid (H_2SO_4)로 24시간 동안 추출한 산에 용해되는 형태인 5단계(step 5) 과정, nitric acid (HNO_3)와 hydrofluoric acid (HF)를 가지고 추출한 잔여물인 6단계(step 6) 과정의 총 6부분으로 나누어진다. 지화학적 특성 연구로 연속추출법을 실시하여 토양 내 비소가 잔류성 형태, 혹은 표면에 흡착되거나 용해가 가능한 형태로의 침전 또는 공침 같은 불안정한 형태로 존재하는지 유도결합플라즈마-원광방출분광법(ICP-AES)으로 분석하였다. 비소의 분석은 토양오염 공정시험방법에 따라 분석을 실시하였다.

3.3. 광물학적 특성

3.3.1. 광물조성 분석

광물학적 특성 연구로 침착법에 기초하여 입도분석을 실시하여 비소가 분포하는 입도를 규명하고자 하였다. 또한 입도분리된 비소로 오염된 토양에 대한 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM), 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM), 에너지분산분광(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS), X선-회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 실시하여 연구 지역의 토양을 구성하는 광물의 종류, 외형, 화학조성을 통해 비소가 안정한 광물에 치환된 형태로 존재하는지를 확인하고자 하였다. 이로써 토양의 지화학적 특성과 광물학적 특성을 알아보고 이를 통해 초남광산 토양에 비소의 존재 형태를 연구하여 비소로 오염된 토양을 정화할 수 있는 방안으로의 가능성을 알아보고자 한다. 모래와 미사의 구성 광물의 외형, 결정 구조, 화학조성을 관찰하기 위해 시료를 건조하여 그 상태로 스테브(stub) 위에 고정시켜 Pt 코팅을 한 후 SEM-EDS를 실시하였고, 점토의 구성 광물의 모양, 내부 구조, 화학조성을 관찰하기 위해 원심분리로 시료의 분산제를 제거한 후 알코올을 섞어준 후 탄소코팅 된 그리드에 묻혀 TEM-EDS를 실시하였다. 모래와 미사, 점토의 광물을 동정하기 위하여 XRD 분석을 했는데, 모래와 미사는 건조한 후 아게이트 막자사발을 이용해 각각 5분 동안 그라인딩 한 후 파우더 상태로 분석했고, 점토는 90°C에서 건조한 후 파우더 상태로 분석했다. 또한 점토광물은 층간에 어떤 이온이나 물질이 들어가느냐에 따라 저면간격 값이 달라지기 때문에 K로 치환시킨 후 25°C, 300°C, 550°C에서 처리하여 고령석(kaolinite)과 녹니석(chlorite)을 구분하고, 질

석이나 스멕타이트(smectite) 같은 팽창성 광물을 확인하기 위해 Mg로 치환 시킨 후 glycerol 처리하여 XRD 분석을 하였다.

4. 연구 결과 및 토의

4.1. 토양의 물리·화학적 특성 분석 결과

비소로 오염된 토양의 입도분석에 이용된 시료는 모두 갱구 내부 토양으로 비소의 함량이 150 mg/kg 이상이고 다양한 토양색을 가지는 시료를 선택했다. 분리된 모래(sand)의 크기는 50 μm ~2 mm이고, 미사(silt)의 크기는 50 μm ~2 μm 이며, 점토(clay)의 크기는 2 μm 이하였다. 입도분석 결과 연구 지역의 무게 백분율은 모래가 17~36%, 미사가 25~54%, 점토가 9~28%로 대부분 모래와 미사가 분포함을 알 수 있다. 무게백분율을 바탕으로 미국 농무성법에 의거해 토성 삼각도에 도시하였다. 그 결과 연구 지역의 토양은 사양토(sandy loam), 양토(loam), 미사질 양토(silt loam)로 나타났다(Table 2). 갱구 오른쪽은 가장 안쪽인 R0에서 갱구 입구 쪽인 R6로 갈수록 미사의 양이 많아졌다. 갱구 왼쪽은 가장 안쪽인 L0에서 갱구 입구 쪽인 L10의 토성이 양토로 동일했고, L4에서 모래의 양이 많아졌다. 이러한 토성의 차이는 기반암의 풍화의 정도에 기인한 것으로 사료된다. 연구 지역 토양의 pH를 측정된 결과 증류수를 혼합하여 측정했을 때 갱구 앞 토양의 pH는 4.5~5.8로 강산성을 띠고, 노두의 pH는 5.0~6.6으로 약산성을 띠며, 갱구 내부의 pH는 4.5~6.0으로 강산성에서 약산성의 범위를 띠고 있었다(Table 3). Patrick and Delaune(1972)의 연구에 따르면, pH 7까지는 비소가 H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , As(s)로 존재하며, 철은 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 이온상태인 Fe^{2+} 로 나타나고, 망간은 Mn^{2+} 인 이온상태로 존재하는 것을 알 수

Table 2. Particle size distribution and soil texture of As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea

Sample #	Fraction(%)			Soil Texture
	Sand	Silt	Clay	
R0	31	46	9	loam
R4	18	52	28	silt loam
R6	17	54	23	silt loam
L0	36	35	21	loam
L4	26	25	17	sandy loam
L10	26	44	24	loam

Table 3. Soil pH of the As-contaminated soils at Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea

Sample	pH		Sample	pH	
	H ₂ O	CaCl ₂		H ₂ O	CaCl ₂
1HR4	5.32	4.37	4HR12	5.07	3.90
1HR8	4.87	3.98	4HL4	5.18	4.21
1HR12	4.64	3.75	4HL8	5.54	4.48
1HL4	5.60	4.64	4HL12	5.13	4.00
1HL8	4.92	4.06	2V	6.47	5.60
1HL12	4.56	3.96	2VR4	6.65	6.11
2H	4.93	4.21	2VR8	5.07	4.36
2HR4	5.56	4.45	2VR12	6.45	7.14
2HR8	5.79	6.73	2VL4	5.74	4.87
2HR12	5.31	6.31	2VL8	5.86	6.13
2HL4	5.86	4.87	2VL12	5.25	4.24
2HL8	5.72	4.85	R0	5.69	4.79
2HL12	5.55	4.39	R2	6.02	5.05
3H	5.14	3.99	R4	5.35	5.42
3HR4	5.08	4.07	R6	5.52	4.64
3HR8	5.24	4.05	R8	4.58	3.79
3HR12	5.19	4.05	R10	5.30	4.79
3HL4	5.63	4.40	L0	5.98	6.33
3HL8	5.79	4.52	L2	5.93	4.93
3HL12	5.80	4.75	L4	5.58	6.09
4H	4.89	3.69	L6	5.51	4.59
4HR4	5.20	4.02	L8	5.14	4.19
4HR8	5.19	3.98	L10	5.19	4.29

있다. 토양 pH에 따른 비소의 토양 내 존재 형태를 고려할 때, 연구 지역의 토양 pH가 4~7이기 때문에 연구 지역에 존재하는 비소는 5가인 H₂AsO₄⁻, 3가인 H₃AsO₃일 것으로 사료된다. 또한 이 때 존재하는 철은 산화환경에서 Fe(OH)₃와 Fe²⁺가 공존하고 있을 것으로 보인다. 이는 음이온상태로 존재하는 비소가 철과 결합하거나 흡착하여 존재할 수 있음을 시사한다.

4.2. 지화학적 특성 분석 결과

4.2.1. 비소 함량

연구 지역에 비소로 오염된 토양에 존재하는 비소의 함량은 갱구 앞 토양에서 4~180 mg/kg이며, 노두에서 7~109 mg/kg, 갱구 내부에서 19~620 mg/kg이었다(Table 4). 이는 토양오염우려기준인 20 mg/kg을 각각 5배, 3배, 16배가 넘었으며, 토양오염대책기준인 50 mg/kg을 각각 2배, 1.2배, 7배 넘는 것으로 나타

Table 4. Total As concentration of the As-contaminated soils at Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea

Sample	Elements		Sample	Elements	
	As(mg/kg)			As(mg/kg)	
1HR4	10.8		4HR12	67.3	
1HR8	b.d. ^{a)}		4HL4	29.4	
1HR12	b.d.		4HL8	29.6	
1HL4	84.5		4HL12	33.8	
1HL8	78.5		2V	23.8	
1HL12	17.1		2VR4	6.6	
2H	59.2		2VR8	109.1	
2HR4	13.4		2VR12	b.d.	
2HR8	4.4		2VL4	89.1	
2HR12	23.9		2VL8	96.9	
2HL4	118.9		2VL12	27.4	
2HL8	56.1		R0	183.1	
2HL12	59.1		R2	151.8	
3H	35.9		R4	395.4	
3HR4	29.6		R6	619.7	
3HR8	36.1		R8	67.53	
3HR12	15.8		R10	76.5	
3HL4	81.1		L0	159.4	
3HL8	45.1		L2	19.3	
3HL12	33.3		L4	223.9	
4H	180.1		L6	55.7	
4HR4	53.1		L8	74.6	
4HR8	24.9		L10	225.1	

^{a)}b.d.: below detection limit

났다. 특히 갱구 내부가 오염이 가장 심각한 것으로 오염 대책이 필요한 것으로 사료된다.

4.2.2. 연속추출 실험 결과

토양시료는 비소의 함량이 100 mg/kg 이상인 비소로 오염된 토양을 선정하여 연속추출 실험을 실시하였다. R0와 R6 토양시료는 갱구 내부에서 채취한 시료이며, 4H와 2HL4는 갱구 앞 토양시료, 그리고 2VR8은 갱구 입구 상부 오른쪽 토양시료이다. 유기물과 비정질의 망간 산화물을 추출한 결과 비소가 R0에 8%, R6에 1%, 4H에 7%, 2HL4에 12%, 2VR8에 32%를 차지하고 있었다. 탄산염 광물을 추출했을 때 비소는 검출되지 않았으며, 망간 산화물을 추출한 결과 비소가 2HL4에 1%, 2VR8에 25% 존재하고, R0, R6, 4H에서 비소는 검출되지 않았다. 철 산화물을 추출했

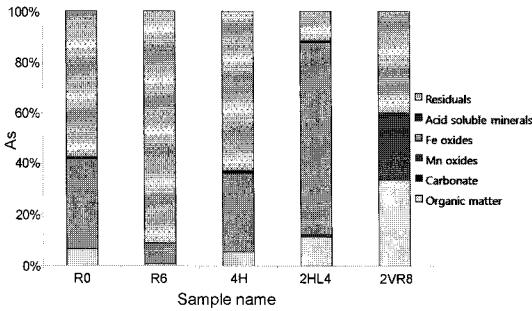


Fig. 3. Arsenic extractability of the As-contaminated soils at Chonam gold mine after sequential leaching.

을 때 비소가 R0에 33%, R6에 8%, 4H에 30%, 2HL4에 75%, 2VR8에 1%를 차지하고 있었다. 산에 용해되는 광물을 추출한 결과 비소가 R0에 1%, R6에 0.1%, 4H에 1%, 2HL4에 0.5% 존재하고, 2VR8에서 비소는 검출되지 않았다. 잔여물에 존재하는 비소는 R0에 58%, R6에 91%, 4H에 62%, 2HL4에 12%, 2VR8에 42%를 차지하고 있었다(Fig. 3). 이는 갱구 앞 토양에서 비소가 철 산화물을 추출했을 때 75~90%가 함께 검출되며, 갱구 내부와 노두에서는 잔여물에 40~90%가 남아있음을 알 수 있다. 이는 5가지 추출 용액으로도 비소가 제거되지 않고 남아있기 때문인 것으로 사료된다. 현재 우리나라는 화학약품을 이용해 화학적 추출을 통한 여러 가지 정화 방법(토양 세척법, 고형화/ 안정화, 화학적 산화/ 환원 법 등)이 이용되고 있다. 실험 결과에서도 알 수 있듯이 토양은 불균질한 상태가 많고 오염물질은 복합적으로 존재하기 때문에 한 가지 화학약품을 사용해서 정화하는 것보다 토양세척법을 이용한다면 2~3가지 화학약품을 함께 적용하여 오염 토양을 정화해야 한다고 판단된다.

4.2.3. 입도별 비소 분포량

입도분석을 바탕으로 비소로 오염된 토양 내 존재하는 비소는 모래에 9~81%, 미사에 9~67%, 점토에 7~28% 수준이었다(Fig. 4). 입자가 작은 점토는 비표면적이 크고 보다 강한 중금속 결합 형태를 이루고 있기 때문에 물리적인 방법과 화학적인 방법이 병행되어 처리해야만 높은 처리 효율을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 비소의 입도 분포를 통해 비소로 오염된 토양에서는 입자크기가 큰 오염 토양의 경우 단순히 체분리(sieving)와 같은 물리적인 처리방법만으로도 정화 시 필요한 오염 토양의 처리량을 감소시키는데 효과적인 것으로 생각된다.

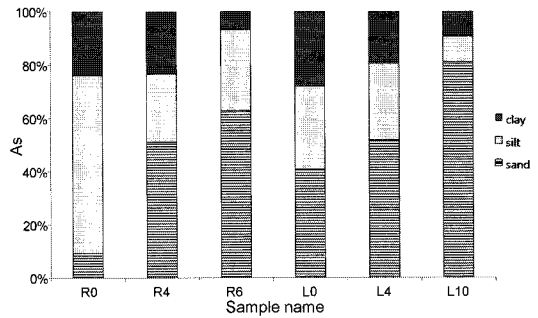


Fig. 4. As distribution in particle-size fractionated As-contaminated soils at the Chonam gold mine, Gwangyang, Chonnam Province, Korea.

4.3. 광물학적 특성 분석 결과

4.3.1. 모래의 광물조성 및 특성

비소로 오염된 토양시료의 모래의 SEM-EDS 분석 결과, 주 구성 광물이 고령석, 석영, 운모, 철 산화물임을 알 수 있었다. 석영은 크기가 40 μm 이고 Si, O로 이루어져 있으며 풍화에 강한 광물이기 때문에 표면이 매끈하고 마모되지 않음을 볼 수 있다(Fig. 5-A). 운모는 크기가 60 μm 이고 K, Si, Al, O로 구성되어 있으며 철을 포함하고 있지 않아 백운모로 사료된다(Fig. 5-B). 고령석은 크기가 15 μm 이고 Si, Al, O로 이루어져 있다(Fig. 5-C). 철 산화물은 크기가 10 μm 이고 침상의 결정이 뭉쳐있고 Fe, O로 구성되어 있다(Fig. 5-D). 모래의 SEM-EDS 결과를 바탕으로 정확한 광물을 동정하기 위해 XRD 분석을 하였다. 그 결과 모래의 주 구성광물은 SEM-EDS 분석결과와 유사하게 고령석, 사장석, 석영, 운모로 구성되어 있었다(Fig. 6). 그리고 SEM-EDS 분석과 XRD 분석에서 비소는 모래에서 검출되지 않았다. 이는 모래에 존재하는 비소의 양이 SEM-EDS에 검출될 만큼 많지 않은 것으로 사료된다.

4.3.2. 미사의 광물조성 및 특성

비소로 오염된 토양시료의 미사의 SEM-EDS 결과 미사의 주 구성광물은 모래와 마찬가지로 고령석, 석영, 운모, 철 산화물이었다. 석영은 크기가 7 μm 이고 Si, O로 이루어져 있다(Fig. 7-A). 운모는 크기가 40 μm 이고 K, Si, Al, O로 구성되어 있다(Fig. 7-B). 고령석은 크기가 25 μm 이고 Si, Al, O로 이루어져 있다(Fig. 7-C). 철 산화물은 크기가 40 μm 이고 풍화를 받은 모습이며 결정들이 뭉쳐있고 Fe, O로 구성되어 있다(Fig. 7-D). 미사의 SEM-EDS 결과를 바탕으로 정확한 광물을 동정하기 위해 XRD 분석을 하였다. 그

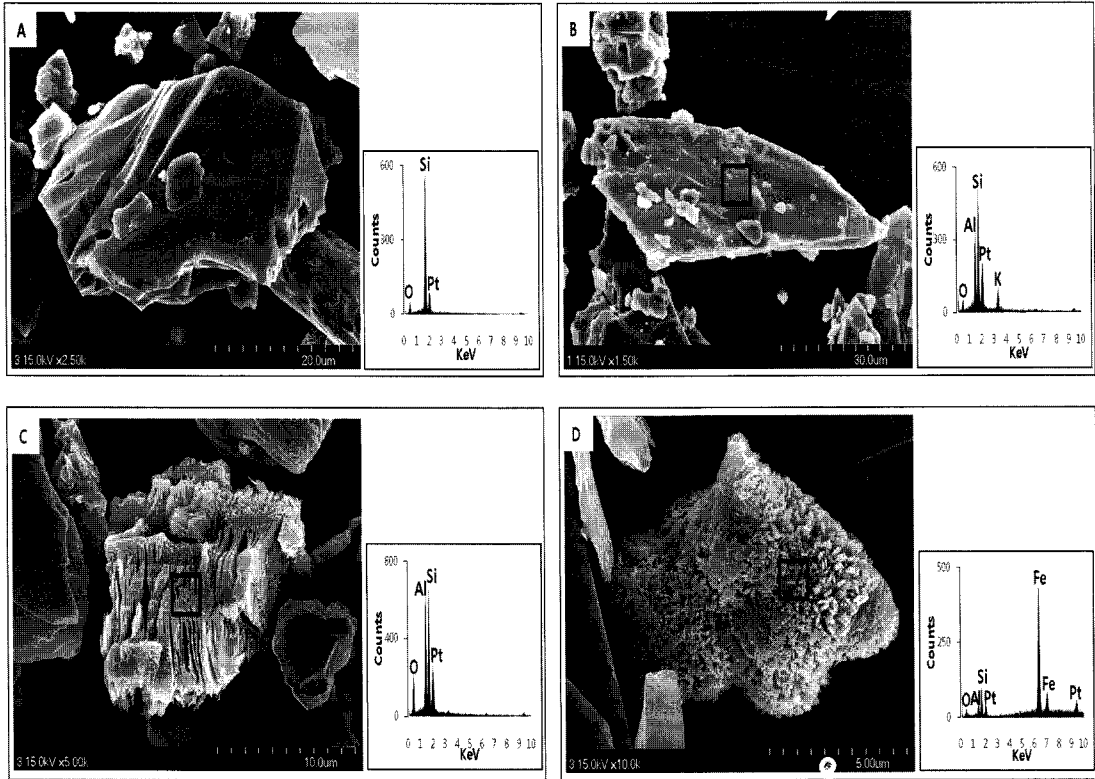


Fig. 5. SEM-EDS analyses of sand fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang: (A) quartz, (B) mica, (C) kaolinite, (D) iron oxides.

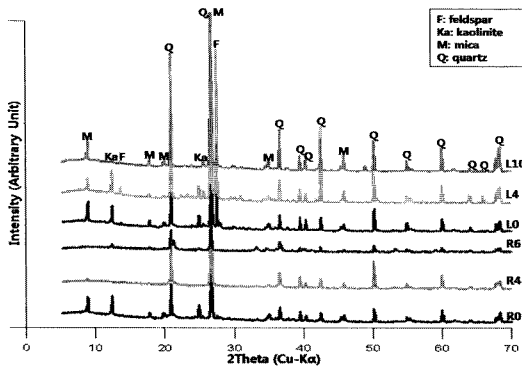


Fig. 6. X-ray diffraction analyses of sand fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang.

결과 SEM-EDS 분석결과와 유사하게 미사의 주 구성 광물은 고령석, 사장석, 석영, 운모로 모래와 동일했다 (Fig. 8). 그리고 비소는 미사에서 검출되지 않았다. 이는 미사에 존재하는 비소의 양이 SEM-EDS에 검출될 만큼 많지 않은 것으로 사료된다.

4.3.3. 점토의 광물조성 및 특성

비소로 오염된 토양시료의 점토의 TEM-EDS 결과 점토를 구성하고 있는 광물은 고령석, 금홍석, 석영, 운모, 철 산화물, 은임을 알 수 있었다(Fig. 9). 석영은 크기가 1.2 μm 이고 Si, O로 이루어져있다(Fig. 9-A). 운모는 크기가 600 nm이고 ED pattern이 일정한 간격으로 격자가 나타나며 단사(monocline)가 보이고 K, Si, Al, O로 구성되어 있다(Fig. 9-B). 고령석은 크기가 600 nm이고 ED pattern이 일정한 간격으로 격자가 나타나며 단사(monocline)가 보이고 Si, Al, O로 이루어져있다(Fig. 9-C). 철 산화물은 크기가 100 nm이고 ED pattern이 원을 그리고 있기 때문에 완전한 결정은 아니며 Fe, O로 구성되어 있다(Fig. 9-D). 금홍석은 크기가 250 nm이고 Ti, O로 이루어져있다(Fig. 9-E). 은은 크기가 350 nm이고 Ag로 구성되어 있다(Fig. 9-F). 은과 비소는 철수산화물이나 망간수산화물 혹은 점토 광물에 강하게 흡착되거나 공침되는 성질 때문에 철수산화물이 침전되는 광산배수 지역에 높은 함량으

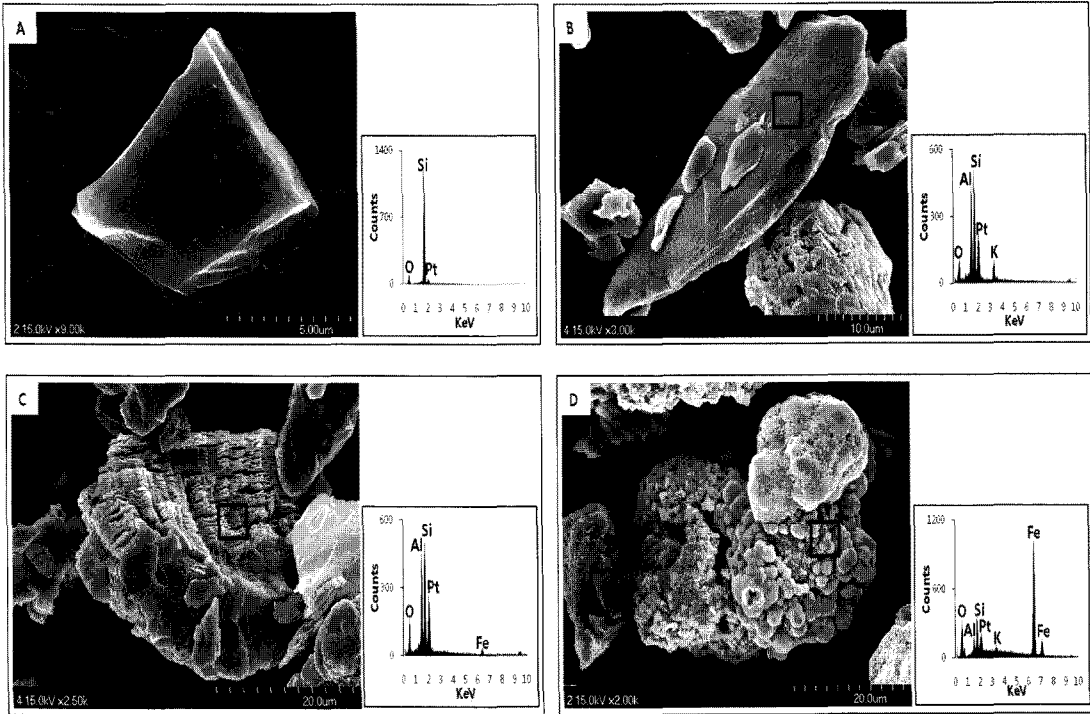


Fig. 7. SEM-EDS analyses of silt fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang: (A) quartz, (B) mica, (C) kaolinite, (D) iron oxides.

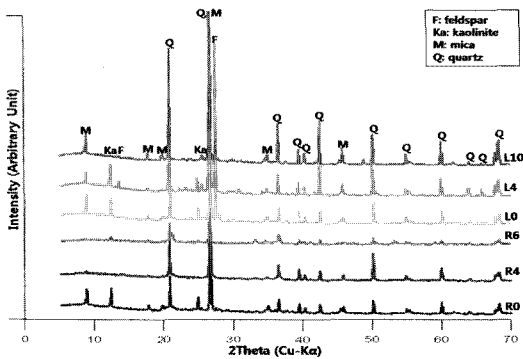


Fig. 8. X-ray diffraction analyses of silt fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang.

로 농집 되는 특성이 있다(Boyle, 1979). 기존 연구에서 비소와 은이 주로 철 산화물과 흡착 또는 공침하여 존재하는 경우가 높게 나타난다고 연구된 것처럼 본 연구 지역에서도 비소가 점토 내 철 산화물 및 비미클라이트와 같은 2:1 층상 규산염광물과 공존하고 있음을 확인하였다(Fig. 10). 이는 비소와 은이 운모에 흡착하여 존재한다는 기존 연구(Charlet *et al.*, 2005; Chakraborty *et al.*, 2007)처럼 비소와 은이 운모에

흡착되어 있기 때문에 나타난 것으로 보인다. TEM-EDS 결과를 바탕으로 정확한 광물을 동정하기 위해 XRD 분석을 하였다. 그 결과 고령석, 석영, 일라이트, 질석으로 구성되어 있었다(Fig. 11). 그리고 K와 Mg로 치환시킨 후 열처리하여 XRD 분석한 결과 7 Å의 피크가 550°C에서 사라지는데 K⁺-sat된 점토의 주 구성 광물인 고령석이 550°C 처리에서 물라이트(mullite)로 변하기 때문이다. 이렇게 피크가 사라지는 것을 통해 고령석을 확인 할 수 있다. 또한 13.9 Å의 피크는 K⁺-sat/25°C, 300°C, 550°C에서 변하지 않았지만 Mg²⁺-sat/25°C 처리 시 14.06 Å으로 팽창하였기 때문에 질석임을 알 수 있다. 백운모는 K⁺-sat/25°C, 300°C, 550°C에서 9 Å의 피크로 나타났다(Fig. 12).

5. 결 론

이 연구는 비소로 오염된 광산 토양의 지화학적 특성과 광물학적 특성을 알아보고 이를 통해 토양 내 비소의 존재 형태를 연구하고자 하였다. 또한 이를 통해 비소로 오염된 토양을 정화할 수 있는 방안으로의 가능성을 알아보하고자 하였다. 연구지역 토양의 무게백분

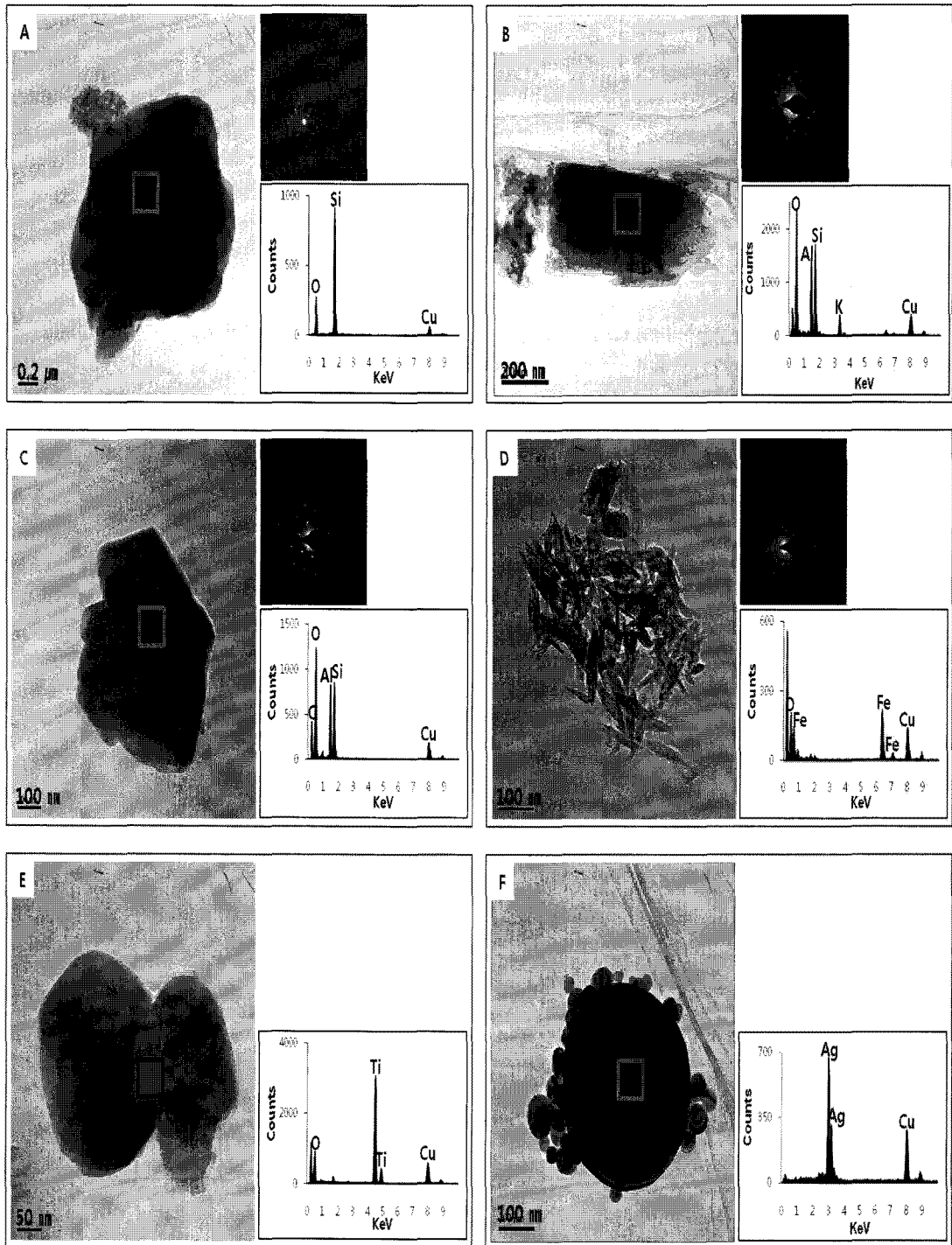


Fig. 9. TEM-EDS analyses of clay fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang: (A) quartz, (B) mica, (C) kaolinite, (D) iron oxides, (E) titanium oxides, (F) native silver.

율은 모래가 17~36%, 미사가 25~54%, 점토가 9~28%로 대부분 모래와 미사가 존재하였다. 연구지역

의 토성은 사양토(sandy loam), 양토(loam), 미사질 양토(silt loam)로 나타났다. 토양의 pH는 4.5~6.6으로

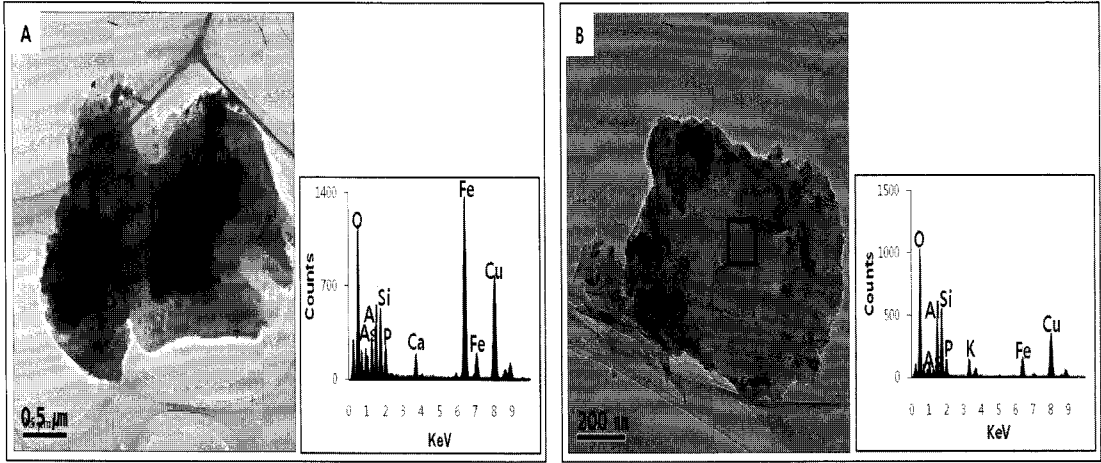


Fig. 10. TEM-EDS analyses of clay fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang: (A) iron oxides and (B) mica with arsenic.

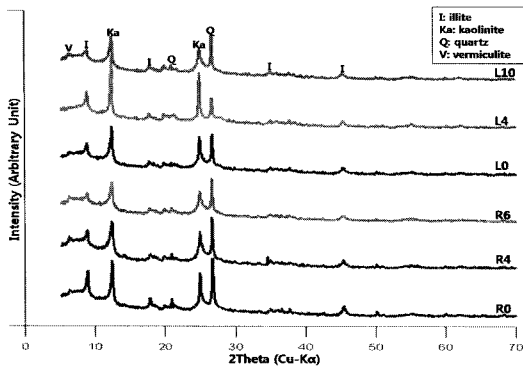


Fig. 11. X-ray diffraction analyses of clay fraction of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang.

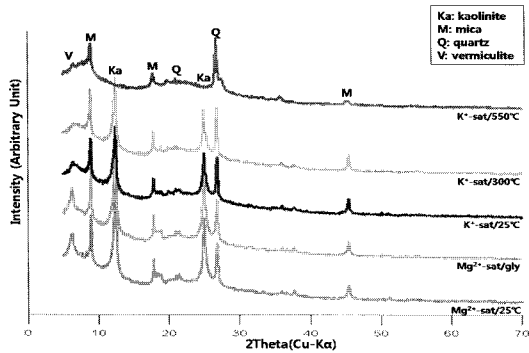


Fig. 12. X-ray diffraction analyses of K^+ and Mg^{2+} -saturated clay of the As-contaminated soils from Chonam gold mine, Gwangyang.

강산성~약산성의 범위를 띠고 있었다. 이는 연구 지역의 비소로 오염된 토양에 존재하는 비소는 5가지

$H_2AsO_4^-$, 3가인 H_3AsO_3 일 것으로 사료된다. 또한 이 때 존재하는 철은 산화환경에서 $Fe(OH)_3$ 와 Fe^{2+} 가 공존하고 있을 것으로 보인다. 이는 음이온상태로 존재하는 비소가 철과 결합하거나 흡착하여 존재할 수 있음을 시사한다. 일부 토양에 존재하는 비소의 함량은 620 mg/kg 으로 존재하여 토양오염대책기준인 50 mg/kg 을 7배가 넘었다. 따라서 일부토양에 대해서는 정화를 대책이 필요한 것으로 사료된다. 연속추출 실험 결과 철 산화물을 추출했을 때 비소는 1~75%로 나타났고 잔여물에는 비소가 12~91% 남아있었다. 이는 5가지 추출 용액으로도 비소가 제거되지 않고 남아있기 때문인 것으로 사료된다. 즉 비소는 토양에서 철 산화물을 추출했을 때 가장 많이 검출되었으며, 잔여물에도 많이 잔존하고 있었다. 이는 비소가 토양을 구성하는 다른 원소와 결부되어 있는 각 입자로 존재하거나 점토광물에 흡착되어 존재함을 시사한다. 비소오염 토양의 각 입도에 비소분포는 모래에 9-81%, 미사에 9-67%, 점토에 7-28% 분포하고 있었다. 이는 비소가 모래나 미사에서 각 입자로 존재하고 점토에서는 흡착 또는 공침되어 존재할 것으로 사료된다. 이러한 비소의 입도 분포를 통해 비소로 오염된 토양에서 모래나 미사를 제거하면 비소가 70% 이상 제거되기 때문에 비소 저감 기술로 이용될 가능성이 있는 것으로 보인다. SEM, TEM, EDS, XRD 분석을 통해 모래와 미사의 주 구성광물은 고령석, 사장석, 석영, 운모로 나타났으며, 점토의 주 구성광물은 고령석, 석영, 운모, 질석이었다. 이는 연구지역이 지속적인 풍화와 용탈이 일어났던 것으로 보인다. 또한 TEM-EDS를 통해 점토 내 철 산화물과 운

모에서 비소와 은이 검출되었다. 이는 비소와 은이 철 산화물이나 운모에 흡착 또는 공침되어 존재하는 것으로 사료된다. 현재 우리나라 폐금속광산은 일시적으로 오염원을 격리시키는 방법, 광산 내부로 오염원을 운반하여 충전하는 방법, 재활용기술을 이용하여 미량의 중금속을 회수해 오염원의 무해화/감량화하는 방법 등이 이루어지고 있는데, 본 연구에서 실시한 입도분석을 이용해 특정 입도를 제거하면 비소의 양을 저감하는 데는 이용할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 토양 내에 철 산화물에 비소가 흡착 또는 공침되어 존재하기 때문에 화학적 추출 방법을 통해 철 산화물을 제거해주면 비소로 오염된 토양에서 비소를 저감하는 기술로 이용될 가능성을 보여준다. 따라서 비정질의 철은 acid ammonium oxalate로 그리고 결정질의 철 광물은 sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)와 sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 이용하여 결정질 또는 비정질의 철을 추출하여 비소로 오염된 토양을 화학적으로 정화 할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 기초연구사업과 한국환경산업기술원 GAIA program (과제번호: 173-081-022)과 BK21의 재정지원으로 수행된 연구로 이에 감사드립니다. ICP-AES, TEM-EDS 분석에 도움을 주신 김민수 연구원, 박병구 연구원(한국기초과학지원연구원 광주분소)과 XRD 분석에 도움을 주신 김철 연구원(전남대학교 공동실험실습관)께 감사드립니다.

참고문헌

- Ahn, J.S., Kim, J.Y., Chon, C.M. and Moon, H.S. (2003) Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailings and their leaching potential. *Econ. Environ. Geol.*, v.36, p.27-38.
- Aposhian, H.V., Zakharyan, R.A., Avram, M.D., Kopplin, M.J. and Wollenberg, M.L. (2003) Oxidation and Detoxification of Trivalent Arsenic Species. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, v.193, p.1-8.
- Boyle, R.W. (1979) The Geochemistry of Gold and Its Deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element). *Geol. Sur. Canada Bull.*, v.280, p.584.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D. and Charlet, L. (2007) Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal. Coll. Inter. Sci.*, v.309, p.392-401.
- Chao, T.T. (1972) Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride. *Soil Sci. Soc. Amer. Madison. WI.* 761-768pp.
- Charlet, L., Chakraborty, S., Varma, S., Tournassat, C., Wolthers, M., Chatterjee, D. and Roman R.G. (2005) Adsorption and Heterogeneous Reduction of Arsenic at the Phyllosilicate-Water Interface. *ACS Symp. Ser.*, v.915, p.41.
- Ferguson, J.F. and Gavis, J. (1972) A Review of the Arsenic Cycle in Natural Waters. *Water. Res.*, v.6, p.1259-1274.
- Holmgren, G.G.S. (1967) A Rapid Citrate-Dithionite Extractable Iron Procedure. *Soil. Sci. Soc. Amer. Madison. WI.* 210-211pp.
- Jones, C.A., Langner, H.W., Anderson, K., Modermott, T.R. and Inskeep, W.P. (2000) Rates of Microbially Mediated Arsenate Reduction and Solubilization. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, v.64, p.600-608.
- Jung, H.B., Yun, S.T., Kim, S.O., So, C.S. and Jung, M.C. (2003) Heavy Metal Contamination and the Roles of Retention Pond and Hydrologic Mixing for Removal of Heavy Metals in Mine Drainage, Kwangyang Au-Ag Mine Area. *J. Eng. Geol.*, v.13, p.29-50.
- Jung, M.C. (1994) Sequential Extraction of Heavy Metals in Soils and A Case Study. *Econ. Environ. Geol.*, v.27, p.469-477.
- Kim, S.S. and Kim, J.J. (1995) The Gold-Silver Mineralization of the Kwangyang Mineralized Zone, the Southern Part of the Korean Peninsula. *Journal of the Geological Society of Korea*, v.31, p.416-430.
- Kunze, G.W. and Dixon, J.B. (1986) Pretreatment for Mineralogical Analysis. In Klute, A. (ed.) *Methods of Soil Analysis. Part 1. Physical and Mineralogical Methods.* Soil. Sci. Soc. Amer. Madison. WI. 91-100pp.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H. and Shin, S.C. (2004) Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in Tailings and Contaminated Soils. *Econ. Environ. Geol.*, v.37, p.87-98.
- Lee, W. C. Jeong, J. -O, Kim, J.-Y. and Kim, S. -O. (2010) Characterization of Arsenic Immobilization in the Myungbong Mine Tailing. *Econ. Environ. Geol.*, v.43, p.137-148.
- 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, p.1414-1419.
- Mckeague, J.A. and Day, J.H. (1966) Dithionite and Oxalate Extractable Fe and Al as Aids in Differentiating Various Classes of Soils. *Soil Sci.*, v.46, p.13-22.
- McManus, J. (1988) Grain Size Determination and Interpretation. In *Techniques in Sedimentology*. In Tucker, M. (ed.). Blackwell: Oxford. 63-85pp.
- Mok, W.M. and Wai, C.M. (1994) Mobilization of Arsenic in Contaminated River Waters. In Nriagu, J. O. (ed.) *Arsenic in the Environment*. Wiley, New York. 99-117pp.
- NAS(National Academy of Sciences) (1977) *Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants Arsenic*. Washington D.C., 117-172pp.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R. (1995) Oxidation of Arsenopyrite by Air and Air-Saturated, Distilled Water, and Implications for Mechanism of Oxidation.

- Geochim. Cosmochim. Acta., v.59, p.1773-1786.
- Park, C.Y., Jeoung, Y.J. and Kim, S.K. (2001) Mineralogy and Geochemistry of Iron Hydroxides in the Stream of Abandoned Gold Mine in Kwangyang, Korea. Jour. Korean Earth Science Society, v.22, p.208-222.
- Patrick, W.H., Jr and Delaune, R.D. (1972) Characterization of the Oxidized and Reduced Zones in Flooded Soil. Soil Sci. Soc. Am. J., v.36, p.573-576.
- Roh, Y., Lee, S.R., Choi, S-K., Elless, M.P. and Lee, S.Y. (2000) Physicochemical and Mineralogical Characterization of Uranium-Contaminated Soils. Soil Sed. Contam., v.9, p.463-486.
- Schwertmann, U. (1964) The Differentiation of Iron Oxides in Soil by Extraction with Ammonium Oxalate Solution. Z. Pflanzenernaehr. Dueng. Bodenk., v.105, p.194-202.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. Appl. Geochem., v.17, p.517-568.
- Suh, J.W., Yoon, H.O. and Jeong, C.H. (2008) The Distribution Characteristics and Contamination of Heavy Metals in Soil from Dalcheon Mine. Journal of the Mineralogical Society of Korea, v.21, p.57-65.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metal. Anal. Chem., v.51, p.844-850.
- Williams, J.W. and Silver, S. (1984) Bacterial Resistance and Detoxification of Heavy Metals. Enz. Microb. Technol., v.6, p.530-537.
- Yeon, K.H., Lee, P.K., Youm, S.J. and Choi, S.H. (2005) Contamination and Mobility of Toxic Trace Elements in Tailings of Samsanjeil Mine. Econ. Environ. Geol., v.38, p.451-462.

2011년 4월 19일 원고접수, 2011년 6월 2일 게재승인