

《原著》

용화광산 일대의 토양오염 및 물-광미 반응에 의한 중금속 용출 특성 연구

강 한¹ · 김영훈² · 장윤득³ · 김정진^{4*}

¹아름다운환경건설(주)

²안동대학교 환경공학과

³경북대학교 지질학과

⁴안동대학교 지구환경과학과

Studies on Characterization of Soil Pollution and Variations of Heavy Metal Contents after Water-Tailings Reaction from Yonghwa Mine

Han-Kang¹, Young-Hun Kim², Yun-Deuk Jang³, Jeong-Jin Kim^{4*}

¹Beautiful Environment Construction Corporation

²Department of environmental Engineering, Andong National University

³Department of Geology, Kyungpook National University

⁴Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

ABSTRACT

This study is conducted to evaluate the leaching of contaminants from mine tailing by natural water and finally to estimate the leaching and transportation of heavy metal contaminants by rainfall. In order to identify contaminated heavy metal of soil, 17 soil, 2 tailing and 2 waste dump and 2 control samples were taken at mine area and analyzed total metal contents. The leaching experiments were conducted using distilled water. Cu, Pb, Zn was extracted from the reddish mine tailing in a short period time, especially the extraction rate of Cu (45.0%) was highest. The contaminants were leached from the yellowish mine tailing within an hour and the leaching rate of Cd (42.0%) and Zn (17.2%) were relatively high. The reddish soil from the waste dump showed leaching of Cu (5.1%), Pb (4.0%) and Zn (3.3%), however the leaching rate was low except Mi (14.2%). From the yellowish soil sampled from the dumping site, the leaching of Cu (8.2%) and Ni (9.7%) was high while the leaching of Zn (0.2%) were relatively low.

Key words : Leaching, Mine tailing, Heavy metal, Waste dump

1. 서 언

우리나라는 산업발전과정 중 상대적으로 등한시되었던 환경보전 문제가 사회의 중요한 과제로 대두되면서 1960년대 광해방지법을 시초로 하여 환경오염을 규제하는 각종 법률들이 제정되고 체계화되어왔다. 하지만 토양의 중금속에 대한 인식과 정보결핍으로 대부분의 법률이 수질, 대기, 폐기물에 편중된 것이었다. 따라서 많은 유해 폐기물과 독성물질 등이 토양으로 최종 처분되어졌으며, 이러한 유해물질로 오염된 토양은 자연 정화능력을 상실하고 인간의 건강에 해로운 영향을 끼치게 되었다. 1995년 토

양환경보전법이 제정되고 토양 오염 문제에 대한 인식이 확대됨에 따라 1990년대 후반에는 토양오염과 관련된 많은 연구가 이루어졌으며, 그중 대표적인 것이 폐광산 주변의 토양, 농작물, 하천수에 대한 중금속 오염 연구였다.

광산 활동에 의한 주변지역의 중금속 오염과 관련하여 광산주변 광미, 하상퇴적물, 토양의 중금속 오염과 분산 특성에 관한 연구로는 시흥광산(Jung and Lee, 2001; Hwang and Chon, 1995), 광양광산 섬록암과 주변토양에서 중금속원소의 지구화학적 분산(Park, et al., 1998), 달성광산의 중금속 함량 분석 평가(Kim, 1997), 덕음광산 광미의 산화환원조건에 따른 전이원소의 이동성(Moon et

*Corresponding author : jjkim@andong.ac.kr

원고접수일 : 2012. 12. 6 심사일 : 2013. 2. 19 게재승인일 : 2013. 2. 20

질의 및 토의 : 2013. 4. 30 까지

al., 2003)등이 있다. 국외에서는 폐광산에 의해 오염된 토양에 존재하는 중금속의 존재형태를 규명하고 중금속의 이동 및 확산과 관련된 지화학적 모델링에 대한 연구가 수행되었다(Walder and Chavez, 1995; Davis et al., 1998; Cottenie and Verloo, 1984; Alpers et al., 1994; Mulligan et al., 2001). 폐광석과 광미에 포함된 황철석과 관련된 연구에서는 시간이 지남에 따라 황철석의 풍화에 의해 주변 토양과 하상퇴적물을 오염시킨다(Fernández-Caliani et al., 2009; Fernández-Caliani and Barba-Brioso, 2010; Galan et al., 2008; Aguilar et al., 2004). 또한, 폐광산 주변수생생물들에 Pb, Zn이 다량 축적된 것으로 보고하고 있다(Mohammad et al., 2010; Zhou et al., 2007; Simón et al., 1999).

폐광산 지역 중금속 오염은 광산 주변지역에 한정되지 않고 폐광석과 광미에 함유된 황화광물의 산화작용에 의한 산성광산배수(AMD) 배출, 폐광석과 광미 적치장 침식에 의한 폐기물의 물리적 유실, 갭내수의 유출 등 여러 요인에 의해 발생하여 물과 바람에 의해 중금속이 이동되어 광역에 걸쳐 지속적으로 오염을 확산시키는 특성을 갖고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 폐광산에 의한 주변 토양의 중금속 오염 특성을 조사하고, 광미-물 반응에 의한 용출 특성을 연구하여 광미로부터 오염 물질이 하천으로 유입될 가능성에 대해 연구하는 것이다. 이를 위해 효과적인 조사와 평가, 체계적이고 종합적인 분석을 통하여 오염원의 특성, 오염원으로부터 확산가능성 등에 대해 연구하였다.

2. 광산 개요

용화광산은 행정구역상 경상북도 영양군 일월면 용화리에 소재하고 있으며, 지리좌표 상으로는 N 36°48'39", E 129°08'04" 이다(Fig. 1).

본 연구지역 지질은 북부에 발달 분포하는 선캄브리아기 지층은 평해통과 원남층으로서 부정합으로 직접 맞닿고 있으며, 분포지역 남부에서 부터 중생대 하양층군에 의하여 피복되어 있다. 광산부근의 지질은 선캄브리아기의 변성퇴적암류와 이를 관입한 화강암맥으로 구성되어 있으며, 주 구성암석은 운모 편마암, 편마암, 규암, 석회암, 각섬암, 역암 등이다. 광석광물은 방연광, 섬아연광, 자철광, 유비철광, 자류철광, 황철광 등이 산출되며 맥석광물로는 석류석, 각섬석 등의 스키르나이트와 석영, 방해석 등이 수반된다.

수계는 용화광산이 위치한 계곡에서부터 주변 도로를 따라 남동방향으로 흐르며, 하천수는 산사면을 따라 분포한 경작지에 농업용수로 사용하고 있다.

3. 연구방법

광미-물 반응에 의한 용출 특성 연구를 위하여 용화광산 주변 토양의 주 오염원으로 판단되는 폐석장 및 광미장의 토양 시료(10 g), 증류수(50 ml)를 이용하여 수평진탕기(100회/분, 진폭 10 cm)를 사용하여 진탕한 후 각각 10분, 1시간, 6시간, 12시간, 24시간 간격으로 시료를 채취하여 분석하였다.

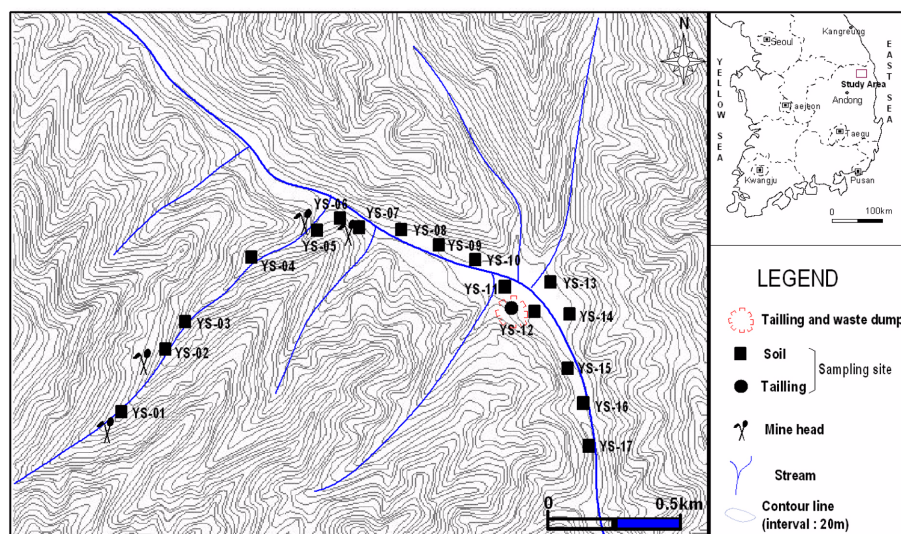


Fig. 1. Location map and sampling site in Yonghwa Mine area.

Table 1. Heavy metals content of the tailings and mine waste dump soils (unit : mg/kg)

ID	pH	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Hg
RT	2.63	65.65	3.27	499.90	75.49	6988.80	1.30	2.71
YT	1.85	348.60	4.53	214.45	63.39	1254.40	17.10	5.80
RS	3.47	289.95	2.71	1096.50	59.36	3292.80	10.40	2.35
YS	3.18	33.71	3.81	1806.50	70.56	2598.40	68.70	2.29

RT: red tailing, YT: yellow tailing, RS: red waste soil, YS: yellow waste soil

Table 2. Heavy metals content of the solution after reaction of water-tailings and mine waste soils (unit : mg/kg)

Reaction Time	ID	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Hg
10 min.	RT	9.42	0.05	6.26	0.52	33.30	0.014	0.008
	YT	518.10	0.53	7.05	0.62	216.00	0.004	0.017
	RS	4.44	0.03	22.40	2.10	84.50	0.003	0.008
	YS	1.59	0.01	28.69	2.70	3.27	0.028	0.014
60 min.	RT	24.86	0.04	14.57	0.55	36.20	0.007	0.012
	YT	537.90	1.01	14.98	0.20	195.00	0.162	0.056
	RS	15.32	0.02	43.59	3.75	87.60	0.005	0.009
	YS	2.80	0.01	73.85	3.95	7.20	0.027	0.006
360 min.	RT	25.92	0.04	18.74	1.18	43.18	0.006	0.004
	YT	589.32	1.04	14.02	3.39	202.18	0.115	0.001
	RS	14.99	0.05	41.19	5.28	107.35	0.005	0.011
	YS	1.68	0.01	70.10	4.29	7.11	0.011	0.008
720 min.	RT	26.49	0.07	20.97	2.60	46.80	0.003	0.001
	YT	614.85	1.07	14.56	5.05	201.30	0.103	0.005
	RS	13.195	0.09	35.47	8.45	110.25	0.003	0.003
	YS	0.27	ND	71.10	4.50	7.00	0.019	0.010
1440 min.	RT	29.46	0.28	29.60	6.05	56.40	0.029	0.003
	YT	605.10	1.94	18.72	5.80	216.00	0.115	0.004
	RS	12.63	0.25	38.27	6.60	88.50	0.067	0.004
	YS	0.43	0.05	70.99	6.85	7.42	0.098	0.004

RT: red tailing, YT: yellow tailing, RS: red waste soil, YS: yellow waste soil

용화광산 주변에 대한 토양오염 조사는 최상류 지역인 갯구 주변을 기점으로 하여 하류 방향으로 거리별 또는 특정 오염원으로 판단되는 21개 지점을 17개의 일반 토양과 2개의 광미 및 2개의 폐석장에서 토양오염공정시험법에 준하여 채취하였다. 대조군 시료는 용화광산이 위치한 상류 약 5 km 떨어진 지역에서 채취한 발토양으로 광산으로 부터의 오염 가능성이 없을 것으로 판단되는 지점이다.

채취한 토양시료를 풍건 시킨 후 분쇄하여 분석 대상 물질에 따라 As, Cd, Pb, Cu 등과 같은 중금속 가용성 함량 분석 대상 물질은 눈금간격 2 mm의 표준체(10mesh)로 채거름한 후 시료 10 g을 취하여 100 ml 삼각플라스크에 넣고 염산용액(0.1 N) 50 ml를 첨가하여 수

평진탕기(100회/분, 진폭 10 cm)를 사용하여 1시간 진탕한 후 여과한 용액을 분석하였다. Ni, Zn, Hg 등과 같은 중금속 전함량 분석대상 물질은 눈금간격 0.15 mm(100 mesh)로 채거름 한 시료를 균일하게 혼합하여 분석용 시료로 사용하였다.

pH측정은 시료 5 g을 50 ml 코니컬 튜브에 취하고 증류수 25 ml를 넣어 1시간 정도 진탕 후 pH 7과 pH 4로 영점 조정된 pH 미터를 이용하여 측정하였다.

토양에 포함된 양이온의 정량분석은 유도결합 플라즈마 방출분광기(Spectro Flame Modula S)와 원자흡수 분광기(Varian SpectrAA 220FS)를 이용하였다. 음이온 분석은 이온크로마토 그래피(Dionex DX-600)를 사용하였다.

Table 3. The heavy metals content of the soils in the Yonghwa mine area (unit : mg/kg)

ID	pH	Cu	Cd	Pb	Ni	Zn	As	Hg
YS-01	5.69	19.50	1.59	111.25	42.69	726.88	0.795	0.893
YS-02	6.71	6.62	0.48	127.80	30.15	595.75	0.200	0.912
YS-03	5.97	17.28	1.36	114.30	35.18	602.57	0.442	0.972
YS-04	6.20	15.61	1.58	202.50	51.40	1193.46	0.272	1.111
YS-05	5.88	2.19	0.22	12.70	15.01	267.89	0.170	0.416
YS-06	6.38	93.65	9.47	1114.00	78.18	4466.22	5.400	1.541
YS-07	5.40	1.80	0.11	13.15	11.39	174.56	0.134	0.159
YS-08	6.52	2.65	0.10	5.99	15.31	159.72	0.036	0.318
YS-09	5.87	1.71	0.10	8.86	9.85	184.57	0.116	0.445
YS-10	5.56	20.03	0.51	70.80	37.84	463.05	0.396	0.769
YS-11	4.70	9.91	0.74	91.80	48.14	796.83	0.282	0.889
YS-12	5.81	2.19	0.22	12.70	16.22	267.89	0.170	0.541
YS-13	6.39	3.81	0.23	12.24	39.15	521.97	0.114	0.899
YS-14	3.02	58.90	0.73	445.40	71.32	2031.77	16.440	1.448
YS-15	6.41	3.06	0.13	1.83	40.19	396.17	0.150	1.002
YS-16	6.74	2.05	0.07	2.50	43.13	442.66	0.011	1.201
YS-17	6.61	1.89	0.01	0.50	20.40	124.45	0.131	0.871
Ave	5.87	15.46	1.04	138.13	25.48	789.20	1.486	0.846
Min	3.02	1.71	0.01	0.50	9.85	124.45	0.011	0.159
Max	6.74	9.65	9.47	1114.00	39.69	4466.22	16.440	1.541
Control	6.42	1.23	0.10	7.14	6.93	48.14	0.089	0.078

4. 연구 결과

4.1. 광미와 폐석장 토양

채취된 광미와 폐석장 토양 시료는 색에 따라 각각 노란색과 붉은색 2가지로 분류하여 4개이다(Table 1). 용화광산 주변 광미와 폐석장 토양의 pH는 1.85-3.47로 대조군 값보다 훨씬 낮은 강한 산성을 나타내었다. Cu의 함량은 33.71-348.60 mg/kg(평균 184.47 mg/kg)으로 대조군 값인 1.23 mg/kg에 비해 약 150배 높았으며, 그중 노란색 광미와 폐석장 붉은 토양은 각각 348.60 mg/kg, 289.95 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. Cd의 함량은 2.71-4.53 mg/kg(평균 3.58 mg/kg)으로 대조군 토양 값에 비해 약 40배 높으며, 노란색 광미가 4.53 mg/kg으로 가장 높게 나타났다. Pb의 함량은 214.45-1,806.50 mg/kg(평균 904.34 mg/kg)으로 대조군 토양 값에 비해 약 120배 높으며, 폐석장 토양에서 붉은색 토양과 노란색 토양이 각각 1,096.50 mg/kg, 1,806.50 mg/kg으로 매우 높게 나타났다. Ni의 함량은 59.36-75.49 mg/kg(평균 67.20 mg/kg)으로 대조군 값에 비해 약 10배 정도 높게 나타나 다른 중금속 함량에 비해 농집 농도가 가장 낮았다. Zn의 함량은 1,254.40-6,988.80 mg/kg(평균 3,533.60 mg/kg)으

로 대조군 토양 값에 비해 약 70배 높으며, 그 중 붉은색 광미에서 6,988.80 mg/kg으로 다른 시료들 보다 매우 높게 나타났다. As의 함량은 1.30-68.70 mg/kg(평균 24.38 mg/kg)으로 대조군 토양 값에 비해 약 270배 높으며, 붉은색 광미는 1.30 g/kg으로 낮은 반면 폐석장 노란 토양은 68.70 mg/kg으로 높게 나타났다. Hg의 함량은 2.29-5.80 mg/kg(평균 3.29 mg/kg)으로 대조군 토양 값에 비해 약 40배 높으며, 노란색 광미에서 5.80mg/kg으로 다른 시료에 비해 약 2배 정도 높은 값을 나타낸다.

용화광산의 광미와 폐석장 토양은 대조군에 비해 매우 높은 농도의 중금속을 함유하고 있으며, 높은 오염도를 나타내므로 주변 토양의 주요오염원으로 판단되었다.

4.2. 광산 주변 토양의 오염

광산 주변토양 시료는 하천을 따라 분포하는 농경지를 중심으로 17개의 시료를 채취하여 분석하였다(Table 3). 토양의 pH는 3.02-6.74(평균 5.87)로 이는 주변의 오염되지 않은 대조군 토양의 평균값 6.42에 비해 다소 낮은 산성을 나타내었다. Cu의 함량은 1.71-93.65 mg/kg(평균 15.46 mg/kg)으로 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 90배까지 높게 나타났다. Cd의 함량은 0.01-

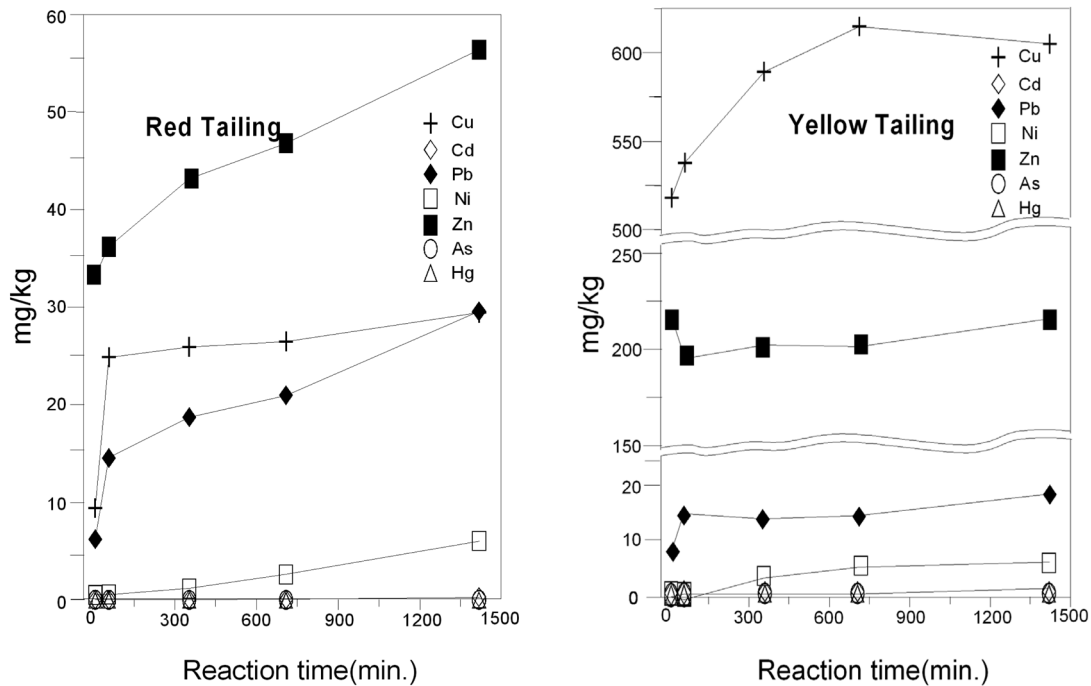


Fig. 2. Variations of heavy metal concentration with reaction time after reaction of water-tailing.

9.47 mg/kg(평균 1.04 mg/kg)으로 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 100배까지 높은 것으로 나타났다. 그 외 S-07, 08, 09, 15, 17 지점은 배경 토양 값과 거의 비슷하거나 더 낮게 나타났다. Pb의 함량은 0.49-1,114.00 mg/kg(평균 138.13 mg/kg)으로 범위가 아주 넓으며, 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 160배나 높은 것으로 나타났다. 또한 1,114 mg/kg의 함량을 나타낸 S-06 지점은 다른 지점에 비해 높은 함량을 나타냈다. 그 외 S-08, 09, 12, 13, 15, 16, 17 지점은 대조군 값과 비슷하거나 좀 더 낮게 나타났다. Ni의 함량은 9.88-39.69 mg/kg(평균 25.48 mg/kg)으로 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 5-6배 높은 것으로 나타났으며, 모든 지점에서 대조군 값 보다 높게 나타났다. Zn의 함량은 124.45-4,466.22 mg/kg(평균 789.20 mg/kg)으로 대조군 값 보다 약 90배까지 더 높게 나타났고, Ni과 마찬가지로 모든 지점에서 대조군 값 보다 높게 나타났다. As의 함량은 0.01-16.44 mg/kg(평균 1.49 mg/kg)으로 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 185배까지 높게 나타났고, 그 외 S-08, 16 지점에서는 대조군 값 보다 좀 더 낮게 나타났다. Hg의 함량은 0.16-1.54 mg/kg(평균 0.85 mg/kg)으로 함량이 높은 지점에서는 대조군 값 보다 약 20배까지 높게 나타났고, 모든 지점에서 대조군 값 보다 높게 나타났다.

4.3. 광미-물 반응에 의한 용출 특성

본 실험은 폐석장 및 광미장 토양에 포함된 오염물질이 자연 상태의 물에 의해 용출되는 정도를 알아보고, 강우시 빗물에 용출되어 하천으로 이동 가능한 오염물질을 예측하기 위해 실시하였다. 시료는 광미 2지점과 폐석장 토양 2지점을 대상으로 가용성함량 분석 및 전함량 분석 결과와 비교하여 정제수를 이용한 용출 실험을 실시하였다. 용출률은 가용성함량 분석결과를 100으로 가정하고 계산하였다.

4.3.1. 붉은색 광미-물 반응

붉은색 광미에 대한 분석결과 Cu의 함량은 10분 반응 후 9.42 mg/kg이었고, 1시간 후에는 2.5배 증가한 24.86 mg/kg으로 나타났으며, 함량이 점차 증가하여 24시간 후에는 29.46 mg/kg까지 증가되었다. 용출률은 45%로 정제수에 의해서 상당량이 용출된다는 것을 의미한다. Cd의 함량은 10분 후 0.05 mg/kg으로 12시간 후 0.07 mg/kg까지 점차 증가하며, 24시간 후에는 0.28 mg/kg으로 나타났다. 이 함량은 가용성함량 분석에 의한 Cd 함량의 8.4%로 비교적 소량이 용출되었다. Pb의 함량은 10분 후 6.26 mg/kg, 1시간 후에는 급격히 증가하여 14.57 mg/kg으로 나타났으며, 그 후 서서히 증가하여 시작하여 24시간 후에는 29.60 mg/kg까지 증가하였다. 용출률은 5.9%로 비교적 낮으며, 짧은 시간에 대부분의 반응이 이루어진다.

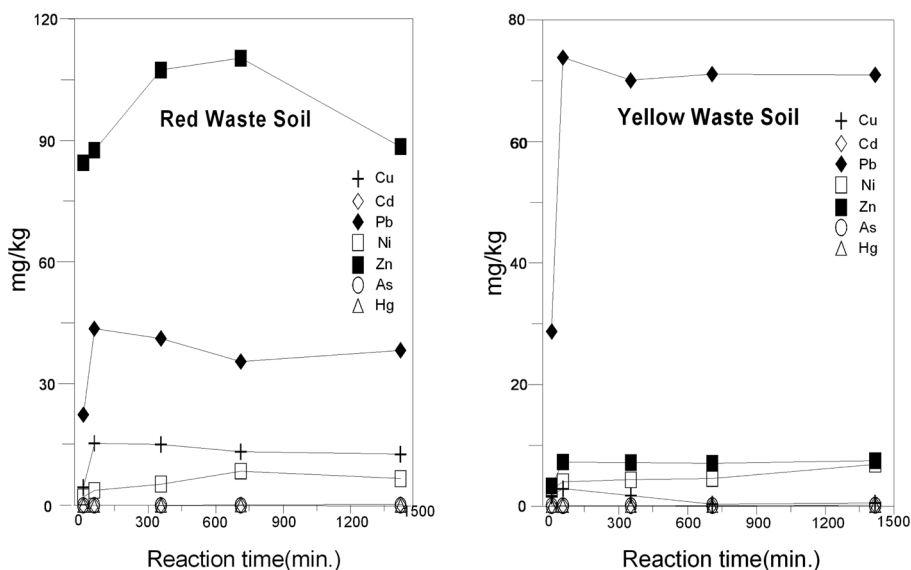


Fig. 3. Variations of heavy metal concentration with reaction time after reaction of water-waste soil.

Ni의 함량은 10분 후 0.52 mg/kg으로 1시간 후까지 일정하게 유지되었으며 6시간 후부터 점차 증가하기 시작하여 24시간 후에는 6.05 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 8%로 비교적 낮은 값을 나타내며, 장시간의 반응 시간이 소요되었다. Zn의 함량은 10분 후 33.30 mg/kg부터 점차 증가하여 24시간 후에는 56.40 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 0.8%로 낮은 값을 나타내며, 10분 정도 지나면 대부분 용출되고 시간이 지날수록 반응이 느려진다.

As의 함량은 10분 후 0.014 mg/kg으로 나타났고, 그 후 12시간 후까지 약간 감소하였으나 24시간 후 0.029 mg/kg으로 증가하였다. 용출률은 2.2%로 비교적 낮으며, 장시간 동안 반응 후 As 함량이 높아지는 경향을 나타낸다. 낮은 값을 나타내는 Hg는 반응시간에 따른 함량의 변화는 나타나지 않았다.

붉은색 광미-물 반응에서 용출률은 Cu가 가장 높으며, 시간에 따른 용출 특성결과에 의하면 Cu, Pb, Zn은 반응 초기에 용출이 일어나며, Cd, Ni, As가 장시간의 반응 후 용출이 일어났다.

4.3.2. 노란색 광미-물반응

노란색 광미-물 분석결과 Cu의 함량은 10분 후 518.10 mg/kg이고, 그 후 점차 증가하여 12시간 후에는 614.85 mg/kg까지 증가하였으며, 24시간 후에는 605.1 mg/kg으로 거의 일정하게 유지되었다. 이 시료는 짧은 시간에 많은 양의 Cu가 용출되었으며, 정제수에 의한 용출 함량이 가용성함량 분석에 의한 Cu 함량(348.60 mg/kg)보다 1.7배나 높게 나타났다. Cd의 함량은 10분 후 0.53

mg/kg이고, 1시간 후에는 약 2배 증가한 1.01 mg/kg이며, 12시간까지 서서히 증가하여 1.07 mg/kg의 값을 나타냈다. 24시간 후에는 1.94 mg/kg으로 용출률은 42%로 장시간 반응할 경우 많은 양이 용출되었다. Pb의 함량은 10분 후에 7.05 mg/kg, 1시간 후에 약 2배 증가한 14.98 mg/kg이며 12시간이 지날 때 까지 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 24시간 후에는 18.72 mg/kg으로 용출률은 최고 8.7%로 비교적 낮은 값을 나타내며, 반응시간이 지속될수록 용출되는 양은 증가하는 것으로 나타났다. Ni의 함량은 10분 후에 0.62 mg/kg으로 1시간 동안 큰 변화가 없었고, 6시간 후 부터 증가하여 3.40 mg/kg로 나타났으며, 24시간 후에는 5.80 mg/kg까지 증가하였다. 용출률은 최고 9.1%로 비교적 낮은 값을 나타내며, 반응시간이 길어질수록 용출량은 증가하는 것으로 나타났다. Zn의 함량은 10분 이내에 모든 반응이 완료되었으며, 최고 용출 함량은 216.00 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 17.2%로 짧은 시간에 많은 양이 용출되었다. As의 함량은 10분 후에 0.004 mg/kg으로 거의 나타나지 않았고, 1시간 후부터는 0.162 mg/kg으로 24시간 반응할 때 까지 거의 변화가 없으며, 용출률은 0.9%로 매우 낮다. Hg의 함량은 반응시간에 따른 농도 차이가 거의 없었으며, 반응도 거의 일어나지 않았다.

노란색 광미-물 반응에서 용출률은 Cu가 가장 높으며, 시간에 따른 용출 특성결과에 의하면 Cu, Pb, Zn, As은 반응 초기에 용출이 일어나고, Cd, Ni가 장시간의 반응 후 용출이 일어났다.

4.3.3. 붉은색 폐석장 토양-물반응

붉은색 폐석장 토양-물 반응에 대한 분석결과 Cu의 함량은 10분 후 4.44 mg/kg으로 나타났고, 1시간 후 15.32 mg/kg까지 증가한 후 점차 감소하여 24시간 후에는 12.63 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 5.1%로 1시간 내에 반응이 완료되었으며, 반응시간에 따른 Cu의 함량은 점차 감소하였다. 이는 pH 증가에 의한 불용성 화합물로 침전되어 용액으로부터 제거되는 경우 나타날 수 있다 (McGregor et al., 1998; Castro-Larragoitia et al., 1997).

Cd의 함량은 10분 후 0.03 mg/kg으로 1시간 동안 함량의 증가는 나타나지 않았으나 6시간 후부터 증가하여 24시간 후에는 0.25 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 9.1%로 비교적 소량이 용출되었고, 장시간 동안 반응 후 용출이 일어났다. Pb의 함량은 10분 후 22.40 mg/kg으로 1시간 후 약 2배 증가한 43.60 mg/kg으로 나타났으며, 12시간 후에는 35.47 mg/kg로 감소하였다가 24시간 후 다시 증가한 38.27 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 4.0%로 비교적 소량이 용출되었다. 또한 Pb의 반응특성은 Cu와 유사한 경향을 나타내며 1시간 내에 반응이 거의 완료되었다. Pb의 함량이 감소하는 것은 Cu와 마찬가지로 불용성 화합물을 형성하여 용액으로부터 제거되는 것으로 추정된다. Ni의 함량은 10분 후 2.10 mg/kg으로 점차 증가하여 12시간 후 8.45 mg/kg으로 나타났고, 24시간 후 6.60 mg/kg으로 감소하였다. 용출률은 14.2%로 비교적 소량이 용출되었으며, 반응특성은 Cu, Pb와 유사한 경향을 나타낸다. Zn의 함량은 10분 후 84.50 mg/kg, 12시간 후에는 110.25 mg/kg까지 증가한 후 24시간 후 감소하여 88.50 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 최고 3.3%로 비교적 소량이 용출되었으며, 24시간 후 농도가 낮아진 것은 Cu와 마찬가지로 용존 Zn의 일부가 다른 화합물을 형성하여 제거된 것으로 판단된다. As의 함량은 10분 후 0.003 mg/kg으로 12시간 반응하는 동안 거의 변화가 없었으며, 24시간 후에는 0.067 mg/kg으로 증가하였다. As는 장시간 반응에 의하여 용출이 일어났으며, 용출률은 0.6%로 거의 용출이 일어나지 않았다. Hg의 용출량은 극히 미량이며, 반응시간에 따른 변화는 나타나지 않았다.

붉은색 폐석장 토양-물 반응에서 용출률은 Ni가 가장 높으며, 시간에 따른 용출 특성결과에 의하면 Cu, Pb, Zn은 반응 초기에 용출이 일어나고, Cd, Ni, As가 장시간의 반응 후 용출이 일어난다.

4.3.4. 노란색 폐석장 토양-물반응

노란색 폐석장 토양-물 반응에 대한 분석결과 Cu의 함

량은 10분 후 1.59 mg/kg으로 1시간 후에는 2.80 mg/kg까지 증가하였고, 6시간 후부터 감소하여 낮은 농도를 유지하였다. 용출률은 8.3%로 비교적 소량이 용출되었다. Cd의 함량은 반응시간에 따른 변화는 나타나지 않았고, 12시간 반응 한 시료에서는 Cd이 검출되지 않았다. 이 시료의 최고 용출 함량은 24시간 반응 한 시료에서 0.05 mg/kg이며, 용출률은 1.3%이다. Pb의 함량은 10분 후 28.69 mg/kg으로 1시간 후 73.85 mg/kg까지 증가하였으며, 이 후 다시 감소하여 24시간 후에는 70.98 mg/kg을 유지하였다. 용출률은 4.0%로 비교적 소량이 용출되었고, 1시간 후 용출이 거의 완료되었다. Ni의 함량은 10분 후 2.70 mg/kg으로 점차 증가하여 24시간 후에는 6.85 mg/kg로 나타났다. 용출률은 9.7%로 비교적 소량이 용출되었다. Zn의 함량은 10분 후 3.27 mg/kg이고 1시간 후 7.20 mg/kg으로 증가하였으며, 이후 큰 함량 변화 없이 24시간까지 7.42 mg/kg으로 나타났다. 용출률은 0.2%로 낮은 값을 나타낸다. As의 함량은 10분 후 0.028 mg/kg이며, 그 후 반응시간에 따른 큰 함량 변화가 없다. 24시간 후에는 0.098 mg/kg으로 나타났으며, 용출률은 0.1%로 아주 낮은 값을 나타낸다. Hg의 함량 아주 소량으로 나타났으며, 반응 시간에 따른 변화는 관찰되지 않았다.

노란색 폐석장 토양-물 반응에서 용출률은 Ni가 가장 높으며, 시간에 따른 용출 특성결과에 의하면 Cu, Pb, Zn, As은 반응 초기에 용출이 일어나고, Cd, Ni가 장시간의 반응 후 용출이 일어난다. Pb의 용출량이 가장 많지만 그외 중금속들은 낮게 나타났으며, 특히 다른 시료에 비해 Cu와 Zn에 대한 용출량은 다른 토양에 비해 매우 낮은 값을 나타낸다.

5. 토의 및 결론

본 연구에서는 용화광산 주변의 오염원을 판단하고 각각 오염원의 용출 특성을 파악하여 주변 토양의 오염정도와 확산여부에 대하여 연구하였다. 또한 자연 상태의 pH에서 광미 및 토양에 함유된 중금속중 물에 쉽게 용해되는 양을 알아보고, 궁극적으로 빗물에 의한 오염물질의 이동 가능성을 예측하였다.

실험결과 정제수에 대한 중금속의 반응을 정리해 보면, Cu, Pb, Zn은 정제수에 의해 시료별 용출 가능한 함량이 짧은 시간 내에 대부분이 용출되었으며, Cu의 경우 특정 화학적 조건에 따라서는 산에 의한 용출량 보다 높게 나타날 수 있다. Zn은 용출률이 낮았지만 다른 중금속에 비해 높은 함량을 나타내는데 자연적인 함량이 많은 금속으

로써 용출정도가 높게 조사된 것으로 판단된다. Cd는 함량이 높은 시료 일수록 많은 양의 용출이 일어나고, 오랜 시간동안 반응이 지속될수록 용출함량이 높아진다. Ni은 4개 시료에서 비슷한 함량으로 나타났고, 용출되는데 많은 시간이 필요하다. As는 노란색 광미에서 가장 많은 양이 용출되었지만 소량이었으며, 다른 3개 시료에서는 거의 용출되지 않았다. Hg는 모든 시료에서 거의 용출되지 않았다.

이처럼 일부 중금속이 물에 용해되는 것은 광미에 약하게 결합되어 있던 성분들이 떨어져 나오거나 그 물질을 함유한 황화광물이 산화되기 때문이다(McGregor et al., 1998; Morrell et al., 1996). 중금속의 용해는 공극수가 증발하는 동안 불용화되었던 수용성의 광물이 물에 의해 재용해되거나 황화광물/수산화물 등으로부터 중금속이 탈착하기 때문으로 설명하고 있다(Ribeta et al., 1995). 또한 Holmstorm(1999) 등은 황화광물 산화시 중금속이 철 수산화물(Fe Hydroxide) 표면에 흡착되었다가 물에 의해 떨어질 수 있다고 설명했다. 그리고 중금속이 광미로부터 물에 용해되는 정도가 크게 다른 원인으로서는 금속의 Fe/Al 산화물에서의 흡착, 광미 중 유기물질의 함량, 불용성 황화물의 생성 등과 같은 요인을 들 수 있다(Guo et al., 1997; Raven et al., 1998; Carbonell-Barrachina et al., 1999; Dong et al., 2000; La Force et al., 2000; Mortimer and Rae, 2000; Howell et al., 1994). 이 결과는 강우 등으로 인해 광미에 함유된 이들 중금속이 용해되어 주변의 하천과 지하수, 토양이 오염될 가능성이 높다는 것을 시사한다.

일반 강수에 의해 자연 상태에서 중금속의 유출여부를 판단하기 위한 연구에서 Cu, Pb, Zn이 정제수에 의해 많은 양이 짧은 시간 내에 용출될 수 있으며, 중금속의 총 함량에 따라 용출될 수 있는 양이 변화될 수 있다. 선풍장에 분포하고 있는 노란색 광미에서 Cu와 Zn, Cd의 용출량이 높게 나타났다. 대부분의 중금속이 1시간 이내에 용출되었으며, Cu, Cd, Zn, As의 용출 함량이 다른 시료들에 비해 가장 높았다. 일부시료에서 Cu는 용출환경에 따라 산에 의한 용출량 보다 높게 나타나는 경우도 있다.

광산주변 토양시료는 채취 위치에 따라 pH값과 중금속의 농도 차이가 많이 나지만, pH 값의 변화에 따른 중금속 함량 변화는 큰 상관관계를 갖지 않는다. 광산주변 토양과 오염되지 않은 대조군 토양을 비교하였을 때 토양내에 중금속의 농도는 $Pb > Zn > As > Cu > Cd > Hg \gg Ni$ 순으로 나타낼 수 있다. 토양오염 기준에 의하면 갱구와 폐석장 주변인 S-01부터 06지점까지 Cu, Cd, Pb, Zn이

심하게 오염되었으며, 선풍장 주변인 S-13부터 14지점 또한 Cu, Pb, Zn, As가 오염정도가 심하게 나타났다. S-10, 11, 15, 16지점은 Zn이 약간 높은 오염도를 나타냈지만 그 외 지역은 낮게 나타났다.

이와 같이 용화광산의 토양 오염 정도는 대부분 갱구 주변이나 광미 및 폐석장 주변에서 심하게 오염된 것으로 나타난 반면 Zn은 선풍장 하류방향으로 약 300 m에 이르기까지 상당히 높은 오염도를 나타낸다. 그 외 지역은 광산의 영향권 밖의 비오염 토양인 대조군 토양과 중금속 함량이 비슷하거나 약간 높은 수준으로 오염 정도는 낮은 것으로 판단되며, Zn을 제외한 중금속에 대한 오염의 확산은 적은 것으로 판단된다. 실내의 실험 조건이 현장과 차이가 있지만 실내 실험결과를 기초로 광미와 폐석장 토양으로부터 빗물에 의해 용출되는 중금속의 용출가능성을 추정할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 사사 안동대학교 “2012년 학부교육 선진화 선도대학(ACE) 지원사업 중 코칭기반 honor class 프로그램 개발” 사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. 프로그램 개발에 도움을 준 안동대학교 지구환경과학과 윤정현, 황지애, 조민지 학생과 원고의 심사를 맡아 조언해 주신 익명의 심사위원님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Aguilar, J., Dorronsoro, C., Fernández, E. Fernández, J., García, I., Martín, R. and Simón, M., 2004, Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain, *Environ. Pollution*, **132**(3), 395-401.
- Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., and Thompson, J.M., 1994, Seasonal variations of Zn/Cu ratios in acid mine water from Iron Mountain, California, in Alpers, C.N., and Blowes, D.W., eds., *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*: Amer. Chem. Soc. Symposium Series 550, p. 324-344.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Jungsujinda, A., Burlo, F., Delaune, R.D., and Patrick Jr, W.H., 1999, Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH, *Water Res.* **34**(1), 216-224.
- Castro-Larragoitia, J., Kramar, U., and Puchelt, H., 1997, 200 years of mining activities at La Paz/San Luis potosi/Mexico consequences for environment and geochemical exploration, *J. Geochem. Explor.* **58**(1), 81-91.
- Cottenie, A. and Verloo, M., 1984, Analytical diagnosis of soil pollution with heavy metals, *Fresenius Zeitschrift fur Ana-*

lytische Chemie, **317**(3), 389-393.

Davis, S.R., McMahon, R.J., and Cousins, R.J., 1998, Metallothionein knockout and transgenic mice exhibit altered intestinal processing of zinc with uniform zinc-dependent zinc transporter-1 expression, *J. Nutrition*, **128**(5), 825-831.

Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L., and Ghiorse, W.C., 2000, Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides, *Water Res.*, **34**(2), 427-436.

Fernández-Caliani, J.C., Barba-Brioso, C., González, I., and Galán, E., 2009, Heavy metal pollution in soils around the abandoned mine sites of the Iberian Pyrite Belt (Southwest Spain), *Water Air Soil Pollut.*, **200**(2), 211-226.

Fernández-Caliani, J.C. and Barba-Brioso, C., 2010, Metal immobilization in hazardous contaminated mine soils after marble slurry waste application. A field assessment at the Tharsis mining district (Spain), *J. Hazard. Mater.*, **181**(6), 817-826.

Galán, E., Fernández-Caliani, J.C., González, I., Aparicio, P., and Romero, A., 2008, Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of Southwest Spain, *J. Geochem. Explor.*, **98**(1), 89-106.

Guo, T., DeLaune, R.D., and Patrick, W.H., 1997, The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment, *Environ. Inter.*, **23**(3), 305-316.

Holmstrom, H., Ekstrom, M., and Ohlander, B., 1999, Secondary copper enrichment in tailings at the Laver mine, Northern Sweden, *Environ. Geol.*, **38**(4), 327-342.

Hwang, H.S. and Chon, H.T., 1995, Dispersion, Speciation and Adsorption Treatment of Heavy Metals in the Vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine, *Econ. Environ. Geol.*, **28**(5), 455-467.

Jung, Y.J. and Lee, S.H., 2001, Potential Contamination of Soil and Groundwater from the Residual Mine Tailings in the Restored Abandoned Mine Area : Shihung Mine Area, *Econ. Environ. Geol.*, **34**(5), 461-470.

Kim, K.W., 1997, Evaluation of Analytical Results of Heavy Metal Concentrations in Soils from the Dalsung Mine Area, Korea, *J. Korean Soc. Groundwater Environ.*, **4**(1), 20-26.

La Force, M.J., Hansel, C.M., and Fendorf, S., 2000, Arsenic speciation, seasonal transformations, and co-distribution with iron in a mine waste influenced palustrine emergent wetland, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(24), 3937-3943.

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 tailings area, Sudbury, Ontario, Canada, *J. Contam. Hydrol.*, **33**(3), 247-271.

Mohammad A., Bhuiyan, H., Lutfar Parvez, M.A., Islam, S.B., and Suzuki, D.S., 2010, Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh, *J. Hazard. Mater.*, **173**(4), 384-392.

Moon, Y.H., Moon, H.S., Park, Y.S., Moon, J.W., Song, Y., and Lee, J.C., 2003, Mobility of Transition Metals by Change of Redox Condition in Dump Tailings from the Dukum Mine, *Korea Econ. Environ. Geol.*, **36**(4), 285-293.

Morrell, W.J., Stewart, R.B., Gregg, P.E.H., Bolan, N.S., and Horne, D., 1996, An assessment of sulphide oxidation in abandoned base-metal tailings, Te Aroha, New Zealand, *Environ. Pollut.*, **94**(2), 217-225.

Mortimer, R.J.G. and Rae, J.E., 2000, Metal speciation (Cu, Zn, Pb, Cd) and organic matter in oxic and suboxic salt marsh sediments. Severn Estuary, southwest Britain, *Mar. Pollut. Bull.*, **40**(5), 377-386.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., and Gibbs, B.F., 2001, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.*, **60**(2), 193-207.

Park, C.Y., Kim, H.N., and Jeong, Y.J., 1998, Geochemical Dispersion of Heavy Metal in Diorite and Around Soils at the Kwangyang Mine, *J. Korean Earth Sci. Soc.*, **19**(1), 35-55.

Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H., 1998, Arsenite and arsenate adsorption of ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes, *Environ. Sci. Technol.*, **32**(4), 344-349.

Ribeta, I., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., and Jambor, J.L., 1995, The potential for metal release by reductive dissolution of weathered mine tailings, *J. Contam. Hydrol.*, **17**(3), 239-273.

Simón, M., Ortiz, I., García, I., Fernández, E., Fernández, J., Dorronsoro, C., and Aguilar, J., 1999, Pollution of soils by the toxic spill of a pyrite mine (Aznalcollar, Spain), *Sci. Total Environ.*, **242**(2), 105-115.

Walder, I.F. and Chavez Jr. W.X., 1995, Mineralogical and geochemical behavior of mill tailing material produced from lead-zinc skarn mineralization, Hanover, Grant County, New Mexico, USA, *Environ. Geol.*, **26**(1), 1-18.

Zhou, J.M., Dang, Z., Cai, M.F. and Liu, C.Q., 2007, Soil Heavy Metal Pollution Around the Dabaoshan Mine, Guangdong Province, China, *Pedosphere*, **17**(6), 588-594.