

## The Contamination and Potential Mobility of Heavy Metals in Soils by Ultrasound-sonication Method

서지원<sup>1)</sup> · 윤혜은<sup>1)\*</sup> · 김연태<sup>1)</sup> · 신미영<sup>1)</sup> · 정찬호<sup>2)</sup>

### 1. Introduction

The purposes of this study are to investigate the mobility and chemical existence conditions of heavy metals in soil sample. In this study, the Ultrasound-sonication extract were applied for the optimization of five-step sequential extraction of source soil sample: exchangeable, bound to carbonates, bound to Fe-Mn oxides, bound to organic-sulfides, and residual fraction. The contamination and potential mobility of As, Cu, Fe, Cr, and Pb depending on the particle size fraction of soils were major focus of this study. A method for the fast sequential extraction of heavy metals in contaminated soil samples using an ultrasonic water bath, analyzed by determination with inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The results of this study showed that Ultrasound-sonication method was the most effective approaches in extracting heavy metals from contaminated soils. The relative mobility of heavy metals bound to the exchangeable and carbonate fractions in soil samples showed the order such as Cu>As>Pb>Fe>Cr for tailings, and Fe>Pb>Cu>As>Cr for reservoir soils. The obtained results can be used as a fundamental informations for assessing the environmental effects and to design soil remediation plan in the study area.

### 2. Methods

#### Materials

Contaminated real sample from abandoned mine in Korea. Some reservoir soils and tailings was separated based on three size distinctions (2mm, 200 $\mu$ m, 63 $\mu$ m). Standard stock solutions of 1000mg/L of each elements of interest is obtained from Spex Industries (Edison, NJ). All reagent grade chemicals used during this study were obtained from Merck (GR grade).

#### Sequential Extract Methods and Instrumentation

The Reagents of sequential extract method were presented in Table 1. Sequential extraction of Heavy metals using an Ultrasound-sonication(Sonic Dismembrator 500, Fisher scientific). Concentrations of the extraction solutions were measured by ICP-AES(Ultima

---

**Key Words:** Heavy metals, particle size, ultrasound-sonication method, soils

1) 한국기초과학지원연구원 환경소재분석연구팀 (dunee@kbsi.re.kr)

2) 대전대학교 지구시스템공학과

Table 1. Reagents of sequential extraction methods

Fractions	Reference
	Ultrasound-sonication
Exchangeable	0.5 M MgCl <sub>2</sub> 8 ml
Carbonates	1 M CH <sub>3</sub> COONA (pH=5) 10 ml
Fe-Mn Oxides	0.1 M NH <sub>2</sub> OH HCl(pH=2) 10 ml
Organic-Sulfides	0.02 M HNO <sub>3</sub> 3 ml + 15% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 ml
Residual	Aqua regia (1:1) 10 ml

### 3. Results

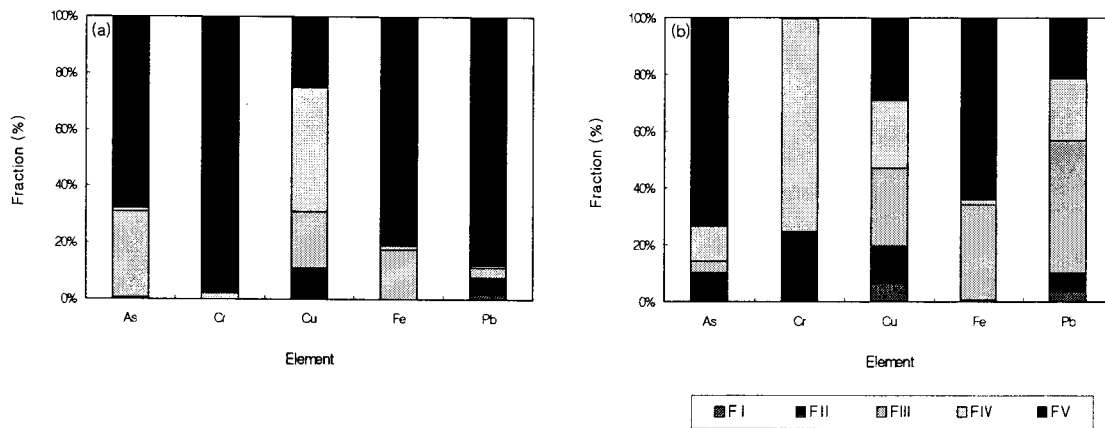


Fig. 1. Relative percentages of sequential extracted heavy metal concentrations from lower than the 63 μm fraction: (a) Tailings of Dalcheon mine, (b) Reservoir soils.

The highest metal concentration was recognized in samples less than 63 μm fraction in their particle sizes. As, Cr and Fe within tailings and reservoir soils from the Dalcheon mine are mainly concentrated in the residual fraction. Cu in tailings is dominant in the organic and sulfide fraction and Cu in reservoir soils is concentrated in the Fe-Mn oxide fraction. Whereas Pb in tailings was dominantly found in the residual fraction, Pb of reservoir soils is dominated in the Fe-Mn oxide fraction. The relative mobility of heavy metals bound to the exchangeable and carbonate fractions in soil samples showed the order such as Cu>As>Pb>Fe>Cr for tailings, and Fe>Pb>Cu>As>Cr for reservoir soils, respectively. As bound as exchangeable fraction of tailings show higher concentration than the other metals. Thus, As can be easily dispersed into soil and water environments.

## 달천광산 지역에서 지하수의 산화환원환경 및 용존이온특성 연구

양성일<sup>1)\*</sup> · 정상용<sup>1)</sup> · 강동환<sup>1)</sup> · 김태영<sup>1)</sup>

## 1. 서 론

현재 국내에는 약 2,000여 개의 휴·폐광된 금속 광산들이 산재되어 있으며, 이들 중 상당수는 광미나 폐석에 대한 방지시설이 충분하지 못하여 주변 하천이나 토양의 오염원으로 작용하고 있다. 본 연구지역인 울산 달천광산은 삼한시대부터 철광석과 사문석 등을 채굴하던 금속광산이다. 2002년 생산을 중단한 후, 주거지역으로 재개발하던 중 비소, 아연 및 니켈의 농도가 토양환경보전법 중 토양오염 우려기준을 초과하여, 2003년 토양오염 실태조사를 실시하였다.

지하수의 수질은 기반암의 종류와 양, 물-암석과의 반응시간에 따라 달라지며, 지표에서 유입되는 인위적인 오염원에 의해 결정되기도 한다. 지하수의 기반암에 따른 지구화학적 특성에 관한 국내연구로는 이종운 외(1997)에도 다수의 연구자에 의해 수행되었으며, 대수층에 분포하는 광물들이 용존이온성분의 함량에 미치는 영향에 관한 연구도 보고된 바 있다.

본 연구에서는 현장수질(pH, Eh)을 측정하여 광미적재지, 사문암, 석회암, 호온펠스 및 화강암으로 구성된 대수층의 산화환원 환경을 규명하였으며, 주이온(Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> 및 HCO<sub>3</sub>) 성분을 이용하여 사문암, 석회암, 호온펠스, 화강암 및 셰일로 구성된 대수층의 용존이온특성이 파이퍼 다이어그램에 의해 분석되었다.

## 2. 본 론

## 2.1. 연구지역 현황

본 연구지역은 행정구역상 울산광역시 북구 달천동(북위 35° 37'30" 동경 129°20'00")에 위치한 달천광산이다. 본 광산은 삼한시대 때부터 노천채굴(심도 50 m)을 통해 철광석을 채광하였으며, 1970년대부터는 갱내채굴(심도 220 m)을 통해 채광하였다. 갱내채굴과 비슷한 시기에 사문석 생산을 시작하였으며, 그 외 회중석, 유비철석 등도 소량 채광되었다. 본 연구지역은 해발고도 100 m 이내의 낮은 구릉지로 광산의 북쪽과 서쪽 외곽에 산림이 발달하여 북서쪽이 높고, 남동쪽으로 갈수록 대체로 낮아지는 지형경사를 보인다. 연구지역의 북쪽으로는 천곡천, 남쪽으로는 상안천이 남동방향으로 흐르며, 북동쪽에 비교적 큰 하천인 동천이 유사한 방향으로 흐르고 있다. 본 연구지역은 경상분지의 동남쪽에 위치해 있으며, 울산단층이 동쪽에서 북북서 방향으로 발달해 있다. 사암과 셰일로 구성된 백악기 퇴적암인 울산층이 연구지역 주위에 광범위하게 분포하고 있다. 이를 관입 내지 분출한 화강암류가 발달해 있으며, 울산층과의 접촉부에서는 호온펠스화 되어 접촉교대광물이 발견된다. 울산층과 화강암을 초염기성암이 관입하여 열수변질에 의해 사문암화 되기도 하였다. 탄산염암체는 사문암체와 접하고 있으며, 북측과 서북측 일부에서 화산암류 및 화강암체와 접하고 있다. 거정질 방해석맥을 다수 포함한 시대미상의 탄산염암체가 울산층 하부에 부정합으로 위치하며, 화산암류의 접촉부는 호온펠스화 되어 접촉교대광물이 발달해 있다.

---

주요어 : 폐광산, 광미, 오염분포특성

1) 부경대학교 환경지질과학과 (yangsi@pknu.ac.kr)

## 2.2. 산화환원환경

본 연구지역은 400,000 m<sup>2</sup> 정도의 좁은 면적임에도 불구하고 다양한 암상이 형성되어 있다. 연구지역에 개발된 지하수공은 광미적재지 15개공, 사문암 지역 9개공, 석회암 지역 8개공, 호온펠스 지역 5개공, 세일 지역 2개공 및 화강암 지역 2개공이다.

지하수의 채수는 광미적재지, 사문암, 석회암, 호온펠스 및 화강암 지역에서 수행되었다. 연구지역 내 pH는 7.06~8.54의 범위로 나타났다. 평균 pH는 사문암 지역이 가장 높았으나, pH값이 가장 높은 지하수공은 석회암 지역에 위치해 있다. 호온펠스 지역은 평균 pH가 7.21로 다른 암상 지역보다 낮게 나타났으며 범위는 0.30 정도이다. 연구지역내 Eh의 범위는 -316.5~202.1mV로 나타났으며, 평균 Eh값은 사문암 지역 > 호온펠스 지역 > 석회암 지역으로 나타났다.

Eh-pH 다이어그램을 작성한 결과, 전체 18개 지점 중 14개 지점은 산화환경, 4개 지점은 환원환경으로 나타났다. 사문암 지역 중 1개 지점을 제외한 8개 지점이 산화환경으로 나타났으며, 석회암과 호온펠스 지역은 pH가 증가할수록 Eh가 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2). 연구지역 내 Eh의 범위는 -316.5~202.1 mV로 나타났으며, Bass Becking et al.(1960)의 연구에서 증발암의 Eh 범위 중 방해석-돌로마이트 영역과 황철석 영역에 포함되어 있다. 이는 방해석과 돌로마이트는 탄산염암에 속하며(정창희, 1986), 본 연구지역에서는 황철석이 소량으로 존재(박맹언, 2005)하기 때문이다. 평균 Eh값은 사문암 지역 > 광미 지역 > 호온펠스 지역 > 화강암 지역 > 탄산염암 지역으로 나타났으며, 이는 본 연구지역 내 탄산염암 지역에서 높은 pH에 의해 Eh가 낮게 나타났기 때문이다(Benjamin, 2002).

Eh-pH 다이어그램은 자연수의 산화-환원 환경을 나타낼 수 있으며, 각 환경에서 자연수 종류별 전형적인 Eh-pH의 범위를 개략적으로 나타낸다(Brown, 2006). Eh-pH 다이어그램을 작성한 결과, 전체 25개 지점 중 20개 지점은 전이환경(transitional environments), 5개 지점은 환원환경(environments isolated from atmosphere)으로 나타났다. 환원환경이 나타난 5개 지점은 탄산염암 지역과 근접하게 위치하고, 지하수 흐름 방향이 탄산염암 지역을 통과하여 흐르기 때문이다. 환원환경 영역의 5개 지점에서는 Eh와 pH가 역(-)의 상관관계를 가진다. 전이환경으로 정의된 20개 자료들에서 Eh 성분의 범위는 85.0~202.1 mV 정도로 유사하게 나타났다. 본 연구지역 내 지하수는 탄산염암과의 반응에 의해 산화-환원 환경이 지배되어 지며, 다른 암종에 의한 영향은 매우 적은 것으로 판단된다.

## 2.3. 대수층 매질에 따른 용존이온특성

연구지역의 41개공에서 채수된 지하수의 주이온성분(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)을 실내 분석하였다. 양이온 성분은 한국기초과학지원연구원 부산대 분소에서 ICP-AES로 분석하였으며, 음이온중 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분은 현장에서 알칼리도 실험에 의해 분석되었다. 음이온 중 Cl<sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분은 한국기초과학지원연구원 부산대 분소에서 이온분석기(IC)로 분석하였다.

대수층 매질에 따라 주이온 성분 분석을 하기위해 광미적재지(15개 지점), 사문암(9개 지점), 탄산염암(8개 지점), 세일(2개 지점), 호온펠스(5개 지점), 화강암(2개 지점) 등 총 41개 지점에서 시료를 채취하였다. 양이온에서 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분이 높게 나타났으며, 음이온에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 성분이 높게 나타났다. Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 성분은 주로 광물들의 용해에 의해 지하수로 공급이 되며 해안 인접지역에서는 해수의 영향으로 인해 농도가 높아질 수 있고, 또한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 성분은 지하수내에 주로 황화광물의 산화작용 및 용해에 의하여 존재된다(이용두, 2001). 광미적재지가 다른 지역에 비해 양이온과 음이온 모두 가장 높게 나타났다.

주이온 성분을 epm으로 환산하여 대수층 매질특성에 따른 파이퍼 다이어그램을 작성하여 분석한 결과, 본 연구지역에서 양이온은  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  성분이 1개 지점을 제외한 40개 지점에서 60 % meq/l 이상으로 높게 나타났으며, 음이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  성분이 3개 지점을 제외한 38개 지점에서 70 % meq/l 이상으로 높게 나타났다. 일반적으로 지하수 성분은 사문암 지역은  $\text{Mg}^{2+}$ , 탄산염암 지역은  $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ , 호온펠스 지역은  $\text{CaCO}_3$ , 화강암은  $\text{SiO}_2 - \text{HCO}_3^-$  성분이 높게 나타났다. 본 연구지역에서 광미적재지 주변의 지하수 흐름 방향은 남쪽 방향으로 형성되어 있다. 따라서, 호온펠스 지역과 세일 지역은 광미적재지와 많이 떨어져 있기 때문에 광미적재지에 의한 영향성이 적었다.

### 3. 결론

달천광산 지역에서 지하수의 산화환원환경 및 용존이온특성을 분석하였으며, 그 결과는 아래와 같이 도출되었다.

1. 평균 Eh값은 사문암 지역 > 광미 지역 > 호온펠스 지역 > 화강암 지역 > 탄산염암 지역으로 나타났다. Eh-pH 다이어그램에 의하면, 전체 25개 지점 중 20개 지점은 전이환경, 5개 지점은 환원환경으로 나타났다. 환원환경이 나타난 5개 지점은 탄산염암 지역과 근접하게 위치하고, 환원환경의 5개 지점에서는 Eh와 pH가 역(-)의 상관관계를 가지고 있었다. 본 연구지역 내 지하수는 탄산염암과의 반응에 의해 산화-환원 환경이 지배되어 지며, 다른 암종에 의한 영향은 매우 적은 것으로 판단되었다.

2. 연구지역 내 지하수의 용존이온성분에 대한 파이퍼 다이어그램을 작성하여 분석한 결과, 양이온은  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  성분이 1개 지점을 제외한 40개 지점에서 60 % meq/l 이상으로 높게 나타났으며, 음이온은  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  성분이 3개 지점을 제외한 38개 지점에서 70 % meq/l 이상으로 높게 나타났다. 본 연구지역에서는 광미적재지에 의한 영향으로 인해, 광미적재지 하류부의 지하수 내에서는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$  성분의 농도가 높게 나타났다.

### 4. 참고문헌

- 박맹언, 성규열, 이민희, 이평구, 김민철, 2005, 비소로 오염된 달천광산 토양의 자연저감 능력에 대한 pH-Eh 영향, 자원환경지질, 38(5), p.513-523.
- 이용두, 2001, 고도에 따른 제주도 지하수의 수질 특성, 한국토양환경학회지, 5(3), p.65-75.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997, 국내 화강암절암내 심부지하수의 지구화학적 특성, 지하수환경, 4(4), p.199-211.
- 정창희, 1986, 지질학개론, 박영사, 235p.
- Bass Backing, L. G. M., Kaplan, I. R., Moore, D., 1960, Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials, The Journal of Geology, 68(3), p.243-284.
- Benjamin, M. M., 2002, Water chemistry, McGRAW-HILL, 483p.
- Brown, A. C., 2006, Close linkage of copper (and uranium) transport to diagenetic reddening of "upstream" basin sediments for sediment-hosted stratiform copper (and roll-type uranium) mineralization, Journal of Geochemical Exploration 89, p.23-26.