

## 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리

황호송\* · 전효택\*

### Dispersion, Speciation and Adsorption Treatment of Heavy Metals in the Vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn Mine

Ho Song Hwang\* and Hyo Taek Chon\*

**ABSTRACT:** In order to investigate the dispersion patterns and speciations of Cu, Pb, Zn and Cd in soils, stream sediments and stream waters, geochemical studies of soil, stream sediment and stream water samples collected in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine was carried out. Cation exchange capacity measurement, size analysis, X-ray diffraction analysis and batch test were performed to select applicable soil for adsorption treatment. The average content of Cu, Pb, Zn and Cd in soils collected from tailings and ore dressing plant is 1084 ppm, 2292 ppm, 3512 ppm and 29.2 ppm, respectively, and therefore, tailings and ore dressing plant site may be the major contamination sources in this study area. The mean content of Cu, Pb, Zn and Cd in stream sediments is extremely high up to 794 ppm, 1633 ppm, 2946 ppm and 25.2 ppm, respectively. Tailing particles and heavy metal ions are dispersed along the tributary system. Results from the sequential extraction analysis indicate; (1) most of Cu is bound to organic matters and sulphides, (2) fraction of Pb is mainly bound to Fe and Mn oxides. Most of Zn is largely bound to Fe and Mn oxides and residual fraction. Ion exchangeable fraction of Cd is relatively higher than those of Cu, Pb and Zn. Batch test on soils collected from the kaolinite and/or pyrophyllite mines and from the control areas was carried out to select an applicable soil samples for adsorption treatment. The sample, S10, collected from the control area 2 (clay content 33.2%) shows the highest  $K_d$  (distribution coefficient). Organic content in soils and several clay minerals shows relatively good correlation with  $K_d$ . It means that applicable soils for adsorption treatment of heavy metals show high organic and clay content.

## 서 론

대부분의 환경문제들은 어떤 환경구획, 즉 지하수, 강, 호수, 토양, 대기 또는 생태계 그 자체 등에 잠재적으로 유해한 물질의 양이 초과되는 것과 관련된다(Schuiling, 1990). 다양한 형태의 중금속원소들이 환경구획 내에 유입, 분산됨에 따라 잠재적으로 인간 및 동식물에 치명적인 피해를 줄 수 있다. 이들 중금속원소들의 주요 오염원 중의 하나는 광산활동으로부터 배출되는 산성 광산 폐수, 광산 폐석 및 광미로서 대기, 토양 및 수계를 통해 이동하여 지하수, 하천, 토양 및 농작물을 오염시키고 있다. 특히 광산활동은 비교적 작은 지역에서 행해지고 있어 환경에 대해 국부적이지만 큰 영향을 미칠 수 있다(Salmons, 1995). 현재 우리나라에는 2천여개의 휴, 폐광산이 존재

하는데(석탄산업합리화사업단, 1995) 이들 주변지역의 수질, 토양 및 농작물 오염이 심각하리라는 것을 짐작할 수 있다. 가해중인 광산이나 휴, 폐광산은 대부분 배출물에 대한 처리시설을 갖추고 있지 않으며 처리시설이 있더라도 미비한 실정이다. 그러나 환경문제에 대한 대중의 인식이 확대되면서 광산지역의 오염물질 처리와 오염 방지 대책에 관심이 모아지고 있다.

그 동안 국내에서는 광산활동, 산업화 및 도시화로 인한 중금속원소들의 오염수준과 오염 경로, 분산 특징 및 존재형태를 규명하려는 연구가 활발하게 진행되어 왔으며(전동진, 1995; 김상현, 전효택, 1993; 김주용, 전효택, 1993; 전효택, 최완주, 1992; 이진국 등, 1989), 또한 기반암으로부터 자연적으로 유래된 중금속원소들의 분산과 부화에 관한 연구도 발표되었다(Chon *et al.*, 1995; 조창호, 1994; Kim and Thornton, 1993; 전효택, 정명채, 1991). 이 연구들은 토양, 암석, 하천수, 하상퇴적물 및 분진 등을 대상으로 주로 이들 매질 내에서의 중금속원소들의 거동,

\* 서울대학교 공과대학 자원공학과(Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

분산 특성 및 존재형태 규명에 초점이 모아졌으며 이 연구 결과들을 바탕으로 지질 매체 내의 중금속오염에 대한 처리 문제가 제기되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 폐광된지 20여년이 지난 경기도 광명시 시흥(가학) Cu-Pb-Zn 광산 주변지역을 대상으로 광미와 선광장 토양, 산토양, 발토양, 논토양 그리고 수계를 따라 하상퇴적물과 하천수를 채취하여 이 지역의 중금속 오염 수준과 분산 특성을 확인하였다. 또한 중금속원소들의 이동도와 식물흡수도(bioavailability)를 예측하기 위해서 연속추출법을 이용하여 토양 및 하상퇴적물 중의 중금속원소의 존재형태(speciation)를 규명하였다. 그리고 확인된 주요오염원에 대한 지구화학적 처리를 위해서 양이온 교환용량 측정, 입도분석, X선 회절분석에 의한 점토광물의 확인, 흡착실험(batch test)을 통해 흡착처리에 적합한 토양의 선정을 목적으로 하였다.

### 시흥광산 일대의 지질환경

연구 대상지역인 시흥 Cu-Pb-Zn 광산은 경기도 광명시 가학동에 소재한다. 이 지역의 지질은 주로 선캠브리아기의 변성퇴적암류로 이루어져 있으며 하부로부터 탄평리 편암층, 도덕산 석회규산염암층 및 안양규암층으로 구분된다. 탄평리편암층은 대체로 하부로부터 흑운모 및 흑연 편암, 주입 편암암, 견운모 편암으로 구분되며, 이 상부에 정합으로 덮히는 도덕산 석회규산염암층은 하부의 석류 석대와 상부의 각섬석대로 구분될 수 있다(Fig. 1). 이는 광화작용과 관계되는 스킨광물의 대상분포에 기인한다(지정만, 유병화, 1970).

광산은 석회규산염암 중에 부존되는 열수교대광상으로 판상, 괴상, 파이프상을 보이며 하부 편암층과의 접촉대에 연하여 남동쪽으로 북각축경사(plunge)를 이룬다. 산출되는 주요 광석광물은 방연석, 섬아연석, 황동석, 황철석 등이며 녹렴석, 석류석을 주로한 스킨광물이 수반되고 맥석광물로는 주로 석영, 방해석 등이 있다. 원광석의 품위는 Pb 1.2~10%, Cu 0.3~5%, Zn 1.2~6%이며 조광석은 대체로 Pb 2.5%, Cu 0.6%, Zn 1.5%이다(대한광업진흥공사, 1968).

시흥광산은 과거 유수의 황화금속광산으로 1900년부터 소규모의 Cu를 채굴하였고 1912년 4월에 광업권 등록이 되었다. 그 후 1915년 일본인이 본격적으로 개발을 시작하였으며 1940년 장항제련소에 소속되었다. 1943~1945년의 제 2차 세계대전 무렵에 Cu의 수요가 증가하여 월 300톤의 Cu(8%)와 Pb(20%)가 생산되었다. 그 후 1960년에 시흥광산으로 발족하면서 Cu, Pb, Zn를 생산하기에 이르

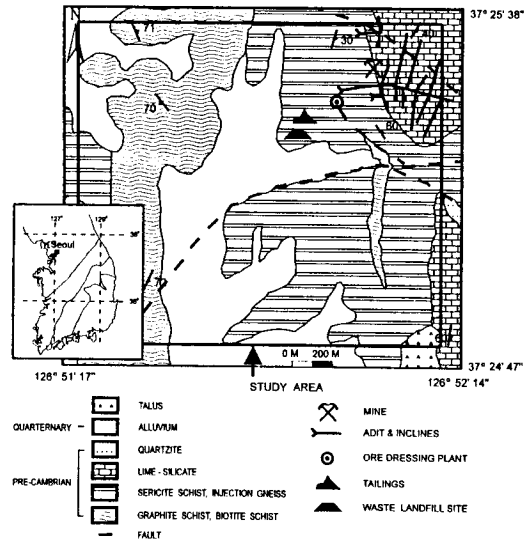


Fig. 1. Geologic Map in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine (from Chi and Yoo, 1970).

렀다. 1973년에 폐광하기까지 종업원은 약 300~400명, 하루 약 250톤의 원광석과 정광 16톤(Pb 60% 8톤, Zn 49% 6톤, Cu 18% 2톤)을 생산했다. 시흥광산의 채광활동이 가장 활발하였던 1960년대의 Cu, Pb, Zn에 대한 생산실적을 살펴보면 Cu의 경우 당시 우리나라 생산량의 10% 내외, Pb의 경우에는 20% 내외, 그리고 Zn의 경우 10% 내외를 생산하였다(국립광업연구소, 1970).

이 지역의 전반적인 지능선과 주수계는 남북 방향으로 발달되어 있고 석회규산염암 지역이 비교적 급경사의 능선과 산정을 이루고 있으며 대체로 남서 방향으로 구릉이 낮아진다(Fig. 2). 가행 당시 주경도 입구는 무너져 폐쇄되었고 갭내는 지하수면까지 물에 잠긴 것으로 보이며 크고 작은 채굴적 부근에는 광산폐석더미가 방치되어 있다. 선광장 부지는 선광장을 설치했던 콘크리트 기초만 남아 있는 상태로 다른 시설물은 전혀 없다.

시흥광산 일대의 환경문제 중 가장 심각한 오염원이 되고 있는 광미더미는 가행 당시부터 광미땀을 설치하지 않고 골짜기에 계속 야적한 후 폐광 이후에 그대로 방치했기 때문에 광미 유출로 인한 주변 하천수 및 지하수와 농경지의 수질 및 토양오염의 주요오염원이 되고 있다. 그리고 일부 광미더미 위에는 매립에 필요한 어떠한 시설도 없이 건축폐기물이 매립되어 있어 이 또한 오염원이 될 수 있다. 추정되는 광미량은 297,400 m<sup>3</sup>이고 건축폐기물량은 129,300 m<sup>3</sup>이다(광명시, 1994). 광산폐석더미는 급경사 지역에 위치하고 있어서 강우시 입자들이 흘러내려 가거나 중금속이 용해되어 토양 및 수계로 유입되고 있다

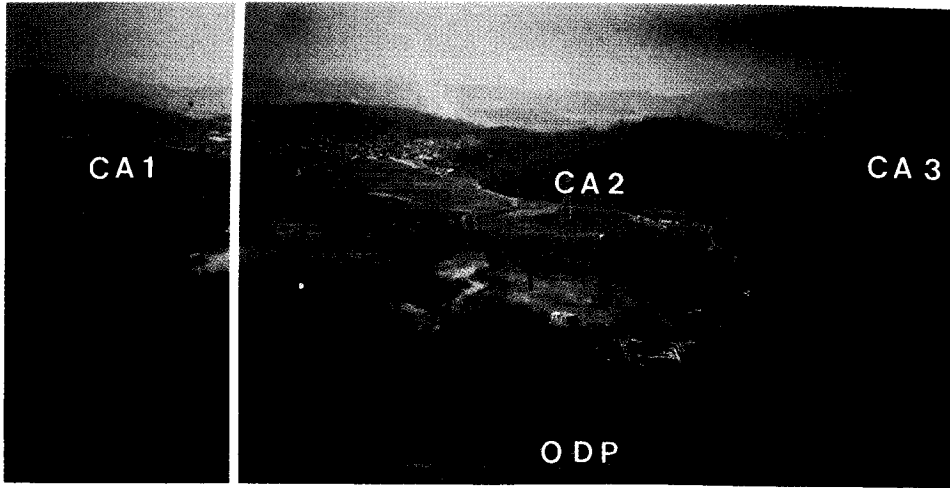


Fig. 2. The whole view of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine area. CA1 (Control Area 1), CA2 (Control Area 2), CA3 (Control Area 3), T (Tailings), WLS (Waste Landfill Site), ODP (Ore Dressing Plant).

(Fig. 2). 광미더미의 일부 지역은 과거 복토 후 조립한 나무로 숲을 이룬 곳도 있으나 대부분은 빗물에 패어진 나대지 상태로 되어 있으며 중앙에는 깊이 6~7m의 굴이 깊게 패어져 강우시 개천을 이루어 침식이 가중되고 있다. 또한 광미는 약간 푸른색을 띠는 미분(150 μm 이하)으로 점착성이 없으며 오랜 세월 동안 쌓여 있어 약간 고형화 되어 있으나 폭우 또는 건조기의 심한 바람에 유실되거나 날리기 쉬운 상태이다. 실제로 광미더미에 가까울수록 저지대의 논토양이나 하상퇴적물 중에는 이렇게 유실된 광미입자가 더욱 많이 퇴적되어 있으며 광미더미 직하부의 논들은 경작을 중단한지 오래되어 쓸모없는 습지로 변해 있다. 현재 광미더미 부근에는 개, 오리, 소 등의 가축이 대량으로 사육되고 있어 축산 폐수와 폐기물로 인한 오염이 부가되고 있다. 광산지역으로부터 시작되는 수계를 따라 충적지에는 논농사가 행해지고 있는데 이 수계의 물을 농업용수로 사용하고 있어 논토양 중의 광미와 관개용수 중에 용해되어 있는 중금속으로 인한 농작물의 오염이 우려되고 있다.

### 시료 채취

시흥광산 일대의 다양한 오염원으로 인한 오염 수준을 확인하기 위하여 토양, 하상퇴적물 및 하천수를 채취하였으며, 지형적 요인과 오염원의 위치를 고려하여 대상지역(object area)과 3개의 비교지역(control area 1, 2, 3)으로 구분하여 실시하였다(Fig. 3). 대상지역은 광산활동 지역 뿐만 아니라 지형상 광산활동의 영향을 받는 것으로 추

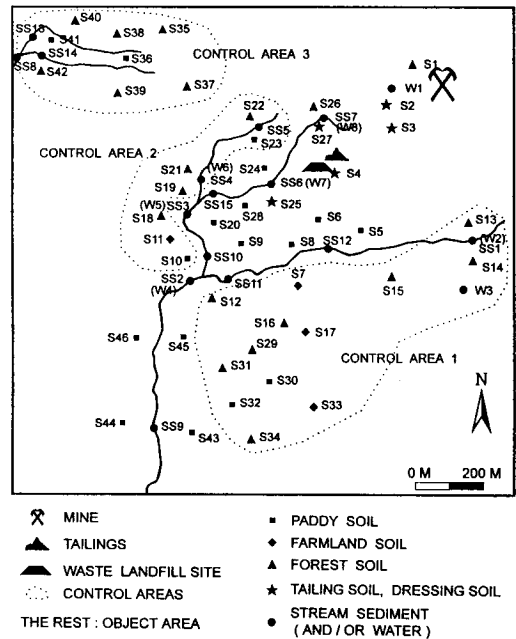


Fig. 3. Sampling location map in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine.

정되는 지역을 포함하고 있으며, 비교지역은 언덕으로 광산지역과 차단되어 있어 광산활동의 영향을 거의 받지 않았을 것으로 예상되는 지역을 선정하였다. 대상지역에서 토양은 18개, 하상퇴적물은 9개, 하천수는 5개 지점에서 시료를 채취하였고 3개의 비교지역에서 각각 16개, 10개, 11개의 토양, 하상퇴적물 및 하천수를 채취하였다.

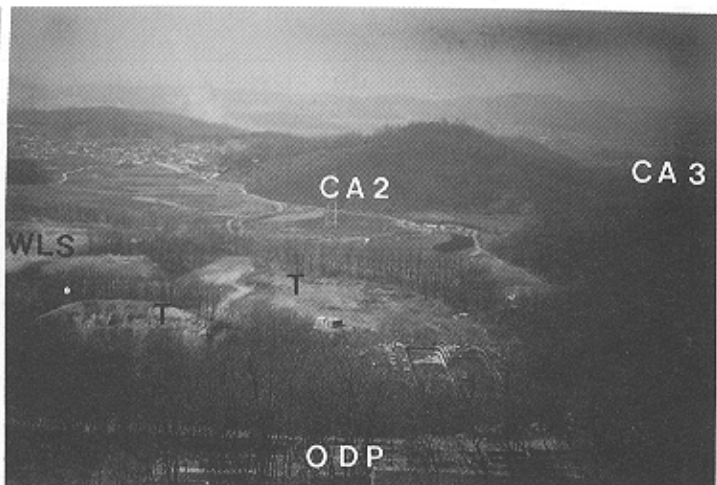


Table 1. The results of pH measurement of soils and stream sediments. Figures in parentheses indicate the number of samples.

		Object area (27)	Control area 1 (14)	Control area 2 (9)	Control area 3 (11)
Paddy soil	mean	6.36(11)	5.66(2)	5.44(2)	5.77(2)
	range	5.08~7.04	5.45~5.86	5.36~5.52	5.75~5.78
Farmland soil	mean	—	5.57(3)	6.09(1)	—
	range	—	4.98~6.51	—	—
Forest soil	mean	5.22(2)	4.72(8)	4.52(4)	4.57(6)
	range	5.17~5.26	4.46~4.93	4.40~4.66	4.34~4.82
Stream sediment	mean	6.52(9)	6.17(1)	6.37(2)	6.65(3)
	range	6.09~6.98	—	6.33~6.40	6.58~6.77
others	mean	6.52(5)	—	—	—
	range	5.52~7.25	—	—	—

Table 2. The results of L.O.I. measurement of soils and stream sediments. Figures in parentheses indicate the number of samples.

		Object area (27)	Control area 1 (14)	Control area 2 (9)	Control area 3 (11)
Paddy soil (%)	mean	2.8(11)	3.8(2)	4.4(2)	3.1(2)
	range	2.0~3.8	3.5~4.0	4.3~4.6	3.0~3.3
Farmland soil (%)	mean	—	2.5(3)	2.6(1)	—
	range	—	1.4~3.8	—	—
Forest soil (%)	mean	2.2(2)	3.7(8)	3.7(4)	4.6(6)
	range	1.7~2.7	2.7~5.2	3.3~4.1	2.5~6.4
Stream sediment (%)	mean	2.4(9)	1.6(1)	1.4(2)	4.1(3)
	range	0.4~11.1	—	1.3~1.5	3.1~6.1
Others (%)	mean	1.4(5)	—	—	—
	range	0.6~2.2	—	—	—

점토시료는 시흥광산과 위치적으로 가까운 경기도 김포군 월곶면에 위치한 진원광산과 대성광산(과거 한홍광산), 그리고 경기도 시흥시 군자동에 위치한 경인광산에서 채취하였다. 점토시료들은 흡착능 비교를 통해 흡착에 의한 중금속 처리에 적합한 토양을 선정하기 위해 채취된 것이다. 진원광산의 등록광종은 고령토이고 대성광산의 등록광종은 고령토, 납석이며 이들 두 광산은 현재 가행중이다(대한광업진흥공사, 1988). 경인광산의 등록광종은 고령토이고 폐광된지 10여년이 되었으며 현재 그 일대에서는 토취작업이 진행중이다(대한광업진흥공사, 1981). 시료는 모두 6개로 진원광산의 경우, 판매용(S47), 현장 바다(S48), 노두(S50)에서 채취하였으며 대성광산에서는 판매용(S49), 노두(S51)에서 그리고 경인광산 노두(S52)에서 채취하였다.

### 토양 및 하상퇴적물의 pH와 작열감량

토양, 하상퇴적물 및 점토시료의 pH는 Rump and Krist (1988)가 제안한 방법에 따라 -10 mesh 입도의 시료 20 g을 증류수 50 ml에 혼탕한 후 30분간 자동교란기로 교

란시키고 15분간 방치한 다음 Orion SA-720 pH meter로 측정하였으며 사용된 증류수의 pH는 6.29였다. 토양, 하상퇴적물 및 점토시료에 대한 작열감량 실험은 Ball(1964)이 제안한 방법을 따랐다. 먼저 -10 mesh 입도의 시료 10 g을 사기도가니에 넣고 전기로에서 105°C로 건조시킨 후, 데시케이터 안에서 냉각시켜 무게를 측정하였다. 그리고 다시 전기로에 넣고 375°C에서 24시간 동안 가열한 후 데시케이터 안에서 냉각시켜 무게를 측정하였다. 토양과 하상퇴적물의 pH 측정 결과는 Table 1에 지역별, 시료별로 pH의 평균과 범위를 정리하였고 작열감량 측정 결과를 Table 2에 요약하였다.

연구지역 토양 전체의 pH는 평균 5.50(범위 4.34~7.25)으로 약산성에서 중성에 가까운 값을 보이고 있다. 논토양은 평균 6.09(범위 5.08~7.04), 밭토양은 평균 5.70(범위 4.98~6.51)의 값을 보이며 산토양은 평균 4.68(범위 4.34~5.26)의 값을 보인다. 토양의 pH는 밭토양, 논토양, 산토양 순으로 산토양의 pH가 가장 낮는데 이는 유기물의 분해 과정에서 생기는 유기산의 영향에 기인하는 것으로 보인다. 대상지역의 경우 논토양의 pH는 평균 6.36(범위 5.08~7.04), 산토양은 평균 5.22(범위 5.17~5.26)의 값을 보이고

있으며 선광장 토양과 광미는 평균 6.52(범위 5.52~7.25)의 값을 보인다. 연구지역 토양의 pH가 다른 금속광산 지역보다 비교적 높은 것은 광산이 위치한 곳의 지질이 석회규산염암이기 때문으로 보인다.

연구지역의 모든 토양시료의 작열감량 평균은 3.2%(범위 0.6~6.4%)이다. 논토양은 평균 3.2%(범위 2.1~4.6%), 밭토양은 평균 2.5%(범위 1.4~3.8%)이고 산토양은 평균 3.8%(범위 1.7~6.4%)이다. 광미와 선광장 토양은 평균 1.4%(범위 0.6~2.2%)로 다른 토양들보다 유기물함량이 적음을 알 수 있다. 연구지역 토양의 pH와 작열감량은 상관계수 -0.6으로 1% 유의수준에서 양호한 음의 상관관계를 보인다.

연구지역 하상퇴적물의 pH는 평균 6.50(범위 6.09~6.98)으로 중성에 가깝다. 오염대상지역 하상퇴적물의 pH는 평균 6.52(범위 6.09~6.98), 비교지역1은 6.17, 비교지역2는 평균 6.37(범위 6.33~6.40), 그리고 비교지역3은 평균 6.65(범위 6.58~6.77)의 값을 보인다. 연구지역 하상퇴적물의 pH는 뚜렷한 특징이 보이지 않으며 다만 광산에 가까운 지점에서 비교적 높은 값(SS6: pH 6.67, SS7: pH 6.98)을 보여준다.

하상퇴적물의 작열감량은 평균 2.5%(범위 0.4~11.1%)이며 지역별로 보면 대상지역은 평균 2.4%(범위 0.4~11.1%), 비교지역1은 1.6%, 비교지역2는 평균 1.4%(범위 1.3~1.5%), 그리고 비교지역3은 평균 4.1%(범위 3.1~6.1%)이다. SS12시료와 SS13시료가 각각 11.1%, 6.1%로 매우 높은 값을 보이는데 이것은 SS12지점의 경우, 부근에 가축사육장과 양어장이 있어 여기서 배출되는 배설물에 기인하는 것으로 보이며, SS13의 경우에도 수계 상부에 있는 오리사육장에서 배출되는 배설물의 영향을 받기 때문으로 보인다. 이 두 시료를 제외한 하상퇴적물의 작열감량 평균은 1.6%이다.

### 중금속원소의 분산 특징

연구지역의 토양과 하상퇴적물 중의 중금속함량을 확인하기 위하여 -80 mesh 입도의 시료 250 mg에 4 ml의 HNO<sub>3</sub>와 1 ml의 HClO<sub>4</sub>의 혼합산을 가하여 부분분해를 하였다. 그리고 AAS(atomic absorption spectrometer)를 이용하여 Cu, Pb, Zn, Cd를 대상으로 화학분석을 실시하였다. 하천수에 대해서는 양이온의 경우 AAS와 ICP를 이용하여 분석하였고 음이온은 IC(ion chromatography)와 적정(titration)을 이용하여 분석하였다.

#### 토양 및 하상퇴적물

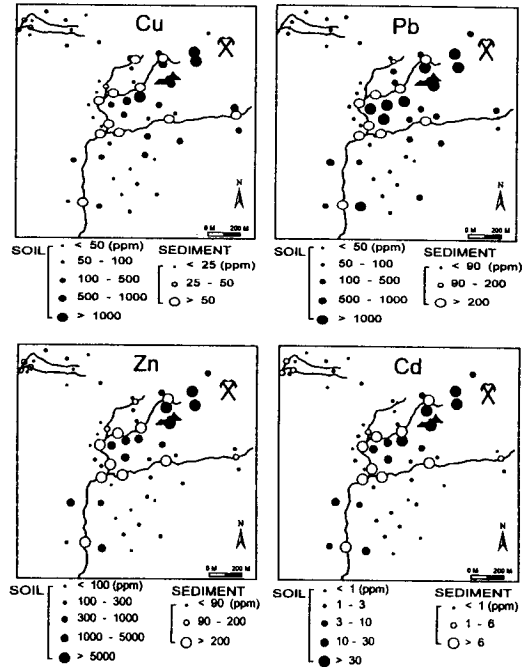


Fig. 4. Distribution of Cu, Pb, Zn and Cd concentrations in soils and sediments in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine.

연구지역의 논토양, 밭토양, 산토양, 하상퇴적물, 그리고 광미 및 선광장 토양에 대한 화학분석 결과를 Table 3에 지역별, 시료별 원소함량과 범위로 나타내었다. 오염대상 지역의 토양 중의 평균 Cu, Pb, Zn, Cd 함량은 Cu 1084 ppm, Pb 2292 ppm, Zn 3512 ppm, Cd 29.2 ppm으로 광산활동의 영향을 받아 오염이 상당히 진행된 것임을 알 수 있다. 광미 및 선광장 토양 중의 중금속원소의 평균 함량은 Cu 5822 ppm(범위 948~13980 ppm), Pb 10480 ppm(범위 2912~22320 ppm), Zn 14960 ppm(범위 5000~41200 ppm), Cd 96.6 ppm(범위 34~248.8 ppm)으로 매우 높은 값을 보여주고 있다. 오염대상지역의 모든 토양은 Kloke(1979)가 제시한 토양오염의 허용한계치인 Cu 100 ppm, Pb 100 ppm, Zn 300 ppm, Cd 3 ppm을 초과하고 있다. 오염지수는 토양중 원소함량을 각 원소의 토양오염 허용한계치로 나눈 값들의 합을 원소의 갯수로 나눈 값으로 오염지수 1이상인 지역은 오염이 진행되었음을 나타낸다. 논토양과 산토양은 모두 오염지수 1을 넘고 있으며 특히 논토양은 오염지수 4.87로 심하게 오염되었음을 알 수 있는데 이는 광미입자들이 수계를 따라 직접적으로 논으로 유입된 결과라 할 수 있다. 실제로 현장조사시 광미더미 부근의 논토양에 광미가 많이 쌓여 있는 것이 관찰되었다. 논토양의 각 원소의 평균함량은 Cu 233 ppm,

Table 3. Concentrations of Cu, Pb, Zn and Cd in soils and stream sediments near the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine. Figures in parentheses indicate the number of samples.

Object area		Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	P.I.*
Paddy soil (11)	mean	742	1623	233	11	3.4
	range	116~2016	196~3960	56~616	1.4~30.0	0.8~9.1
Forest soil (2)	mean	336	475	101	4.2	1.8
	range	272~400	465~484	78~123	3.8~4.6	1.7~2.0
Stream sediment (9)	mean	1633	2946	794	25.2	13.8
	range	424~4020	781~5280	180~1928	6.6~41.6	5.4~22.5
Others (5)	mean	10408	14960	5822	96.6	61.1
	range	2912~22320	5000~41200	948~13980	34.0~248.8	17.0~103.4
Control area 1		Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	P.I.
Paddy soil (2)	mean	85	124	51	1.5	0.6
	range	78~93	114~134	48~54	1.3~1.7	0.5~0.6
Farmland soil (3)	mean	96	148	110	1.2	0.7
	range	45~127	87~201	28~242	1.0~1.5	0.4~1.2
Forest soil (8)	mean	86	108	166	1.1	0.8
	range	55~174	82~150	35~592	0.6~1.4	0.4~2.1
Stream sediment (1)	mean	70	94	96	1.2	0.6
Control area 2		Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	P.I.
Paddy soil (2)	mean	116	160	66	0.9	0.7
	range	52~179	109~211	36~95	0.8~1.0	0.4~1.0
Farmland soil (1)	mean	77	137	42	1.1	0.5
Forest soil (4)	mean	60	91	61	1	0.5
	range	48~71	80~110	39~108	0.6~1.3	0.3~0.7
Stream sediment (2)	mean	101	164	56	1.2	0.6
	range	71~132	157~170	49~64	0.9~1.5	0.6~0.7
Control area 3		Pb (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Cd (ppm)	P.I.
Paddy soil (2)	mean	55	97	35	1.1	0.4
	range	54~55	94~100	34~36	1.0~1.2	0.4
Forest soil (6)	mean	64	100	57	1	0.5
	range	42~86	82~122	37~77	0.5~1.3	0.4~0.6
Stream sediment (3)	mean	56	107	41	1.9	0.5
	range	47~66	96~124	36~49	1.4~2.4	0.4~0.6

\*: P.I. = (Cu/100 + Pb/100 + Zn/300 + Cd/3)/4.

Pb 742 ppm, Zn 1623 ppm, Cd 11 ppm이다. 산토양은 Cu 101 ppm, Pb 336 ppm, Zn 475 ppm, Cd 4.2 ppm으로 논 토양보다는 낮은 함량이지만 오염지수 1.84로 약간 오염되었음을 알 수 있다. 광미더미의 pH는 7.25이므로 지표에서 노출되어 산화작용을 받는다 해도 산성으로 되기 어렵기 때문에 그 자리에서는 자연의 우수에 의해 중금속이 쉽게 용출되지 않는 것으로 여겨진다(광명시, 1994). 그러나 광미 중에는 다량의 중금속이 함유되어 있으므로 이러한 광미가 농경지로 이동 퇴적된 후 환경변화에 따라서 토양의 pH가 낮아지면 용출량이 증가될 가능성이 있으며 결과적으로 농작물에 흡수되어 오염된 농작물이 생산될 것이 우려된다. 대상지역의 하상퇴적물 시료의 분석 결과, 평균 Cu 함량이 794 ppm, Pb 1633 ppm, Zn 2946

Table 4. Physical properties of water samples collected in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine.

Sample No.	pH	Eh (mV)	Temp. (°C)	Cond. (µS/cm)	TDS (ppm)
W1	7.74	399.1	11.0	300	212
W2	7.66	331.1	7.0	114	81
W3	7.67	330.3	11.4	57	40
W4	7.25	312.2	6.2	689	485
W5	7.40	370.3	7.6	535	378
W6	7.37	332.2	8.5	176	124
W7	7.33	262.2	8.9	673	477
W8	7.49	258.8	9.7	391	276

ppm, Cd 25.2 ppm으로 매우 높은 값을 보인다. 이는 광미더미가 댐도 없이 방치되어 있어서 강우시 광미입자가

Table 5. The result of anion concentrations in water samples. (unit in mg/l)

Sample No.	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
W1	95.30	0.24	22.54	0	0.04	3.30	0	43.59
W2	39.51	0.32	5.81	0	0.74	3.24	0	13.58
W3	25.57	0.30	3.29	0	0.01	0.35	0.06	3.83
W4	125.52	0.07	25.56	0	0.05	4.73	0.08	222.65
W5	127.84	0.08	28.64	0.21	0.04	4.26	0.11	139.33
W6	51.14	0.26	28.17	1.37	0.03	4.45	0.09	12.19
W7	109.25	0.10	24.79	0	0.04	3.98	0.13	207.67
W8	102.27	0.19	25.69	0.27	0.04	4.60	0.19	73.66
WHO(1993)	-	1.5	250	100	-	-	-	400
EPA(1988)	-	1	150	-	-	10	-	200

Table 6. The result of cation concentrations in water samples. (unit in mg/l)

Sample No.	Ca	Na	Cd	Pb	Cr	K	Fe	Mg	Mn	Zn
W1	43.7	8.8	0.01	0.13	0.02	0.96	0.01	3.64	0.01	0.22
W2	13.0	4.5	0	0.06	0.02	0.37	0.02	2.26	0	0.03
W3	3.8	4.4	0	0.01	0.02	0.23	0.02	1.08	0	0.03
W4	107.8	15.1	0.01	0.04	0.09	3.25	0.03	15.85	0.06	0.31
W5	64.8	14.2	0.01	0.04	0.05	3.80	0.03	8.84	0.15	0.19
W6	14.8	11.0	0	0.02	0.03	1.54	0.03	3.34	0.05	0.04
W7	95.5	16.2	0.01	0	0.06	2.25	0.02	9.63	0.07	0.24
W8	54.2	13.6	0.01	0.03	0.03	1.64	0.02	4.83	0.04	0.26
WHO(1993)	200	200	0.005	0.05	0.05	150	0.3	150	0.1	5
EPA(1988)	-	-	0.01	0.05	0.05	-	0.3	150	0.3	1

수계를 따라 유입되어 하천바닥에 퇴적된 결과이다. Cu, Pb, Zn, Cd의 오염 양상을 Fig. 4에 도시하였다.

연구지역 중 비교지역 세 곳의 토양과 하상퇴적물 시료의 분석 결과, Cu, Pb, Zn, Cd 모두 오염대상지역보다 매우 낮은 값을 보이며 오염지수는 비교지역 세 곳 모두 1 이하이다(Table 3). 이는 비교지역이 광산활동의 영향을 거의 받지 않았음을 시사하는 것으로서 비교지역 토양과 하상퇴적물 중의 중금속원소 함량은 연구지역의 배경값이라 할 수 있다. 오염지수는 비교지역1이 0.7, 비교지역2가 0.6, 비교지역3이 0.5로서 비교지역3이 가장 낮았는데 이는 오염물질의 이동이 지형적 요인으로 인해 차단되어 있기 때문으로 보인다.

**하천수**

하천수 시료의 물리적 특성들(pH, Eh, 온도, 전기전도도, TDS(total dissolved solids))은 시료채취시 현장에서 측정되었다. 연구지역의 물시료 8개에 대한 물리적 특성을 Table 4에 정리하였다. 연구지역 하천수의 물리적 특성을 살펴볼 때, 가장 특징적인 것은 중성의 pH와 비교적 낮은 TDS 값이다. 황화광물이 수반되는 여타의 금속광산이나 석탄광산의 pH가 4.5 이하, TDS 값이 수천 ppm인 것과

비교했을 때(Sengupta, 1993), 주로 방연석, 섬아연석, 황동석, 황철석 등과 같은 황화광물이 산출되었던 시흥광산 일대 하천수의 pH는 중성으로 나타났다. 이것은 시흥광산이 위치한 지역의 지질이 석회규산염암이어서 pH가 자연적으로 복구된 때문으로 보인다.

연구지역 하천수의 평균 pH는 7.49(범위 7.25~7.74)로 중성에서 약알칼리이며 Eh는 평균 324.5 mV(범위 258.8~399.1 mV)로서 산성환경이다. 전기전도도와 TDS 평균은 각각 367 µS/cm(범위 57~689 µS/cm), 259 ppm(범위 40~485 ppm)이다. 연구지역 하천수의 공급원은 지하수와 갯내배출수인 것으로 보이며 지류들의 시작점인 W1(갯내배출수), W2(비교지역1 지류의 시작 지점), W3(약수터)의 pH는 각각 7.74, 7.66, 7.67로 약알칼리이다. 그리고 이로부터 멀어지면서 각 지류들이 합류하여 pH는 점차 중성에 가까워지고 있다.

용존물질의 양을 나타내는 TDS의 경우, 모든 지류의 합류 지점인 W4에서 485 ppm으로 가장 높는데 이는 광산활동의 영향 뿐만 아니라 생활하수, 축산폐수의 영향을 받기 때문으로 보인다. 또한 광미 및 매립지 옆을 지나는 지류의 W7 지점에서 TDS 값은 477 ppm이고 W6 지점(124 ppm)의 지류와 합류 후 지점인 W5(378 ppm)에서 희석된 결과를 보인다. 그리고 갯내배출수(W1)의 TDS가 212



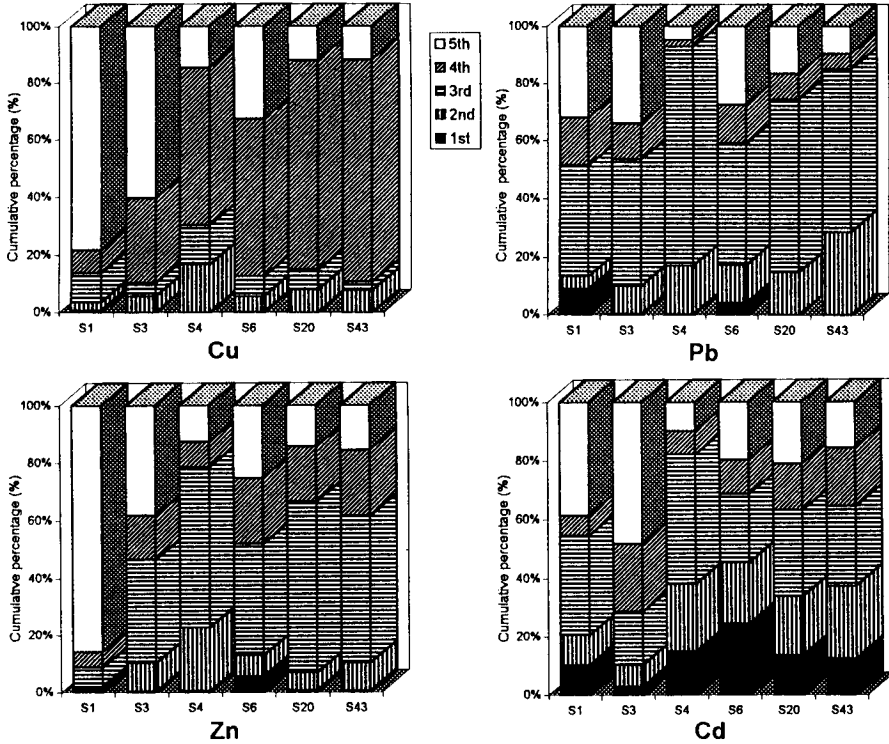


Fig. 5. Speciation of Cu, Pb, Zn and Cd in soils. 1st (exchangeable form), 2nd (carbonates form), 3rd (Fe and Mn oxides form), 4th (organic form), 5th (residual form).

ppm으로 비교적 낮은 이유는 앞에서 언급했듯이 지하수가 석회규산염암 지대를 통하여 유출되기 때문에 용해되는 금속이온의 양이 적기 때문인 것으로 생각된다.

연구지역 하천수 중의 음이온과 양이온의 함량을 Table 5과 6에 나타내었으며 연구지역 하천수의 오염 여부를 확인하기 위하여 세계보건기구(WHO, 1993)와 미국 환경청(EPA, 1988)의 음용수 허용기준치를 추가하였다. 음이온에 있어서  $SO_4^{2-}$ 만이 W4와 W7 지점에서 EPA 기준치를 초과하지만 WHO 기준치보다는 낮은 값이다. 이 지점의  $SO_4^{2-}$ 는 주로 황화광물과 관련되지만 산성광산폐수에서와 같은 높은 값(1000 ppm 이상)은 보이지 않는다. 기타 음이온들은 모두 기준치 미만의 값을 보이고 있는데 이는 음이온의 경우 오염이 별로 진행되지 않았음을 반영한다. 양이온의 경우, Pb는 W1 지점(0.13 ppm)과 W2 지점(0.06 ppm)에서 기준치를 초과하고 있고 Cr은 W4와 W7 지점에서 기준치를 약간 초과하는 값을 보인다. 그리고 Cd와 Mn은 기준치 이하, 나머지 양이온은 기준치 미만의 값을 보이고 있다.

### 중금속원소의 존재형태

농토양과 하상퇴적물 중의 매우 높은 중금속함량은 인간과 동식물에 잠재적으로 독성을 떨 수 있으며 특히 재배되는 농작물에 흡입될 가능성이 크다. 그러나 토양 및 하상퇴적물 중의 중금속함량이 높다고 해서 그 함량이 모두 동식물에 흡수되는 것은 아니다. 따라서 식물흡수도(bioavailability)와 중금속원소의 이동도(mobility)를 확인하기 위해서는 중금속원소가 어떤 화학적 형태로 존재하는가를 규명할 필요가 있다. 연속추출법은 Tessier *et al.* (1979)의 방법이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 하상퇴적물(Hickey and Kittrick, 1984)의 연속추출 뿐만 아니라 광산폐석(Clevenger, 1990), 도로변의 먼지와 토양(Harrison *et al.*, 1981) 등에도 적용되었다(정명채, 1994). 본 연구에서 사용한 연속추출법은 영국 Imperial College의 환경지구화학연구그룹에서 Tessier *et al.*(1979)의 연속추출법을 기초로 하여 새롭게 수정 보완한 방법을 응용하였다.

본 연구에서는 중금속함량이 높은 시료중 대상지역을 잘 대표할 수 있는 토양과 하상퇴적물 시료에 대해 연속추출법을 실시하였다. 토양은 모두 6개 시료로 산토양 1개(S1), 농토양 3개(S6, S20, S43), 선광장 토양 1개(S3) 및

**Table 7.** The results of sequential extraction for stream sediments collected in the vicinity of the Shi-Heung Cu-Pb-Zn mine.

	STEP	SS2	SS3	SS6	SS9	SS11
Cu	1st	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
	2nd	51.2	16.0	1.6	12.8	10.4
	3rd	18.1	10.1	9.9	18.1	22.9
	4th	719.7	613.1	626.4	410.4	104.3
	5th	402.0	854.5	256.0	201.5	44.3
	sum	1191.8	1493.7	893.9	642.8	181.8
Pb	1st	4.4	15.2	1.6	3.6	1.2
	2nd	312.0	424.0	133.6	172.0	20.0
	3rd	1193.6	1806.9	529.6	564.3	163.2
	4th	149.9	124.3	11.5	54.9	24.8
	5th	272.5	452.5	213.8	160.5	52.5
	sum	1923.3	2822.9	990.0	955.3	261.7
Zn	1st	23.6	21.2	10.8	8.4	0.0
	2nd	407.2	257.6	180.8	160.8	63.2
	3rd	1254.9	1065.6	937.6	1054.9	398.9
	4th	1060.5	673.8	332.5	593.9	79.5
	5th	1873.5	2723.5	686.0	1378.5	139.3
	sum	4619.7	4741.7	2147.7	3196.5	680.8
Cd	1st	2.8	2.4	0.8	0.4	1.2
	2nd	9.6	5.6	3.2	4.8	3.2
	3rd	8.8	7.5	12.8	6.4	3.5
	4th	10.4	8.3	4.3	7.5	0.3
	5th	20.8	32.5	10.0	11.3	2.0
	sum	52.3	56.2	31.1	30.3	10.1

\*1st (exchangeable form), 2nd (carbonates form), 3rd (Fe and Mn oxides form), 4th (organic and sulphides form), 5th (residual form).

광미 상부토양 1개(S4)이고 하상퇴적물은 대상지역의 각 지류와 지류들의 합류 후 지점의 시료 5개(SS2, SS3, SS6, SS9, SS11)를 선정하였다.

**토 양**

대상지역의 대표적인 토양시료 6개에 대한 연속추출 결과를 각 시료의 원소별 함량 백분율로 Fig. 5에 도시하였다. 전반적으로 Cu는 다른 연구 결과(정명채, 1994; Adriano, 1986)와 마찬가지로 유기물에 결합된 형태로 존재하는 부분이 가장 많았으며 Pb, Zn, Cd은 철, 망간 산화물에 결합된 형태로 존재하는 부분이 다른 부분보다 많은 비율을 차지하고 있다. 그리고, Cd는 다른 원소에 비해 이온 교환가능한 형태로 존재하는 비율이 큰 특징을 보이고 있다. Cd를 제외한 Cu, Pb, Zn는 이온 교환가능한 형태로 존재하는 비율이 매우 작다. pH와의 관계를 살펴 보았을 때 pH 7.25인 S4(광미 상부토양)의 경우 Cu, Pb,

Zn, Cd의 네 원소 모두에서 탄산염 결합 부분이 두번째로 많은 것이 특징적인데 pH7 미만인 나머지 토양들과는 대조적이다. 이것은 중성환경에서 탄산염 결합 부분이 많아짐을 시사한다.

**하상퇴적물**

대상지역의 대표적인 하상퇴적물시료 5개에 대한 연속추출 결과를 Table 7에 정리하였다. 하상퇴적물시료에 대한 연속추출 결과에서 특징적인 것은 토양에 비해 잔류물 형태로 존재하는 비율이 각 원소에 걸쳐 대부분 가장 많거나 두번째로 많은 부분을 차지한다는 것이다. 이것은 광미입자가 수계에 유입되어 중성의 pH 범위에서 이온으로 용출되는 양이 극히 적고 중금속이 다른 형태로 변화되기 보다는 주로 입자 상태로 퇴적되어 존재함을 의미한다. Cd을 제외한 원소들에서는 이온 교환가능한 부분이 극히 작다.

**흡착처리에 이용가능한 시료들의 성질**

본 연구에서는 이미 오염된 토양과 선광장 부지 및 광미더미의 토지 활용에 앞서 중금속으로 심하게 오염된 토양에 대한 오염확산방지 방안에 초점을 맞추었다. 따라서 지구화학적 과정중 하나인 흡착을 이용한 중금속원소의 비이동화(immobilization) 과정을 오염확산방지의 한 원리로 선택하였고 이를 위해서는 오염된 토양에 흡착능이 좋은 토양을 복토 및 객토하여 중금속원소를 흡착해 내는 것이 필요하다. 그러므로 본 연구에서는 경제성을 고려해서 복토 및 객토에 필요한 흡착능이 좋은 토양을 선정하는데에 목표를 두었다.

먼저 연구지역의 비오염지역(비교지역)의 토양 중에서 유기물질 함량이 높은 논토양(4개)과 산토양(8개)시료 12개와 고령토 및 남석광산에서 채취한 시료 6개를 선택하여 양이온 교환 용량(CEC, cation exchange capacity)을 측정하였다. 그리고 18개 시료중 10개 시료에 대해서 입도 분석을 실시하였으며 이중 pH, 유기물함량, CEC를 고려해서 9개 시료에 대해 점토광물을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 마지막으로, 흡착능이 좋은 토양을 선정하기 위하여 현장과 비슷한 조건하에서 흡착실험(batch test)을 실시하였다.

**양이온 교환 용량**

CEC 측정 실험은 Hesse(1971)가 제안한 방법을 따랐다.

Table 8. Basic properties of soils used in CEC test.

Sample No.	pH	L.O.I. (%)	CEC (meq/100 g)	Remark
S10	5.52	4.3	21.0	paddy soil
S12	4.51	5.2	28.5	mountain soil
S18	4.43	3.9	27.1	mountain soil
S21	4.59	3.6	24.3	mountain soil
S32	5.86	4.0	19.1	paddy soil
S35	4.45	4.0	27.1	mountain soil
S36	5.75	3.0	28.0	paddy soil
S37	4.61	5.4	26.3	mountain soil
S39	4.47	4.4	49.7	mountain soil
S40	4.72	5.1	30.1	mountain soil
S41	5.78	3.3	29.9	paddy soil
S42	4.34	6.4	40.8	mountain soil
mean	4.92	4.4	29.3	
range	4.34~5.86	3.0~6.4	19.1~49.7	
S47	5.51	1.1	9.7	for sale from J.W.*
S48	5.22	0.9	7.4	soils from ground of J.W.*
S49	5.57	0.6	6.8	for sale from D.S.*
S50	4.62	0.7	15.6	soils from outcrop of J.W.*
S51	5.25	1.0	25.4	soils from outcrop of D.S.*
S52	5.30	1.4	19.3	soils form outcrop of K.I.*
mean	5.25	1.0	14.0	
range	4.62~5.57	0.6~1.4	6.8~25.4	

\*: J. W. (JinWon mine), D. S. (DaeSung mine), K. I. (KyungIn mine).

먼저 -10 mesh입도의 시료 0.5 g에 1 M NaOAc(pH=8.2) 용액 3 ml를 넣고 자동교란기에서 5분간 교란한 다음 원심분리기로 2000 rpm에서 5분간 원심분리한 후 supernatants를 버린다. 이 과정을 네 번 더 반복한 다음 초과용액을 제거하기 위해 95% 에탄올 3 ml를 넣고 5분간 교란시킨 후 supernatants를 버리는데 이 과정을 세 번 더 반복한다. 마지막 단계는 1 M NH<sub>4</sub>OAc(pH=7.0) 용액 3 ml를 넣고 앞서의 조건과 같이 교란, 원심분리하는 과정을 3회 실시하여 추출물을 얻는데 약 9 ml의 추출물에 NH<sub>4</sub>OAc 용액을 이용하여 10 ml를 만든다. 그리고 1 M HCl로 100배 희석하게 되면 총희석비 2000인 용액이 되며 이 용액 중의 Na함량을 AAS로 분석하였다. Table 8에 CEC 측정 결과와 실험에 사용된 시료들의 pH와 작열감량을 정리하였다.

CEC값이 가장 큰 시료는 S39로 비교지역의 산토양이다. 비교지역 토양의 CEC 평균치가 29.3 meq/100 g(L.O.I. 평균 4.4%)인데 반해 점토시료의 CEC 평균치는 14 meq/100 g(L.O.I. 평균 1.0%)이다. 이 결과로부터 약산성환경에서

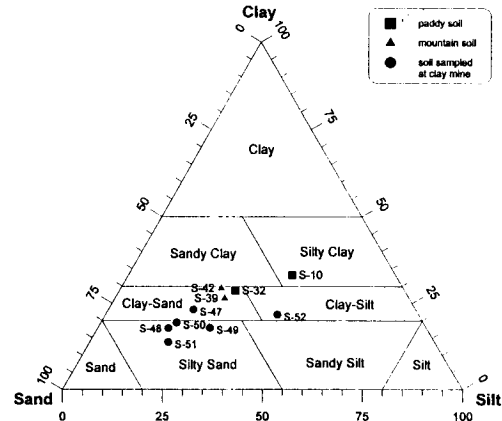


Fig. 6. Textural classification triangle for paddy soils, mountain soils and soils sampled at clay mines (after Johnson, 1967).

유기물질의 함량이 많을수록 CEC가 크다는 것을 알 수 있다. CEC와 L.O.I.는 상관계수 0.73으로 1% 유의수준에서 비교적 좋은 양의 상관관계를 보였다.

토양이 오염물질을 흡착할 수 있는 정도는 토양의 성질 중에서 pH, 유기물함량, 양이온 교환 용량, 점토함량 등에 의해서 결정되며 이들 요인들은 실제 자연환경에서 복합적으로 작용한다. 따라서 흡착능에 대한 비교에는 CEC-pH, CEC-L.O.I. 관계 뿐만 아니라 입자크기와 점토광물에 대한 확인 등이 수반되어야 한다.

### 입도분석

각 시료들이 size 조성상 어떤 토양으로 분류되는지를 확인하기 위하여 입도분석을 실시하였다. 시료는 10%의 과산화수소수와 0.1 N 염산을 차례로 넣어 유기물과 탄산염을 제거한 다음 습식체질(wet sieving)에 의해 조립질(62.5 μm 이상)과 세립질(62.5 μm 미만)로 분리하여 조립질은 건조후 진탕기(Rotap sieve shaker)로 15분간 체질하여 입도별 무게를 구하고 세립질은 침전시킨 후 마그네틱 자동교반기(stirrer)를 이용하여 대표성을 띌 수 있도록 교란시켜 약 1.5 g을 취하여 확산제(0.1% Calgon 용액 20 ml)를 넣고 초음파 진동기로 균일하게 분산시킨 후 자동입도분석기인 Sedigraph 5000D로 분석하였다. 입도 분석 결과를 삼각 diagram에 도시하였다(Fig. 6). S10은 점토함량이 33.19%로 silty clay에 속하며 S39, S42, S47은 clay-sand에 속한다. 그리고 S48, S49, S50, S51은 silty sand에, S52는 clay-silt에 속한다.

Table 9.  $K_d$  values from batch test in selected soils.

Sample No.	Pb		Cu	
	-10 mesh	-80 mesh	-10 mesh	-80 mesh
S10	119.2	162.4	31.5	34.9
S39	91.5	75.7	13.9	22.0
S42	62.2	98.0	24.2	39.6
S50	5.8	7.7	3.1	2.1
S51	20.6	30.0	5.2	7.3
S52	91.4	80.0	8.1	8.1

광물조성

일반적으로 점토광물은 그 종류에 따라 넓은 범위의 CEC값을 갖는다. Horowitz(1991)가 요약한 것을 보면 kaolinite 3~15 meq/100 g, illite 10~40 meq/100 g, chlorite 20~50 meq/100 g, montmorillonite 80~120 meq/100 g, smectites 80~150 meq/100 g, vermiculites 120~200 meq/100 g으로 점토광물의 구조와 표면 음전하의 양에 따라 큰 차이를 보인다. 이들의 CEC 값을 볼 때 유기물질, 망간 산화물 등과 함께 점토광물 또한 금속 이온의 이온교환에 크게 기여함을 알 수 있다.

본 연구에서는 CEC와 흡착에 중요한 변수가 되는 점토광물의 존재를 확인하기 위하여 9개 시료에 대해서 X선 회절분석을 실시하였다. CEC 값이 가장 높았던 S39시료(CEC 49.7 meq/100 g)의 경우, kaolinite, sericite 외에도 chlorite-smectite 혼합층 광물과 mica-montmorillonite 혼합층 광물이 확인되었고 S42시료(CEC 40.8 meq/100 g)에서도 kaolinite, chlorite, sericite, pyrophyllite 외에 chlorite-smectite 혼합층 광물이 확인되었다. 이로부터 토양 중의 유기물함량 뿐만 아니라 양이온 교환 용량이 큰 점토광물의 존재가 CEC값에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 실제로 유기물함량이 4.4%인 S39시료가 유기물함량 6.4%인 S42시료보다 CEC값이 큰 것은 chlorite-smectite 혼합층 광물, mica-montmorillonite 혼합층 광물의 존재로 설명할 수 있다. 즉, S39시료가 S42시료보다 양이온 교환 용량이 큰 점토광물을 더 많이 함유하고 있다고 할 수 있다.

흡착능

CEC 측정은 사용하는 시약의 pH를 8.2, 7.0으로 조절하여 실시하기 때문에 실제 환경에서는 양이온을 교환하는 양이 다를 수 있다. 따라서 본 연구에서는 선정된 토양들의 종합적인 흡착능을 알아보기 위하여 흡착실험(batch test)을 실시하였다. 이 실험을 통해서 얻은 분배계수(distribu-

tion coefficient,  $K_d$ )는 토양이 오염물질을 흡착하는 최대의 양을 나타내며 CEC, pH, 유기물함량, 점토함량, 점토광물 등의 요인에 영향을 받으면서도 이 요인들을 종합적으로 반영하는 값이기도 하다(현해남, 오상실, 1994). 그러므로 이 실험을 통해 얻은 분배계수는 오염확산방지를 위해 흡착처리에 이용하기 적합한 토양을 선정하는데 있어서 매우 유용하다 하겠다.

흡착실험에 사용된 시료는 비교지역의 논토양(S10)과 산토양(S39, S42)의 3개 시료와 점토광산의 노두에서 채취한 점토시료(S50, S51, S52) 3개이다. 이 실험에서 변수는 초기농도와 시료의 입자 크기로 하였다. 그리고 현장과 비슷한 조건을 주기 위하여 composite solution의 pH를 6.5~7로 맞추었다. 먼저 초기농도의 경우, 대상지역의 주요염원인 광미 중에 이온교환가능 형태로 존재하는 각 중금속원소의 양에 비례하도록 Cu, Pb, Zn, Cd의 composite solution을 만들었다. 그 이유는 용액의 이온 강도(ionic strength)를 현장 조건과 비슷하게 해주기 위해서이다. 각 중금속원소별 초기농도는 Cu 0.075, 0.375, 0.75, 3.75, 7.5 ppm, Pb 1.05, 5.25, 10.5, 52.5, 105 ppm, Zn 3, 15, 30, 150, 300 ppm, 그리고 Cd은 1.05, 5.25, 10.5, 52.5, 105 ppm이다. 두번째로 입자크기는 시료를 -10 mesh와 -80 mesh로 구분하여 시행하였다. 이것은 토양시료의 입도에 따른 흡착능을 비교하기 위한 것으로 실제로 토양을 복토 및 객토에 사용할 때 어떤 입도까지 분쇄하는 것이 경제적인지를 알아보기 위함이다. 이 실험에서는 등온반응을 유도하기 위해 반응시간 동안 온도를  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. 그리고 등온흡착실험은 토양 1g에 용액 10 ml로 하여 48시간 동안 자동진동기로 평형반응을 유도하였다. 또한 각 set마다 blank와 duplicate를 운용하여 오염 여부와 정밀도를 체크하였다(한 찬, 1994).

일반적으로 중금속원소에 대한 등온흡착실험에서 고체(토양)와 용액 사이의 반응을 표시하는 식들 중 Freundlich isotherm equation이 가장 적합한 것으로 알려져 있으며 따라서 이 실험에서도 Freundlich isotherm equation을 사용하여 분배계수를 구하였다. Freundlich isotherm equation은 다음과 같다.

$$\log S = (1/n)\log C + \log K_d$$

여기서 S( $\mu\text{g/g}$ )는 토양 단위 중량당 흡착된 중금속원소의 양, C( $\mu\text{g/ml}$ )는 평형상태에서 용액내 용질의 농도를 나타낸다. 그리고 1/n과  $K_d$ 는 Freundlich 상수로서 1/n은 흡착된 양과 평형농도 사이의 상대적인 직선성의 정도를 나타내며  $K_d$ 는 평형상태에서 용액내 용질의 농도와 토양 단위 중량당 흡착된 중금속원소의 양과의 비를 나타내는

분배계수로서 단위농도에서 중금속원소와 토양과의 상대적인 친화성을 나타내는 지표이다.  $K_d$ 는 ml/g의 단위를 갖는다.

평형상태에 도달했을 때의 pH는 초기 용액의 pH가 6.5~7이었음에도 불구하고 토양시료의 pH보다 0.5~1.3이나 낮아진 3.73~4.64의 범위를 나타냈다. -10 mesh 입도의 시료중 S10, S52가 평균 pH 4.64를 나타냈고 -80 mesh의 경우도 두 시료 모두 비슷한 pH를 보였다. 나머지 시료들은 모두 평균 pH 4.64 미만의 낮은 값을 보였다. 흡착실험 결과 Pb, Cu는 비교적 좋은 결과를 나타냈고 Zn, Cd은 매우 불량한 결과를 보였다. 즉, Zn, Cd의 경우 흡착된 양이 매우 적거나 음의 값을 나타냈다. 이는 평형상태의 pH가 3.73~4.64의 산성이기 때문에 양이온들이 토양에 흡착하기 보다는 용액중에 이온상태로 남아 있는 것으로 보인다. 이런 경향은 이 실험에서 불량한 결과를 보인 Zn, Cd의 경우 더욱 두드러지며 이는 이 두 원소가 산성환경에서 mobile하다는 것까지 일치한다. Yong *et al.* (1992)이 정리한 여러 가지 토양의 Cu, Pb, Zn, Cd 등의 중금속원소에 대한 흡착능을 비교해 보면 산성환경에서는 대체로 Pb>Cu>Zn>Cd 순이다. 특히, pH 5.0 이하에서 Pb, Cu는 10~50%의 흡착량을 보이는 반면, Zn, Cd는 흡착량이 0%에 가깝다(Benjamin and Leckie, 1981). 이는 본 연구의 흡착실험 결과와 유사하다. Table 9에 결과가 좋았던 Pb, Cu에 대한 분배계수를 시료별, 입도별로 정리하였다.

전반적으로 -80 mesh 입도에서 -10 mesh 입도에서 보다 더 높은 값을 보이고 있는데 이것은 입자 크기가 작을수록 표면적이 넓어 흡착할 수 있는 자리가 많다는 원리와 일치하는 결과이다. Cu보다는 Pb가 더 높은 값을 보이고 있으며 시료별로는 -10 mesh 입도에서 Pb의 경우, S10, S39, S52, S42, S51, S50의 순으로 높은 값을 보이고 Cu의 경우, S10, S42, S39, S52, S51, S50 순으로 높은 값을 보인다. 특히 비교지역2에서 채취한 S10시료는 입도분석 결과 점토함량이 33.19%로 가장 많은 토양이며 -10 mesh 입도와 -80 mesh 입도의  $K_d$ 값은 크게 차이가 나지 않는다.

흡착실험의 결과로부터 오염된 토양에 적용하기에 가장 적합한 시료는 S10, S39, S42이라 할 수 있다. 왜냐하면 이 토양시료들은 연구지역의 비오염지역에서 쉽게 구할 수 있고 흡착능이 비교적 좋으며 pH를 중성에 가깝게 조절할 경우 Pb, Cu 뿐만 아니라 Zn, Cd에 대한 흡착능이 증가할 것이기 때문이다. 또한 -10 mesh 입도와 -80 mesh 입도의  $K_d$ 값이 큰 차이를 보이지 않으므로 토양 입자를 미분쇄하지 않고 사용해도 되기 때문에 경제적이다

할 수 있다. 반면에 점토시료중 S50, S51시료는 흡착능도 매우 낮고 운반거리도 멀기 때문에 이용하기에는 부적당하다. 그런데 S52시료의 경우 Pb에 대한 흡착능이 비교적 좋고 연구지역에서 가까운 위치(경기도 시흥시 군자동)에 있으며 그 현장에서 현재 광범위한 토취작업이 이루어지고 있기 때문에 선택 가능한 토양시료라 할 수 있다.

## 결 론

1) 연구지역의 주요염원은 광미와 선풍장 토양으로, 논과 하천으로 유입된 광미입자와 비교적 소량 존재하는 중금속이온이 수계를 따라 계속 분산되고 있으며 하천수의 pH가 중성이므로 중금속원소는 이온상태보다는 주로 하상퇴적물에 흡착, 침전되거나 광미입자 상태로 존재한다.

2) 연속추출법에 의한 중금속의 존재형태(speciation)는 Cu의 경우 주로 유기물, 황화물에 결합된 형태로, Pb는 철, 망간 산화물에 결합된 형태로, Zn는 철, 망간 산화물 결합형태와 잔류물 형태가 많고 Cd는 다른 원소에 비해 이온 교환가능한 형태가 월등히 많은 부분을 차지하고 있으며 나머지 네 단계의 fraction에 걸쳐 고루 분포한다.

3) 양이온 교환 용량에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 유기물함량, 점토함량 및 점토광물의 존재이다. CEC는 유기물 함량과 좋은 양의 상관관계를 보이며 X선 회절분석 결과에서 확인된 CEC값이 높은 점토광물의 존재와도 양의 상관관계를 보인다.

4) 흡착실험 결과, 연구에 사용된 토양들은 용액의 낮은 pH의 영향으로 산성환경에서 mobile한 Pb, Cu에 대해 산성환경에서 slowly mobile한 Zn, Cd에 대해서 보다는 비교적 좋은 흡착능을 보였다. 토양이 중금속원소를 흡착할 수 있는 최대의 양을 나타내는  $K_d$ 값이 점토함량 33.19%인 S10시료(비교지역 2)에서 가장 큰 것으로 보아 점토함량이 유기물함량, pH, 점토광물의 종류와 함께 토양의 흡착능을 좌우할 수 있는 중요한 요인이라 할 수 있다.

5) 흡착원리를 이용하여 오염된 대상지역 토양에 대해 오염확산방지에 이용하기 적합한 토양은 각 토양의 흡착능과 경제성을 고려했을 때, S10(비교지역 2), S39, S42(비교지역 3) 지점의 토양이 적합하다 할 수 있다. 그리고 연구지역에서 비교적 가까운 시흥 경인광산산 S52시료도 비교적 양호한 흡착능을 가지고 있으며 S52 지점 현장에서 현재 광범위한 토취작업이 진행되고 있으므로 선택 가능한 토양이라 할 수 있다.

본 연구는 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 지원으로 수행되었다.

**참고문헌**

광명시 (1994) 토양오염 방지대책 기본용역 보고서, 372p.  
 국립광업연구소 (1970) 한국 광업의 추세에 관한 조사 연구, 제 3호, p.172-175.  
 김상현, 전효택 (1993) 삼보 연-아연-중정석 광산 주변 하상 퇴적물에서의 중금속오염 연구. 광산지질, v. 26, p. 271-226.  
 김주용, 전효택 (1993) 장항세련소 지역 토양과 분진중의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 지구화학적 분산과 산출상태. 광산지질, v. 26, p. 175-185.  
 대한광업진흥공사 (1968) 한국의 광상, 제 1호, p. 40-41.  
 대한광업진흥공사 (1981) 한국의 광상, 제 9호, p. 128-129.  
 대한광업진흥공사 (1988) 한국의 광상, 제 11호, p. 249-264.  
 석탄산업합리화사업단 (1995) 폐광에 따른 광산지역 환경개선 연구, 268p.  
 이진국, 최옥진, 이재영 (1989) 달성 폐광산 하류천의 중금속 오염에 관한 지화학적 연구. 경북대학교 환경과학연구소 논문집 제 3권, p. 13-36.  
 전동진 (1995) 신예미광산과 거도광산에서의 토양, 하상퇴적물 및 하천수의 중금속오염 연구. 서울대학교 공학석사학위논문, 115p.  
 전효택, 정명채 (1991) 함우라늪 흑색세일 분포지역에서의 유독성원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, v. 24, p. 245-260.  
 전효택, 최완주 (1992) 도시 및 산업환경 분진 및 토양중의 중금속원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, v. 25, p. 317-336.  
 정명채 (1994) 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구. 자원환경지질, v. 27, p. 469-477.  
 조창호 (1994) 흑색세일 및 집판암 분포지역에서의 독성 중금속원소의 분산과 오염. 서울대학교 공학석사학위논문, 113 p.  
 지정만, 유병화 (1970) 시흥군 서면 일대의 광화규제구조와 항공사진 해석결과와의 비교연구. 광산지질, v. 3, p. 199-222.  
 한찬 (1994) 산업폐기물 매립지에서의 침출수 거동에 관한 수리지구화학적 연구. 서울대학교 이학석사학위논문, 86p.  
 현해남, 오상실 (1994) 제주도 토양의 오염물질 흡착능과 지하수 오염. 대한지하수환경학회 학술발표, p. 26-53.  
 Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New York, 533p.  
 Ball, D.F. (1964) Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non-calcareous soil. J. Soil Sci., v. 15, p. 84-92.  
 Benjamin, M.M. and Leckie, J.O. (1981) Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. J. Colloid Interface Sci., v. 79, p. 209-221.  
 Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W., and Moon, H.S. (1995) The occurrence and dispersion of potentially toxic elements

in areas covered with black shales and slates in Korea. Applied Geochemistry, v. 10 (in press).  
 Clevenger, T.E. (1990) Use sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. Water, Air and Soil Poll., v. 50, p. 241-254.  
 EPA (1988) Quality criteria for water, USEPA (U.S. Environmental Protection Agency)-42013-21-016, Washington, D. C.  
 Harrison, R.M., Laxen, D.P.H. and Wilson, S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dust and roadside soils. Environ. Sci. Technol., v. 15, p. 1378-1383.  
 Hesse, P.R. (1971) A textbook of soil chemical analysis, John Murry Ltd., London, 520p.  
 Hickey, M.G. and Kittrick, J.A. (1984) Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. J. Environ. Qual., v. 13, p. 372-376.  
 Horowitz, A.J. (1991) Sediment-trace element chemistry, Lewis Publishers, Chelsea, 136p.  
 Johnson, A.I. (1967) Specific yield-Compilation of specific yields for various materials, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 1662-D.  
 Kim, K.W. and Thorton, I. (1993) Influence of Ordovician black shales on the trace element composition of shales and food crops, Korea. Applied geochemistry, Suppl. Issue No. 2, p. 249-255.  
 Kloke, A. (1979) Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, nickel in plants grown on contaminated soil, UN-ECE Symp.  
 Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil, VCH Verlagsgesellschaft, 190p.  
 Salomons, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. J. Geochemical Exploration, v. 52, p. 5-23.  
 Schuiling, R.D. (1990) Geochemical engineering: some thoughts on a new research field. Applied Geochemistry, v. 5, p. 251-262.  
 Sengupta, M. (1993) Environmental Impacts of Mining: Monitoring, Restoration, and Control, Lewis Publishers, 494p.  
 Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, N. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. Anal. Chem., v. 51. p. 844-850.  
 WHO (1993) Guidelines for drinking water quality (v. 1), WHO, Geneva.  
 Yong, R.N., Mohamed, A.M.O., and Warkentin, B.P. (1992) Principles of Contaminant Transport in Soils, Elsevier, Amsterdam, 327p.