

## 구봉광산 일대 광미, 하상퇴적물 및 주변 토양에서의 중금속원소의 존재 형태

김종욱\* · 문희수\* · 송윤구\*\* · 유장한\*\*

### Chemical forms of Heavy Metal Elements in Mine Wastes, Stream Sediments and Surrounding Soils from the Gubong Mine, Korea

Jong-Uk Kim\*, Hi-Soo Moon\*, Yungoo Song\*\* and Jang-Han Yoo\*\*

**ABSTRACT:** Mining activity in the Gubong gold mine started in 1908 and lasted up to recent days. Heavy metals derived from the activity may be potentially toxic to human life and environment of this area. Because metal toxicity depends on chemical associations in soils, sequential extraction was used to fractionate four heavy metals (Pb, Zn, Cd, and Cu) from 22 samples into five operationally defined groups: exchangeable, carbonate, reducible, oxidizable, and residual fractions. Most of heavy metals have significant relationship with the carbonate and the reducible fractions, and the exchangeable fractions, except Cd, have little significance (almost <1%). And Cu is mainly associated with the oxidizable form. Total concentration of heavy metals, pH, and mineralogy affect the chemical forms of the metals. Heavy metal concentrations in soil samples have positively correlated with pH values, and this restricts the mobility of heavy metal elements. Significant amounts of metal elements (5~65.1% in Pb, 6.2~39.7% in Zn, 8.7~54.7% in Cd, and 3.6~24.7% in Cu) were present in carbonate form from mine wastes, contaminated soils and sediments. High pH value and cerussite (Pb bearing carbonate mineral) in mine waste support this result. Areas with high carbonate bound form would have higher potential contamination, however, because elements of carbonate bound forms are easily mobilized under lower pH conditions in the surface environments due to acid rain and soil acidification.

## 서 언

구봉광산은 국내 최대 금은 광산 중 하나로 70~80여 년 간 가행되어 왔으며, 지난 1990년 폐광되었다. 국내의 많은 광산들은 대부분 경영악화로 인해 휴·폐광되었기 때문에 휴·폐광 당시 광산의 보안조치나 환경적 조치가 미흡한 상태로 진행되었고, 계속 방치되어 인근 지역의 광해라는 문제점을 낳게 되었다. 지난 30여 년간 휴, 폐광된 광산의 수가 금속광산의 경우 1000여 개, 석탄광산의 경우 330여 개에 이르는 것으로 집계된다 (민정식 등, 1997).

지구 화학적 환경에서 중금속 원소들의 분산과 거동 및 부화는 암석과 광석으로부터 퇴적물, 토양, 순환수를 따라 이동하며, 각각의 환경계가 자정능력을 초과할 때 유해한 물질이 부화되어 생태계에 영향을 미칠 수 있다 (Davies, Ballinger, 1990). 중금속 원소의 이동성과 생물계에 미치는 영향은 토양 내 이들 원소의 총량보다는 그 존재 형태를 파악하는 것이 중요하며 (Allaway, 1995), 이는 유해 원소를 함유하고 있는 지질 매체의 특성-구성광물, pH 등 과도 관련된다. 따라서 중금속의 존재 형태를 파악하는 것이 중요한 관심사로 연구되어 왔다.

최근 우리 나라에서도 광산 활동에 관련된 주변 환경 오염에 대한 연구들이 활발하게 진행중이다 (이찬희 등, 1998; 박종진 등, 1997; 이재영 등, 1996). 이들 연구에서는 주로 광산 주변의 토양과 하상퇴적물을 대상으로 중금속 원소의 총합량 측정을 바탕으로 중금속

\* 연세대학교 지구시스템과학과 (Department of Earth System Sciences, Yonsei University Seoul 120-749, Korea), E-mail: jukim@sari.kordi.re.kr

\*\* 한국자원연구소 (Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 303-350, Korea)

원소의 분포 상태를 연구하였으며, 이들 광산 주변 지역은 무분별하게 방치된 폐석더미와 광미로 인하여, Cd, Cu, Pb, Zn 등 중금속 원소의 오염이 진행 중인 것으로 알려졌다. 하지만, 이들 유해 원소의 존재 형태와 생물 흡수도에 관한 연구 (이진수 등, 1997)는 상대적으로 적은 편이다. 본 연구지역인 구봉광산 주변의 중금속 오염에 대한 연구는 이도경 등 (1997)에 의해 수행된 바 있으며, 전효택 등 (1997)은 구봉광산을 포함한 금은광산 주변의 중금속원소들의 오염특성에 대해 연구하였다.

본 연구에서는 구봉광산의 광미 적치장내 광미, 하상퇴적물 그리고 주변 토양을 대상으로 단계별 추출법을 이용하여 중금속 원소들의 존재형태를 규명하고, 이러한 존재형태에 영향을 주는 요인을 파악하는 것을 목적으로 하였다.

### 지질 및 광산활동

구봉광산은 행정구역상 충청남도 청양군 남양면에 위치하며, 연구지역의 지리적 좌표는 36° 23' 30" -36° 24' 30" N, 126° 44' 30" -126° 47' 00" E이다. 연구지역에 대한 지질조사는 충남탄전 정밀지질조사 보고서 (동아응용지질, 1974)에 잘 정리되어 있다.

연구지역의 최하부 기반암으로 각섬석 편암류 주변에 넓게 분포하며 각섬석 편암류에 의해 관입되어 있다. 주 구성암석은 흑운모편암과 운모편암이며, 주 구성광물은 석영, 장석, 운모류 (주로 흑운모)가 대부분이며, 석류석, 규선석, 알칼리장석, 백운모가 지역적으로 나타난다 (Fig. 1).

각섬석 편암류는 운모 편암류를 관입하고 있으며, 그 경계는 점이적이다. 각섬석의 함량은 지역에 따라 차이

를 보이며, 지역적으로 편리를 발달시키기도 한다. 주구성광물은 각섬석, 흑운모, 휘석, 석영, 장석 등이며, 지역에 따라 흑운모가 녹니석화 되어 있다.

구봉광산은 남한 최대규모의 금은 광산으로 1908년 4월 현지인에 의해 노두가 발견된 후 연도별 금 생산량이 13,150 kg에 이르렀으며 1990년 휴광된 이후 광업 활동이 재개된바 없으며 1994년에 광업권이 소멸되었다 (민정식 등, 1997).

광상은 변성암류 내에 발달한 열극을 충진한 함금은 석영맥으로 이루어졌다. 광석광물로는 금, 은 외에 소량의 황철석, 황동석, 황비철석, 방해석 및 섬아연석이 수반된다. 또한 석영맥 중에는 열극 (fracture)이 발달하였고 이 열극을 따라 황화광물들이 부존 되어 있으며 방해석 맥이 충진 하기도 한다 (전찬규, 오민수, 1970). 임상호, 이민성 (1963)은 광산일대의 기반암인 변성퇴적암 내에 상당량의 석회질암이 협재된다고 보고한 바 있다.

구봉광산 주변은 광업활동으로 인한 폐석과 광미가 산사면에 적치되어있으며, 그 규모는 900,000 m<sup>3</sup>에 이르러, 그로 인한 주변 농경지와 수계의 오염이 우려된다. 이에 따라 현재 배수용 콘크리트 암거 및 산복수로를 건설하는 광해 방지 사업이 진행중이다. 그러나 공사 이전에 이미 상당량의 광미가 주위의 하천으로 유입되어 있는 실정이며, 바람에 의한 농경지로의 유입 역시 상당 기간 지속되었다. 이로 인하여 광산 인접 부근의 농경지는 대개 복토를 하였다.

### 시료채취 및 분석

본 연구를 위하여 구봉광산과 그 주변 지역에서 광미, 하상퇴적물, 주변 토양을 채취하였다 (Fig. 2). 광미시료는 광미 적치장과 광미가 농경지로 유입된 곳에

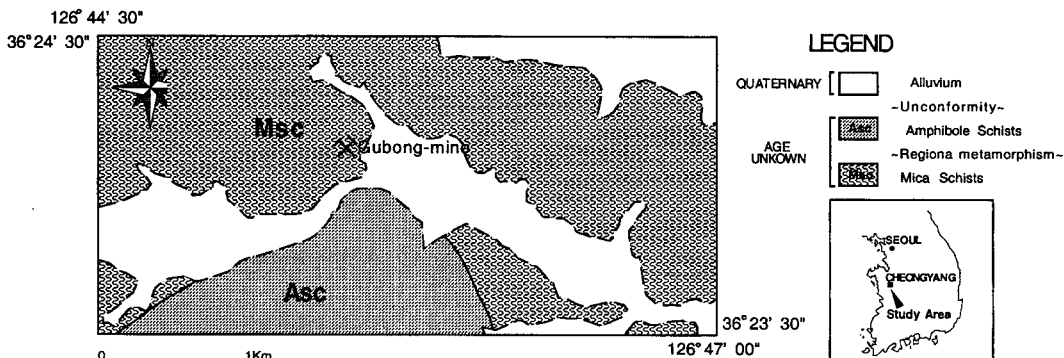


Fig 1. Geological map of the study area.

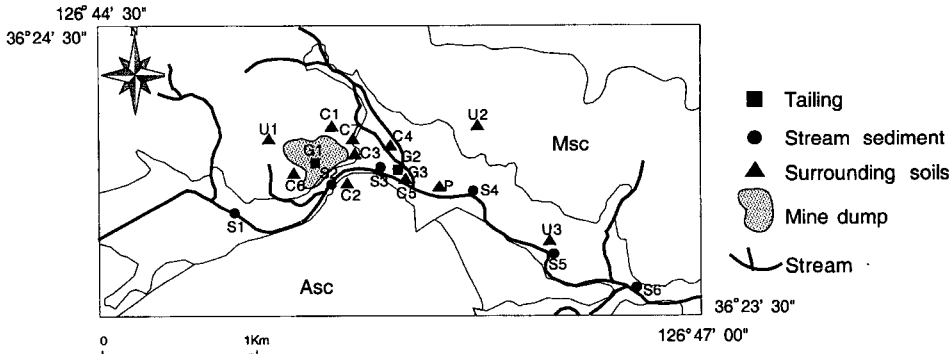


Fig. 2. Sampling site map of the study area.

서 각각 채취하였다. 하상퇴적물은 하천을 따라 약 500 m 간격으로 채취하였다. 하상퇴적물 시료는 20 cm 이하의 상부퇴적물을 대상으로 채취하였으며, 광산 하류

지역 퇴적물의 경우 광미가 이동되어 집적된 부분 (S-t)과 그렇지 않은 부분 (S-s)이 있어 이를 구분하여 채취하였다. 토양 채취 역시 상부 20 cm의 표토층을 대

Table 1. pH and metal concentration in each fraction of mine wastes, stream sediments, and surrounding soils. (in mg/kg)

Sample No.	G1	G2	G3	S3-t	S3-s	S4-s	S5-s	S6-t	S6-s
soil type	Waste dump			Stream sediments					
pH	8.56	7.1	6.45	6.6	5.8	6.39	6.52	6.92	6.95
Pb	F1 <sup>a</sup>	n.d. <sup>b</sup>	18	38	26	4	n.d.	n.d.	n.d.
	Fe	716	1358	1742	1408	329	458	262	102
	F3	1267	1249	1404	683	344	328	248	112
	F4	55	206	51	30	47	21	22	11
	F5	37	36	25	15	23	18	21	10
	sum	2075	2867	3260	2162	747	825	553	235
total <sup>c</sup>	1812	2491	2719	1889	756	766	529	236	
Cd	F1	0.2	3.8	13	3.9	1.1	1.1	0.9	0.6
	F2	3.3	29	46.3	11	2	5.3	2.3	1.8
	F3	3.7	13.1	14.5	2.8	1	1.4	1.1	0.8
	F4	27.4	5.9	28.1	18.2	9	8.4	3.4	1.4
	F5	3.4	1.2	2.8	3	1.4	1	0.5	0.3
	sum	38	53	104.7	38.9	14.5	17.2	8.2	4.9
total	47	55	109	48	20	21	11	6	
Cu	F1	n.d.	0.2	n.d.	0.1	n.d.	0.1	0.1	n.d.
	F2	5	40	9	7	7	4	6	5
	F3	3	8	4	5	3	7	8	5
	F4	72	160	128	147	82	75	39	13
	F5	10	46	26	21	17	14	12	8
	sum	90	254.2	167	180.1	109	100.1	65.1	31
total	93	267	186	220	144	113	78	38	
Zn	F1	0.1	4.2	9.4	2.2	0.5	0.2	0.1	n.d.
	F2	135.2	498	624.8	253.8	82.4	91.8	55.3	27.1
	F3	181.8	315	426.8	252	113.5	165	139.7	84.7
	F4	440.7	107	473.1	358	207.7	198.7	92.8	39.4
	F5	116.7	411.8	186.4	283.4	90.7	67.3	46	32.7
	sum	874.2	1336	1720.5	1149.4	494.8	523	333.9	183.9
total	1053	1024	2284	1159	482	536	333	190	

a : F1; exchangeable, F2; carbonate, F3; Fe-Mn oxides, F4; sulfides & organic, F5; residual.

b : not detected.

c : bulk concentration measured by ICP.

Table 1. Continued.

Sample No. soil type	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	U1	U2	U3	P-1	P-2	P-3	
	Contaminated soils							Uncontaminated soils			Contaminated profile			
pH	7.11	5.29	5.16	6.44	4.85	7.25	7.08	4.96	5.3	5.94	5.57	5.82	5.84	
Pb	F1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2	9	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	1
	F2	105	14	58	7	15	502	1243	3	2	4	5	22	453
	F3	357	52	153	75	80	1152	1576	14	11	15	17	57	1506
	F4	42	20	30	38	21	174	464	8	7	8	6	17	135
	F5	40	13	18	19	18	72	98	10	12	10	9	18	48
	sum	544	99	259	139	134	1902	3390	35	33	38	37	114	2143
	total	669	145	288	189	173	2068	2954	41	43	43	41	126	1952
Cd	F1	1.4	0.5	1.8	0.6	1.2	6.6	6.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6
	F2	3.3	0.2	1	0.7	0.9	9.9	12.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	9
	F3	3.7	0.2	1	0.7	1.1	9.3	13.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.2
	F4	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	0.6	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.4
	F5	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.9	0.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0
	sum	9.5	0.9	3.8	2	3.3	27.3	36.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	21.6
	total	14	2	6	4	6	34	55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	27
Cu	F1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2
	F2	6	n.d.	1	n.d.	n.d.	19	44	1	1	1	1	1	54
	F3	21	3	13	8	9	34	22	2	2	2	4	4	73
	F4	18	9	5	53	6	48	166	6	10	6	5	5	82
	F5	27	17	18	16	13	20	26	14	15	12	12	9	8
	sum	72	29	37	77	28	122	259	23	28	21	22	19	219
	total	69	36	46	76	35	134	273	26	35	27	25	24	218
Zn	F1	n.d.	2.2	2	n.d.	n.d.	1.9	5.1	5.9	1.4	1.1	1.1	0.8	3.2
	F2	65.3	n.d.	9.2	29.6	10.3	147.9	490.4	5.9	12.3	5	12.4	12.7	156.8
	F3	188.3	46.8	99.5	79.6	81.8	509.9	622.1	16.2	20.4	19.3	19	23.6	458.5
	F4	39.8	2	3.8	5.8	3.4	42.7	54.3	3.8	4.3	3.8	3.6	5.3	12.2
	F5	126	58.6	86.3	50.5	56.4	127.3	64.4	63.2	64.1	33.2	50.7	52	21.1
	sum	419.4	109.6	200.8	165.5	151.9	829.7	1236.3	95	102.5	62.4	86.8	94.4	651.8
	total	379	111	192	172	157	804	1398	87	93	74	78	99	669

상으로 하였으며, 광산 주변을 중심으로 채취하였다.

채취된 시료는 상온 건조 후 10 mesh 이하로 채질하였고, X선 회절분석과 화학분석을 위해 막자사발을 이용하여 80 mesh 이하의 분말 시료를 준비하였다.

시료의 구성광물을 분석하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 입도에 따른 구성광물의 차이와 구성 점토광물의 분석을 위하여 입도 분리를 하였고, 점토 입도 이하의 시료는 정방위시료를 제작하였다. 중금속을 함유하는 광물을 식별하기 위하여 시료는 200 mesh (<75  $\mu\text{m}$ ) 입도로 채질하고, 브로모포름 (bromoform, 비중 2.89  $\text{g}/\text{cm}^3$ )과 비중 깔대기를 이용하여 비중 2.89  $\text{g}/\text{cm}^3$  이상의 입자를 선별하였다. 비중분리 시료는 XRD 분석을 통하여 구성광물을 동정하였다.

채취된 시료는 주원소 및 미량원소의 총함량 분석을 실시하였으며 (여기서 그 결과는 수록하지 않음), 그 분석 결과를 바탕으로 중금속 함량이 높은 시료를 중심으로 광미시료 3개, 하상퇴적물 6개, 주변 토양 13개의 대표시료

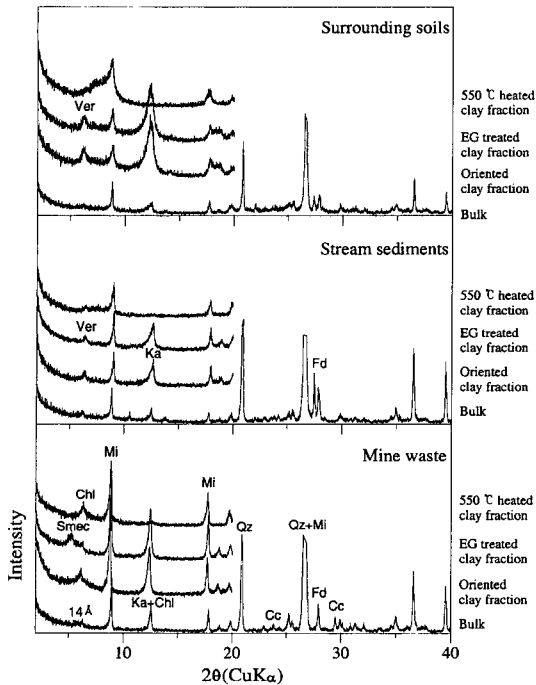
를 선정하여 단계별 추출을 실시하였다 (Fig. 2). 단계별 추출은 Tessier *et al.* (1979)의 방법을 기본으로 하였으며, 잔류상의 추출 (5단계)은 질산과 과염소산을 사용하였다 (이평구, 1997). 연속 추출의 대상 원소는 Pb, Zn, Cd, Cu이고 추출액의 분석은 AAS (SHIMADZU AA-6701F)를 사용하였다. 각 단계의 분석 결과의 합은 ICP 분석을 통한 총함량 분석 결과와 비교하였다 (Table 1).

## 결 과

### 구성광물

연구대상시료인 광미시료, 하상퇴적물, 주변 토양은 주구성광물의 종류에서는 큰 차이를 보여주지 않는다. 그러나, 주구성광물간의 조성비 및 부구성광물의 종류에서는 뚜렷한 차이가 관찰된다 (Fig. 3).

광미시료의 경우 주구성광물로 석영이 가장 우세하며,



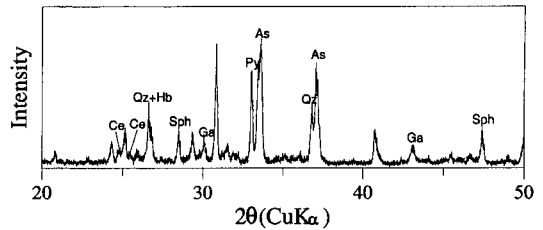
**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns for the bulk, oriented, ethylene glycolated (EG), and thermal treated (550°C) clay size fraction of mine waste, stream sediment, and surrounding soil samples. Keys : Smec; smectite, Mi; mica, Chl; chlorite, Ka; kaolin, Qz; quartz, Cc; calcite, Fd; feldspar

점토입도에서는 운모, 다음으로 카올리나이트, 스�멕타이트, 녹니석 등이 관찰된다. 특히 스�멕타이트는 하상퇴적물 및 주변토양보다 광미시료에서 뚜렷한 증가를 나타낸다. 카올리나이트 역시 다른 시료들에 비해 광미시료에서 결정도가 뚜렷한 편이다. 또한 점토입도에서는 방해석이 관찰되며, 석고의 확인도 보고된 바 있다 (Song *et al.*, 1999).

하상퇴적물은 사질이 우세하기 때문에 전체시료에서 석영이 압도적으로 우세하게 나타난다. 점토입도에서의 점토광물 조성은 광미와 유사하나, 카올리나이트의 상대비가 뚜렷이 증가하고 있음을 볼 수 있고, 광미와는 달리 방해석 및 석고 등의 수반광물이 관찰되지 않는다.

주변토양에서의 구성광물 특징은 하상퇴적물의 것과 큰 차이를 보이지 않는다. 다만, 카올리나이트의 상대비율이 하상퇴적물에서보다 상당히 증가된 경향을 보이는 특징이 나타난다.

비중 분리 시료에서 관찰되는 중광물에는 방연석, 섬아연석, 황철석, 황비철석, 각섬석, 백연석 (cerussite) 등이 있다. 하상퇴적물의 경우 상대적인 회절강도가 광미에 비해 작고, 백연석의 회절강도도 광미에 비해 미



**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns for the heavy fraction (>2.89 cm<sup>3</sup>) of representative samples from mine waste. Keys : Ce; cerussite, Qz; quartz, Hb; hornblend, Sph; sphalerite, Ga; galena, Py; pyrite, As; arsenopyrite.

약하게 관찰된다 (Fig. 4). 관찰된 중광물 중 백연석의 존재는 이들 시료에서 중금속을 함유하는 광물상이 황화광물의 형태뿐만 아니라, 그 풍화산물로 형성된 탄산염 광물의 형태로도 존재하고 있음을 나타낸다.

#### 단계별 추출 결과

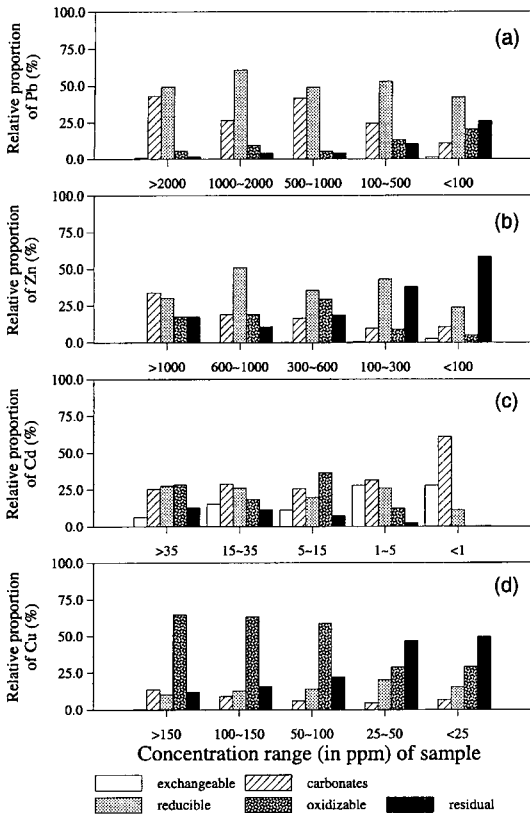
광미, 하상퇴적물 및 주변토양의 단계별 추출 결과는 존재형태별로 Table 1에 나타내었고, 존재비는 Fig. 5에 도시하였다. 분석된 원소별로 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

#### Pb

Pb는 전체 농도가 매우 높은 광미시료의 경우 대부분 탄산염형 (34.5~65.1%)과 환원가능형 (31.6~61.1%)으로 존재하고, 산화가능형은 낮은 비율 (1.4~7.2%)을 차지하는 것이 특징이다. 교환가능형과 잔류형의 비율은 1%내외로 매우 낮다. 하지만, 가장 이동성이 큰 형태인 교환가능형이 1% 내외의 낮은 상대비에도 불구하고 실제로는 최고 38 mg/kg의 절대농도를 보인다.

하상퇴적물은 넓은 범위의 전체 오염농도를 보이며, 존재형태의 상대비에서도 시료에 따른 차이가 크다. 전반적으로 환원가능형은 광미시료와 마찬가지로 높은 상대비를 보이나 (41.0~65.6%), 탄산염형은 시료에 따른 차이가 매우 크다 (5.0~55.5%). 산화가능형은 1.4~27.3%까지 넓은 범위의 값을 보인다. 교환가능형은 1%, 혹은 그 이하의 낮은 상대비를 보이는 반면, 잔류형은 0.7~13.7%까지 광미시료에 비하여 상대비가 높아진다.

광미의 영향을 받아 중금속원소의 농도가 높은 오염토양의 경우 대체로 광미 및 전체농도가 높은 하상퇴적물과 유사한 상대비를 보인다. 반면에 중금속원소 농도가 낮은 주변 토양의 경우에는 광미 및 하상퇴적물과는



**Fig. 5.** Distribution of heavy metals in various chemical forms as a function of total metal contents in mine wastes, stream sediments, and soil. (a) Pb, (b) Zn, (c) Cd, and (d) Cu.

달리 탄산염형의 비율이 낮고 (8.6~19.3%), 산화가능형 (14.9~22.9%) 및 잔류형 (15.8~36.4%)의 상대비가 증가한다. 환원가능형의 상대비는 33.3~50.0%로 다른 시료들과 마찬가지로 가장 높은 상대비를 보인다.

**Zn**

Zn의 존재형태의 농도 및 상대비는 전반적으로 각 존재형의 상대비가 Pb와는 차이를 보이고 있다. 광미시료의 경우 탄산염형이 15.5~36.3%, 환원가능형이 20.8~24.4%, 산화가능형이 8.0~50.4%, 잔류형이 10.8~30.8%로 비교적 균질한 분포를 보이는 반면, 교환가능형은 0.5%이하로 매우 낮게 나타난다.

하상퇴적물의 경우는 Pb와 마찬가지로 매우 넓은 상대비 분포양상을 보인다. 탄산염형은 4.5~22.1%, 환원가능형은 21.9~53.6%, 산화가능형은 1.8~42.0%, 잔류형은 12.9~53.5%로 각각 넓은 범위의 상대비 분포를 보인다. 교환가능형은 광미시료와 마찬가지로 극히 낮은 비율을 갖는다.

광미의 영향을 받은 주변토양시료들은 Pb 경우와는 달리 상대비 분포양상이 광미와 다르게 나타난다. 탄산염형의 상대비는 17.8~40.0%로 광미와 유사하나, 환원가능형이 50.3~61.5%로 광미보다 매우 높게 나타난다. 반면, 산화가능형은 4.4~5.2%, 잔류형은 5.2~15.3%로 각각 광미에 비해 낮게 나타난다.

오염되지 않은 주변토양에서는 잔류형의 상대분포비가 가장 높으며 (53.2~66.5%), 0.9~6.2%까지 교환가능형의 분포비가 나타나는 것이 특징이다. 이외에도 환원가능형은 17.1~30.9%로 잔류형 다음으로 많은 분포비를 가지며, 탄산염형은 6.2~14.3%, 산화가능형은 4.0~6.1%의 함량을 각각 보여준다.

**Cd**

Cd의 존재형태 분포양상에서는 Pb 및 Zn와는 달리 교환가능형의 상대비가 비교적 우세한 것이 특징이다. 광미시료의 경우 교환가능형이 0.5~12.4%, 탄산염형은 8.7~54.7%, 환원가능형은 7.2~24.7%, 산화가능형은 11.1~72.1%로 존재한다.

하상퇴적물의 경우 교환가능형이 6.4~55.6%로 넓은 범위의 상대비를 보이며, 탄산염형은 13.8~36.7%, 환원가능형은 6.9~39.0%, 산화가능형은 0~62.1%, 잔류형은 0~9.7%까지의 상대비를 보인다.

광미에 의해 영향을 받은 주변토양에서는 교환가능형이 18.0~24.2%, 탄산염형이 34.4~36.3%, 환원가능형이 34.1~37.7%, 산화가능형이 2.2~8.3%, 잔류형이 1.7~3.3%로 비교적 좁은 범위의 값 변화를 보인다. 오염이 되지 않은 주변토양에서는 Cd이 거의 감지되지 않았다.

**Cu**

Cu의 존재형태 분포양상은 앞서 언급한 Pb, Zn, Cd와는 뚜렷한 차이를 나타낸다. 즉, 모든 시료에서 산화가능형이 가장 우세한 존재형태로 인지되는 것이 특징이다.

광미시료의 경우 62.9~80.0%가 산화가능형이며, 다음으로 잔류형 (11.1~18.1%), 탄산염형 (3.9~15.7%), 환원가능형 (2.4~7.0%) 순이며, 교환가능형은 거의 감지되지 않는다.

하상퇴적물의 경우 광미시료에 비하여 넓은 범위의 산화가능형의 상대분포비를 갖는다 (13.5~81.6%). 다음으로 잔류형이 11.7~58.6%, 환원가능형이 2.8~35.1%, 탄산염형이 2.7~16.1% 각각 분포하고 있다. 교환가능형은 광미와 마찬가지로 거의 존재하지 않고

있다.

광미의 영향을 받은 주변토양시료는 광미와 유사하게 나타나지만 (산화가능형이 39.3~64.1%), 오염되지 않은 주변토양의 경우 47.4~60.9%가 잔류형으로 나타나고 있다.

## 토 의

### 직접관찰에 의한 중금속원소 존재형태 특성

연속 추출의 경우 여러 연구자들에 의해 몇 가지 문제점들이 제기되어왔다. 추출용매의 선택성의 문제와 이 전단계에서 추출된 중금속 원소들이 실험과정에서 남아 있는 잔류상에 다시 흡착되는 재흡착 문제가 꾸준히 제기되어 왔다 (Kheboian, Bauer, 1987; Calmano, Förstner, 1983; Whalley, Grant, 1994). 또한 시료 채취와 보관 등의 과정에서 원래 시료가 가지고 있는 특성이 바뀔 수 있다는 문제도 제기되고 있다 (Bartlett, James, 1980).

광물학적 연구방법을 이용한 중금속원소의 존재형태 파악은 여러 연구자들에 의해 최근 들어 시도되어지고 있다 (Lee, Kittrick, 1984; Mattigod *et al.*, 1986; Essington, Mattigod, 1991; Adamo *et al.*, 1996). 이러한 광물학적 연구방법은 단계별 추출을 통한 존재형태 결정방법에서의 문제점들을 보완해 준다는 장점, 즉, 실질적으로 존재하고있는 중금속원소 형태를 직접 동정할 수 있다는 장점이 있으나, 동정할 수 있는 감지한계가 있으며, 정량적인 자료를 얻기 힘든 단점들이 있다. 이러한 문제점들은 두 방법을 동시에 사용함으로써 최소화시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 중액 분리 시료에 대한 XRD 관찰 (Fig. 4)을 통하여 중금속 원소가 대부분 황화광물로 존재하며, Pb의 경우 탄산염 광물상인 백연석으로도 존재하고 있음을 확인하였다. Song *et al.* (1999)은 본 지역 시료에 대한 SEM-EDS관찰을 통하여 백연석이 존재함을 확인하였고, Cd이 섬아연석 구조내의 Zn을 치환하고 있다고 하였다.

이러한 결과로 볼 때 상당부분의 중금속원소들이 중액처리를 통해 분리된 시료에서 중금속원소의 기원물질로 생각되는 황화광물로 존재하며, 섬아연석이 Cd의 기원광물임을 알 수 있다. 또한 Pb-탄산염광물인 백연석이 존재함을 확인할 수 있다. 다른 중금속원소들보다 Pb가 탄산염 광물로 자주 감지되는 것은 중금속원소들에서의 탄산기와의 화학적 친화도 차이 또는 중금속원

소 기원물질의 지표환경에서의 풍화에 대한 저항도 차이 등에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 결과는 단계별 추출의 결과에서 나타나는 탄산염형이 특히 Pb에서 우세하게 나타나는 것과는 잘 일치하는 결과이다.

### 중금속원소의 존재형태에 영향을 주는 요인

단계별 추출법을 이용한 대상시료의 중금속원소 존재형태의 특성을 요약하면 다음과 같다. 첫째, Pb, Zn 및 Cd의 경우 탄산염형과 수반되는 존재형태의 비율이 높으며, 그 중 Pb가 광미시료에서 높게 나타난다. 둘째로, Cd를 제외한 Pb, Zn, Cu의 경우 교환가능형의 비율이 대부분의 시료에서 극히 낮다. 셋째로, Pb와 Zn는 대부분의 시료에서 환원가능형의 비율이 높으며, Cd와 Cu는 중간 값을 갖는다. 넷째로, Cu의 경우 오염도가 높은 광미시료에서는 산화가능형이 높은 비율을 차지하는 반면, 오염도가 낮은 시료에서는 잔류형의 비율이 높아진다. 전효택 등 (1997)은 구봉광산의 시료에서 중금속 원소들의 산화가능형이 다른 금은 광산 시료에 비해 상대적으로 작은 부분을 차지한다고 하였다. 이러한 중금속원소 존재형태의 분포 특성은 특정 요인에 의해 영향을 받을 수 있다. 다음에서 가능한 영향요소인 중금속원소의 전체농도, pH, 그리고 광물학적 요인 등에 대하여 논의해 보고자 한다.

### 전체농도

중금속원소의 전체농도에 대한 각 존재형태의 상대비 변화를 보기 위하여 중금속원소의 전체농도 (각 단계별 추출의 합)를 5개의 농도 범위로 세분화하였으며, 각각의 구간별 범위에서 각 존재형태의 상대비를 산출하였다. 그 결과를 원소별로 Fig. 5에 도시하였다.

Pb는 경우 2000 mg/kg 이상의 전체농도를 갖는 경우 상당히 높은 탄산염형의 상대비를 가지나, 전체농도가 낮아짐에 따라 환원가능형 및 잔류형의 존재비가 증가하는 경향이 뚜렷하다 (Fig. 5 (a)). 높은 전체농도를 갖는 것은 광미시료, 오염된 토양, 그리고 광미야적장 인근의 하상퇴적물 등으로 이들의 존재형태 분포비와 유사하다.

Zn 또한 전체농도가 1000 mg/kg 이상의 값을 가질 경우 비교적 높은 탄산염형 상대비를 보이며, Pb보다는 낮게 나타난다 (Fig. 5 (b)). Pb에 비하여 환원가능형의 상대비 또한 다소 낮은 반면, 산화가능형의 비는 다소 높다. 전체농도의 값이 낮아짐에 따라 Pb와 마찬가지로

가지로 환원가능형과 잔류형의 상대비 증가가 뚜렷하며, 탄산염형의 상대비는 뚜렷이 감소한다.

Cd은 Pb 및 Zn와는 달리 교환가능형의 비율이 비교적 높게 나타난다 (Fig. 5 (c)). 그러나 탄산염형의 비율은 Pb, Zn와 유사하게 높다. Zn와는 달리 잔류형의 비가 매우 낮다. 전체농도가 낮아짐에 따른 변화는 뚜렷하지는 않으나, 대체적으로 교환가능형과 탄산염형의 상대비가 증가하는 양상을 보인다. 하지만, Cd의 경우 농도가 매우 낮은 시료 (1 ppm이하)들이 포함되어 각 존재형태의 상대비의 중요성은 그리 높지 않다.

Cu의 경우는 앞서 언급한 Pb, Zn, Cd의 존재형의 상대비 분포와는 다른 경향을 보인다. 높은 전체농도를 갖는 시료에서 산화가능형의 상대비가 매우 높게 나타나며, 전체농도가 낮아짐에 따라 뚜렷이 감소한다 (Fig. 5 (d)). 잔류형은 이와는 정반대의 경향을 보인다. 탄산염형의 상대비는 다른 중금속원소들에 비하여 낮으나, 전체농도의 변화에 따라 감소하는 경향이 뚜렷하며, 반면에 환원가능형은 증가한다. 이러한 경향은 다른 중금속원소의 거동과 일치한다.

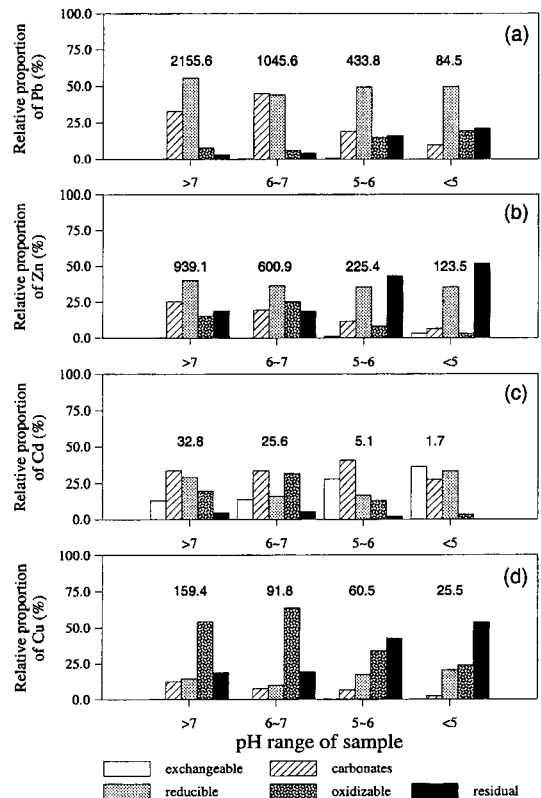
이러한 전체농도의 변화에 따른 중금속원소 존재형의 상대비 변화는 비교적 뚜렷이 나타난다. 전반적으로 농도 감소에 따라 탄산염형의 감소, 환원가능형의 증가, 산화가능형의 감소, 잔류형의 증가의 변화양상이 나타난다. 이러한 경향성은 중금속원소의 전체농도가 높아질수록 중금속원소의 이동성이 증가됨을 의미한다. 이와 같은 결과들은 중금속원소의 절대농도가 중금속원소의 거동에 영향을 주는 중요한 요소임을 지시해 준다.

**pH**

토양의 pH는 특히 지표환경에서 모든 화학적 반응에 관계되는 가장 기본적인 요소이다. 일반적으로 금속광산지역의 경우 수반된 맥석광물의 대부분을 차지하는 황화광물들의 산화작용과 이에 따른 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기의 형성 등의 일련의 작용으로 광미의 영향을 받은 오염지역에서는 pH가 낮아져, 중금속원소들의 이동성 증가에 따른 실질오염도의 증가, 토양의 산성화에 따른 생태계의 피해 등 많은 환경문제를 야기한다 (Lindsay, 1979; Xian, Shokohifard, 1989). 그러나, 본 연구지역 내 광미의 경우 pH가 상대적으로 높으며, 토양의 경우에도 중금속 원소의 함량이 높을수록 pH가 높다 (Table 1). 이와 같이 본 연구지역의 pH가 높은 원인은 연구지역의 지질학적 배경에서 찾을 수 있을 것으로 생각된다. 광산지역 일대에 분포하는 이 지역 기반암인 변성퇴적암류 내에는 상당량의 석회암질암이 협재되어 나타나고

있으며 (엄상호, 이민성, 1963), 실제로 광미 및 하상 퇴적물 등 오염도가 높은 시료에서 방해석이 인지되고 있다. 방해석 등 탄산염광물들은 황화광물 내 S<sup>2-</sup>의 산화작용으로부터 형성된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>기와 반응하여 석고 (CaSO<sub>4</sub>)와 같은 황산염을 침전시키므로써 pH의 하락을 방지하는 완충작용을 한다 (Blowes *et al.*, 1994; Alpers *et al.*, 1994). 광미시료에서 석고가 인지되는 것은 완충작용이 진행되고 있다는 증거라 할 수 있다.

이와 같이 탄산염광물의 작용에 의한 높은 pH 값은 이 지역의 중금속원소들의 이동성에 많은 영향을 준다. 그 예로, 높은 pH와 중금속 함량을 가지는 시료들에서 교환가능형이 차지하는 비율은 극히 낮다. 이는 중금속 원소들의 대부분이 pH 7 이상의 영역에서 자유전자가 아닌 수화된 이온상으로 존재하고 있기 때문이거나 (Lindsay, 1979; Chuan *et al.*, 1996), 또는 상대적으로 높은 농도를 갖는 탄산염기 (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)와의 반응으로 탄산염광물로 침전되기 때문이다. 광미 및 하상퇴적물에



**Fig. 6.** Distribution of heavy metals in various chemical forms as a function of pH value in mine wastes, stream sediments, and soils. The values above the graph are average total concentration of elements in each group. (a) Pb, (b) Zn, (c) Cd, and (d) Cu.



서 백연석이 인지되는 것, 그리고 화학적 존재형에서 탄산염형이 높은 비율로 나타나는 것 등이 그 증거라 할 수 있다.

중금속원소들의 존재형태에 대한 pH의 영향을 알아보기 위하여 전체농도에 대한 해석방법과 동일하게 시료의 pH를 기준으로 전체시료를 4개 (pH<5, pH 5~6, pH 6~7, pH>7)로 구분하여 평균값과 상대비를 산출하고, pH 변화에 따른 존재형의 상대비 변화를 고찰하였다. Fig. 6은 pH 범위에 따른 평균값을 도시한 결과이다.

전체적으로 앞서 언급한 중금속원소의 전체농도 변화에 따른 변화경향과 유사하게 나타난다. 다만, Pb의 경우 탄산염형의 변화 폭이 더 크며, Cd에서 pH 감소에 따른 교환가능형의 증가가 보다 뚜렷하다. pH에 대한 각 원소의 존재형태 분포비 상관관계를 보다 명확히 알아보기 위하여 pH 범위와 각 원소의 존재 형태 분포비 사이의 상관계수 ( $r^2$ )를 구하였다 (Table 2). 그 결과를 보면, Pb는 탄산염형 ( $r^2=0.57$ ) 및 잔류형 ( $r^2=-0.64$ ) 과 비교적 높은 상관관계가 있음을 알 수 있으며, Zn의 경우 역시 탄산염형과 아주 높은 상관관계 ( $r^2=0.91$ )를 보이며, 잔류형 ( $r^2=-0.72$ ) 및 교환가능형 ( $r^2=-0.61$ )과도 높은 상관관계를 보인다. Cd의 경우는 교환가능형과 가장 뚜렷한 상관관계 ( $r^2=-0.76$ )를 보이며, 탄산염형 ( $r^2=0.52$ )과도 비교적 높은 상관성을 갖는다. Cu의 경우는 앞의 세 중금속 원소와는 달리 산화가능형 ( $r^2=0.71$ ), 환원가능형 ( $r^2=-0.67$ ), 그리고 잔류형 ( $r^2=-0.66$ ) 등과 비교적 좋은 상관관계를 보인다.

위의 결과들을 종합하면, pH는 탄산염형과 정비례 관계에 있으며, 교환가능형과 잔류형과는 부의 상관관계를 뚜렷이 보이며, 이는 Fig. 6에서도 잘 나타난다. 중금속원소 존재형태들에서 교환가능형이 pH에 부(-)의 상관성을 보이는 것은 중금속원소들이 상대적으로 낮은 pH 영역으로 갈수록 자유전자의 형태로 존재하는 비가 증가하고, 따라서 이온교환이 용이해 지

는 것에 기인한다. 이러한 뚜렷한 상관관계는 pH가 중금속원소의 거동에 중요한 영향을 주는 요인임을 지시해준다. 즉, pH의 감소가 전반적인 중금속원소의 이동성을 증가시키는 결과를 초래하게 될 것임을 제시해 준다.

### 광물학적 요인

중금속원소들의 존재형태 상대비 분포를 보면, 위에서 언급한 전체농도 및 pH의 영향을 받는 것과 큰 관계없이 환원가능형이 전반적으로 높은 비율을 갖는다. 이러한 분포비는 중금속원소들의 상당량이 Fe- 및 Mn-산화광물 또는 수산화광물에 결합한 형태로 존재하고 있음을 지시해 준다. 이러한 존재형태는 주로 점토입자의 표면에 코팅된 형태로 나타나게 되며, 따라서 점토 광물의 함량 및 종류에 영향을 받게 된다. 이들의 비율이 중금속원소 모두에서 비교적 높게 나타나는 것은 광물학적 요인 또한 중금속원소 존재형태 분포에 영향을 주었음을 지시해 준다. 교환가능형은 점토광물 중 특히 2:1형 광물의 존재 유무에 영향을 받을 수 있다. 2:1형 광물 층간의 교환가능한 양이온 함량은 역시 pH와 밀접한 연관성을 갖는다. 층간양이온의 종류에 따른 차이는 있지만, 전반적으로 pH가 상대적으로 높은 환경 (pH 6~7)에서는 층간의 양이온과 물분자들이 수산화 되어 교환성이 매우 낮아지는 반면, 낮은 pH 환경에서는 앞서 언급한 바와 같이, 자유전자형의 양이온 상대비가 증가하므로 이온치환력이 크게 증가된다. 본 연구대상시료들의 경우, 특히 광미시료에서 스멕타이트가 상당량이 포함되어있는데도 불구하고, 중금속원소 중 Cd를 제외하고는 극히 낮은 교환가능형의 상대비를 갖는다. 이러한 현상은 pH가 상대적으로 높은 광미의 화학적 조건들에 기인한 것으로, 광물학적 요인에 앞서 pH가 중금속원소들의 주 영향요소임을 다시 한 번 지시해 준다. 예외적으로 점토광물의 층간 양이온들과의 화학적 친화력이 매우 큰 Cd의 경우 비교적 높은 교환가능형 상대함량비를 가지며, 또한 pH의 감소에 비례하여 그 함량비가 뚜렷이 증가하는 것은 낮은 스멕타이트의 존재와 같은 광물학적요인이 동일 pH 영역 내에서 중금속원소의 거동에 영향 요소임을 제시해 주는 증거라 할 수 있다.

위의 모든 결과들을 종합하여 보면, 본 연구지역에서의 중금속원소들의 거동은 pH와 중금속원소 농도에 의해 주로 영향을 받으며, 광물학적 요인에 의해서도 부분적으로 제한을 받는 것으로 생각된다.

**Table 2.**  $r^2$  values between pH and sequentially extracted metal forms for the samples from the Gubong mine area.

Heavy metal forms	Pb	Zn	Cd	Cu
Exchangeable	-0.15 <sup>a</sup>	-0.61	-0.76	-0.05
Carbonate	0.57	0.91	0.52	0.21
Reducible	0.25	0.13	-0.09	-0.67
Oxidizable	-0.40	0.39	0.21	0.71
Residual	-0.64	-0.72	-0.01	-0.66

a : (-) means negatively correlated.

## 결 론

본 연구에서는 구봉광산 일대 광미와 하상퇴적물, 주변 토양에 대해 pH, 구성광물, 중금속 원소의 화학 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

본 연구지역의 광미와 하상퇴적물, 토양의 주 구성광물은 석영, 장석, 카올린 광물, 일라이트, 녹니석, 각섬석등이며, 시료의 종류에 따른 큰 차이는 보이지 않는다. 하지만, 광미에 존재하는 방해석, 석고, 스�멕타이트는 광미의 pH를 7~8의 중성-약알칼리성으로 높이고, 이들 시료에서의 중금속 원소의 존재 형태와 이동성에 영향을 준다.

단계별 추출방법을 통해 분석된 중금속 원소의 존재 형태는 시료에 따라 넓은 범위를 가지지만 일반적으로 탄산염형의 비율이 Pb 5~65.1%, Zn 6.2~39.7%, Cd 8.7~54.7%, Cu 3.6~24.7%로 높은 것이 특징이다. 이는 Pb에서 보다 특징적으로 나타나며, 직접관찰을 통해 확인된 백연석의 존재는 이를 뒷받침해준다. 중금속 원소의 존재형태는 중금속 원소의 총합량, pH, 구성광물과 관련되어 나타난다. 특히, pH가 낮을수록 교환가능형의 비율이 커지며, 탄산염형태의 존재 비율이 낮아져 이동성이 증가한다고 볼 수 있다. 하지만, 중금속 원소의 총합량은 pH와 반비례하는 경향을 보인다.

결론적으로 본 연구 지역은 탄산염에 의해 pH가 높은 상태로 유지됨으로써, 중금속 원소의 높은 농도에도 불구하고 현 시점에서의 실질적인 오염도는 상대적으로 낮은 편이다. 하지만 산성 강우 등 여러 외부 요인에 의해 산도의 증가가 초래된다면 중금속 원소들의 이동성은 크게 증가될 수 있으므로 그 잠재적 오염도는 높다고 할 수 있다.

## 사 사

이 연구는 1998년도 교육부 기초과학육성연구비 (과제번호 : BSRI-98-015-D00273)의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다. 또한 세심한 심사와 좋은 지적을 해주신 심사위원님께 감사드립니다.

## 참고문헌

동아용지질 컨설턴트 (주) (1974) 충남 탄전 정밀지질조사 보고서.  
민정식, 정영옥, 이현주, 이동남 (1997) 광산지역 광해조사 및 대책연구. 한국자원연구소 연구보고서.  
박종진, 김명균, 전효택 (1997) 금왕 금·은광산 주변 지구화

학적 환경에서의 중금속 원소들의 분산. 자원환경지질, 30권, p. 407-416.  
엄상호, 이민성 (1963) 대흥도폭. 국립지질조사소.  
이도경, 정덕영, 이규승 (1997) 구봉광산 주변 중금속의 분포 양상 및 인근 농경지와 하천수계에 미치는 영향. 한국토양환경학회지, 2권, p. 69-80.  
이재영, 이인호, 이순영 (1996) 금속 폐광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지구화학적 연구 - 달성 및 경산광산-. 자원환경지질, 29권, p. 597-613.  
이진수, 전효택, 김경웅 (1997) 보은지역 흑색세일 분포지역에서의 암석-토양-식물체내 잠재적 독성원소들의 분산과 이동. 자원환경지질, 30권, p. 587-601.  
이찬희, 이현구, 이종창 (1998) 나림광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한 지구화학적 특성:중금속 원소의 분산, 부화 및 기원. 자원환경지질, 31권, p. 297-310.  
이평구 (1997) 프랑스 A-71 고속도로변에 설치된 침전소에서 채취된 간극수와 퇴적물에 함유된 Pb, Zn, Mn 및 Cd의 지구화학적 행동 및 오염에 관한 연구. 자원환경지질, 30권, p. 341-352.  
전찬규, 오민수 (1970) 구봉광산의 지질과 광상. 광산지질, 3권, p. 169-174.  
전효택, 안주성, 정명채 (1997) 국내 일부 함금석영맥 광산 주변에서의 잠재적 독성 중금속원소들의 환경오염 특성. 박희인 교수 정년퇴임 기념집, p. 182-188.  
Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M. J., and McHardy, W. J. (1996) Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region. Canada. Environ. Pol-lut., v. 91 p. 11-19.  
Alloway, B.J. (1995) Heavy Metals in Soils. 2nd ed., Glasgow, Chapman & Hall.  
Alpers, C.N., Blowes, D.W., Nordstrom, D.K., and Jambor, J.L. (1994) Secondary minerals and acid mine-water chemistry. in Jambor, J.L., and Blowes, D.W., (eds.), Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Miner. Assoc. Canada, Waterloo, Ontario, Canada, p. 247-70.  
Bartlett, R. and James, B. (1980) Studying dried, sto-red soil samples-Some pitfalls. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 44, p. 721-724.  
Blowes, D.W., and Ptaeck, C.J. (1994) Acid-neutralization mechanisms in inactive mine tailings. in Jambor, J.L. and Blowes, D.W., (eds.) Short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-wastes. Miner. Assoc. Canada, Waterloo, Ontario, Canada, p. 271-291.  
Calmano, W. and Förstner, U. (1983) Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. The Science of the Total Environment, v. 28, p. 77-90.  
Chuan, M.C., Shu, G.Y., and Liu, J.C. (1996) Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. Water, Air, Soil Pollut., v. 90, p. 543-556.  
Davis, B.D., and Ballinger, R.C. (1990) Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. Environ. Geochem. Health, v. 12, p. 291-300.  
Essington, M.E., and Mattigod, S.V. (1991) Trace elements solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 55, p. 350-356.  
Kheboian, C., and Bauer, C.F. (1987) Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model

- aquatic sediments. *Anal. Chem.*, v. 59, p. 1417-1423.
- Lee, F.Y., and Kittrick, J.A. (1984) Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 48, p. 548-554.
- Lindsay, W.L. (1979) *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons, Inc. 449p.
- Mattigod, S.V., Page, A.L., and Thornton, I. (1986) Identification of some trace metal minerals in a mine-waste contaminated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 50, p. 254-258.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.-S., Bacon, J.R., and Bain, D.C. (1999) Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 621-633.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Whalley, C., and Grant, A. (1994) Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Analytica Chimica Acta*, v. 291, p. 287-295.
- Xian, X., and Shokohifard, G.I. (1989) Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, zinc, and lead in polluted soils. *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 45, p. 265-273.

---

1999년 3월 4일 원고접수, 1999년 4월 26일 게재승인.