

# 폐금은광산 주변지역의 수계내 하상퇴적물에서의 비소 용출 및 자연수의 오염특성

이지민\* · 전효택 · 이진수

## 1. 서론

폐금은광산 지역은 토양, 작물 및 수계와 같은 지구화학적 환경에서의 비소의 부화가 환경오염의 특성으로 나타난다. 오염지역에 대한 시료채취 지점 상부에 존재하는 암석과 토양의 풍화산물인 하상퇴적물을 대상으로 하는 연구는 이들의 해당 집수지역에 존재하는 원소들의 평균 함량을 반영하므로 환경오염평가 및 광역지구화학도의 작성에 적절한 대상 시료로 사용되어 왔다. 특히 하상퇴적물 내의 비소의 오염 및 그들의 존재형태는 향후, 물리·화학적 환경의 변화에 따른 수계 내로의 비소의 오염은 조절하는 중요한 오염원이다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 폐금은광산 여섯 곳을 대상으로 하여 각 광산인근지역의 갭내수, 하천수 및 지하수의 수계의 비소의 오염 특성과 하천의 하상 퇴적물에 대한 비소의 존재형태를 연속추출방법을 이용해 분석하여 비소의 용출을 고찰해보고자 한다.

## 2. 시료채취 및 화학분석

본 연구를 위해서 국내 폐금은광산 중에 경북 의성군 사곡면에 위치하는 동일광산과 경북 의성군 옥산면의 옥동광산, 경북 영덕군 지품면의 동정광산과 경북 영덕군 영덕읍의 화천광산, 경북 영덕군 축산면의 도곡광산 및 1999년 광해방지사업이 이루어진 충남 청양군의 구봉광산 등 6개 광산을 대상으로 각각의 광산인근지역에서 광미지역의 침출수 시료와 계곡수, 하천수 및 지하수시료와 하천수의 경우는 하상퇴적물을 채취하였다. 광산의 시료채취는 동정·도곡·화천광산과 구봉광산은 2002년 9-10월에 실시하였으며, 동일과 옥동광산에 대해서는 2002년 4월에 자연수 시료와 하상퇴적물을 채취하였다.

채취된 자연수 시료는 시료채취 후 현장에서 수소이온농도(pH), 산화환원전위(Eh), 온도, 전기전도도, 탁도, 용존산소(DO)를 Orion사의 SA720 pH/Ion meter와 portable 290A pH meter 및 Conductivity/ TDS meter Model 124를 이용하여 측정하였고 양이온 정량분석은 AAS로 Na와 K를, ICP-AES를 이용하여 Mg, Ca, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb 등의 함량을 분석하였다. 일부 시료내의 As는 silica-based anion-exchange cartridges (500mg sorbent of 40 $\mu$ m particle size and 60-A pore size, )를 이용하여 As(III)과 As(V)를 분리하여 AAS(Aotomic Absorption spectrometry)를 이용하여 hydrated generator 분석법으로 측정하였다. 음이온 정량분석은 Dionex사의 IC(Ion Chromatography)를 이용하여 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>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>를 분석하였으며 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 적정법으로 측정하였다.

**주요어:** 폐금은광산, 비소, 연속추출(sequential extraction)

서울대학교 공과대학 지구환경시스템공학부(chon@snu.ac.kr)

하상퇴적물 시료는 대기중에서 자연 건조후 막자와 유발을 이용해 멩쳐진 부분을 분리시킨 다음 -80 mesh( <180 $\mu$ m) 입도로 체질하여 퇴적물에서 수계내로의 비소 이동의 가능성을 조사하기 위하여 퇴적물 시료에 대한 연속추출법(Sequential Extraction)을 적용하여 퇴적물 내의 비소의 존재형태를 조사하였다. 본 연구에서 사용한 연속추출법은 안주성 외(2002)에서 적용한 Keon et al.(2001), Tessier et al.(1979), 및 Loeppert and Inskeep(1996)의 분석법을 사용하였으며 Table 1에 요약하였다. 연속추출법을 적용한 시료내의 비소는 HITACHI사의 Z5010 Model의 GRAAS를 사용하여 분석하였다.

Table 1. The chemical extracts of Sequential extraction for As

step	chemical form of As	extractant	reference
Step 1	Ionically bound As	1M MgCl <sub>2</sub> (pH 8)	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 2	Strongly absorbed As	1M NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (pH 5)	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 3	As coprecipitated with carbonates	1M NaOAc(pH 5)	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Step 4	As coprecipitated with amorphous Fe oxyhydroxides	0.175M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.1M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Keon <i>et al.</i> (2001)
Step 5	As coprecipitated with crystalline Fe oxyhydroxides	0.3 M Sodium citrate, 1M sodium bicarbonate, Sodium dithionite	Loeppert and Inskeep(1996)
Step 6	sulfides and remaining recalcitrant As minerals	aqua regia	Ure(1995)

### 3. 화학분석 결과 및 결론

본 연구 대상 광산인 동일, 옥동, 동정, 화천, 구봉 및 도곡 광산 지역의 물시료의 pH는 옥동광산의 3.3-5.0의 산성을 보이는 갯내수 및 하천수 시료를 제외한 모든 시료에서 중성 내지 약 알칼리성을 나타내었으며 Eh 역시 대부분의 시료가 367-708 mV의 자연수의 pH-Eh의 범위내의 값을 보였다. 연구대상 광산지역에서의 갯내수, 하천수 및 지하수의 비소의 함량과 전체비소에 대한 As(III)의 함량비 및 기타 기준치를 초과하는 오염원들을 Table 2 에 나타내었다. 갯내수는 동일광산이 비소가 매우 부화된 값을 보였으며 하천수와 지하수는 동일, 옥동 및 구봉광산 지역에서 부화되어 하천수 및 지하수(먹는 샘물)의 기준치인 50 ppb를 초과하는 시료들도 있었다. 대부분의 물시료는 모두 As(V)로 존재하나, 일부 하천수 시료에서는 9~95%의 As(III)의 높은 비를 보였으며, 특히 화천광산의 선광장 하부의 계곡수에서는 모두 As(III)로 존재하는 것으로 나타나, 현재의 오염정도는 낮으나 향후 폐석 또는 광미로부터의 용출로 인해 함량이 증가할 경우 독성의 높은 As(III)로 인한 주변

경작지 및 환경오염의 심각성이 극대될 수 있음을 지시하고 있다.

Table 2. Arsenic concentration and other contaminants of mine, stream, and groundwater samples from the abandoned Au-Ag mine areas.

	Dongil	Okdong	Dongjung	Gubong	Dogok	Hwachon
Mine water	524	0.4 - 33	-	56.1	2.2	-
Stream water	0.9 - 117.6	n.d. - 50.2	0.25 - 10.8	3.6 - 62.9	0.1 - 6.0	n.d. - 1.6
Groundwater	0.9 - 63.5	0.2 - 68.9	3 - 15.4	0.5 - 101	0.7 - 0.8	0.5 - 1.4
As(III) ratio	9%(SW)	95%(SW) 70%(GW)	16-46%(SW) 82%(GW)	16-26%(SW) 2-39%(GW)	-	15-100%(SW)
Other contaminants	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> -N, Pb, Cd, Al	Zn	NO <sub>3</sub> -N	Cd, Zn	-

본 연구에서는 광미내의 전체적인 비소의 존재 형태를 확인하기 위해 비소에 초점을 맞춘 연속추출분석법을 적용하여 각 연구대상 지역의 하상퇴적물 내의 비소의 존재형태를 조사하였다. 이 연속추출분석을 통한 비소의 화학적 형태 분석은 비소를 이온교환성 형태(step1), 강한 흡착 형태(step2), 탄산염 결합형태(step3), 비정질 철수산화물 결합형태(step4), 결정질 철수산화물 결합형태(step5), 황화물 및 잔류상(step6)으로 구분되어졌다. 각 연구대상 광산지역에서 하천수시료 같이 채취한 1-2개의 하상퇴적물 시료에 대한 연속추출 결과의 비소의 각 단계별 함량은 Table3과 Fig. 1에 나타내었다.

Table 3. Concentrations(ppm)of As sequentially extracted in sediments from the abandoned Au-Ag mine areas.(DI:Dongil, OD:Okdong, GB:Gubong, HC:Hwachon, DJ:Dongjung and DG:Dogok mine)

	DI4	DI9	OD10	OD11	GB4	GB7	HC6	DJ2	DG3	DG4	DG7
Step 1	3.38	0.36	0.11	0.23	0.40	0.82	0.09	0.08	0.11	0.08	0.13
Step 2	41.95	2.21	1.18	2.16	7.59	62.23	1.56	34.17	2.50	2.69	2.24
Step 3	4.74	0.85	0.09	0.14	0.89	4.10	0.15	6.64	0.36	0.57	0.19
Step 4	82.74	38.46	5.57	9.50	45.93	134.34	16.65	386.37	7.47	6.21	7.02
Step 5	6.85	32.85	4.26	7.26	9.70	30.47	3.10	57.31	4.50	7.02	9.00
Step 6	172.16	102.11	56.51	57.79	63.52	99.56	49.46	468.60	39.95	7.41	9.20
Total	311.81	176.84	67.73	77.08	128.03	331.52	71.01	953.18	54.89	23.99	27.79

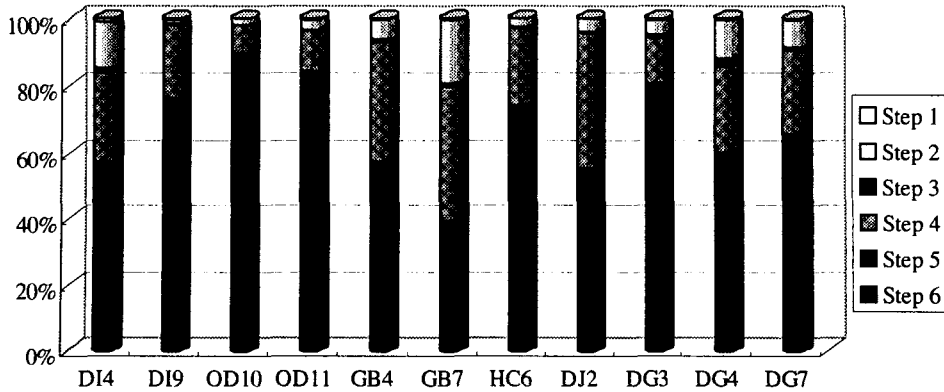


Fig. 1. Partitionings of As sequentially extracted in the abandoned Au-Ag mine areas.  
(Refer to the mine names in Table 3)

연속추출 결과 모든 시료에 공통적으로 이온결합과 탄산염 결합형태의 비소는 각각 0.01 ~ 1.08 %, 0.1 ~ 2.4% 로 다른 단계에 비해 비교적 낮은 값을 보였다. 대부분의 하상퇴적물은 강한 흡착 상태(Step 2)와 비정질 철수산화물 결합형태(step4) 및 황화물 및 잔류상(step6)의 비소가 비교적 높은 값을 나타내었으며 특히, 동일광산의 광미적치장 하부의 계곡수의 하상퇴적물 시료(D14)와 구봉광산의 적치장 유출수와 합수 후의 하천수 하상퇴적물 시료(GB7)에서 2단계의 강한 흡착형태의 비소가 15% 이상을 도시하였다. 환원환경에서의 하상퇴적물로부터의 재용출로 인한 오염이 심화될 수 있음을 지시하는 비정질 철수산화물 결합형태의 비소는 8.2 ~ 40.5%의 범위를 보이며, 특히 구봉광산과 동정광산에서 40%이상의 값을 보였으며, 옥동광산을 제외한 거의 모든 광산지역의 하상퇴적물에서 20%이상의 함량비를 보여 향후, 오염의 심화 가능성을 보여주었다. 황화물 및 잔류상의 비소로 존재하는 함량비는 구봉광산과 도곡광산에서 30%정도의 값을 보여 비교적 안정하여 재용출의 가능성이 적은 다른광산들의 55.2 ~ 83.4%의 범위에 비해 매우 낮은 값을 보였다.

#### 4. 참고문헌

- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. and Hemond, H.F., 2001, Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility sediments, *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 35, pp. 2778-2784.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, Vol. 51, pp. 844-851.
- 안주성, 김주용, 전철민, 문희수, 고일원, 김경웅, 2002, 폐금은광산 광미내 비소의 광물학적·화학적 형태 및 용출특성, 2002년도 추계학술발표회 논문집, 한국자원공학회, pp.77-82