

## 가학광산 주변 중금속 함유 토양입자의 이화학적 · 광물학적 특성연구

이충현<sup>1</sup> · 이선용<sup>1</sup> · 박찬오<sup>2</sup> · 김종원<sup>3</sup> · 이상환<sup>4</sup> · 박미정<sup>4</sup> · 정문영<sup>5</sup> · 이영재<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 지구환경과학과

<sup>2</sup>한국광물자원공사

<sup>3</sup>벽산엔지니어링(주) 지반사업부

<sup>4</sup>한국광해관리공단 광해기술연구소

<sup>5</sup>세명대학교 바이오환경공학과

## Characterization of Mineralogical and Physicochemical Properties of Soils Contaminated with Metals at Gahak Mine

Choong Hyun Lee<sup>1</sup> · Seon Yong Lee<sup>1</sup> · Chan Oh Park<sup>2</sup> · Jong Won Kim<sup>3</sup> · Sang Hwan Lee<sup>4</sup>  
Mi Jeong Park<sup>4</sup> · Moon Young Jung<sup>5</sup> · Young Jae Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University, Seoul, Korea

<sup>2</sup>Korea Resources Corporation, Seoul, Korea

<sup>3</sup>Geotechnical Department, Byucksan Engineering Corporation, Korea

<sup>4</sup>Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation, Korea

<sup>5</sup>Department of Bio & Environmental Eng., Semyung University, Choongbuk, Korea

### ABSTRACT

Soil samples collected in an area of Gahak Mine were investigated for the characterization of mineralogical and physicochemical properties of contaminants in soils. It is found that soils in the study area are contaminated by lead (Pb), copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), in which their concentrations are 595.3 mg/kg, 184.9 mg/kg, 712.8 mg/kg, and 10.64 mg/kg, respectively. All the concentrations exceed the concern criteria of Korean standard. Upon distribution patterns of metals identified by the sequential extraction procedure, our results show that more than 50% of metals are found as a residual type, and 30% are accounted for the association of Fe/Mn oxides. Interestingly, XRD results show that minium (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and cuprite (Cu<sub>2</sub>O) are identified in the soil samples, suggesting that the sources of the contaminants for Pb and Cu are these minerals. In SEM images, tens of  $\mu$ m of Pb oxides and Pb silicate-minerals are observed. We, therefore, note that the contamination of metals in the study area results from the direct influx and disturbance of tailings. Our findings indicate that the characterization of physicochemical and mineralogical properties of contaminated soils is a critical factor and plays an important role in optimizing recovery treatments of soils contaminated in mine development areas.

**Key words :** Mineralogical properties, Contaminant speciation, Tailings, heavy metals, Soil contamination

### 1. 서 론

1970년대 이후 국내에서는 경제성장과 산업구조 고도화에 따른 금속 및 비철금속의 수요 증가로 많은 광산이 가행되었다. 그러나 이러한 가행 광산의 휴·폐광기에 접어들면서 채광, 선광 및 제련과정 중 형성되었던 광미 입자들의 유출과 광산 폐수로 인한 많은 중금속 오염들이

사회적 이슈로 대두되었다(Bowell et al., 1994; Jung et al., 2004; Van Damme et al., 2010). 예를 들면, 광산 현장에서 선광된 정광의 제련과정에서 주변 토양에 유입된 미세입자들 내의 비소(As), 납(Pb), 구리(Cu) 등과 같은 중금속들은 토양의 오염원으로 작용하기도 하였다(Knight and Henderson, 2006). 특히 광미 댐의 파손으로 인한 광미의 유출은 토양 내 중금속 오염에 직접적으

\*Corresponding author : youngjlee@korea.ac.kr

Received : 2015. 6. 30 Reviewed : 2015. 7. 20 Accepted : 2015. 8. 3

Discussion until : 2015. 10. 31

로 많은 영향을 미쳤다(Macklin et al., 2003; Liu et al., 2005). 이러한 다양한 경로를 통해 유출된 중금속은 토양오염을 비롯하여 2차적인 환경오염을 일으키는 주요 원인으로 작용하며 농산물이나 가축에 축적되어 암을 비롯한 혈관계 질병, 신경 질환, 피부병 등과 같은 인체에 유해한 질병을 야기시키는 것으로 보고되고 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002; Hopenhayn, 2006).

국내에서는 중금속으로 오염된 토양 내 존재하는 오염원을 제거하기 위한 많은 시도가 진행되었으며 이에 따라 다양한 정화방법들이 제시되었다(Yang and Lee, 2007). 이러한 정화방법들 중 산과 같은 다양한 용매를 이용한 토양세척법이 주로 수행되었으나 이와 같은 용매를 이용한 세척법은 농경지를 대상으로 하는 토양의 복원에 있어서는 효율성이 떨어질 뿐만 아니라 오염원의 종류 및 존재형태에 따라 제한적이라는 문제점이 제기되고 있다. 최근, 이를 해결하기 위해 중금속을 포함하는 토양 입자의 이화학적 특성을 이용한 기법들이 제시되고 있으며, 이 경우 오염 토양의 광물학적 특성과 중금속의 존재형태 특성 규명이 필수적으로 요구된다.

일반적으로 토양 내 중금속의 존재형태를 설명하기 위한 토양 중금속 연구에서는 Tessier et al.(1979)이 제시한 5단계 연속 추출법을 사용하여 토양 내 중금속이 각각 이온교환성 형태와 탄산염, 철/망간-산화물, 유기물, 규산염과 연관되어 있는 상태들로 구분하고 있다. 그러나 토양 내 존재하는 중금속의 다양한 존재형태와 이화학적 특성은 연구 대상지역의 토양을 구성하고 있는 광물들의 특성에 따라 크게 변하기 때문에 무엇보다도 이들 중금속 오염원을 함유하고 있는 토양 광물에 대한 광물학적인 특성 규명이 같이 병행되어야 한다. 특히 토양 내 오염원의 저감 효율은 광물상, 광물의 결정상태, 다른 광물들과의 연계성과 같은 광물학적인 특성에 따라 크게 영향을 받는다고 보고되어 있다(Walker and Jamieson, 2005; Dermont et al., 2008). 특히 광산 인근을 대상으로 하는 토양의 경우 오염 중금속의 배출원이 광산의 광미입자인 사례가 많으므로 기존의 연속추출법과 토양의 광물학적 특성을 병행하여 심도있는 중금속의 존재형태 연구가 수행되어야 한다. 그럼에도 불구하고 국내에서는 연속추출법 및 토양의 화학적인 특성에 따른 중금속의 존재형태 연구사례들에 비해 토양 및 광미 입자의 광물학적인 특성을 기반으로 하는 연구들이 미비한 실정이다.

본 연구에서 대상으로 하는 가학광산 인근지역 토양의 경우 기존 연구들에서 납, 구리, 아연, 카드뮴이 환경기준치 이상으로 오염되어 있다고 보고되어 있다(Jung et al.,

1993; Yoo et al., 1996; Jung et al., 2001; Ok et al., (2003). 예를 들면, Yoo et al.(1996)의 연구에서는 개정 이전의 토양오염공정시험방법인 0.1 N HCl을 이용한 중금속 함량 분석을 통해 가학광산 인근 표토시료 내 납과 카드뮴의 평균 함량이 118.8 mg/kg, 7.35 mg/kg으로 당시의 토양오염우려기준을 초과하였다고 보고하였다. Ok et al.(2003)의 연구에서는 가학광산 인근 토양 내 중금속의 존재형태를 확인하기 위해 연속추출법을 수행한 결과 토양 내 카드뮴이 황화물 및 잔류성 형태로 존재하는 것으로 보고하였다. 이와 같이 기존에 수행한 가학광산 지역의 중금속 오염 특성 연구의 경우 주로 오염 농도 분포와 연속추출법을 이용한 중금속의 화학적 특성분석을 기반으로 연구가 수행되었다. 그러나 최근 적용되고 있는 토양 오염처리법(예, 선별법)에 핵심 인자라고 할 수 있는 토양입자들의 광물학적인 정보와 오염원의 존재형태에 대한 정보는 매우 부족하다.

따라서 본 연구에서는 다양한 중금속으로 오염된 가학광산 인근의 토양을 연구 대상으로 선정하고 연구대상지역 토양 내 존재하는 토양 입자들의 이화학적, 광물학적 특성을 규명 후 이를 복합적으로 해석하여 중금속 오염원의 존재형태를 규명하고자 하였다. 본 연구결과 연구대상지역의 토양의 납과 구리는 산화광물 형태로 존재하며, 이들 광물들은 광미가 직접적으로 토양 내 유입되어 잔존하는 것으로 나타났다. 이와 같은 연구 결과는 향후 광물자원 개발 현장의 후처리 단계에서 광물학적 특성을 바탕으로 한 토양환경 오염처리에 크게 기여할 것으로 여겨진다.

## 2. 연구 방법

### 2.1. 연구지역 및 시료 채취

본 연구지역은 가학광산 인근 중금속으로 오염된 A지역을 대상으로 설정하였다. 가학광산은 경기도 광명시에 위치하며 1900년대 초반부터 은, 동, 아연광이 개발되었으며 1972년까지 가행되었다. 이 지역에서 채광되던 광석 광물은 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS<sub>2</sub>), 황철석(FeS)이며 기존 선광장 및 광미장 부지에서 유실된 광미찌꺼기 및 폐석들이 인근 토양에 산재되어 있을 것으로 사료된다. 따라서 시료 채취는 조사지점의 현황 등을 고려하여 인근 발 토양인 A지역에서 핸드 오거를 이용하여 채취하였으며 대표성을 위해 A지역을 세 구역으로 나눈 뒤 각 구역에서 3 m의 간격을 두고 삼각형 모양으로 세 지점을 선정해 깊이 0~30 cm의 표토 시료를 채취한 후 고르게 배합하여 분석에 이용하였다.

## 2.2. 토성분석 및 중금속 농도 분석

입도에 따른 중금속의 오염농도를 확인하기 위하여 FRITSCH analysette 3 습식 분급기를 사용하여 연구대상 지역에서 채취한 시료에 대해 정밀 분급을 수행하였다. 공 급되는 공정수의 유량은 2.5 mL/초, 진동폭은 1.5 mm, 진 동시간은 5초, 분급시간은 총 20분이며 입도 분급 구간은 각각 10 mesh, 50 mesh, 325 mesh 체를 이용하여 수행하 였다. 토성분석은 입도분류 후 비중계법을 이용하여 실트 와 점토의 함량을 구분하였다. 또한 각각의 체에서 분리 된 토양시료를 여과 후 60°C에서 24시간 동안 건조 후 토양오염공정시험기준에 따라 왕수 추출 후 유도결합플라 즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 중 금속 농도분석을 실시하였다.

## 2.3. 연속추출법을 통한 중금속 분포 양상 분석

토양 내에 존재하는 오염 중금속의 분포 양상을 분석하 고자 연구대상지역의 토양시료를 각각 10, 50, 325 mesh 체로 입도분류 후 1 g씩 채취하여 Tessier의 5단계 연속추 출 방법(Tessier et al., 1979)에 따라 연속추출법을 수행 하였다. 추출된 용액은 유도결합플라즈마 원자방출분광기 (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 중금속의 총 농도를 분석하였다.

## 2.4. X-선 회절(XRD) 분석

중금속이 포함된 연구대상지역 토양의 광물상을 확인하 기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시 하였다. 시료를 분말(powder) 형태로 만든 후 Rigaku 社 의 D/MAX-2500V/PC를 이용하여 Cu-K $\alpha$  광원으로 수행 하였으며, 분석조건은 2 theta 5~65°의 범위에서 스캔속도 (scan speed)는 1°/min, 스텝 사이즈(step size)는 0.01°으 로 측정하였다.

## 2.5. 주사전자현미경(FE-SEM/EDS) 분석

주사전자현미경(field emission scanning electron micro- scope/energy dispersive spectrometer, FE-SEM/EDS, FEI model Quanta 250 FEG)의 후방산란전자(back scattered electron, BSE)를 이용한 BSE 모드 상에서 상대적으로 질량이 큰 원소(예, Pb, Zn, Cu)를 포함한 광물들을 토양 의 일반적인 구성광물인 규산염 광물들과 구분하고 이를 바탕으로 EDS 성분분석을 수행하였다. 대상지역 토양에 서 중금속 원소를 포함하는 광물입자의 형상과 중금속 원 소의 확인을 위해 중금속의 농도가 가장 높은 325 mesh

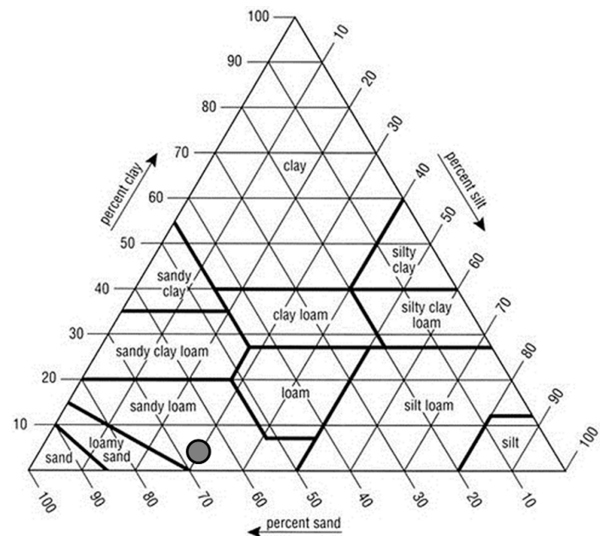


Fig. 1. Texture analysis of soils in the study area at Gahak Mine, Gwangmyeong, Gyeonggi Province, Korea.

Table 1. Metal concentrations of soils as a function of particle size in the study area at Gahak Mine, Gwangmyeong, Gyeonggi Province, Korea

| Sample<br>(particle size) | Pb<br>(mg/kg) | Cu<br>(mg/kg) | Zn<br>(mg/kg) | Cd<br>(mg/kg) |
|---------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| GH 001<br>(origin)        | 595.3         | 184.9         | 712.8         | 10.64         |
| GH 002<br>(10~50 mesh)    | 463.3         | 203.2         | 471.3         | 7.64          |
| GH 003<br>(50~325 mesh)   | 631.2         | 227.0         | 751.7         | 10.53         |
| GH 004<br>(< 325 mesh)    | 765.5         | 280.1         | 861.3         | 11.45         |

체 이하 시료를 선택하여 주사전자현미경 전용 홀더에 탄 소 테이프로 고정시키고 백금도금 후 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 대상지역 토성분석 및 중금속 농도 분석

연구대상지역 토양 시료의 모래(sand), 실트(silt), 점토 (clay) 함량은 평균 67.3%, 29.5%, 3.3%로 각각 나타났 으며, 미국 농무성법에 따른 토성삼각도표에 도시한 결과 사양토(sandy loam)로 분류되어 전형적인 밭 토양의 토성 을 보이는 것으로 확인되었다(Fig. 1).

토양 시료 내 중금속 농도 분석 결과를 Table 1에 나 타내었다. 분석결과, 원토양에서 납(Pb) 595.3 mg/kg, 구 리(Cu) 184.9 mg/kg, 아연(Zn) 712.8 mg/kg, 카드뮴(Cd)

10.64 mg/kg으로 나타났으며 이들 중금속의 농도는 각각 토양오염공정시험기준의 우려기준인 200, 150, 300, 4 mg/kg을 초과하였다. 특히, 납은 원토양에서 대책기준인 600 mg/kg에 매우 근접한 수치를 보였고, 10~50 mesh 구간에서만 대책기준에 미달하여 나타났을 뿐 나머지 모든 입경구간에서 대책기준을 초과하는 값을 나타내었다.

또한, 카드뮴, 구리, 아연의 농도는 전 입경구간에서 우려기준을 초과하였으며, 특히 325 mesh 이하 구간에서 각각 최대 11.45, 280.1, 861.3 mg/kg으로 가장 높은 농도 값을 나타내었다. 이와 같이 오염 중금속인 납, 구리, 아연, 카드뮴은 입경이 작아질수록 오염농도가 증가하는 양상을 보였다. 이러한 양상은 기존 연구에서 보고된 것처럼 미립의 입경에서 비표면적의 증가로 인한 중금속의 농집 경향 연구결과들과(Singh et al., 2005; Chakraborty et al., 2007) 잘 일치한다. 그럼에도 불구하고, 325 mesh 이상 구간의 입도에서도 이들 오염 중금속의 농도가 기준치 이상으로 나타나므로 단순한 중금속 이온의 흡착으로 인한 오염뿐만 아니라 중금속 원소를 포함하는 오염원 입자가 직접적으로 토양에 잔존하여 입도구간 전체에 걸쳐 높은 오염농도를 보이는 것이라 판단된다.

### 3.2. 연속추출법을 통한 중금속 존재 분포 양상

연구대상지역인 A지역 시료에 대해 Tessier et al. (1979)이 제시한 5단계 연속추출법을 이용하여 도출된 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 오염 중금속인 납, 구리, 아연, 카드뮴의 분포는 주로 3단계인 철/망간-산화물 형태와 5단계 잔류성 형태가 지배적인 것으로 확인된다. 납은 각 입도구간에서 3단계로 존재하는 비율이 31.8%, 35.4%, 33.8%이며 5단계의 비율이 49.5%, 59.6%, 56.6%로 확인되었다. 구리는 3단계가 52.3%, 33.5%, 36.7%, 5단계가 44.9%, 64.2%, 59.0%이며 아연 또한 3단계가 36.1%, 47.8%, 34.9%, 5단계가 53.9%, 41.9%, 55.9%로 나타나 이들 중금속 대부분이 철/망간-산화물과 잔류성 형태가 지배적인 것으로 확인되었다. 카드뮴도 유사한 형태를 보이거나 타 중금속과는 달리 1단계의 형태로 5~6% 정도 존재하는 것으로 나타났다. Tessier et al.(1979)의 연속추출법은 광물 표면에 단순 흡착형태(outer-sphere complexes)로 되어 있는 원소는 판별해 낼 수 있으나 특정 광물에 공유결합을 통해 상대적으로 강하게 결합되어 있는 형태(inner-sphere complexes)와 광물 구조 내에 병합되어 있는 형태를 구별하는 것에는 한계가 있으므로 결합의 정도를 판단하기보다는 상관성이 높은 광물상으로 설명하는

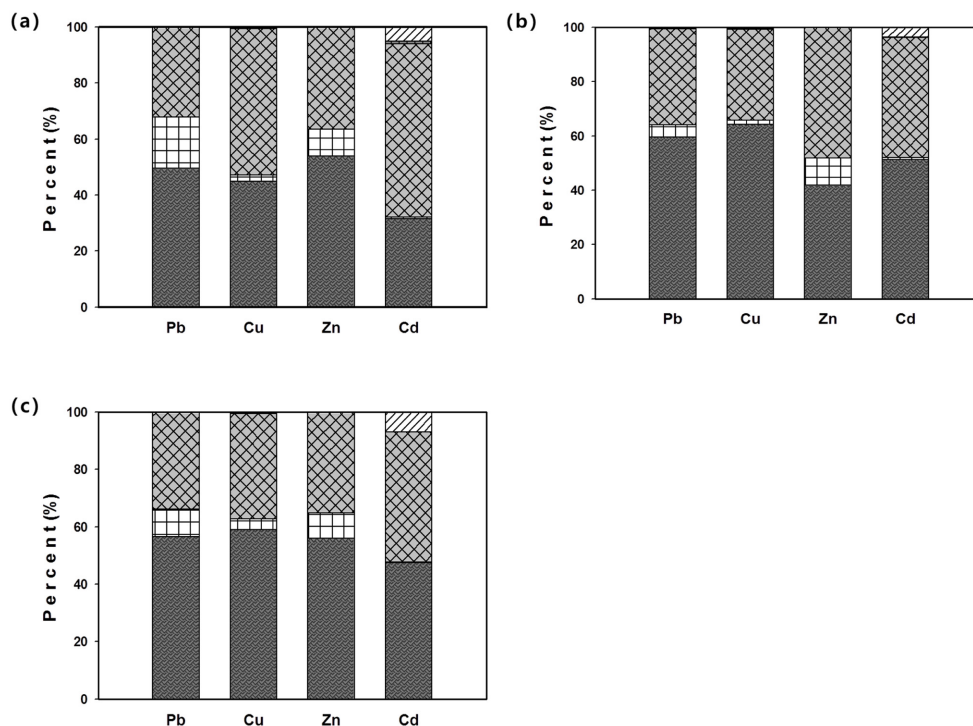


Fig. 2. Distribution of metals for soils as a function of particle size (a) 10~50 mesh (b) 50~325 mesh (c) under 325 mesh after sequential extraction.

▨: exchangeable, ▨: carbonates, ▨: Fe/Mn oxides, ▨: organics, ▨: residual.

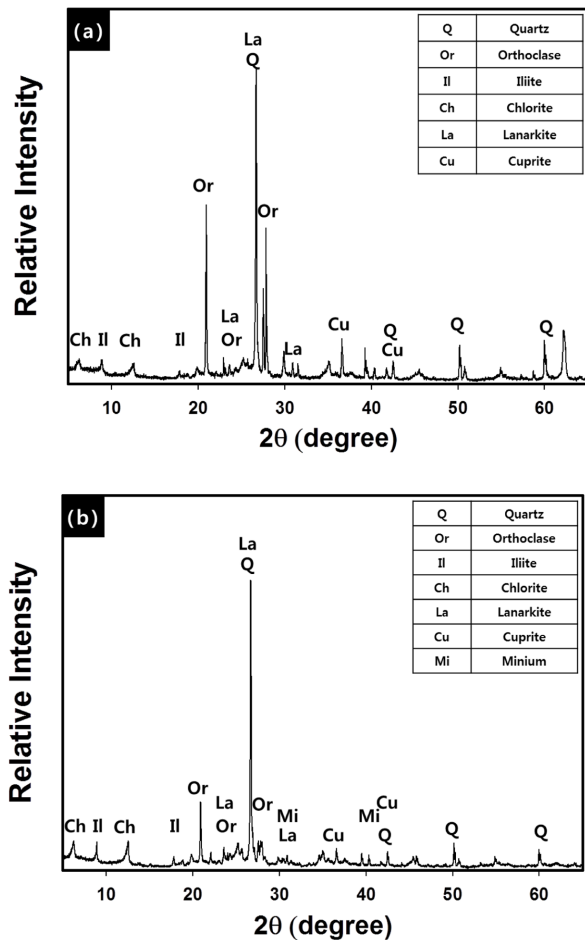


Fig. 3. XRD results for soil samples, (a) 50/325 mesh, and (b) under 325 mesh.

것이 더 적합하다고 판단된다. 따라서 본 연구에서 수행한 연속추출법을 통해 나타난 연구대상지역의 오염 중금속인 납, 구리, 아연, 카드뮴은 주로 광물구조 내에 병합 또는 광물 자체의 구성원소로 존재하고 있으며 철/망간-산화광물과의 상관성 또한 높은 것으로 판단된다. 이와 같은 결과로부터 연구대상지역의 오염 중금속들은 광물의 결정구조 내에 존재하는 비율이 높기 때문에 용매를 이용한 단순한 탈착 및 용출 등 화학적 방법 적용에 따른 오염 중금속 제거는 매우 난해할 것으로 판단된다. 따라서 오염 중금속과 결합된 광물의 이화학적 및 광물학적 특성을 파악하여 일반적인 토양광물과 선택적으로 분리시킬 수 있는 방법(예, 선별법)의 적용이 필요할 것으로 사료된다.

### 3.3. X-선 회절 분석결과

연구대상 토양시료에 대해 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 토양 시료의 X-선 회절 분석 결과 원토

양 50/325 mesh 구간에서는 석영, 정장석, 일라이트, 녹니석 등의 규산염광물 및 토양구성광물이 확인되었으며, 특히 납을 포함하고 있는 라나카이트(lanarkite,  $Pb_2OSO_4$ ) 광물상도 확인되었다. 또한 원토양 325 mesh 이하 구간에서도 석영, 백운모, 회장석, 조장석 등의 규산염 광물 외에 미니움(minium,  $Pb_3O_4$ ), 큐프라이트(cuprite,  $Cu_2O$ )가 확인되어 연구대상지역 오염 중금속인 납과 구리를 포함하는 광물상이 나타났다. 따라서, 이러한 X-선 회절분석의 결과는 연구대상지역 토양 내에 중금속 오염원(광미)이 직접 유입되어 있고 X-선 회절분석에서 검출이 가능할 정도로 많은 비율이 토양 내 입자상으로 존재하는 것으로 해석된다.

### 3.4. 주사전자현미경 분석 결과

연구지역 토양 시료의 주사전자현미경 분석결과를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. A지역의 오염중금속인 납, 구리, 아연, 카드뮴은 상대적으로 토양의 일반적인 구성광물인 규산염광물에 비해 원자량이 무거운 원소이므로 주사전자현미경의 BSE 모드에서 중금속 원소를 포함하는 광물들을 식별해내고자 하였다. 금(Au), 은(Ag), 구리, 납, 아연 등이 가학광산에서 주로 생산되었으므로 일부 시료에서는 Fig. 4a와 같이 금 원소를 포함하는 입자가 확인되었다. 또한 Fig. 4a, b, c에서 납을 포함하는 입자를 확인하였으며, 이들 입자의 경우 직경은 수  $\mu m$ 에서 수십  $\mu m$ 까지 다양하게 나타났다. 또한 입자의 구성원소를 EDS 분석을 통해 확인한 결과 납을 포함하는 입자는 납-산화광물, 또는 납, 망간, 철-규산염광물 등의 형태로 확인되었다. Fig. 4b, c와 같이 납은 BSE 상에서 입자 내 밝은 부분에 존재하며 광물입자의 구성 원소로써 존재하는 형태로 확인되었다. 특히 Fig. 4d 입자의 경우에는 납과 함께 망간, 철이 같이 입자를 구성하고 있으며 미량이지만 아연을 포함하고 있는 규산염광물 또는 산화광물 입자로 판단된다.

이와 같이 연구대상지역의 시료 중 중금속 원소인 납을 포함하는 입자는 주사전자현미경의 BSE 모드를 통해 쉽게 판별해 낼 수 있으며 이들 입자는 수십  $\mu m$  이내의 미립으로 존재하였다. 뿐만 아니라, X-선 회절분석 결과에서 확인되었던 납-산화광물 형태가 가장 지배적으로 나타났다. 일부 입자의 경우 산화광물형태와 철, 망간과 함께 납, 아연 등이 복합적으로 존재하는 금속원소-규산염광물 입자로도 존재하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 수행한 Tessier et al.(1979)의 5단계 연속추출법 결과와도 매우 잘 일치한다. 그럼에도 불구하고

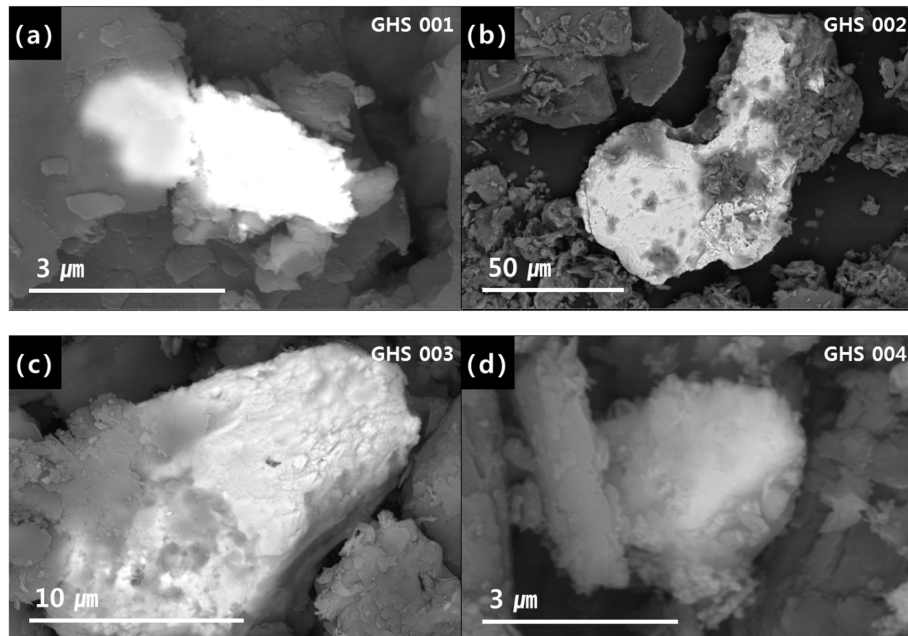


Fig. 4. SEM images for soil particles.

Table 2. Chemical compositions of soil samples in SEM-EDS analysis (wt.%)

| Sample  | O    | Al  | Si  | Mn   | Fe   | Zn  | Pb   | Au   |
|---------|------|-----|-----|------|------|-----|------|------|
| GHS 001 | 6.2  | 0.6 | —   | —    | —    | —   | —    | 92.0 |
| GHS 002 | 18.3 | 1.1 | 1.4 | —    | —    | —   | 76.8 | —    |
| GHS 003 | —    | 2.2 | —   | —    | —    | —   | 72.3 | —    |
| GHS 004 | 29.1 | 4.9 | 8.1 | 16.9 | 12.2 | 1.6 | 27.2 | —    |

고, 연구대상지역의 오염 중금속인 구리, 카드뮴의 경우 주사전자현미경 상에서 직접적으로 확인할 수 없었다. 이는 카드뮴은 오염농도가 10 mg/kg 내외의 극미량이며 구리의 경우 토양 내 다량 존재하는 철과 원자량 차이가 크지 않으므로 본 연구에서 사용한 BSE 상의 밝기 차이를 통한 중금속 원소 구분에서 철을 포함하는 광물과 구분이 매우 난해한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

폐광산인 가학광산 인근 A지역 토양입자의 이화학적 · 광물학적 특성을 바탕으로 중금속 오염원의 존재형태를 규명하고자 하였다. 연구대상 A지역의 토양은 주로 납, 구리, 아연, 카드뮴에 의해 오염되어 각각 토양오염공정시험기준의 우려기준을 초과하였으며 납의 경우 입도분류를 하지 않은 원토양에서 595.3 mg/kg으로 대책기준인 600 mg/kg에 근접한 수치를 보였다. 5단계 연속추출법으로 각 중금속 원소의 분포양상을 확인해본 결과 납, 구리, 아연,

카드뮴은 광물 내에 존재하는 5단계 잔류성 형태로 ~50% 이상 존재하였고, 약 30% 정도가 철/망간 산화물 형태로 존재하여 3, 5단계의 비율이 가장 지배적임이 확인되었다. X-선 회절분석을 통해 분석한 결과 연구대상지역 토양시료에서는 토양을 구성하는 규산염광물 외에 납을 포함하는 미니움( $Pb_3O_4$ )과 구리를 포함하는 큐프라이트( $Cu_2O$ )가 확인되었다. 이러한 결과를 통해 연구대상지역 토양의 오염 중금속은 산화광물의 광물상으로 존재하며 X-선 회절분석에서 검출될 정도로 토양 내 높은 비율로 존재하는 것으로 판단된다. 주사전자현미경(SEM-EDS) 분석을 수행한 결과 중금속을 포함하는 입자는 수십  $\mu m$  미립으로 존재하는 것으로 나타났으며, 납-산화광물 및 납, 아연-규산염광물로 나타났다. 이와 같은 결과를 연속추출법 결과와 교차분석을 해본 결과 A지역의 중금속 오염원은 광미입자가 토양에 직접 유입되어 산화광물의 입자상으로 잔존하는 비율이 높은 것으로 판단된다. 이러한 오염원을 포함하는 미립의 산화광물을 제거하기 위해서는 미립에 제한적인 세척법을 선택하기보다는 광물 고유의

특성을 이용한 정화방법(예, 선별법)을 적용하는 것이 필요하다. 본 연구의 결과는 향후 정화방법의 선정 및 적용에 있어서, 오염 토양 내 존재하는 중금속의 존재형태에 대한 이화학적 정보와 광물학적 특성 규명이 가장 우선시 되어야할 기초 인자이며 매우 핵심적인 역할을 담당하고 있음을 시사하고 있다.

## 사 사

본 논문은 2014년 한국광해관리공단 『중금속오염토양 선별처리 파일럿장비 제작 및 실증화 사업』의 지원 및 2014년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2014R1A2A2A01007294).

## References

- Bowell, R.J., Morley, N.H., and Din, V.K., 1994, Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana, *Appl. Geochem.*, **9**, 15-22.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., and Charlet, L., 2007, Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica, *J. Coll. Interface Sci.*, **309**, 392-401.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M., 2008, Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications, *J. Hazrd. Mater.*, **152**, 1-31.
- Hopenhayn, C., 2006, Arsenic in Drinking Water: Impact on Human Health, *Elements*, **2**, 103-107.
- Jung, K.C., Kim, B.J., and Han, S.G., 1993, Survey on Heavy Metals Contents in Native Plant near Old Zinc - Mining Sites, *Korean J. Environ. Agric.*, **12**(2), 105-111.
- Jung, G.B., Kim, W.I., Park, K.L., and Yun, S.G., 2001, Vertical Distribution of Heavy Metals in Paddy Soil Near Abandoned Metal Mines, *Korean J. Environ. Agric.*, **20**(4), 297-302.
- Jung, M.C., Jung, M.Y., and Choi, Y.W., 2004, Environmental Assessment of Heavy Metals Around Abandoned Metalliferous Mine in Korea, *Economic and Environmental Geology*, **37**(1), 21-33.
- Knight, R.D. and Henderson, P.J., 2006, Smelter dust in humus around Rouyn-Noranda, Québec, *Geochemistry: Exploration. Environment, Analysis*, **6**, 203-214.
- Liu, H., Probst, A., and Liao, B., 2005, Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China), *Sci. Total Environ.*, **339**, 153-166.
- Macklin, M.G., Brewer, P.A., Balteanu, D., Coulthard, T.J., Driga, B., Howard, A.J., and Zaharia, S., 2003, The long term fate and environmental significance of contaminant metals released by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures, County, upper Tisa Basin, Romania., *Appl. Geochem.*, **18**, 241-257.
- Ok, Y.S., Kim, S.H., Kim, D.Y., Lee, H., Lim, S.K., and Kim, J.G., 2003, Feasibility of Phytoremediation for Metal-Contaminated Abandoned Mining Area, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **36**(5), 323-332.
- Singh, M., Sharma, M., and Tobschall, H.J., 2005, Weathering of the Ganga alluvial plain, northern India: implications from fluvial geochemistry of the Gomati River, *Applied Geochemistry*, **20**, 1-21.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, **17**, 517-568.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M., 1979, Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Van Damme, A., Degryse, F., Smolders, E., Sarret, G., Dewit, J., Swennen, R., and Manceau, A., 2010, Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 3707-3720.
- Walker, S.R. and Jamieson, H.E., 2005, The speciation of arsenic in iron oxides in mine wastes from the giant gold mine, N.W.T.: Application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale, *The Canadian Mineralogist*, **43**, 1205-1224.
- Yang, J.W. and Lee, Y.J., 2007, Status of Soil Remediation and Technology Development in Korea, *Korean Chemical Engineering Research*, **45**(4), 311-318.
- Yoo, S.H., Ro, K.J., Lee, S.M., Park, M.E., and Kim, K.H., 1996, Distribution of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Paddy Soils around an Old Zinc Mine, *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, **29**(4), 424-431.