

Tracking lead contamination sources of sediments in Lake Andong using lead isotopes

Jin-Ju Park, Ki-Joon Kim, Suk-Min Yoo, Eun-Hee Kim, Kwang-Seol Seok,
Hyung Seon Shin¹ and Young-Hee Kim[★]

National Institute of Environmental Research of Environmental Research, Incheon 404-170, Korea

¹Korea Basic Science Institute, Ochang, 363-883, Korea

(Received September 1, 2012; Revised November 30, 2012; Accepted November 30, 2012)

납 동위원소를 이용한 안동호 퇴적물 중의 납 오염 기원

박진주 · 김기준 · 유석민 · 김은희 · 석광설 · 신형선¹ · 김영희[★]

국립환경과학원 화학물질연구과, ¹한국기초과학지원연구원 환경과학연구부

(2012. 9. 1. 접수, 2012. 11. 30. 수정, 2012. 11. 30. 승인)

Abstract: The objective of this study was to identify Pb pollution sources of sediments in Lake Andong. We analysed Pb isotopes in sediments from Lake Andong, soils and mining tails from the watershed as well as sludges and wastewater from zinc smelting facilities which exists in upper stream of Lake Andong. The Pb isotope ratios ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) for sediments are 0.827 ± 0.004 and 2.041 ± 0.015 , which showed similar values with those of mining tails, 0.815 ± 0.002 and 2.016 ± 0.006 , respectively. The isotopic ratio values of soils existed in the range of 0.756~0.881 and 1.872~2.187. In imported zinc ores, the isotopic ratio values existed in the range of 0.816~0.956 (mean 0.832) and 2.029~2.219 (mean 2.059). These values were similar to those in zinc and lead concentrate originated from Canada and South America. Additionally, isotopic ratio values for sludge and wastewater were 17.515 ± 0.155 , 15.537 ± 0.018 , and 37.357 ± 0.173 , respectively. The Pb isotopic ratio of sediments showed binary combination patterns with soil and mining tails, which were similar to those for Korean Pb ore.

요 약: 본 연구는 안동호 퇴적물 중의 납 오염 기원을 조사하기 위해 안동호 퇴적물, 안동호 유역의 토양, 광미퇴적물 및 아연제련시설의 부산물 중의 납 동위원소를 분석하고 국내·외 결과와 비교하였다. 안동호 퇴적물 중의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.827 ± 0.004 및 2.041 ± 0.015 로서 광미퇴적물의 0.815 ± 0.002 및 2.016 ± 0.006 와 유사한 값을 나타내었으며, 토양 중 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.756~0.881 및 1.872~2.187로 퇴적물 및 광미퇴적물에 비해 넓은 범위의 납 동위원소 분포를 나타냈다. 아연 광석의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.816~0.956(평균 0.832), 2.029~2.219(평균 2.059)로서 비교적 넓은 범위의 동위원소 조성변화를 보였으며, 폐수 및 슬러지 중의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.883~0.905(평균 0.887), 2.127~2.156(평균 2.133)로 나타났다. 안동호 퇴적물은 연화광산의 광상과 유사한 납 동위원소 분포특성을 보였으며, 광미퇴적물과 토양에 의한 혼합 특성을, 아연제련시설의 경우, 캐나다 및 호주 등으로부터 수입된 아연 광석에 의한 납 동위원소 분포와 유사한 분포 특성을 나타냈다.

Key words: lead isotope, source tracking, lake sediment, mining tails

[★] Corresponding author

Phone : +82-(0)32-560-7204 Fax : +82-(0)32-568-2039

E-mail : heek89@korea.kr

1. 서 론

최근 UNEP(United Nations Environment Programme)에서는 2005년 제 25차 집행이사회의 결정에 따라, 납 및 카드뮴의 위해성 저감을 위한 국제적 조치 마련을 위해 과학적 정보 수집 및 각국의 의견 수렴을 거쳐 인체 유해성, 장거리 이동성 등에 대한 보고서를 발간하였다. 이 보고서에 따르면 우리나라는 세계 3위의 납 사용국으로서, 특히 아시아 지역에서 전 세계 납 생산량의 1/3 이상을 생산하고 있으며, 중국의 납 생산량은 2009년에 비해 2010년 13% 증가하였으며, 미국과 더불어 최대 납 사용국이다.¹

납은 휘발성이 낮아, 대부분 입자에 흡착하여 이동하므로 에어로졸의 이동특성에 따라 대기 이동이 달라지며 주로 점오염원의 납 배출의 20~60%는 배출원 부근에 침적되며 20%는 확산되어 이동한다. 특히 5~10%의 납은 장거리이동을 통해 북극 등에서도 산업화 이후 납 농도의 증가가 나타났으나, 1970년대 후반 유연휘발유의 사용 저감으로 인해 전 지구상의 대기 중 납 농도 감소와 함께 북극의 얼음 층의 납 농도 또한 감소되었다. 특히 우리나라의 경우, 최대 납 생산 및 사용국인 중국의 인접국으로서, 황사, 먼지 등에 흡착되어 국내로 유입될 수 있으므로, 이러한 납 오염에 대한 유입 경로 및 오염원에 대한 연구가 필요하다.

자연계에 존재하는 납 안정동위원소는 ²⁰⁴Pb(1.4%), ²⁰⁶Pb(24.1%), ²⁰⁷Pb(22.1%), ²⁰⁸Pb(52.4%)로, ²⁰⁴Pb을 제외하고 나머지 동위원소들은 각각 ²³⁸U, ²³⁵U, ²³²Th의 방사성 붕괴로 인해 생성되는 방사기원(radiogenic) 동위원소로서, 방사 기원 동위원소가 더 이상 형성되지 않는 납 광석은 상대적으로 계속 형성되는 주변 암석과 다른 동위원소 비율을 갖게 된다. 이러한 원리로 납 광석은 산지에 따라 고유의 동위원소 비를 갖게 된다. 일반적으로 납 오염은 광산, 제련, 산업적인 사용, 폐기물소각, 화석연료의 연소, 납이 첨가된 가솔린의 사용 등 인간 활동으로 인해 발생된다. 이러한 오염 때문에 자연계 납 동위원소 비율이 변하게 되며, 납 오염원 추적에 납 동위원소 분석이 널리 활용되고 있다.²

본 연구의 조사지점인 안동호 상류 유역은 국내 최대 납, 아연 금속광산인 연화광산 및 장군광산이 위치하고 있던 지역으로서, 특히 연화광산은 2009년 환경부 폐금속 광산 토양오염 실태조사 결과에 따르면, 폐광미가 2백만 m³, 폐석량이 4백 m³이 산재되어 있

며, 토양 중의 납, 아연이 토양오염 우려기준을 초과한 것으로 나타나, 오염개연성이 높아 시급히 복원이 필요한 1등급 광산으로 분류된 바 있다.³ 특히 이 지역의 평균 경사도는 40.5%로 협곡이 많고 경사가 급해, 집중강우 시 안동호로의 광미퇴적물의 유입이 크게 나타날 수 있다. 또한 상류에 주요 중금속 배출원으로 알려져 있는 아연제련시설이 위치하고 있어, 안동호 퇴적물의 오염기원에 대한 많은 논란이 있어왔다. 따라서 본 연구에서는 안동호 퇴적물 중의 납 오염 기원 추적을 위해, 안동호 퇴적물 및 안동호 유역 토양, 광미퇴적물과 함께, 안동호 상류에 위치한 아연제련시설의 아연광석, 폐수 및 슬러지 등의 납 동위원소를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료채취

안동호의 퇴적물 시료는 2010년 5월 및 10월에 국가측정망 중 호소측정망 지점인 안동호 1, 2, 3 지점에서 코어 샘플러를 이용하여 채취하였다. 코어시료는 표층에서부터 2 cm 간격으로 시료를 절단하여, 시

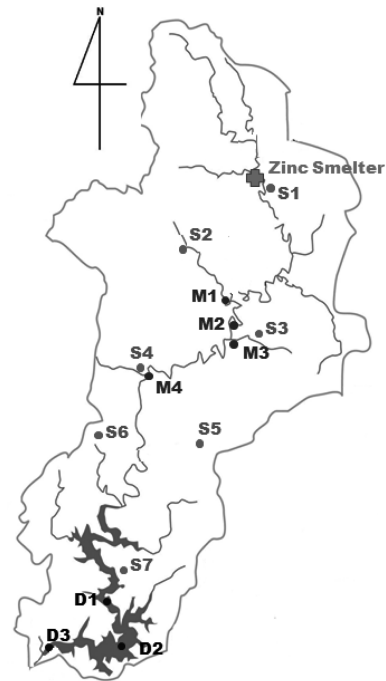


Fig. 1. Map of Lake An-dong basin and sampling sites (S: Soil; M: Mining tails; D: Sediment).

료별로 동결건조 후 분쇄하여 표층으로부터 3개씩, 총 18 개의 퇴적물 시료 중의 납 동위원소를 분석하였다.

토양 시료는 안동호 유역에서 아연제련시설 및 안동호의 공간적 분포를 고려한 7개 지점에서 2010년 10 월에 채취하였으며, 광미퇴적물 시료는 안동호로 유입이 가능한 낙동강 상류의 하천 인근의 4개 지점에서 채취하였다. 자세한 환경시료 채취 지점은 Fig. 1에 제시하였다. 또한 안동호 상류지역에 위치한 아연제련시설에서의 납 동위원소 배출특성을 조사하기 위해 아연 광석(5개), 슬러지(4개) 및 폐수(3개) 등의 폐기물과 함께 황산(1개) 등 제품에서의 납 동위원소를 분석하였다.

2.2. 분석방법

채취한 시료는 동결건조 후 막자사발을 이용해 균질화 하였으며 균질화된 시료에서 0.2 g 정도를 정확히 취해 테플론 분해 용기(Teflon digestion vessel, Savillex, USA)에 넣고 혼합산($\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$)을 이용하여 분해하고 최종적으로 1% 질산용액으로 20 g을 만들어, ICP-OES (Optimer 5000DV, Perkin Elmer, USA)로 납 화합물을 분석하였으며, 이 용액을 다시 20 배 희석하고 여기에 질량분별을 보정하기 위해 Thallium (Tl)을 spike 하여 고분해능 다검출기 유도결합플라즈마 질량분석기(Multi-collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS)로 납 동위원소를 분석하였다.

납 동위원소(^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)는 총 9개 검출기 중 center faraday 검출기를 기준으로 왼쪽에 위치한 L1 검출기로 ^{204}Pb 를 측정하며, 오른쪽에 위치한 H1, H2, H3사용하여 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb 를 측정한다. 또한 시료에 첨가한 ^{203}Tl 과 ^{205}Tl 은 각각 L2와 center 검출기로 측정하며, ^{204}Pb 에 중첩되는 ^{204}Hg 의 간섭을 보정하기 위해 ^{204}Hg 동위원소인 ^{202}Hg 를 측정하였다. Pb 동위원소 표준물질로는 NIST SRM 981을 사용하였다. Table 1과 Table 2에 각각 기기측정조건과 Pb 동위원소 측정의 검출기 배열을 표시하였다. 납 동위원소 분석은 한국기초과학지원연구소에서 수

Table 1. Operating parameters for MC-ICP-MS

RF power	1200W
Cooling gas	15 L/min
Acceleration voltage	-2000V
Ion lens	Automatic
Sample cone	Nickel
Skimmer cone	Nickel
Mass resolution	Low (m/ m=400)
Sampling mode	10-15 cycles
Integration time	4.2 s per cycle
Nebuliser	PFA-100
Sample uptake rate	~0.1 mL/min
Auxiliary gas	0.7 L/min
Sample gas	1.0-1.05 L/min

행되었다.

3. 결과 및 고찰

안동호 퇴적물의 납 오염 기원을 추적하기 위해 안동호 퇴적물, 안동호 유역의 토양과 하천 양안에 산재되어있는 광미퇴적물과 함께 안동호 상류에 위치한 아연제련시설의 부산물 중의 납 동위원소를 분석하였다.

안동호 퇴적물 중 납 농도는 72.5 ± 10.8 mg/kg으로 미국 해양대기관리청(NOAA, National Oceanic and Atmospheric Administration)의 퇴적물 기준인 ERL (Effects Range-Low) 기준 46.7 mg/kg을 초과하는 것으로 나타났다. 퇴적물 중의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.827 ± 0.004 및 2.041 ± 0.015 로서 광미 퇴적물의 0.815 ± 0.002 및 2.016 ± 0.006 와 유사한 값을 나타내었다.

안동호 상류지역에는 연화, 쌍전, 옥방 및 장군광산 등의 서로 다른 4 개의 주요광산이 위치하고 있었으며, 특히 연화광산의 광미는 광산 개발이 주로 이루어졌던 1940~1970 년대에 대규모로 인근 하천으로 유입된 것으로 보고된 바 있다. 기존 국내 연구결과에 따르면, 연화광산의 광석광물 시료들의 납 동위원소 분석값은 인접지역에 위치한 장군광산의 분석값과 분포범

Table 2. Cup configuration of MC-ICP-MS

	L3	L2	L1	Ce	H1	H2	H3
Cup configuration	^{202}Hg	^{203}Tl	^{204}Pb	^{205}Tl	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Corr-Interfer			^{204}Hg				

^{205}Tl and ^{203}Tl were used mass bias correction

위가 서로 겹치지 않으며, 국내 다른 광산들에 비해 상대적으로 높은 방사기원 납 동위원소를 갖고 있는 것으로 나타났다.^{4,5} 특히 연화광산의 방연석들은 한반도의 선크브리아 기저지각과 유사한 변화경향을 따르는 것으로 보고되었다. 안동호 퇴적물 및 광미퇴적물의 경우, 연화광산과 유사한 납 동위원소 비율을 보이며, 우리나라 금속광상에 의한 혼합패턴을 보이는 것으로 나타났다.

안동호 유역의 토양 중 납 농도는 16.0±3.9 mg/kg로서, 일반적으로 알려진 지각 내 납의 평균농도인 10~20 mg/kg이내이나, 국내 배경농도인 6.1±12.1 mg/kg 보다는 높게 나타났다. 토양 중 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb는 0.756~0.881 및 1.872~2.187로 퇴적물 및 광미퇴적물에 비해 넓은 범위의 납 동위원소 분포를 나타냈다. 특히 연화광산 인근인 석포(S-1) 지점의 경우, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb가 0.756 및 1.872의 가장 낮은 동위원소 비율 값을 보였다. 본 연구에서 분석한 시료는 각 광산의 인근지역의 토양시료로서 광석의 조성과는 달라서 정확한 비교는 어려우나, 연화광산의

광상들의 납 동위원소 값이 인근의 장군광산의 값들에 비해 낮은 동위원소 값을 갖는 것과 연관이 있을 수 있음을 추정하게 해준다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 광미퇴적물 및 안동호 퇴적물의 동위원소 분포특성이 연화광산의 광물 특성과 유사한 것으로 나타났으며, 안동호 퇴적물은 연화광산의 광석 및 광미퇴적물과 인근 지역 토양과의 혼합특성을 갖는 것으로 나타났다.

안동호 유역의 주요 납 오염원으로 알려진 아연 제련시설에서의 납 동위원소 분포 특성을 조사하였다. 조사 대상 아연 제련시설에서 수입하고 있는 아연 광석의 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb는 0.816~0.956(평균 0.832), 2.029~2.219(평균 2.059)로서 기존 논문의 아연 광석의 ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb 및 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb 값인 0.8023~0.9364 및 2.048~2.188과 같이 비교적 넓은 범위의 동위원소 조성변화를 보였으며, 이는 광상의 위치, 생성환경과 생성시기에 따라 다른 값을 갖는다.⁶ 일반적으로 아연 광석 중 아연 함유량은 4~10%인데 우리나라에서 원료로 사용하는 아연 광석은 부유선광을 거쳐 아연 함유량을 55~60%로 높은 것을 캐나다, 호주, 볼리비아,

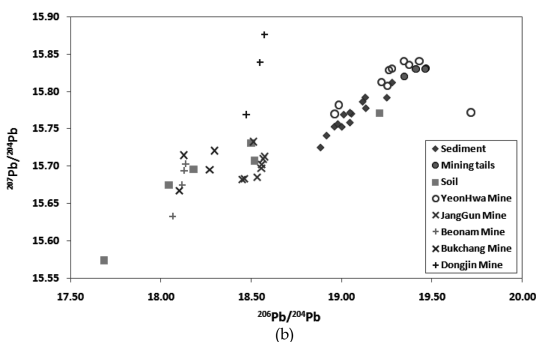
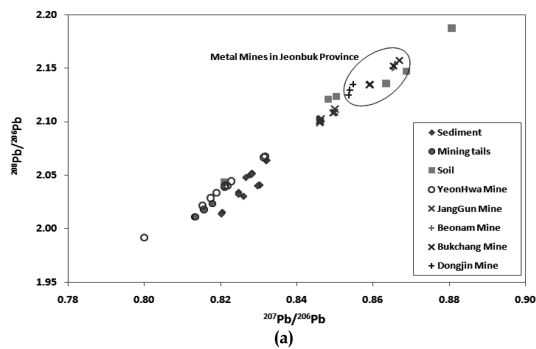


Fig. 2. Plots of (a) ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and (b) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb for sediments from Lake An-dong, soils and mining tails from the watershed. The data are compared with the Pb ratios of closed mines ores in the studied area and Jeonbuk Province.

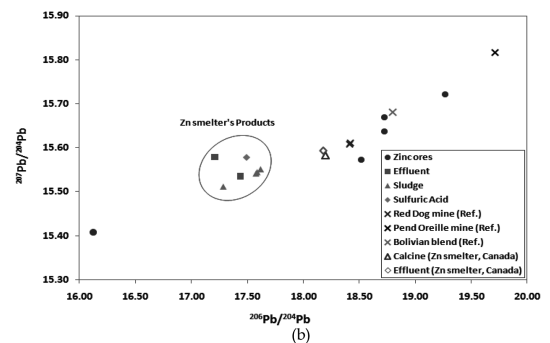
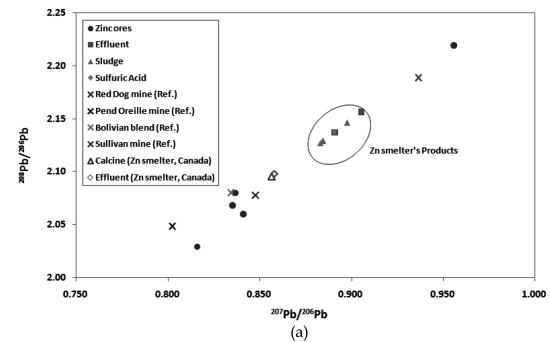


Fig. 3. Plots of (a) ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb vs. ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb and (b) ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs. ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb for zinc smelter and refinery Pb samples. The data are compared with the Pb ratios of Canadian Pb ores.

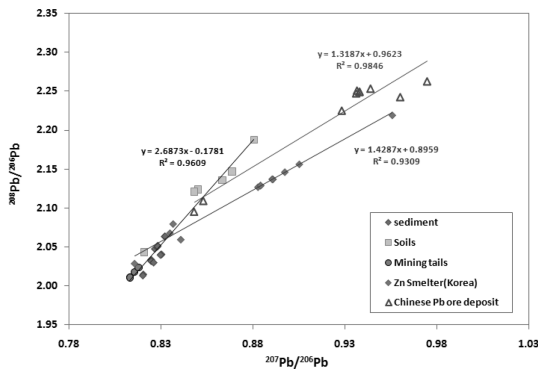


Fig. 4. Plots of $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ for environmental samples and zinc smelter in Lake Andong watershed. The data are compared with the Pb ratios of Chinese Pb ore deposits.

페루 등에서 수입하여 제련하고 있다. 아연제련시설에서 배출되는 폐수 및 슬러지 중의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.883~0.905 (평균 0.887), 2.127~2.156 (평균 2.133) 이었으며, 아연제련시설에서 생산되는 황산 중의 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 및 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 는 0.891 및 2.137로 아연 광석에 비해 좁은 범위의 납 동위원소 분포특성을 보였다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 아연제련시설에서 배출된 시료의 납 동위원소 조성은 낮거나 높은 동위원소 비를 갖는 아연 광석들의 혼합에 기인하는 것으로 나타났다.

아연제련시설의 시료 및 안동호 유역 환경시료들의 납 동위원소 분석결과로부터, 안동호 퇴적물은 국내 금속광상들에 의한 혼합특성을 갖는 것을 볼 수 있다. 아연제련시설의 경우, 캐나다 및 호주 등으로부터 수입된 아연 광석에 의한 납 동위원소 분포

특성을 보였으며, 특히 Cheng, H.(2010) 등이⁷ 제시한 중국의 납 광석의 동위원소 분포와는 다른 분포 특성을 보였다.

안동호 퇴적물, 광미퇴적물 및 토양 시료와 아연제련시설의 아연 광석 및 슬러지의 납 농도와 납 동위원소 비율을 Fig. 5에 도식화하였다. 아연광석, 슬러지 및 광미퇴적물의 납 농도는 1% 이상으로 높게 나타났으며, Fig. 5에서 보이는 바와 같이 안동호 퇴적물은 광미퇴적물 및 토양과의 혼합으로 해석되었다.

4. 결론

본 연구에서는 안동호 퇴적물의 납 동위원소와 안동호 유역 내의 토양, 광미퇴적물 및 아연제련시설의 부산물 중의 납 동위원소를 분석하고, 동위원소 분포 특성을 국내·외 조사결과와 비교하였다. 안동호 퇴적물 및 광미퇴적물은 연화광산의 광상과 납 동위원소 분포특성이 유사한 것으로 나타났으며, 퇴적물은 토양 및 광미퇴적물과의 혼합 형태를 나타내는 것으로 판단되었다. 안동호 상류에 위치한 아연제련시설의 경우, 제련시설에서 배출되는 슬러지, 폐수 및 황산 등의 납 동위원소 특성이 캐나다, 호주 등으로부터 수입된 아연 광석에 의한 혼합 패턴을 보였으며 중국의 납 광석의 동위원소 패턴과 구분되어지는 것으로 나타났다. 우리나라는 주요 납 생산국 및 사용국이며, 최대 배출국인 중국의 인접 국가로서, 국내 납 오염원에 대한 동위원소 배출특성에 대한 체계적 조사를 통해 장거리 이동 오염물질의 오염 기원에 대한 지속적 연구가 필요한 것으로 판단된다.

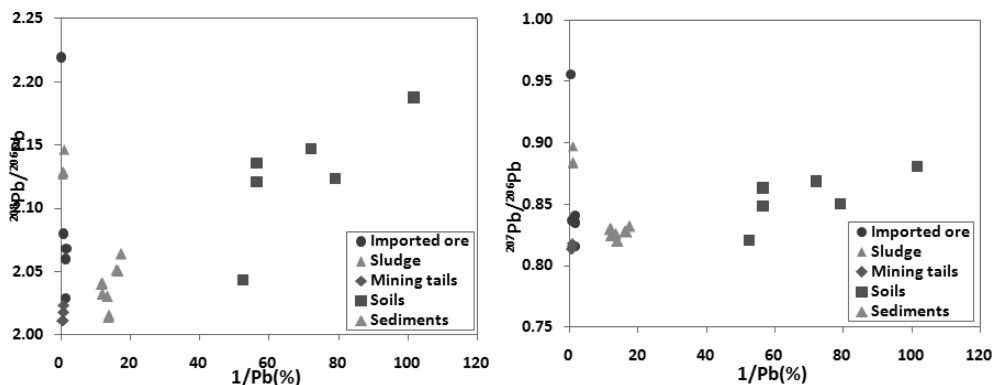


Fig. 5. Plots of (a) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and (b) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ with the inverse of lead concentration of the environmental samples collected from Lake Andong watershed and zinc smelters.

참고문헌

1. UNEP. Final review of scientific information on lead, 2010.
2. C. Cloquet, J. Carignan, G. Libourel, T. Sterckeman and E. Perdrix, *Envi. Sci. Tech.*, **40**, 2525 (2006).
3. Kyungpook Regional Environmental Technology Center, "The environmental assessment and proper management of downriver district caused by closed and temporarily-closed mines in upriver district of Nakdong River-The research of environmental assessment of mineral-mixed deposits in the riverbed of upriver district", 2005.
4. K. Park and H. Chang, *Jour. Petrol. Soc. Korea*, **14**(3), 141 (2005).
5. J. Jung and K. Park, *J. Petrol. Soc. Kor.*, **15**(2), 81 (2006).
6. E. S. Alyssa, W. Dominique and Kristin J. Orians, *Sci. Total Envi.*, **408**, 2357 (2010).
7. H. Cheng, and Y. Hu, *Environ. Pollut.*, **158**, 1134 (2010).