

덕읍광산 광미의 공극수 화학조성 : 산화·환원 조건 변화에 따른 전이원소의 이동성

문용희¹⁾ · 송윤구¹⁾ · 박영석²⁾ · 문희수¹⁾ · 김종균²⁾ · 문지원¹⁾

1. 서론

폐광산 지역의 폐석 및 광미의 환경적 영향에 대한 많은 연구가 이들에 대한 중금속원소 등의 총농도 분석 및 화학용매를 이용한 부분추출에 의한 농도분석에 집중되어 왔다. 그러나, 이러한 결과들은 원소들의 오염원으로서의 잠재성, 즉, 중금속원소 함유 고상의 pH-pe 조건 변화에 따른 용해도 특성과 이동성 등에 대한 정보를 제공하여주지 못한다. 광미 등의 고상과 평형에 근접한 조건에 있는 공극수의 화학적 특성은 고상의 특성을 대변하며, 따라서 중금속원소 등의 이동성 등에 대한 많은 정보를 포함하고 있다.

본 연구에서는 덕읍광산의 광미를 대상으로 심도별 광미시료로부터 공극수 추출 및 체계적인 분석과 열역학적 모델링을 통해, pH 및 산화·환원 조건의 수직적 변화에 따른 원소들의 거동특성과 이에 영향을 주는 고상의 용해도 특성 등을 정량적으로 규명하고자 한다. 이러한 정보들은 광미의 주변 토양 및 지하수계에 대한 오염원으로서의 작용 잠재성을 예측 가능하게 할 것이다.

2. 대상시료 및 연구방법

대상시료의 채취는 덕읍광산의 광미 야적장 3지점 및 인접한 논 토양 2개 지점에서 코아시료 채취장비를 이용하여 2~8m 심도에서 이루어졌다. 채취된 시료는 공극수 채취실험 직전까지 밀봉, 보관되었다. 공극수는 0.2 μ m의 Membrane 필터가 내장된 원심분리용 튜브를 이용하여 10,000rpm으로 약 20분간 처리함으로써 분리하였다. 분리된 공극수의 pH 및 Eh 값은 분리 즉시 측정하였으며, HPLC를 이용하여 주요 음이온(Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 및 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)을, ASV를 이용하여 중금속원소(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})를, 원자흡광분석기를 이용하여 Fe(total) 및 Mn^{2+} 를 각각 분석하였다. 분석결과에 대하여는 PHREEQC를 이용한 열역학적 모델링을 실시하여 주요원소들의 활동도 및 고상에 대한 포화도 등을 산출하였다. 또한 대상시료에 대하여는 입도분석을 하여 점토함량을 구하였으며, 건조 및 분말과정 후의 시료에 대한 X-선 회절분석을 실시하여 광물조성의 수직적 변화 양상을 파악하였다.

3. 결과

광미 공극수의 pH 및 Eh 값의 변화는 심도의 증가에 따라 뚜렷한 변화양상을 보이고 있다. pH 값은 8.1~7.3 범위의 값을, Eh 값은 440~210 mV 범위의 값을 각각 보이며, 심도 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다(Fig. 1). 중금속원소 중에는 Zn의 함량이 0~17.5 mg/L 범위의 값을 보이며, Mn(2.7~126.4mg/L)와 뚜렷한 상관관계를 보이며, 심도에 따라 크게 증

주요어: 공극수, 전이원소, 산화·환원전위, Mn, 중금속원소 이동성

1) 연세대학교 지구시스템과학과

2) 조선대학교 자원공학과

가한다(Fig. 1). 공극수의 pe 및 pH 값을 Mn 총농도가 $10^{-3}M$, P_{CO_2} 분압이 $10^{-3.5}atm$ 으로 가정한 Mn-O-H₂O-CO₂ open system에서의 상관계도에 도시한 결과는 Fig. 2와 같다. 열역학적 모델링 결과는 pe의 변화에 따른 Mn-함유고상(MnO₂ (birnessite, 혹은 pyrolusite), MnOOH(manganite), Mn₃O₄(hausmannite), MnCO₃(rhodochrochite))의 포화도 사이에 상관관계가 있음을 지시한다(Fig. 2). 즉, pe 값의 증가에 따른 포화도의 증가 및 공극수 내에서의 Mn 및 Zn의 감소 경향이 뚜렷하게 나타난다.

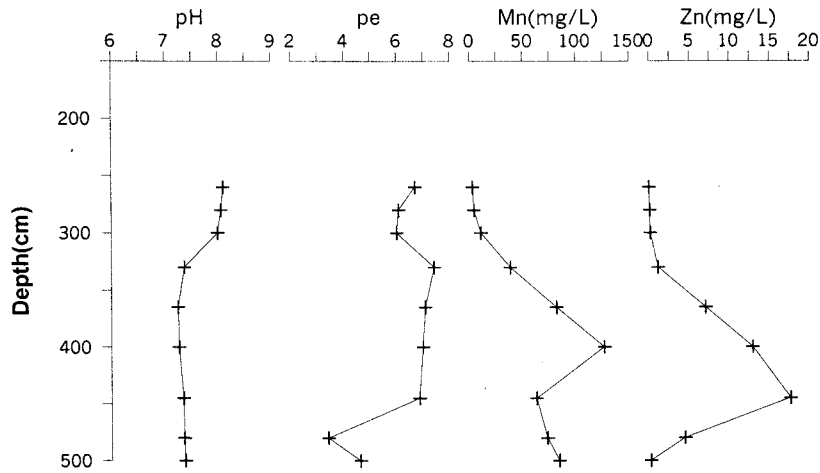


Fig. 1. Vertical variations of pH, pe, Mn and Zn in dumps of the Dukum mine.

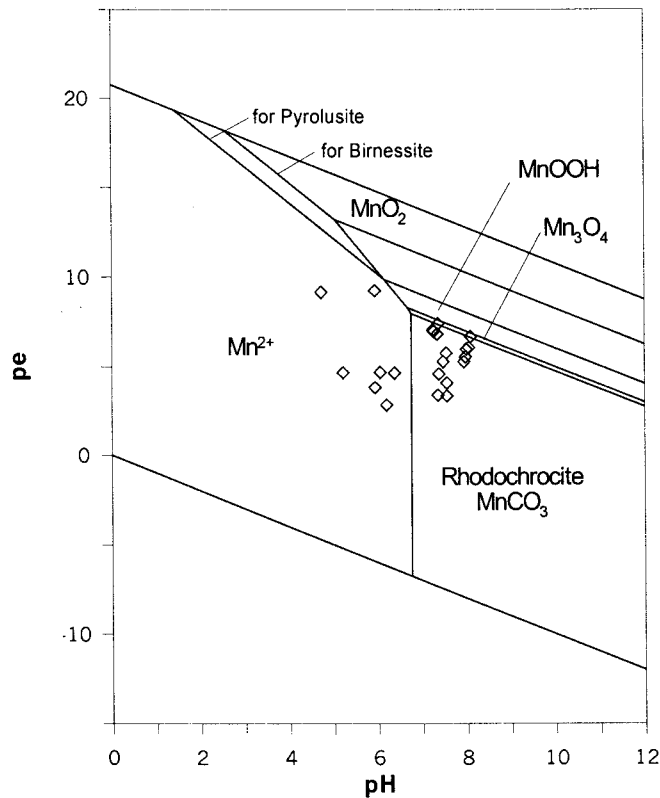


Fig. 2. pe-pH diagram for the system Mn-O-H₂O-CO₂ at 25°C, $P_{CO_2}=10^{-3.5}atm$. Solid-solution boundaries are drawn for an activity of dissolved Mn species of $10^{-3}M$.

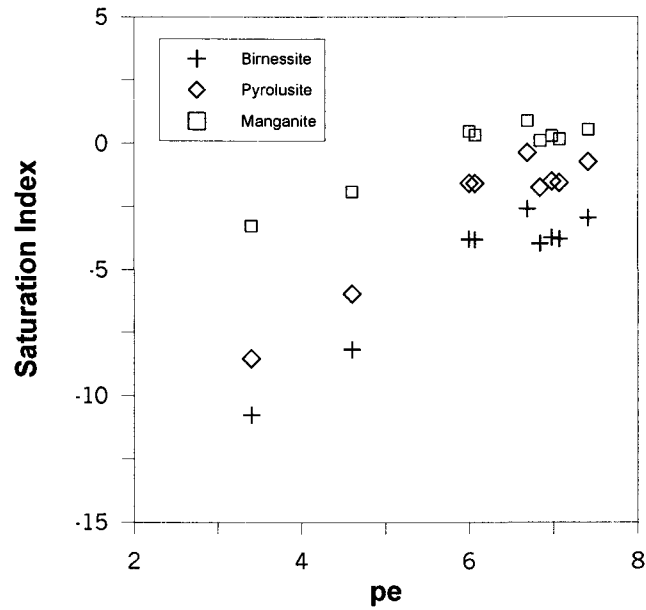


Fig. 3. Plots of pe vs. saturation index for Mn-containing solid phases.

4. 결 론

덕음광산 광미의 공극수의 심도별 화학조성 변화 경향은 pe 값과 Mn 및 주요 중금속원소인 Zn 사이의 뚜렷한 상관관계로 대변된다. 이러한 광미 공극수 내 화학조성의 변화는 산화·환원조건 변화에 따른 Mn의 침전, 혹은 용해도 조건의 변화와 이와 함께 Mn-함유 고상 내로의 Zn의 co-precipitation, 혹은 용해에 따른 현상으로 해석되며, 따라서 지표환경에서 중금속원소의 거동에 산화·환원조건이 중요 영향인자임을 지시해 준다.

이러한 연구결과는 덕음광산 광미와 같은 산화·환원전위 변화에 민감한 Mn이 주요 구성성분을 이룰 경우 지하수계로의 중금속원소 이동이 크게 증가할 가능성이 높을 수 있음을 제시해 준다.