

Biogenic Apatite Mineral 반응벽체를 이용한 폐광 지하수내의 중금속 안정화 사례 및 제안

이종규¹⁾ · 이지훈²⁾¹⁾(주)바투환경기술 · ²⁾광주과학기술원

1. 서 론

폐광지역의 오염문제는 최근 들어 환경적인 측면에서 유류 등의 오염원에 비해 보다 장기적인 위해성을 가지는 것으로 인식되기 시작했다. 금속광산과 비금속광산 활동의 부산물인 광미적치장에서 야기되는 생태계의 위해성은, 심미적인 문제로부터 용출된 중금속의 토양, 지표수 및 지하수의 광범위한 오염의 문제까지 그 정도가 다양할 수 있다. 유류 등의 유기물 기원의 오염원과는 달리 중금속류는 생태계에 노출된 후 지구화학적 조건에 따라 그 양태를 달리하며 이동 또는 축적되기 때문에, 인간을 포함하는 생태계의 먹이사슬 내로 언제든지 침투할 수 있는 가능성을 가진다는 측면에서 그에 대한 근원적인 오염 방지대책이 요구되는 상황이다.

1990년대 초반부터 진행되고 있는 환경부의 폐금속광산 오염실태정밀조사 사업 및 관련 연구자들의 연구활동에 의해 체계적인 오염현황의 파악과 일부 폐광지역에 대한 복구작업이 실시되고 있으며, 효율적 복구 공법에 대한 많은 연구들이 현재도 활발히 진행되고 있다.

현재의 폐금속광산 오염실태정밀조사 사업의 조사 대상은 주변 토양, 지표수, 갭내수 및 영향권 내의 지하수 등으로 그 범위가 광범위하지만, 그 중 지하수 부분은 지형적인 고려 또는 예산 등의 이유로 그 중요성이 상대적으로 덜한 것으로 인식되어 있는 것으로 판단된다. 그리고 실제로 정밀 조사의 결과에 의하면, 조사대상 지역 중 지하수의 분석치가 수질기준을 초과하는 경우는 상당히 드물게 분포하는 것으로 보고되고 있으나, 일부 지하수 오염 판정을 받은 지역의 경우에도 그 복구 대책으로는 지하수 관정의 폐쇄 등의 소극적인 방안이 제안되고 있는 실정이다.

그러나 폐광지역의 지하수 및 하부대수층으로 유입된 용출수의 문제는 지역의 지질 및 수리지질학적 요소들에 의해 보다 복잡한 양상을 띠고 잠재 오염원으로 작용할 가능성이 충분하므로, 지하수에 대한 체계적인 조사를 포함하는 정밀조사가 실시되어야 할 것이며 대수층으로 유입되는 용출수의 처리문제 또한 근원적인 오염방지책의 일부로서 검토되어야 할 것으로 사료된다.

폐광지역의 지하수 분포에 대한 조사결과가 충분할 경우, 기존의 미처리 광미적치장의 바닥 또는 차단제방의 하부구간을 통해 대수층으로 유입되는 용출수의 처리공법으로는, 일부 유류오염 지하수 현장에서 적용되는 반응벽체(Permeable reactive barrier) 개념을 적용하는 것이 효율적일 것이라고 판단되며, 실제로 캐나다의 Nickel Rim 광산의 광미적치장에서 그 가능성을 제시하였으며, 국내에서도 기존의 광미 적치구조를 유지하면서도 하부 유출 용출수의 처리에 반응벽체의 적용가능성에 대한 연구(안 주성 등(2001), 고 일원 등(2002))가 진행되고 있다.

위의 연구에서는 반응벽체의 재료로 철분말, 콜로이드 또는 제철폐기물 등을 이용하였으며, 또한 최 정찬 & Tery R. West (1996)의 연구에서는 산성 광산배수로에 광물 Apatite를 적용하여 철,

알루미늄 및 황산염류를 효과적으로 처리한 현장사례가 있다. 이러한 재료 외에도 기타 반응벽체의 재료로서 선택 가능한 적절한 재료에 대한 연구가 국내에서도 활발히 진행되어야 할 것이다.

따라서 본 발표에서는 간단히 Nickel Rim 광산의 광미적치장에서의 용출수의 지하흐름 분포 조사결과를 언급하고, 반응벽체의 재료로서 광물 Apatite와는 특성이 다른 Biogenic Apatite Mineral 을 이용하여 최근에 미국 Idaho주의 Success mine에서 적용한 사례를 상세히 언급함으로써 그 적용 가능성을 제시하고자 한다.

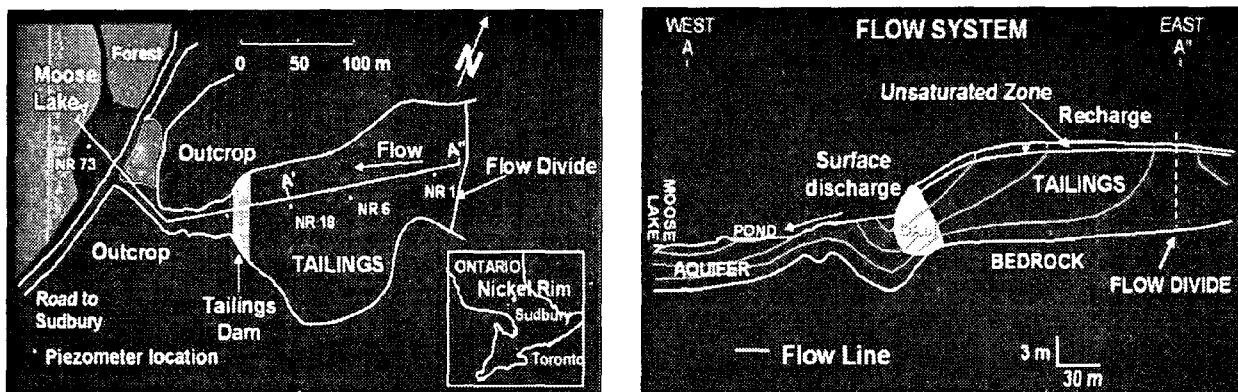
2. 폐광지역 용출수의 대수층내의 흐름

2.1 Nickel Rim 광산

캐나다 Ontario주에 있는 Nickel Rim 광산의 광미 적치장에서 실시한 수리지질 및 지구화학 조사 연구 (R.H. Johnson 등, 2000)의 결과에 의하면, 기반암 위의 광미적치장은 그 면적이 9.4 ha, 높이가 평균 10m 정도의 규모로서 Rock dam에 의해 차단된 상태이다. (<그림 1-a>)

광미더미의 내부 및 하류측 얇은 두께의 대수층에 설치한 Multilevel piezometer를 이용하여 수두의 분포를 측정하고 지하수 시료를 채취, 분석하였는데 <그림 1-b>는 중앙부의 한 단면에 대한 수두분포 및 그에 의한 지하수 흐름을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 적치장의 표면으로 충전된 지표수는 광미더미를 통과하여 일부는 Dam의 하부에서 지표로 유출되며, 나머지는 얇은 두께의 대수층을 거쳐 하류의 호수로 유입됨을 알 수 있다.

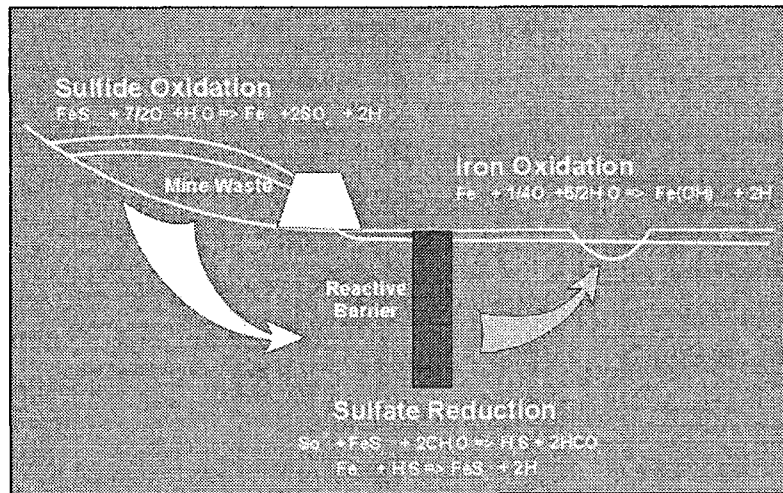
본 사례에서 보는 바와 같이 기존의 폐광 광미적치장에서 용출수의 지하대수층으로의 유입 가능성이 항상 존재할 수 있음을 알 수 있다. 그리고 사례의 현장에서는 기반암을 통한 용출수의 이동은 거의 없는 것으로 조사되었지만, 국내 광산의 경우 산악지대의 계곡부에 위치하여 단층 등의 지질활동에 의한 파쇄암반의 분포가능성이 크므로, 풍화암층 뿐만 아니라 연암으로 분류되는 암반들도 충분히 지하수의 통로가 될 수가 있다.



<그림 1> a) Nickel Rim 광산 광미적치장 평면도. b) 단면상의 용출수 흐름경로

2.2 반응벽체 처리의 개념

Nickel Rim 광산에서 하부 대수층으로 유입되는 용출수 (이 사례의 경우, 반응벽체는 유기물을 이용한 미생물의 Sulphate Reduction 효과를 발휘)는 하류부에 수직 투수성 반응벽체를 설치함으로써 효과적으로 반응벽체 개념을 활용할 수 있음을 보여준다. (<그림 2>)



<그림 2> Nickel Rim 광산에서의 반응벽체 설치 및 처리 모식도

3. Biogenic Apatite Mineral을 이용한 반응벽체 (사 례)

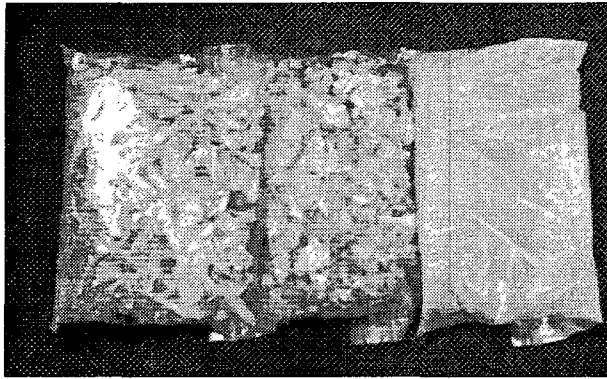
3.1 반응물질(Biogenic Apatite Mineral)의 특성

1) 조성 및 구조

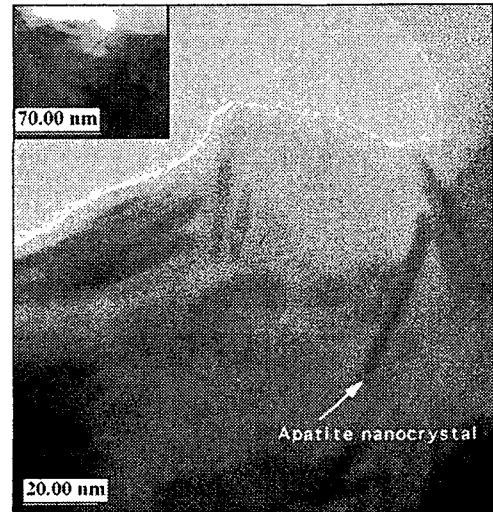
본 사례에서 사용한 Biogenic Apatite Mineral은 광물기원이 아닌 생물기원(apatite II/bone char 등)의 apatite mineral로서, 주로 특정 생선류의 유기물을 제외시킨 hard part (뼈 및 기타 부분)를 가공한 것이다(그림 3).

통칭 Biogenic Apatite의 조성은 $Ca_5-XNaX(PO_4)_3(OH)_{1-Y}(CO_3)_Y$ ($x < 0.2$, $y < 0.05$)으로 나타나며, 주요한 Biogenic Apatite의 광물조성은 $Ca_{10}(PO_4)_5(OH)_2(CO_3)$ 으로 나타내어 진다. 조성 중 핵심적 역할을 하는 PO_4^{3-} 의 평형상태에서의 농도는 10~100 $\mu g/L$ 정도이다.

Biogenic Apatite(Apatite II)의 특징적인 구조는 광물 apatite와는 달리 전체적으로 nano 크기의 apatite 결정이 inclusion의 형태로 포함되는 비결정화 상태(noncrystalline)를 이루고 있으며(그림 4), 그에 따라 내부에 미세공극(micro-pores)이 아주 잘 발달해 있다. 그 단위중량은 입자의 구성크기에 따라 0.5~1.0 g/cm^3 의 범위이며, B.E.T Surface area는 1.9(fine powder) ~ 0.16(coarse grain : ca. -8/+20MESH) m^2/g 로서 높은 비표면적을 갖고 있다.



<그림 3> 크기별로 가공된 Apatite II



<그림 4> Apatite II의 HR-TEM 사진

2) 반응 기작

기본적으로 금속이온들과 반응하여 화합물을 형성하고, 결정의 미세구조 내에 침전된 금속이온들을 불용화(Insoluble) 상태로 유지하는 화학적 안정화 (Chemical Stabilization)의 기작을 일으킨다.

물속의 금속이온들이 여러 가지 Metal-apatite형태의 새로운 고체화합물을 형성하거나 기존의 Calcium-apatite의 Ca와 이온교환하여 apatite mineral 구조 내에 침전/흡착됨으로써 화학적으로 매우 안정된 상태를 형성하게 되는데, pH, 온도 등의 화학적 조건변화 및 지진, 지반침하 등의 물리적인 조건변화에 대해 오랜 지질시간 동안 그 안정성을 유지하게 된다.

주요한 안정화의 원인은 침전된 화합물 (Metal-apatite : 주로 Metal Phosphate의 형태)의 극히 낮은 용해도로 설명될 수 있으며, 여러 형태의 Metal-Phosphate의 이론적인 용해도적(Solubility Products)을 계산한 결과는 아래의 <표 1>과 같다.

<표 1> Metal-Phosphate Phases의 용해도

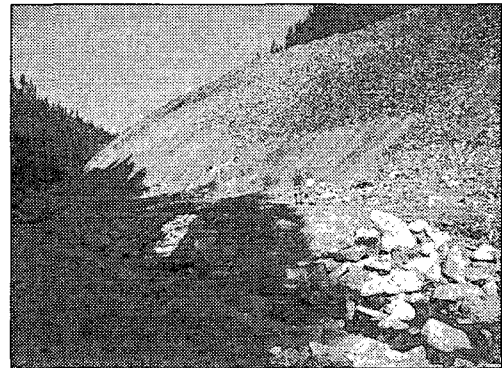
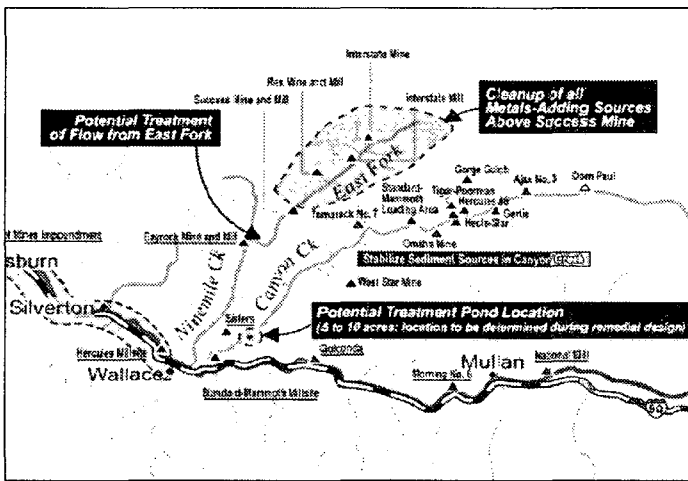
Mineral Phase	Solubility Product (log K_{sp})
$Pb_5(PO_4)_3(OH,Cl)$	-76.5
$Sr_5(PO_4)_3(OH)$	-51.3
$Zn_3(PO_4)_2$	-35.3
$Cd_3(PO_4)_2$	-32.6
$Am(PO_4)$	-24.8
$Pu(PO_4)$	-24.4
Salt (NaCl)	0.0
Quartz (SiO_2)	-4.0

3.2 현장 조건

Success mine은 미국 Idaho의 북부지방에 위치하며, 아연광의 광미적치장에서 발생한 산성용출수가 지표수 또는 지하수의 형태로 Coeur d'Alene River로 유입되고 있는 상태이다. (<그림 5> 참조) 따라서 Idaho주 환경청(IDEQ)에서는 주로 Zn, Pb, Cd 으로 오염된 산성 용출수에 의한 지하수계의 오염을 방지하기 위하여 Success mine이 위치한 Ninimile creek에 지하 투수성반응벽체를 설치하는 대책을 세웠다.

방지대책에는 지하수 내의 금속류의 용출량에 관한 data 수집, 반응벽체의 반응물질(reactive media)의 선택, 그리고 현장 설치 및 모니터링 등이 포함되었다.

Success mine의 대상 광미적치장의 광미량은 약 500,000톤 정도이며, 적치장 하부의 지하수에서 검출되는 Zn, Cd 및 Pb의 농도는 각각 최대 250ppm, 10ppm 및 1ppm으로 분석되었다. 지하수의 유출량(Flow rate)은 계절에 따라 변화가 심하여 1~50 GPM의 분포인데, 1994~1995년 기간 동안 측정된 일 평균 flow rate와 오염농도를 고려한 금속류의 용출량(Metal loading)은 각각 360(Cd), 900(Pb) 및 9,500(Zn) kg/year 로 계산되었다.



<그림 5> Success mine 및 Ninimile creek의 위치

3.3 현장 적용성 시험 (Feasibility study)

1)대상물질

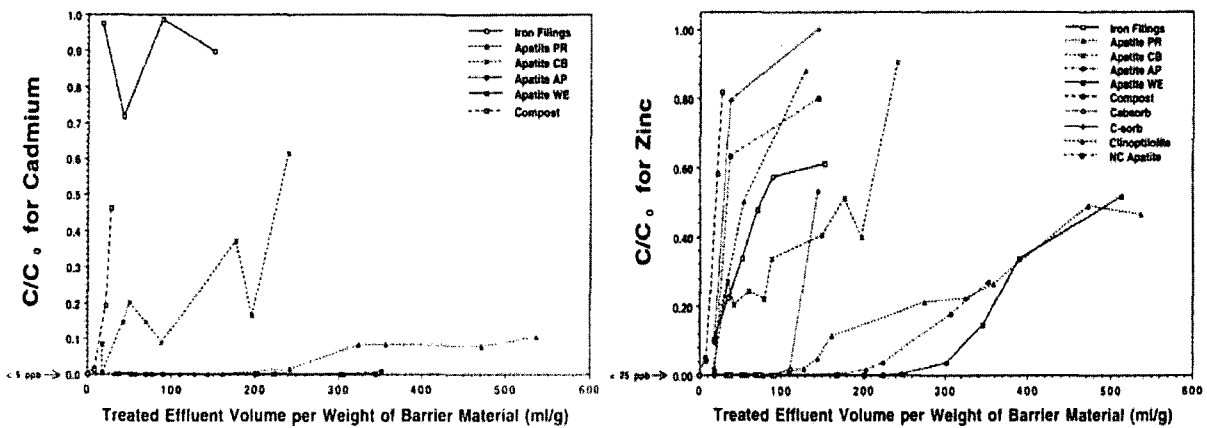
반응벽체에 사용될 반응물질의 선택을 위하여 여러 가지 적용 가능물질들에 대해 실내 적용성 시험 (Column test)을 실시하였는데, 그 대상 물질은 다음과 같다.

- Apatite II (PR, AP, WE)
- Apatite CB

- Iron Filings
- Compost/woodchip/자갈 의 혼합
- Zeolite (Clinoptilolite/Cabsorb)
- Polymer (NC Apatite)
- Activated charcoal (C-sorb)

2) Column test

위의 10가지 반응물질들의 Cd, Pb, Zn의 제거능력 및 pH 조정(buffering) 능력을 비교 확인하기 위하여 실내 column test를 실시하였는데, 이 실험에서는 polypropylene column 내에서의 유입수 체류시간을 약 1시간 정도로 조절 (flow rate : 3 ml/시간)하였으며 실험의 종료(Breakthrough point)는 C/Co = 0.5가 되는 시점으로 설정하였다.



<그림 6> Zn, Cd에 대한 column test 결과 (Co = 150 ppm (Zn), 1 ppm (Cd))

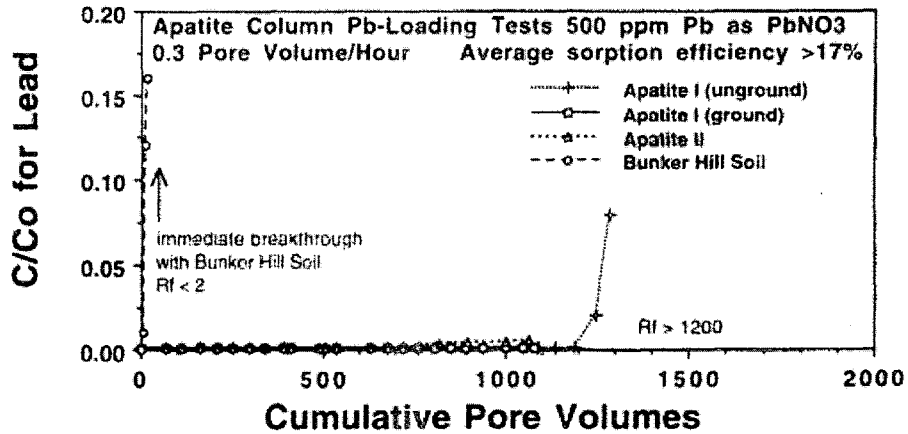
그림에서 보는 바와 같이 Cd, Zn에 대해 Apatite II 외의 반응물질들은 최대 200 P.V.(Pore volume : 이 실험에서는 반응물질의 질량 대비 유출수의 체적으로 설정함. 단위는 ml/g) 이전에 C/Co= 0.5 이상의 breakthrough를 나타내고 있으며, 한편 Pb에 대해서는 Compost 혼합물질 외에는 모든 반응물질들이 500 P.V. 정도까지 breakthrough에 도달하지 않았다.

Pb의 경우 Apatite에 의한 정확한 처리능력(Retention efficiency/holding capacity)을 확인하기 위하여 별도의 column test를 실시하였다.

20g의 반응물질에 500 ppm의 Pb 용액(Pb(NO₃)₂)을 주입하여 유출수의 Pb 농도를 분석한 결과는 <그림 7>과 같다.

실험은 시간의 제약으로 1,200 P.V.에서 중지하였으나 Apatite(unground)가 유일하게 실험기간

내에서 breakthrough의 징후를 보이며 C/Co=0.08의 값을 나타냈을 뿐 나머지 Apatite의 경우 C/Co < 0.01 이하의 값을 나타내며 Pb에 대한 뛰어난 제거 능력을 보여주고 있다. 이로써 Apatite 물질들의 Pb 제거능력은 최소한 17% (% of Apatite weight)이며, 이론적으로는 40% 정도의 값을 갖는다.



<그림 7> Pb-Loading Column Test 결과

금속류의 제거능력 확인을 위한 breakthrough test 외에 column test 실험 중 pH의 변화를 함께 측정하여 반응물질들의 pH 중화(Buffering) 효과를 확인하였다. Breakthrough test에서 효과적이었던 Apatite 물질들에서 300 P.V.까지 측정한 결과 pH 6.21~7.37의 분포를 보여 pH buffering의 효과가 있는 것으로 나타났다. 이는 apatite mineral에서 용해된 PO4³⁻, OH⁻, CO3²⁻ 이온들이 기타 화학종의 화학적 작용을 제어하여 oxihydroxide-, carbonate metal phase의 침전물을 형성을 유도함으로써 가능한 것으로 추론된다.

<표 2> 반응물질별 pH buffering 효과

반응물질	유입수 pH	유출수 pH	
		at 50 P.V.	at 300 P.V.
Iron Filings	4.57	4.33	5.10
Clinoptilolite	4.57	4.15	NR
Cabsorb	4.57	4.09	NR
C-Sorb	4.57	6.57	NR
NC Apatite	4.57	6.70	NR
Apatite PR	4.57	7.15	6.21
Apatite CB	4.57	7.37	6.50
Apatite AP	4.57	7.00	6.54
Apatite WE	4.57	6.87	6.79
Compost	4.57	6.84	NR

* NR - 측정불가(100 P.V. 이후 column test가 중단된 경우)

3.4 Apatite II 반응벽체의 현장시공 및 모니터링

1) 투수성 반응벽체 설치

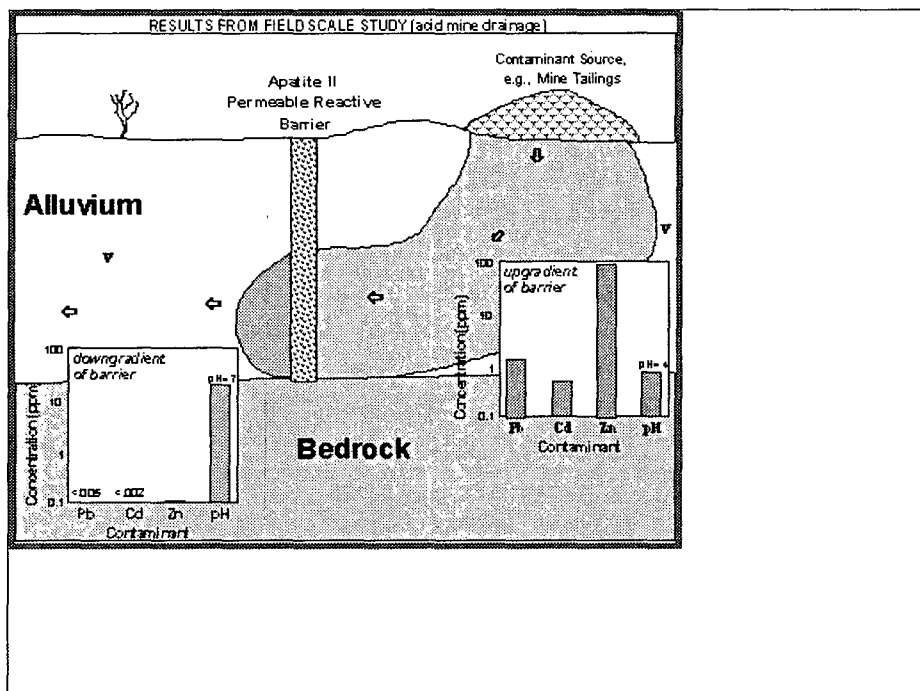
현장에 설치된 반응벽체는 그라우팅 벽체(L=400M)와 아치형의 연속 반응벽체 (Continuous Wall)의 조합으로, 일종의 Funnel & Gate 방식으로 설계, 시공되었다. 반응벽체의 크기는 폭 4.5M x 길이 15M x 심도 4.2M 이며, 자갈 크기의 Apatite II 약 100 톤의 양이 사용되었다.

2) 처리효율 모니터링

반응벽체의 설치 이후 약 1년여 동안 유입 지하수와 유출 지하수의 Cd, Pb, Zn의 농도변화와 pH의 변화를 모니터링 한 결과는 <표 3>과 같다.

<표 3> 유입 & 유출수의 금속류 농도 & pH 모니터링 결과

분석 일자	반응벽체 유입 (µg/L; ppb)				반응벽체 유출 (µg/L; ppb)			
	pH	Cd	Pb	Zn	pH	Cd	Pb	Zn
1/20/01	-	-	-	-	7.0	< 2	5	17
3/23/01	4.5	333	1,230	44,700	-	-	-	-
8/20/01	4.5	379	1,290	53,700	6.5	< 2	< 5	31
10/27/01	5.0	437	1,110	71,300	6.5	< 2	< 5	4
1/10/02	5.0	779	1,210	116,000	6.5	< 2	< 5	116



<그림 8> Success mine 반응벽체 설치 개념도 및 모니터링 결과

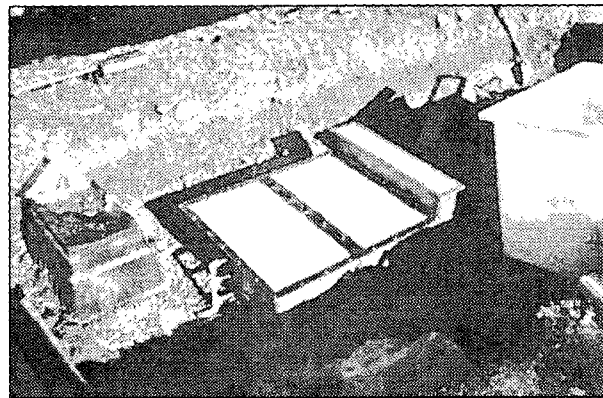
3) Apatite II 반응벽체의 중금속 제거능력

<표 3>의 유출수의 평균 농도 및 유입수의 평균 flow rate를 고려하여 Apatite II 반응벽체의 설치 이후 1년 동안의 중금속 제거량은 각각 Cd 225kg 이상, Pb 675kg 이상 그리고 Cd 4,500kg이상의 양으로 추정된다.

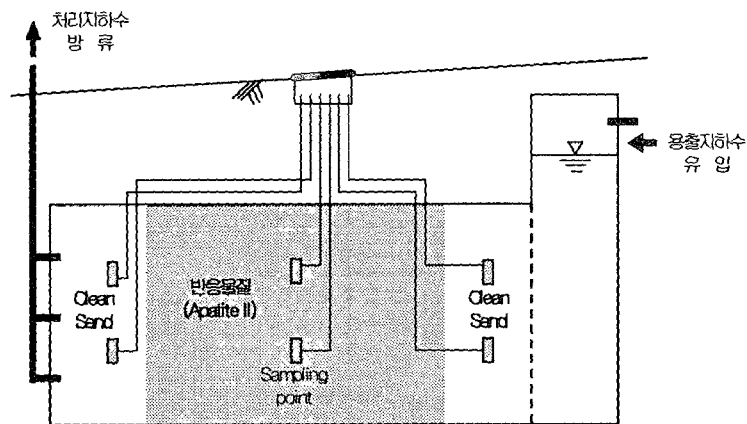
Success mine 광미적치장의 금속류 용출량 및 Apatite II의 중량대비 중금속 제거능력을 감안하였을 때, 현장에 설치된 반응벽체의 처리수명은 Cd 및 Pb의 경우 최소한 10년 이상 그리고 매우 높은 용출농도를 보이는 Zn에 대해서는 2~3년 정도로 추정할 수 있다.

4. 기타사례 : Barrier Box를 이용한 소규모 현장 반응실험

Success mine 외에 또 다른 Apatite II 반응벽체 개념의 적용사례로서 Oak Ridge의 Y-12 site에서 실시한 소규모 Barrier box 의 처리성능 실험이 있다. 실제로 U, Cd 및 Al으로 오염된 지하수가 base flow의 형태로 하류부 습지로 유입되는 현장에 반응벽체의 box 모형(<그림 9>)을 설치하여 Apatite II layer의 처리효율을 모니터링 하였으며, 그 결과는 <그림 10>과 같다.

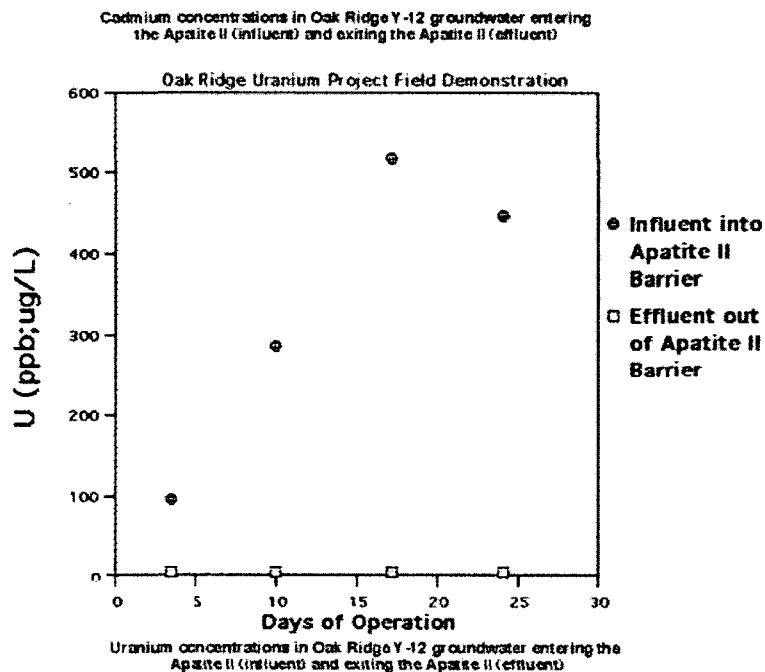
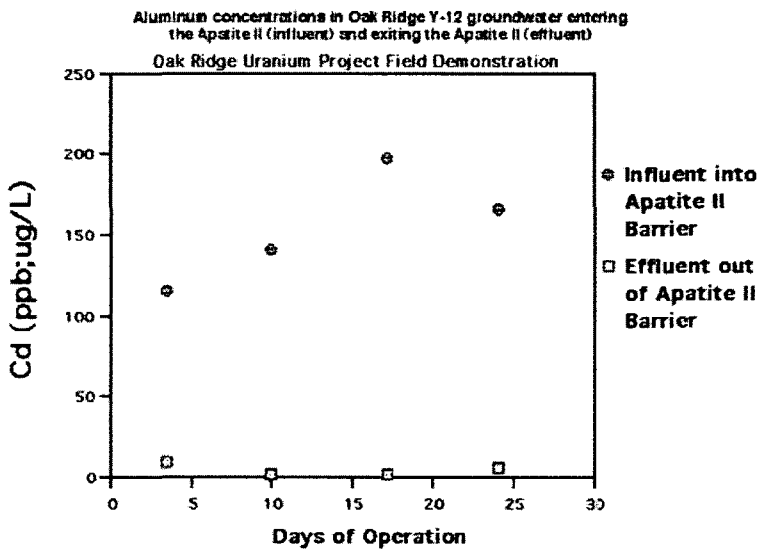
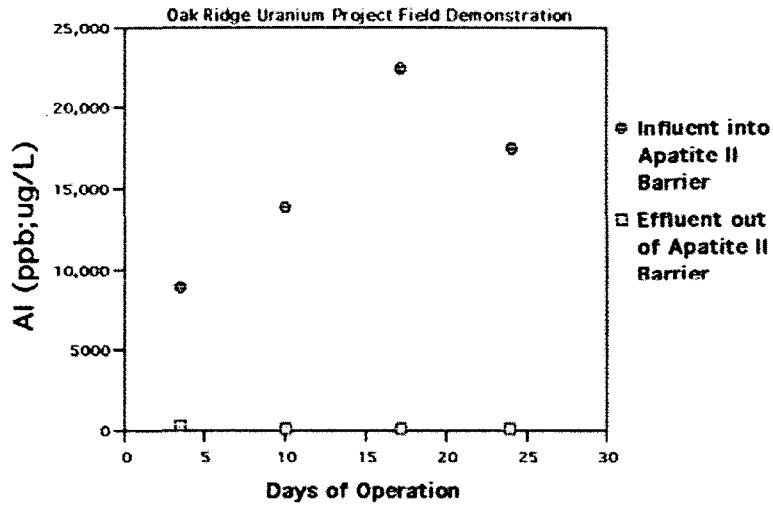


(a)



(b)

<그림 9> (a) Barrier box의 현장설치 사진 (b) Box 모형의 설치 단면도



<그림 10> Barrier box에 의한 U, Cd 및 Al의 처리 결과

5. 결 언

광산폐수 및 지하수로 유입되는 용출수의 자연친화적이고 경제적인 처리공법으로서 생물기원의 Apatite mineral의 적용가능성을 확인하기 위한 적용성 시험 및 현장적용성 사례 등을 살펴본 결과, 안정적인 반응물질로서의 Apatite mineral의 중금속 처리효율이 매우 뛰어난 것으로 나타난다.

Apatite mineral에 의한 중금속 오염지하수의 처리기작은 용해도가 아주 낮은 불용성 Metal-Phosphate를 침전/흡착 시킴으로써, 생태계로의 재용출 가능성이 아주 희박한 상태를 장시간 안정적으로 유지시키는 중금속의 안정화(Heavy metal - Stabilization)로 표현할 수 있으며, 이로써 중금속 오염 현장에서 다양한 형태로 그 적용가능성이 기대된다.

그 적용가능성의 하나로, 현재 폐광 복원에 적용하여 기존의 배수처리 시스템 및 오염도양 처리 공법과 함께 광미적치장에서의 반응벽체의 형태로 지하 용출수의 처리를 실시할 경우, 종합적인 위해성 감소 뿐만 아니라 경제성 측면에서도 관련사업에 도움을 줄 것으로 판단된다.

광미적치장에서의 반응벽체 적용 형태/위치는 용출수의 분포 및 거동에 따라 달라질 수 있으나, 기본적으로 현재 상태의 제방 직하부 또는 적치장 하부층으로의 수직흐름이 발생할 경우에는 하류부에서 지하수를 포획할 수 있는 위치가 가능할 것이다.

그러나 처리공법으로서의 반응벽체 설치에 기본적으로 지하수의 유동상태 및 그 오염상태를 파악한 후에 가능한 것이므로, 광미적치장 인근의 지질 및 수리지질 상태를 정밀하게 조사하는 작업이 우선적으로 시행되어야 할 것이다.

이를 위해 관련 연구자와 기술자들의 지하수로의 관심이 요구되며, 앞으로 폐광지역의 조사시 상세한 지질분포, 수리지질, 지구화학적 분포 등이 종합적으로 검토되어야 할 것으로 요구된다.

<참고 문헌>

- 고일원, 김주용, 이상우, 김경웅, 2001, 금은광산 일대의 비소 및 중금속 유출의 저감을 위한 콜로이드 반응벽체 적용 가능성 : 대한지질학회 2002년도 춘계 공동학술발표회 논문집
- 안주성, 전효택, 김경웅, 2001, 광산폐기물에 의한 비소 및 중금속의 지표하부 유출과 격리저장 처리기법 : 한국자원공학회지 38권 4호, p246-256
- 유재영, 광산배수의 산성화 및 그에 따른 환경문제, KOREARTH.NET 지질학강좌
- 최정찬, Terry R. West. 1996. Field experiment on iron and aluminum removal from acid mine drainage using an apatite drain system, *Economic Environmental Geology*, Vol.29, No.3, p.315-323
- 최정찬. 1999. 폐수처리와 광물, 광물과 인간생활(김수진교수 송수기념논문집), 제4편, p.515-529
- 환경부 1999 '98 폐금속광산 오염실태 정밀조사결과
- EPA 1998 Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation (EPA/600/R-98/125)
- Chen, Xiaobing, J. V. Wright, J. L. Conca, and L. M. Peurrung. 1997. "Evaluation of Heavy Metal Remediation Using Mineral Apatite", *Water, Air and Soil Pollution*, 98:57-78.
- Chen, Xiaobing, Judith. Wright, James L. Conca, and Loni M. Peurrung. 1997. "Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite", *Env. Science and Technology*, 31:624-631.
- Conca, James and Judith Wright. 1999. "PIMS: A Simple Technology for Clean-Up of Heavy Metals and Radionuclides Throughout the World," *Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Krakow*, ed. T.E. Baca, Poland, November 8-13,1998, p. 1-13.
- Johnson, R.H. D.W. Blowes, W.D. Robertson, and J.L. Jambor, 2000, The hydrogeochemistry of the Nickel Rim mine tailings impoundment, Sudbury, Ontario, *Journal of Contaminant hydrogeology* 41,p49-80