

## pH변화에 따른 광미와 오염된 토양에 함유된 중금속 용출특성

이평구, 강민주, 최상훈\*

한국지질자원연구원 환경지질연구부 지구화학연구팀, \*충북대학교 지구환경과학과  
e-mail : pklee@kigam.re.kr

### 요 약 문

청양 및 서보광산에서 채취한 광미 및 오염된 토양에 대한 산성비를 고려한 용출실험 결과, 아연, 카드뮴 및 망간 pH 6.2-5.8, 철 pH 5.2-3.2, 코발트 pH 4.4-3.2, 구리 pH 3.2-3.0, 납과 비소 pH3.0-3.5의 용출조건에서 최초로 각 원소의 용출이 발생하였다. 반응용액의 최종 pH5.0-1.5사이에서 용출되는 중금속은 이온교환형태 및 탄산염광물형태와 수반된 것이 용해된 것이다. 반응용액의 최종 pH1.5이하에서 용출되는 중금속은 철과 밀접하게 수반된 것으로 해석되었다. 청양광산과 서보광산의 광미가 pH2.0이하로 유지되는 경우가 발생한다면, 청양광산은 비소(최대 6,006 $\mu\text{g/g}$ ), 아연(최대 2,503 $\mu\text{g/g}$ ) 및 납(최대 29,638 $\mu\text{g/g}$ ), 서보광산은 납(최대 2,258 $\mu\text{g/g}$ )과 비소(최대 874 $\mu\text{g/g}$ )의 오염확산이 크게 우려되며, 이 결과는 광미에 대한 환경복원이 필요한 것을 지시한다. 서보광산의 오염된 토양은 pH3.0까지의 산성비와 반응하는 경우에는 중금속의 오염확산이 거의 우려되지 않으며, pH3.0이하의 강산 용액과 반응한다면 아연의 오염확산이 우려된다.

**key word** : 청양광산, 서보광산, 중금속 오염, 용출

### 1. 서 론

폐광산의 광산폐석과 광미는 산화환경에 노출되어 있어 우기에 비가 내리게 되면 광미에 함유되어 있는 황화광물(특히 황철석)이 빗물과 반응하게 될 것이다. 이번 용출실험 연구는 산성비(pH 5.0-3.0) 및 강한 산성용액(pH 3.0-1.0)과 광미가 반응하였을 때 용출될 수 있는 중금속의 함량을 예측하고자 실시하였다. 또한, 이런 pH 변화에 따른 중금속의 지화학적 거동특성의 변화 양상도 규명하고자 하였다.

### 2. 시료채취 및 실험방법

청양광산은 과거 광산사무실 자리와 하천 독을 따라 쌓여있는 광미를 채취하였고, 서보광산은 과거의 선광시설 주변에 방치되어 있는 광미와 과거에 광산사무실이 있었을 것으로 추정되는 장소로부터 오염된 토양시료를 채취하였다. 시료채취는 모종삽을 이용하여 random하게 채취하였다. 용출실험에 사용한 반응용액은 analytical grade(Merck)의 질산을 탈염수(deionized water)에 적당량을 첨가하여 pH 0.5단위로 pH 1-5까지 변화시켜 준비하였다. 용출실험은 반응용액 100ml에 시료 5g를 혼합하여 24시간 동안 실온에서 교반하였다. 중금속 함량의 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였다<sup>1)</sup>.

### 3. 결과

#### 1) 반응용액의 농도변화(pH 5.0-1.0)에 따른 최종 pH값의 변화

반응용액과 시료와의 반응 이후, 최종 pH값의 변화는 크게 2가지로 구분되었다. Type 1은 0.00001-0.003N의 용액과 반응 후, 반응용액의 pH보다 높은 최종 pH값을 유지하다가 그 이상의 농도에서 급격하게 낮아져 pH 1.5까지 감소하지만 반응용액의 pH값보다 계속 높은 형태(CY4, SB9, SB10)이다. 이것은 반응용액에 대하여 pH를 완충할 수 있는 광물(탄산염광물 등)이 존재하는 것을 의미한다. Type 2는 0.00001-0.003N의 반응용액과 반응 후, 최종 pH가 반응용액의 pH보다 낮은 pH 3정도로 일정하게 유지되다가, 그 이상 농도의 반응용액과 반응하게 되면 반응용액의 pH와 비슷한 값으로 급격히 낮아지는 형태(CY10, SB4, SB5-1, SB6)이다. 이는 Type 2에는 반응용액의 산도(pH)를 더 낮아지게 할 수 있는 광물(즉, acid generating minerals)이 함유되어 있는 것을 의미한다(Fig. 1).

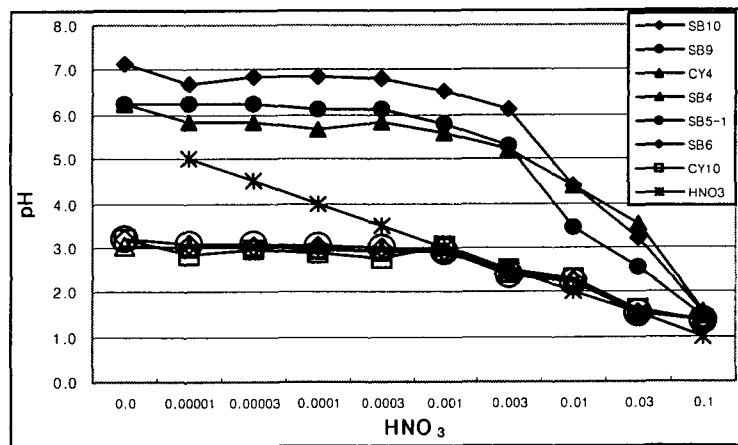


Fig. 1 pH established after 24h of interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity.

## 2) 반응용액의 pH에 따른 용출함량 변화

**Zn** : Type 1의 SB9와 SB10는 0.00001-0.001/0.01N 사이에서는 아연이 전혀 용출되지 않다가, 0.003N-0.01N부터 용출함량이 급격히 증가하였다. CY4의 경우에는 질산이 첨가되지 않은 반응용액부터 0.001N 반응용액과 반응할 때까지 거의 일정한 양만이 용출되다가, 그 이상 농도의 반응용액으로부터는 용출함량이 급격히 증가하였다. Type 2는 반응용액의 농도가 증가할수록 용출된 아연함량이 증가하는 경향이 있으나 초기에 용출된 함량과 0.1N에서 용출된 함량차이가 크지 않았고, 대체로 일정하게 유지된다(Fig. 2).

**Cd** : Type 1은 0.003N 또는 0.0003N의 반응용액과 반응할 때까지 용출되는 함량이 거의 없이 일정하다가 0.01N 또는 0.001N부터 증가하는 형태를 보이고 있다. SB9, SB10 및 CY4의 경우, 0.1N 농도의 반응용액에서 용출되는 함량이 각각 25.5 $\mu$ g/g, 6.6 $\mu$ g/g 및 52.3 $\mu$ g/g으로, CY4 시료는 Type 1과 Type 2의 시료 중에서 가장 높은 용출함량을 기록하였다. CY10를 제외하면, Type 2 시료들은 0.00001N-0.1N까지 용출되는 카드뮴함량이 일정하게 유지되었고, 최종적으로 용출된 함량도 0.5-1.2 $\mu$ g/g 정도로 극히 미약하였다(Fig. 2).

**As** : 비소의 용출특성은 아연, 카드뮴 및 망간과 크게 다르며, Type 1과 2의 모든 시료들이 0.00001N의 반응용액에서부터 용출이 발생하는 공통점이 관찰되었다. Type 1에 해당되는 시료들 중 SB9와 SB10는 0.03N 농도부터 용출이 증가하였으며, 0.1N의 반응용액에서 용해된 비소함량은 각각 45.5 $\mu$ g/g와 6.7 $\mu$ g/g으로 다른 시료에 비해 미약한 편이었다. CY4는 0.1N에서 용해된 비소함량은 3,818.1 $\mu$ g/g으로 Type 2의 CY10 다음으로 높았다. Type 2의 CY10은 0.00001N에서 용출되는 비소함량이 562.6 $\mu$ g/g로 가장 높았고, 0.003-0.1N에서 급격히 상승하였다. 0.1N에서 용출되는 비소의 함량도 6,006.76 $\mu$ g/g으로 다른 시료에 비해 월등히 높았다(Fig. 2).

**Co** : Type 1의 SB9, SB10와 Type 2의 SB4, SB5-1 및 SB6은 용출실험 결과, 용출되지 않거나 미량으로 용출되다가 반응용액의 pH1에서 용출함량이 약간 증가하였다. 그러나 Type 1의 CY4와 Type 2의 CY10은 반응용액의 pH1에서는 각각 62 $\mu\text{g/g}$ 과 59 $\mu\text{g/g}$ 이 용출되었다.

**Cu** : Type 1과 2시료들의 용출특성은 pH1.5-3.0의 산성환경이 되면서 용해되기 시작하는 철과 코발트의 용출특성과 서로 유사하였다. Type 1의 SB10은 0.03N, SB9는 0.003N, CY4는 0.01N 농도에서 구리용출이 시작되었다. SB9는 0.1N에서 용출된 함량이 290.5 $\mu\text{g/g}$ 으로 다른 시료와 비교해서 13-97배 높았다. Type 2의 시료들로부터 용출된 구리함량이 비교적 적은 것이 특징이다. Type 2의 SB4, SB5-1 및 SB10은 0.00001N, SB6은 0.00003N 농도의 질산용액에서 구리가 용출되기 시작하였다. 0.1N에서 용출된 구리의 함량은 CY10은 22.9 $\mu\text{g/g}$ 이었고, SB4, SB5-1, SB6은 약 3-4 $\mu\text{g/g}$ 로 미약하였다(Fig. 2).

**Pb** : Type 1의 SB9와 SB10은 반응용액의 pH 1에서도 용출되는 함량이 극히 미약한 반면에 CY4는 질산 초기 농도부터 용출되고 pH 1에서 용출되는 함량이 29,639 $\mu\text{g/g}$ 으로 분석된 시료와 분석원소 중에서 가장 많은 양이 용출되었다. Type 2는 반응 용액의 초기 농도부터 용출되어 pH 2부터 크게 증가하였으며 pH 1에서는 1,643-3,745 $\mu\text{g/g}$ 의 납이 용출되었다.

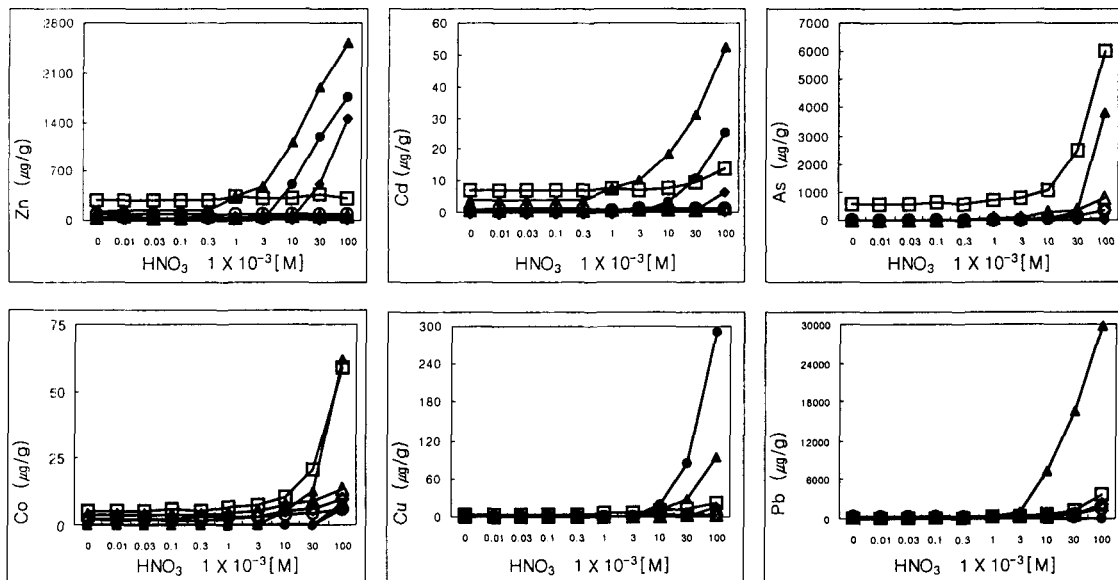


Fig.2. Concentrations of heavy metals after 24h interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity (◆ : SB10, ● : SB9, ▲ : CY4, △ : SB4, ○ : SB5-1, ◇ : SB6, □ : CY10).

### 3) 반응용액의 pH에 따른 용출비 변화

각 산농도 변화로부터 용출된 각각의 중금속함량을 강산분해로 처리하여 분석된 각 중금속원소의 총 함량으로 나누어 용출비(leaching ratio)를 계산하였다<sup>2)</sup>. 이는 분석된 원소의 용출비가 클수록 각각의 산농도와 같은 산성환경에서 잘 용해되는 원소인 것으로 판단할 수 있다. Zn은 pH 6.2-5.8에서 용출이 시작되어 비교적 중성의 pH값에서도 용출이 시작되며, 다른 원소에 비해 가장 용출이 빠르게 시작되어, 이동성(mobility)이 가장 높은 원소임을 지시한다. Cd의 용출이 시작되는 pH는 6.2-5.8로 아연과 마찬가지로 비교적 중성의 pH에서도 용출되었다. Co는 pH4.4-2.6에서 용출이 시작되었으나, 주로 4.4-3.2사이에서 초기 용출이 시작되었다. 한편, Cu의 용출이 시작되는 pH는 5.3-3.0이었으나, 주로 pH 3.2-3.0에서 용출되었다. Pb가 용해되기 시작한 pH는 3.0-3.5 혹은 1.5이하로 구분되며, 일반적으로 pH 3.0이하에서 용출함량이 증가하기 시작하였고, pH 1.5 이하부터는 용출함량이 급격히 상승하였다. 그러나, CY4의 경우는 pH 5.5이하부터

용출되는 납 함량이 급격히 상승하여, pH 1.0-2.0에서 전체 함량의 99%가 용해되는 것으로 나타났다. 이는 CY4시료에 함유되어 있는 납의 존재형태가 다른 시료들과는 상이하게 다른 것을 지시하는 것으로, 연속추출방법으로 납의 존재형태를 연구한 결과와도 잘 일치한다<sup>1)</sup>. As는 Type 1의 경우, As 용출이 주로 발생하는 pH는 1.5이하이지만, CY4의 시료는 pH 4.4이하부터 용출이 급격히 증가하였다. 또한, Type 2의 시료들은 pH 3.0이하부터 용출이 시작되었으며, pH 1.5 이하부터 급격히 증가하였다.

#### 4) 중금속의 이동성(mobility)

용출실험 결과와 최종 pH를 기초로 하여 중금속의 이동성을 추정할 수 있다. 용출함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 각원소의 상대적인 이동성(mobility)은 오염된 토양의 경우  $Zn > Cd \cdot Cu > Pb > As > Co$ 이고, 광미는  $Pb > As \cdot Co > Cu > Cd > Zn$ 이다.

#### 4. 결론

산농도 변화에 따른 용출실험 결과, pH를 완충할 수 있는 광물이 존재하여 반응용액의 pH보다 더 높은 최종 pH를 갖는 형태(Type 1)와 산도(pH)를 더 낮아지게 할 수 있는 광물(즉, acid generating minerals)의 용해작용으로 반응용액의 pH보다 더 낮은 최종 pH값을 보이고 있는 것(Type 2)으로 구분되었다. 청양광산의 광미시료가 빗물과 반응하였을 때, 비소, 아연 및 납이 심각하게 용출되어 이들 원소에 의한 토양, 지표수 및 지하수 등에 대한 오염확산이 우려되므로 긴급한 처리가 필요하다. 서보광산의 광미시료가 산성비와 반응하였을 때, 납의 오염 확산이 우려되고, 강한 산성배수와 반응하였을 때에는 납과 비소의 용출이 높으므로 복구사업이 필요하다. 서보광산의 오염된 토양은 일반적인 빗물 및 산성비와 반응하는 경우에 중금속의 오염 확산이 거의 우려되지 않는다.

인공적으로 만든 빗물 혹은 산성배수와 반응실험을 통하여 광미와 오염된 토양으로부터 용출될 수 있는 중금속의 총 함량의 범위를 예측하는 것은 광산지역의 오염된 토양과 광미에 대한 복원을 결정하는 데 유용한 자료가 될 것이다.

#### 5. 참고문헌

1. 강민주, 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위 논문, 178p., 2003.
2. Lee, P.K. and Baillif, P., Characteristics of polluted artificial soil localized on a motorway border and effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals(Pb, Zn, Cd). Water Research, v.32, n.11, p.3425-3435, 1998.