

청양중석광산 주변 토양의 중금속 오염 및 황화광물의 산화작용 연구

이평구¹⁾ · 강민주¹⁾ · 최상훈²⁾

1. 서 론

폐광된 금속광산의 폐광석 적치장, 선광시설, 광미장 등에는 폐광석과 황화광물의 분말이 그대로 방치되어 있어, 풍화작용에 기인된 황화광물의 산화과정에서 용해된 유해 중금속의 이동과 확산이 심각한 중금속 오염문제를 발생시키고 있다. 그러므로, 황화광물의 산화작용에 의해 형성된 2차 광물에 대한 광물학적 연구는 유해 중금속의 물리·화학적 거동, 오염물질의 확산 등을 규제하고 있는 지구화학적 메카니즘 규명에 매우 중요한 자료가 되며, 폐광석 및 광미에 대한 복원 결정을 내리는데 있어 결정적인 판단 자료가 될 수 있다(강민주, 2003). 이번 연구의 목적은 청양광산 지역에서 중금속 원소의 거동과 분포에 대한 지구화학적 및 광물학적 연구를 통한 황화광물의 산화과정을 규명하고, 산화과정에서 용해된 중금속 및 미량금속원소가 자연환경에서 어떤 화학적인 반응을 통하여 고정화되는지를 평가하고자 하였다.

2. 시료채취 및 실험방법

청양광산 주변의 중금속 오염정도와 황화광물의 산화작용에 대한 연구를 하기 위해서 과거 광산사무실이 있었던 장소에 깔려있는 광미와 폐광석, 그리고 하천 독을 따라 쌓여있는 황화광물이 다량으로 함유되어 있는 광미를 대상으로 시료채취를 하였다. 광미시료는 random하게 채취한 것과 그중 수직단면으로 색이 구별되는 것을 상부와 하부로 나누어서 채취하였다. 불산(HF)을 사용하지 않은 산분해 방법(Al-Shukry *et al.*, 1992)을 선택하여 광미에 함유되어 있는 총중금속함량을 측정하였고 분석은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)을 이용하였다. 연구지역에서 산출되는 광석 및 맥석광물의 종류를 알아보기 위해서 연마편을 제작하여 반사현미경으로 관찰하였으며, 정확한 광물감정을 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer를 이용하였다. 또한 폐광석 시료의 주요 금속광물과 산화작용에 따른 황화광물의 변질특성 및 침전된 2차 산화광물을 동정하기 위해 SEM/EDS 분석을 실시하였다. SEM/EDS 분석은 충남대학교 공동실험실습관의 JEOL(JXA-8800R) 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 선분석과 면분석을 실시하였다.

3. 결과

1) 광미시료의 중금속 총합량

청양광산에서 채취한 광미시료에서 가장 함량이 높은 중금속 원소는 As(평균 63,114 $\mu\text{g/g}$)이며, 오염되지 않은 토양과 비교해서 최대 798배까지 농집되어 있었다. As 다음으로 높은 함량은 Pb(평균 32,007 $\mu\text{g/g}$)이었고 연구지역 비오염지역의 자연배경값에 비해 최대 527배까지 농집되어 있었다. Zn함량은 10,004-15,256 $\mu\text{g/g}$ 으로 오염되지 않은 토양과 비교해서 최대 122배까지 농집되어 있었다. Cd, Cu 및 Co 함량은 각각 평균 470 $\mu\text{g/g}$, 1,798 $\mu\text{g/g}$

및 677 $\mu\text{g/g}$ 이었다. 이것은 광미에 함유되어 있는 유비철석(FeAsS), 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS₂)과 산화광물인 anglesite(PbSO₄)의 영향때문인 것으로 판단된다. 함량이 높은 중금속 원소의 순서는 As> Pb> Zn> Cu> Co> Cd이며, 광산지역의 오염되지 않은 토양과 비교하여 농집이 많은 원소 순서는 As> Pb> Zn> Cd> Cu> Co이다.

2) 심도별 중금속 총합량

심도별(상부와 하부) 원소함량 변화를 살펴보면, 하부와 비교해서 상부에 Pb 108배, Cd 55배, Zn 53배, Cu 51배, As 30배가 높았으며, 반면에 Co는 하부에 더 많이 농집된 것으로 확인되었다. 하부시료와 오염되지 않은 토양을 비교한 결과, 하부시료가 As 25배, Co 6배, Pb 5배, Zn 2배, Cd 1.5배가 높은 것으로 나타나 이들 원소가 용출되어 하부로 이동됨으로서 중금속 오염이 지표하부로 확산된 것을 지시하고 있다.

3) 폐광석 균열부에 충전된 2차 광물

EDS분석결과, 폐광석 시료의 균열부를 충전한 2차 광물은 주로 자연황으로 구성되어 있으며, 위치에 따라 철황산염광물과 산화철광물이 부성분광물로 산출되고 있다. 자연황이 다량으로 관찰되므로, 산소에 의한 산화반응(반응식 1)보다는 Fe³⁺에 의한 산화반응(반응식 2)이 더 우세한 것으로 판단된다. 이들 자연황-철황산염광물-산화철광물의 혼합물에 미량으로 비소, 구리, 아연이 검출되었다(Fig. 1). 비소는 특히 산화철광물에 밀접하게 수반되는 것으로 나타났다(Jambor and Dutrizac, 1998). 이것은 용해된 비소가 산화환경에서 Fe-(oxy)hydroxides minerals에 의해 이동이 억제됨으로서, 자연적으로 고정화되고 있는 것을 지시한다.

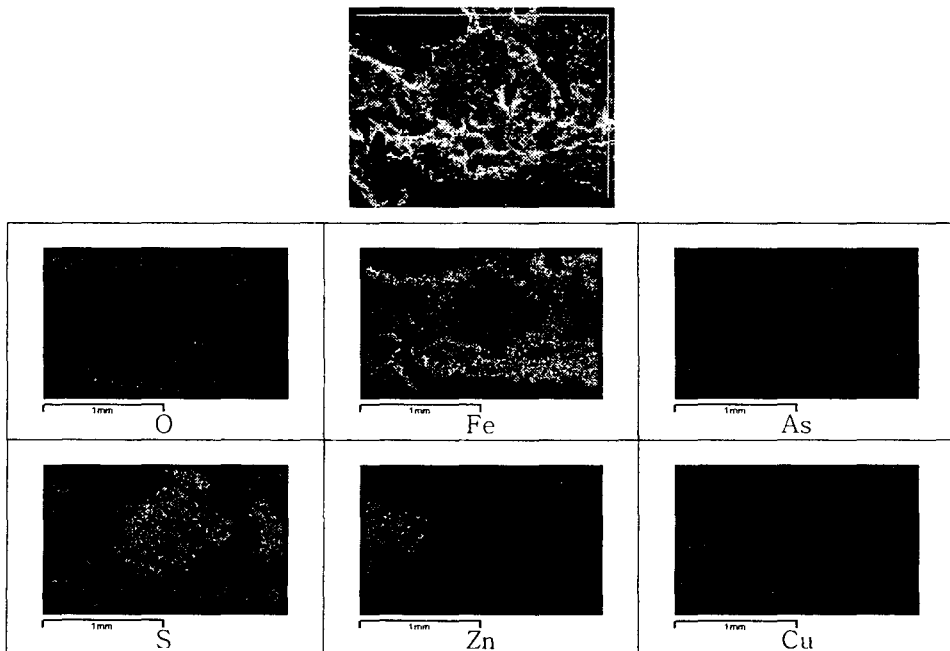
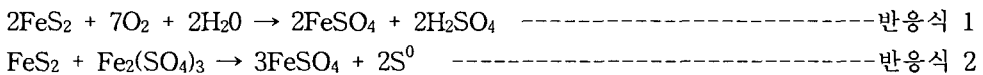


Fig.1. Back-scattered electron image of secondary minerals in waste rock. Corresponding X-ray maps show the distribution of O, Fe, As, S, Zn and Cu. secondary minerals are aggregated with native sulfur, Fe-sulphates and Fe-hydroxides.

4) 방연석(galena, PbS)의 산화작용과 2차 광물의 침전

방연석은 광물입자 가장자리부터 풍화작용이 진행되는 것으로 관찰되었다. 방연석 가장자리를 EDS 정성분석한 결과, anglesite($PbSO_4$)이었으며, XRD분석결과에서도 확인되었다 (Fig. 2). 그리고 광물사이에 침전된 산화철광물에서도 납이 검출되어 납이온은 황산염광물로 침전되거나 산화광물에 흡착되어 있음을 확인할 수 있었다.

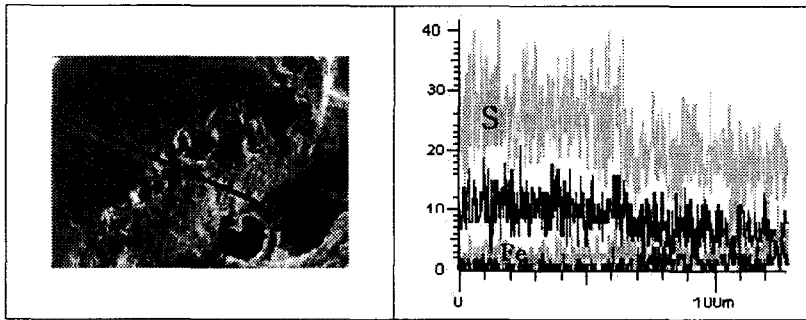


Fig.2. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy of altered galena in waste rock.

5) 황철석(pyrite, FeS_2)의 산화작용과 2차 광물의 침전

황철석은 광물의 결정격자를 따라 풍화가 진행되고 있었다. 입자 가장자리에 침전된 산화철광물을 EDS로 분석한 결과, 미량성분으로 구리가 항상 검출되었다(Fig. 3). 따라서 Fe이온은 산화철광물로 침전되고 Cu 이온은 산화철광물에 흡착되는 것을 알 수 있다.

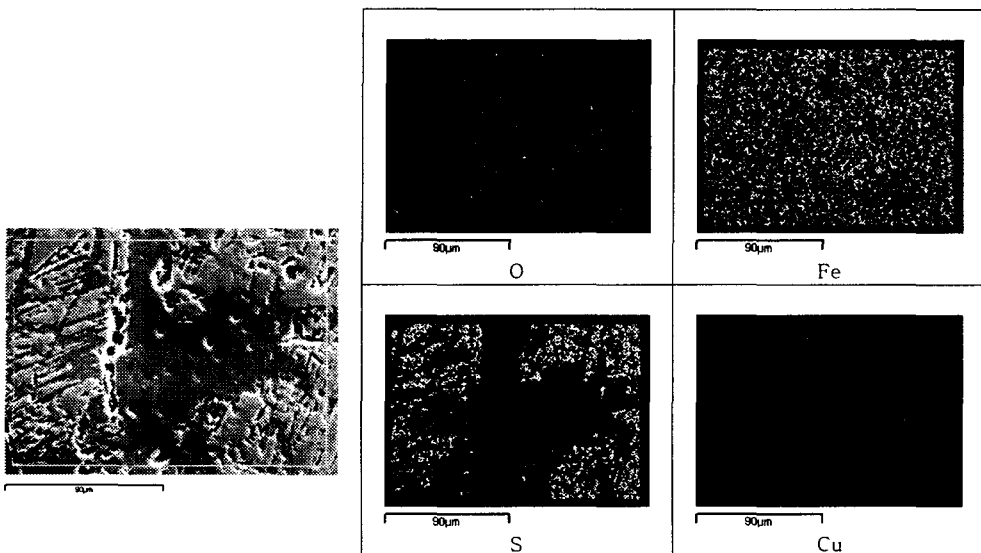


Fig.3. Back-scattered electron image of altered pyrite in waste rock. Corresponding X-ray maps show the distribution of O, Fe, S and Cu.

6) **섬아연석(sphalerite, ZnS)의 산화작용과 2차 광물의 침전**

섬아연석의 산화작용은 주로 입자가장자리와 입자 내에 발달된 균열부를 따라 발생하고 있다. 풍화가 심하게 진행된 폐광석 시료의 경우, 섬아연석 입자 가장자리에 먼저 철이 수산화광물로 침전되고, 그 다음에 철-망간 수산화광물이 침전되어 있었다(Fig.4). 이것은 망간이 철보다 이동도(mobility)가 더 우수하기 때문인 것으로 해석된다. 이들 수산화광물에는 Zn이 검출되었으며, 이것은 섬아연석에서 용해된 Zn이 수산화광물에 흡착된 것을 지시한다. 그리고 섬아연석 내의 일부 균열부에 Cu-S계(covellite) 2차 변질광물도 관찰되었다.

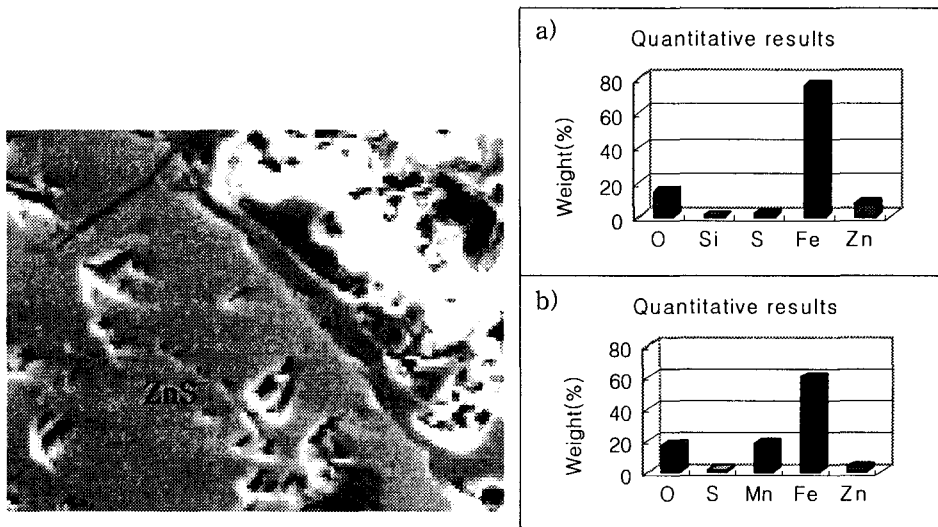


Fig.4. Back-scattered electron image and the results of energy dispersive spectroscopy of altered sphalerite in waste rock.

4. 결론

청양광산에서 채취한 광미시료에서 함량이 높은 중금속 원소는 비소(As), 납(Pb) 및 아연(Zn)이며, 이들 중금속 원소에 비해 상대적으로 낮은 함량이지만 카드뮴(Cd)과 구리(Cu)함량도 매우 높은 함량을 보이고 있었다. 이것은 광미에 산출되고 있는 황화광물의 광물조성과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 폐광석의 광물학적 연구결과, 청양광산의 황화광물의 산화작용은 산소보다 Fe³⁺에 의한 것이 더 우세한 것으로 추정된다. 2차 산화광물은 anglesite, geothite, covellite, kintoreite, melanterite 등이 확인되었고, 용해된 중금속과 미량원소는 2차 광물(산화광물과 황산염광물)로 침전(Fe, Mn, Cu, Pb 등) 또는 공침(Fe, Mn 등)되거나 Fe 혹은 Mn 산화광물에 흡착(As, Cu, Pb, Zn 등)등의 화학반응을 통하여 자연적으로 정화되고 있는 것이 확인되었다.

이번 광물학적 연구결과, 조사대상 광산에 방치되어 있는 폐광석에 함유되어 있는 황화광물의 산화작용으로 용해된 중금속 이온들이 흡착, 침전 및 공침 등 화학반응을 통하여

현장에 고정화되어 이동과 확산이 억제되므로, 지금까지 사용되는 매립복원 방법보다는 폐광석이 유실되는 것을 방지하는 경제적이고 단순한 시설만으로도 폐광석에 의한 오염확산을 방지하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. 강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구 화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사학위 논문, 178p.
2. Al-Shukry, R., Serpaud, B., Matejka, G. and Caillet, C. (1992) Sepeciation des Metaux Lourds dans les Sediments d'un Cours d'Eau en aval d'un Rejet Industriel. Environ. Sci. Technol. v. 13, p. 129-140.
3. Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1998) Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxy-hydroxide. Chem. Rev. v. 7, p. 2549-2585.

주요어 : 청양광산, 중금속 오염, 총함량, 2차 광물, EDS, 침전, 공침, 흡착

- 1) 한국지질자원연구원 환경지질연구부, pklee@kigam.re.kr
- 2) 충북대학교 지구환경과학과