

중금속 거동에 대한 Mn상 변화의 영향 : 인위적 조건에서의 Mn-함유 광미시료에 대한 Batch실험 결과

김정연¹⁾, 송윤구¹⁾, 문지원¹⁾, 강진규¹⁾, 문희수¹⁾

1. 서론

본 연구는 덕음광산 광미시료에 대한 각 pH별 중금속 거동 및 본 지역에서 중금속과 밀접한 관계를 가지는 토양광물인 Mn-함유광물의 용해도의 상관성을 규명하고자 한다. 본 연구를 통하여 Mn-함유광물의 용해도에 따른 중금속의 거동간의 상관관계를 알아봄으로서 광산 주변 지역의 지구화학적인 변화를 예측하고 오염지역 특성을 정확하게 이해할수 있도록 정보를 제공하고자 하였다.

2. 대상시료 및 연구방법

본 실험에 사용된 Mn-riched soil은 덕음광산 광미 야적장의 심도 30~40cm에서 채취하였다. 토양시료의 입도 분석결과 점토 4.41%, 실트 18.82%, 모래 76.76%이다. XRD 및 저진공주사전자현미경(LV-SEM)을 통한 광물분석결과, 점토광물은 대부분의 운모류와 소량의 Kaolinite로 구성되어 있다. 건조된 시료의 ICP-AES를 통한 전암분석결과, SiO₂ 78.0%, Al₂O₃ 12.3%, Fe₂O₃ 1.59%, K₂O 6.07%, CaO 0.55%, MnO 0.53%, Na₂O 0.32%, MgO 0.18%, TiO₂ 0.16%, P₂O₅ 0.03%이며, Pb 225ppm, Zn 961ppm, Zr 156ppm, Ba 396ppm등이 높은 농도를 보이고 그 외 중금속이 소량 포함되어 있다. 초기시료의 DCB용액 처리를 통하여 중금속의 양을 측정하였다. 중금속의 변화와 Mn-함유광물상의 변화를 알아보기 위하여 HCl 용액과 실내 평형과정을 실험하였다. 토양 시료 25g에 증류수, 1.5M, 3M, 4.5M, 6M, 7M, 8M HCl 용액을 각 500ml씩 반응시키며 평형에 도달할때까지 주기적(1, 8, 16, 24, 48, 72, 120, 288, 624시간)으로 pH, Eh 측정 및 5ml씩 시료를 채취하였다. 채수후 즉시 주요 양이온(IC) 및 중금속 분석(ASV)을 실시하였다. 양이온은 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺를 측정하였다. 마지막 시료 측정후에 토양시료는 바로 액체질소로 고형화시킨다음 진공상태에서 1~2시간정도 건조시킨후에 XRD 및 LV-SEM을 통하여 잔류광물상을 확인하였다.

3. 결과

pH는 토양의 완충능력에 의하여 시간이 흐름에 따라 높아져서 대부분 300시간정도에 평형에 도달하였다. 그러나 증류수와 반응한 토양시료는 초기 pH 8.95에서 624시간 후에 8.46으로 서서히 낮아지며 평형을 이루었다. 증류수와 반응시킨 토양은 Mn이 검출되지 않았고 1.5mM HCl 용액과 반응한 시료도 초기에 2.2ppm정도였으나 시간이 지날수록 검출되지 않았다. 3M, 4.5M, 6M, 7M, 8M HCl 용액을 반응시킨 토양시료는 시간에 흐름에 따라 농도가 점점 높아져서 200~300시간정도에 평형을 이루었다.

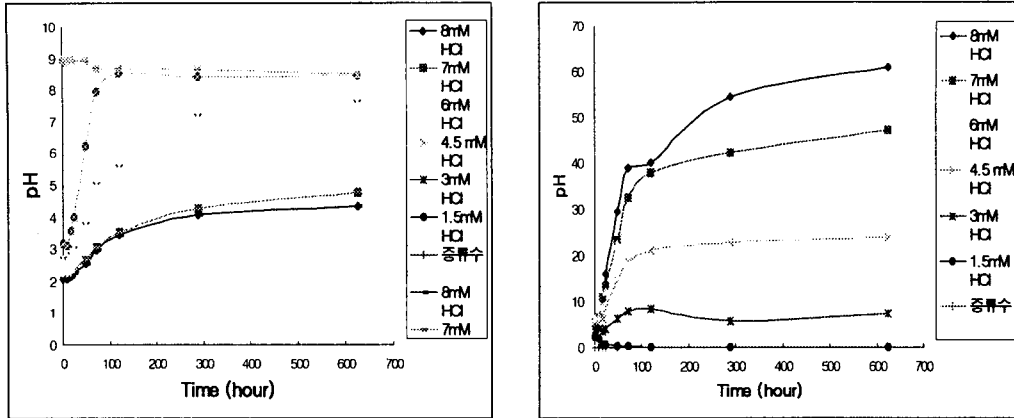


Figure 1. Time series variations of pH, Mn.

Mn 농도에 따라 Zn($r^2=0.716$), Cd($r^2=0.724$), Mg($r^2=0.795$), Ca($r^2=0.834$)의 농도는 비교적 높은 상관관계를 보이고 있으나 Na, K, Fe, Pb의 농도는 명확히 보여주지 못함을 알 수 있다.

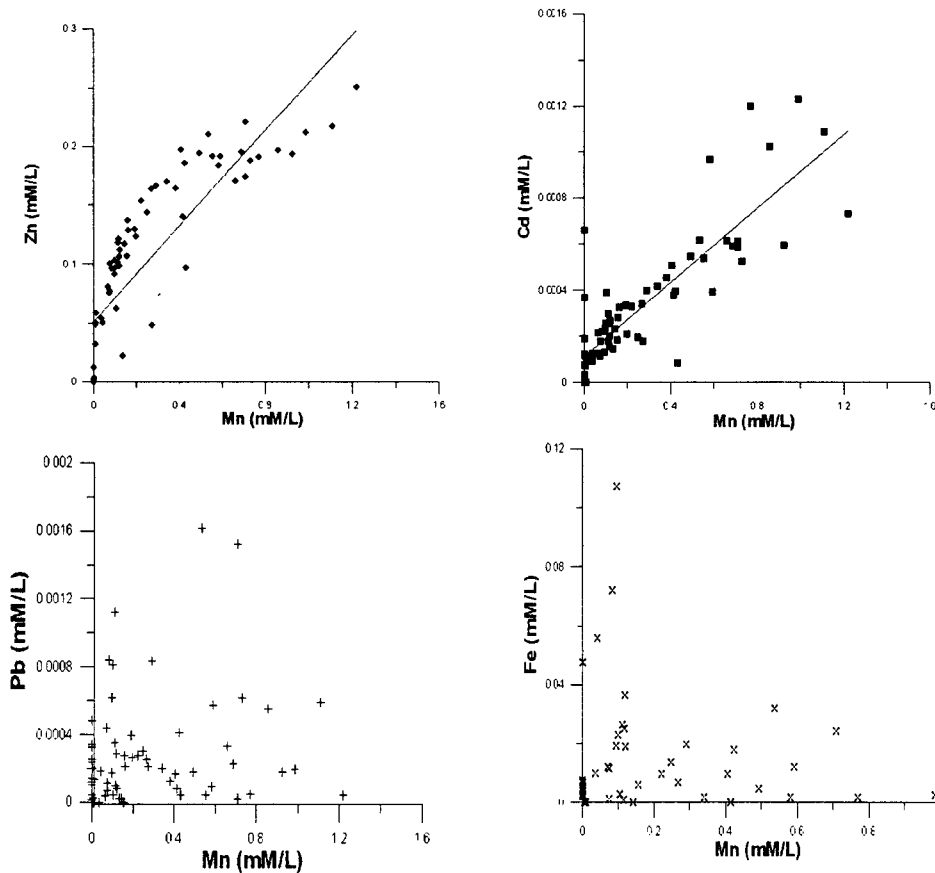


Figure 2. Plots of Mn versus metal (Zn, Cd, Pb, Fe).

4. 토의

실내 회분식 실험을 통한 평형과정 실험은 대부분 300시간정도 되어서 평형에 도달하였다. 본 실험에 사용된 Mn-riched Soil은 4.5mM HCl용액과 반응한 시료 pH 7정도까지 도달하는 것으로 보아 강한 완충능력을 가지고 있음을 알 수 있다. 1.5mM HCl 용액과 반응시킨 토양중 Mn은 초기에 Mn 이온이 용해되었다가 다른 광물에 흡착되거나 교환되는 것으로 보인다. 강산과 반응한 시료일수록 Mn의 농도가 점점 높아짐을 알 수 있는데 이는 Mn의 농도는 pH에 의존함을 알 수 있다. 평형과정중의 모든 이온 농도변화를 Mn농도 변화와 비교하여 도식한 결과 Zn, Cd, Ca, Mg의 2가 원소들은 Mn농도와 상관관계를 가지고 있으며 일정한 비율로 증가한다. 2가이온 Ca, Mg는 1가 이온인 Na, K보다 Mn과 관련되어 거동되고 있음을 알 수 있다. 또한 중금속 중 Zn, Cd의 경우 Mn의 거동과 비슷한 경향을 보인다. 위 결과로서 Mn-함유광물의 존재 양상은 Zn, Cd의 거동에 중요한 영향인자임을 알 수 있다. 그러나 2가 이온중에 Pb의 농도변화는 Mn농도 변화와 상관관계를 가지지 않는다. LV-SEM을 이용하여 최종시료를 관찰한 결과 Fe-oxides 와 Pb-Sulfates형태로 존재함이 확인되었다. 이와 관련하여 Mn-함유광물의 거동은 중금속 Pb 변화의 주된 영향인자가 아니며 고찰한 세 중금속 원소의 용존 음이온과의 결합력에 의한 차이로 Pb-Sulfate의 형태로 침전되어 용액내에서 Mn과의 불량한 상관관계를 보인 것으로 판단된다.

주요어 : Mn 함유광물, 중금속의 거동, 용해도, 평형반응

1) 연세대학교 지구시스템학과