

울산광산 내 비소로 오염된 광미의 자연저감 능력에 대한 pH와 산화-환원 전위 영향

박맹언, 성규열*, 이평구**, 김필근

부경대학교 환경지질학과

*고려대학교 지구환경학과

**한국지질자원연구원

geochemsky@paran.com

요 약 문

울산광산 내 지표수와 토양 중의 공극수에 함유되어 있는 비소의 오염현황을 파악하고, pH와 산화-환원 전위 값의 변화에 따른 자연저감 능력을 평가하였다. 유비철석을 비롯한 비소함유 광물은 높은 산화-환원 전위 값과 낮은 pH 조건에서 해리되며, 이후 지하수의 진화과정에서 pH가 상승함에 따라 주로 5가의 비소형태로 존재하게 된다. 울산광산지역 지하수의 비소농도는 Eh가 높은 비포화대와 포화대 지하수의 경계부에서 높은 경향을 나타내며, 포화대의 상부에서는 Eh가 비교적 일정하나 비소농도는 다양한 분포양상을 보인다. 포화대 하부에서 비소의 함량은 매우 낮으며, Eh 감소에 따라 비소함량이 비례적으로 감소한다. 반응경로 과정에서 비소농도는 $Eh < -0.1(V)$ 인 지하수 포화대에서 가장 낮으며, pH가 상대적으로 낮고 산화-환원 전위값이 높은 비포화대에서 증가되는 경향을 보인다. 풍화반응 정도가 높은 광미와 토양에서 비소농도 높으나, 용출실험에서 비소가 기준치 이하로 용출되는 것은 풍화반응과 토양에 의한 비소의 자연저감이 진행되고 있음을 반영한다. RMB를 이용한 중금속 제거 능력 평가 실험실실험에서, 산성과 알칼리 조건 모두에서 제거율이 높은 것으로 나타났다. 인회석과 철산화물질로 구성된 RMB는 친환경적이고 2차 오염문제를 극복할 수 있는 물질로서, 비소의 자연저감 능력을 향상시킬 수 있는 정화처리제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

주요어: 비소오염, pH, 산화-환원 전위, 자연저감, RMB

1. 서론

울산광산은 1943년 광산이 발견되어, 1970년대 중반부터 자철석을 생산하였으며, 단속적으로 소량의 회중석과 유비철석이 채광되었다. 1980년부터 사문석 개발이 이루어졌으나, 80년대 후반 폐광 이후 광산부지의 폐광석더미와 광미는 주변 토양과 자연수를 오염시키는 요인이 되고 있다. 광석과 광미 내의 유해중금속을 함유한 황화광물들은 가수분해 반응과 산화 반응에 의해 철수산화물 및 수산화 황산염들을 생성하였으며, 광미 중의 황과 중금속의 농도비는 풍화작용에 의해 황화광물의 산화반응이 상당한 수준으로 진행되었음을 시사한다. 현재 도시개발계획에 의해 아파트 부지로 지정되어 토양오염 복원이 진행 중에 있다.

오염된 토양에서 비소의 용해도와 이동도는 수용액의 산화상태 및 pH에 의해 결정되기 때문에, 지구화학적 환경 변화에 따른 비소의 존재형태와 용해도를 정량적으로 파악하는 것은 매우 중요하다(Masscheleyn et al., 1991). 따라서, 이번 연구에서는 울산광산 내 지표수와 토양 중의 공극수에 함유되어 있는 비소의 오염현황을 파악하고, pH와 산화-환원 전위 값의 변화와 RMB(Red mud

bauxite)에 따른 자연저감 능력을 평가하였다.

2. 본론

2.1. 지질환경

연구지역은 경상누층군의 울산층으로 분류된 퇴적암, 화산암 및 후기의 관입암인 사문암과 화강암 등으로 구성되어 있다(Fig. 1). 사문암 내에는 성인이 구체적으로 규명되어 있지 않은 결정질 석회암이 포획체로서 산출되며, 이들 암석 내에는 스카른 철광상이 형성되어 있다.

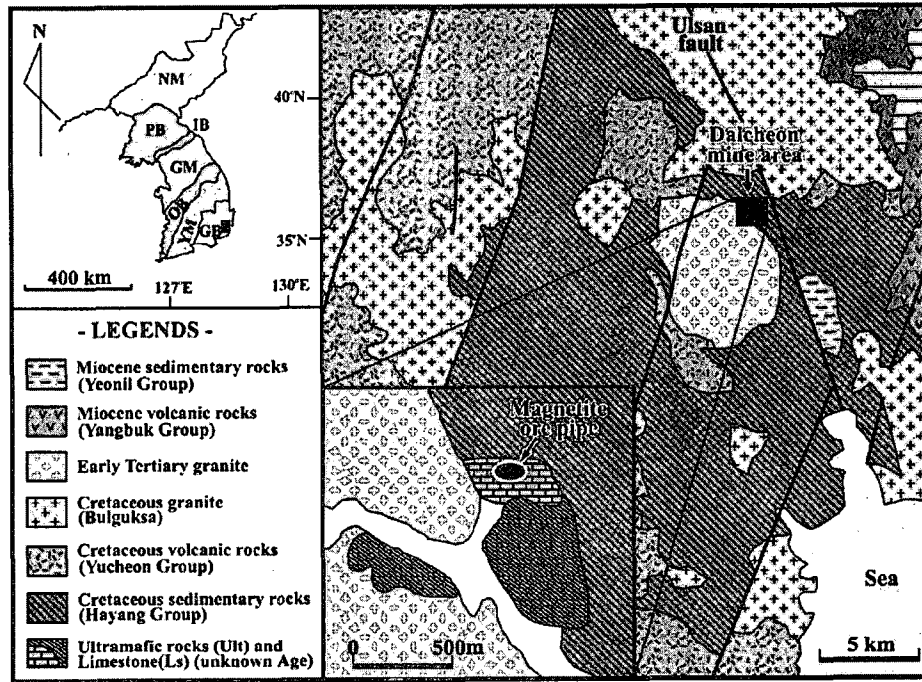


Fig. 1. Geological map in the vicinity of the Dalcheon mine. Iron ore deposit is developed as vertical pipe shape.

울산광산은 철과 텅스텐 광화작용을 비롯하여 구리, 연, 아연, 비소, 비스무스, 니켈, 코발트, 크롬 및 안티몬 등이 수반되는 다금속 광화작용 양상을 보이는 전형적인 스카른 광상으로, 주 광석광물은 자철석, 회중석, 유비철석이며 소량의 황동석, 황철석, 자류철석, 섬아연석, 방연석 등이 산출된다. 비독사석, 휘코발트석(cobaltite), 게르스도르파이트(gersdorffite) 등의 함비소광물 및 크롬철석, 감람석, 석류석 등에 크롬이 수반된다. 중금속으로 오염된 지역은 광산폐기물 처분지역에서 발생된 비소 오염지역과 사문석이 분포하는 크롬오염지역으로, 오염은 광미와 토양뿐만 아니라 인근지역의 지하수오염으로 구분된다.

2.2. 광미의 광물조성 및 화학조성

광미의 구성광물은 방해석, 석류석, 자철석 및 스카른 광물로 구성되어 있으며, 함량은 방해석(70%), 스카른 광물(20%), 석류석(5%), 자철석(4%), 유비철석, 황철석 등을 포함한 황화광물 등의 순으로 감소한다. 광미의 입도별 비소함량을 분석한 결과 사질 크기(SS)에서 비소의 함량이 1.0-1.21%이며, 실크 및 점토 크기(SC)에서는 1.75-2.10%로 입자가 작을수록 비소의 함량이 높다(Table 1). 한편, 풍화된 광미는 주로 유비철석의 산화작용에 의한 철과 비소의 산화광물인 스코로타이트 및 클라우

데타이트 등이 수반되며, 2차 기원의 비소를 비롯한 아연, 규소, 칼슘의 함량은 풍화 진행정도와 2차 침전광물의 성장에 따라 달라진다.

Table 1. Chemical composition (Wt.%) of the tailings sampled from the Ulsan mine.

No.	Tailings					
	U-1-SC	U-2-SC	U-3-SC	U-1-SS	U-2-SS	U-3-SS
CaO	39.65	39.68	41.31	50.64	49.99	46.35
SiO ₂	28.83	28.87	26.92	22.18	22.15	25.98
Fe ₂ O ₃	19.02	19.64	19.77	16.15	17.25	16.91
MgO	4.61	4.52	4.61	4.37	3.98	4.13
Al ₂ O ₃	2.72	2.53	2.39	2.92	2.67	2.56
As ₂ O ₃	1.90	1.75	2.10	1.08	1.05	1.21
MnO	1.34	1.34	1.32	1.36	1.50	1.36
SO ₃	0.61	0.54	0.57	0.01	0.40	0.42
WO ₃	0.28	0.28	0.31	0.23	0.20	0.21
K ₂ O	0.22	0.17	0.20	0.21	0.19	0.20
TiO ₂	0.18	0.13	N.D.	0.18	0.18	0.15
ZnO	0.17	0.18	0.18	0.15	0.14	0.15
P ₂ O ₅	0.15	0.17	0.14	0.07	0.09	0.17
CuO	0.13	0.13	0.15	0.10	0.10	0.10
Co ₂ O ₃	0.06	0.07	0.06	0.06	N.D.	N.D.
Total	98.81	97.93	96.97	98.65	97.89	96.9

2.3. 광산지역 비소의 거동

울산광산 지역 지하수의 pH는 4.9~9.2의 범위를 보이며, 많은 시료들이 음용수 허용기준 (50ppb)을 초과하고 있다(최대 4,000ppm). 이들 지하수의 비소농도는 Eh가 높은 비포화대와 포화대 지하수의 경계부에서 높은 경향을 나타내며, 포화대의 상부에서는 Eh가 비교적 일정하나 비소농도는 다양한 분포양상을 보인다. 포화대 하부에서 비소의 함량은 매우 낮으며, Eh 감소에 따라 비소 함량이 비례적으로 감소한다(Fig. 2).

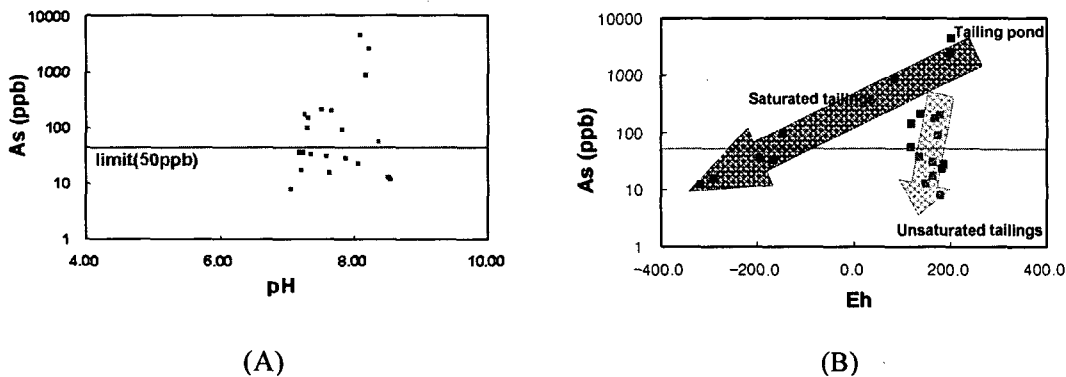


Fig. 2. Variation of As with pH (A) and Eh (B) in the Ulsan mine area.

반응경로 과정에서 비소농도는 $Eh < -0.1(V)$ 인 지하수 포화대에서 가장 낮으며, pH가 상대적으로 낮고 산화-환원 전위값이 높은 비포화대에서 증가되는 경향을 보인다. 울산광산 지역 지하수는 초기 강우의 경우 $pH=5.0$ 과 $Eh=0.5$ 에서 출발하여, 비소포화대 지하수에서는 $pH \approx 7.4$, $Eh=0.2$ 로 진화하며, 포

화대에서는 $\text{pH} \approx 9$, $\text{Eh} = -0.3$ 에서 안정화되는 것으로 나타났다(박맹언 등, 2004). 광미에 대한 용출 실험 결과, $\text{pH} = 8.0$ 에서 비소의 용출은 철수산화황산염 용해반응이 주를 이루며, 알칼리성 조건에서의 탈착반응에서도 비소가 용출됨을 보여준다.

3. 토의 및 결론

산화된 비소는 pH 와 산화-전위 조건에 따라 비산염이나 아비산염의 형태로 존재하며, 비정질 철수산화물과 알루미늄수산화물 또는 점토광물의 함량과 pH 가 비소의 흡착에 관여하는 주요 변수로 보고되어 있다(Masscheleyn et al., 1991). 철수산화물 또는 수산화황산염에 흡착 또는 공침전된 비소는 산화환경에서 상대적으로 안정하다고 할 수 있으나, pH 가 극히 낮은 강산성 또는 알칼리성 환경에서 용출될 수 있다(Craw et al., 1999). 울산광산의 유비철석을 비롯한 함비소 광물은 높은 산화-환원 전위 값과 낮은 pH 조건에서 해리되며, 이후 지하수의 진화과정에서 pH 가 상승함에 따라 주로 5가의 비소형태로 존재하게 된다. 풍화반응 정도가 높은 광미와 토양에서 비소농도 높으나, 용출실험에서 비소가 기준치 이하로 용출되는 것은 풍화반응과 토양에 의한 비소의 자연저감이 진행되고 있음을 반영한다. 또한, 철산화광물에 의한 비소의 제거가 다양한 pH 조건에서 적용될 수 있다. RMB를 이용한 중금속 제거 능력 평가 실내실험에서, 산성과 알칼리 조건 모두에서 제거율이 높은 것으로 나타났다. 인회석과 철산화물질로 구성된 RMB는 친환경적이고(장영남 등, 2차 오염문제를 극복할 수 있는 물질로서, 비소의 자연저감 능력을 향상시킬 수 있는 정화처리제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

울산광산 부지 내 토양과 지하수의 비소농도는 주 오염원인 광미장을 중심으로 반경 30m 이내의 고농도(50 ppb)지역이 분포하며, 부지 내 주변지역의 농도는 10ppb이하로 급속하게 감소되는 경향을 보여준다. 이러한 현상은 pH 상승에 따른 이차 광물의 침전과 비소의 흡착에 따른 자연저감에 의해 비소의 안정화가 상당 수준 진행되고 있음을 시사한다.

4. 참고문헌

- 박맹언, 김민철, 김선옥, 2004, 반응경로 해석에 의한 비소의 지구화학적 자연저감 능력 평가: 울산광산 부지 내의 중금속 오염에 적용. 2004년 자원환경지질 춘계학술발표회 논문집, p. 17-21.
- 장영남, 채수천, 배인국, 박맹언, 김필근, 김선옥, 2003, 환경친화성 단일 광물질에 의한 적조 구제 실험. 자원환경지질, 36권, 557-561.
- Craw, D., Chappell, D., Nelson, M. and Walrond, M., 1999, Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macraes Mine, New Zealand. Appl. Geochem., v. 14, p. 485-498.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H.Jr., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. Environ. Sci. Technol., v. 25, p. 1414-1419.