

## 광미와 오염토양 내 중금속 용출특성에 미치는 pH 영향 : 청양과 서보중석광산

이평구\* · 강민주 · 박성원 · 염승준

한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

### The Effects of pH Control on the Leaching Behavior of Heavy Metals within Tailings and Contaminated Soils : Seobo and Cheongyang Tungsten Mine Areas

Pyeong-koo Lee\*, Min-ju Kang, Sung-won Park and Seung-jun Youm

Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Minerals, Daejeon 305-350, Korea

Laboratory leaching experiment study carried out to estimate a extent of heavy metals that could be leached out when acid rain(pH 5.0-3.0) and strong acidic solution(pH 2.5-1.0) reacted with tailings and contaminated soils from abandoned metal mines. In slightly to moderately acid conditions(pH 5.0-3.0), As, Pb and Zn dissolutions became significantly increased with decreased pH in tailing, while dissolution of these elements was very limited in contaminated soil. These results suggested that moderately acid rainwater leaches Pb, As and Zn from the tailings, while these elements would remain fixed in contaminated soil. In the pH range of 2.5-1.0(strongly acid condition), Zn, Cd and Cu concentrations of leachate rapidly increased with decreased pH in contaminated soil, while Pb, As and Co dissolutions became importantly increased in tailings. The experimental solubility of Zn, Cd and Cu was very low even at very low pH values(up to pH 1), except for CY4(Cheongyang mine). These can result from an incomplete dissolution or the presence of less soluble mineral phases. So, the solubility of heavy metals depends not only on the pH values of leachate but also on the speciation of metals associated with contaminated soils and tailings. The relative mobility of each element within tailings at the pH 5.0-3.0 of the reaction solution was in the order of Pb>Zn>Cd>Co≈Cu>As. In case of pH 2.5-1.0 of the reaction solution, the relative mobility of each element within contaminated soils and tailings were in the order of Zn>Cd>Cu>>Co>Pb≈As for contaminated soils, and Pb>>Zn>Cd>As>Co>Cu for tailings. The obtained results could be useful for assessing the environmental effects and setting up the restoration plan in the areas.

**Key words** : pH, leaching, heavy metal, tailings, contaminated soils

용출실험 연구는 서보 및 청양광산의 광미와 오염토양이 산성비(pH 5.0~3.0) 또는 강한 산성용액(pH 2.5~1.0)과 반응하였을 때 용출될 수 있는 중금속의 함량을 예측하기 위하여 실시되었다. pH 5.0~3.0인 용액에서, pH가 낮아질수록 광미 내 비소, 납, 아연의 용해도는 많이 증가하였다. 반면에 토양에서의 중금속의 용해도는 매우 제한적이었다. 이와 같은 결과로부터 산성비에 의하여 광미 내 납, 비소, 아연은 용출되나, 토양 내 이들 원소들은 고정되어 있음을 알 수 있다. pH 2.5~1.0인 강한 산성과 반응시에는 pH가 낮아질수록 오염된 토양 내 아연, 카드뮴, 구리의 농도가 급격히 증가하는 반면, 광미 내에서는 납, 비소, 코발트의 용해도가 매우 증가한다. 한편, CY4(청양광산)를 제외한 광미 내 아연, 카드뮴 및 구리의 용해도는 매우 낮은 pH(약 pH 1)에서조차 낮은 용해도를 보여준다. 이것은 불완전 용해 또는 불용성의 광물상의 존재에 기인한다. 따라서 중금속의 용해도는 반응 용액의 pH뿐만 아니라 광미 및 오염토양 내 존재하는 금속의 존재형태에 영향을 받음을 알 수 있다. 반응용액의 pH가 5.0~3.0인 경우, 광미에 함유된 원소들 간의 상대적인 이동도는 Pb>Zn>Cd>Co≈Cu>As이었다. 반응용액의 pH가 2.5~1.0 사이인 경우, 금속원소들의 상대적인 이동도는 오염 토양의 경우 Zn>Cd>Cu>>Co>Pb≈As이고, 광미로부터는 Pb>>Zn>Cd>As>Co>Cu이었다. 이러한 연구결과들은 이 지역에서 광산 폐기물의 환경적 영향에 대한 평가를 가능하게 하고, 복원 계획에 대한 유용한 자료로 사용될 수 있다.

**주요어** : pH, 용출, 중금속, 광미, 오염토양

\*Corresponding author: pklee@kigam.re.kr

## 1. 서 론

국내 폐금속광산에 방치되어 있는 주요 중금속 오염원은 폐광석과 광미이며, 일부 금속광산에서만 갱내수가 유출되고 있다. 폐광석과 광미에 함유되어 있는 황화광물의 산화작용으로 용해된 중금속 이온이 지질매체를 통하여 다른 광물에 흡착되거나, 산화환경에서 불용성인 안정한 형태의 2차 광물로 침전 혹은 공침되고 있는 것으로 알려져 있다(McGregor *et al.*, 1998; Shaw *et al.*, 1998; Frau, 2000; Mascaro *et al.*, 2001; Dold and Fontboté, 2002; Courtin-Nomade *et al.*, 2003). 국내에서도 광물학적 연구결과, 폐광석에 함유되어 있는 황화광물이 산화되어 산화환경에서 안정한 불용성 2차 광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 자연적으로 현장에서 안정화되고 있는 것으로 밝혀지고 있다(정기영 등, 2000; 강민주 등, 2003). 그러나 산화환경에서 안정한 광물로 침전되어 자연적으로 안정화되었다고 할지라도 산성비와 반응할 경우, 폐광석과 광미에 함유되어 있는 황철석의 산화작용으로 인하여 빗물-광미 반응 시스템은 산성환경으로 변화된다. 이때 형성된 산성환경은 중금속 원소를 함유한 다른 황화광물과 2차 광물을 용해시킬 수 있으며, 흡착된 중금속 원소의 탈착반응도 일으킬 수 있으므로 산성화된 빗물에는 중금속 이온의 농도가 증가된다(Dold and Fontboté, 2002). 그러므로 중금속 함량이 높은 빗물이 주변 하천으로 흐르거나 토양으로 스며들어 지표수 혹은 지하수를 오염시키는 계 되므로 이에 대한 처리가 요구되고 있다.

그러나 광산의 유형, 광종 및 광상의 형태 혹은 선광 및 제련방법에 따라 광미에 함유되어 있는 황화광물은 양적으로 현저한 차이가 있으며, 황화광물의 종류도 매우 다양하다. 이에 따라 광미에 함유된 중금속 함량의 차이가 매우 크므로 모든 광미가 중금속원소의 오염원이 되는 것은 아니다. 특히, 중금속 함량이 높은 광미일 경우에도 광미에 함유되어 있는 중금속 원소의 존재형태(황화광물, 황산염광물, 산화광물, 수산화광물, 탄산염광물 등)에 따라 빗물 혹은 산성환경에서 용해될 수 있는 중금속 함량의 차이가 현저하며, 산성 및 산화환경에서 불안정한 광물일지라도 kinetics의 문제가 있어 반응시간에 따라 용해되는 정도의 차이도 클 수 있다. 그러므로 폐광산에 방치된 광미 및 폐광석을 경제적으로 처리하기 위해서는 위에서 중금속 오염의 확산가능성을 평가할 수 있는 평가방법의 개발이 필요하다.

이에 따라 폐광산에 방치된 광미를 경제적으로 처리

하기 위해서는 광미에 함유된 중금속의 함량뿐만 아니라 광미의 광물학적 특성, 중금속의 존재형태 규명, 황화광물의 산화작용 및 2차 광물의 형성, 산성비 혹은 산성배수 등과의 직접적인 반응을 통하여 용해될 수 있는 중금속함량을 예측 할 수 있는 정량적 평가 및 모델링기술의 확보가 필요하다. 이번 연구에서는 산화환경에 노출된 광미와 오염토양이 산성비(pH 5.0~3.0) 및 광미에 다량으로 함유되어 있는 황철석의 산화작용으로 형성될 수 있는 강한 산성용액(pH 2.5~1.0)과 반응하였을 때 용출될 수 있는 중금속의 함량 및 이동도(mobility)를 예측하고자 실시하였다.

## 2. 시료선택 및 실험방법

### 2.1. 산성비를 고려한 용출실험

채취한 광미시료와 토양시료는 30분간 자동교반기로 교반시킨 후, 2 mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4법으로 축분하여 -100 mesh(<150  $\mu\text{m}$ )이하의 입도로 미분쇄하였다.

전함량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1g에  $\text{HNO}_3$  5 ml를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후,  $\text{HClO}_4$  와  $\text{HNO}_3$ (1:5 비율)의 혼합산을 10 ml를 넣고 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6N HCl을 10 ml를 넣고 110°C로 30분간 가열시킨다. 이후, 0.45  $\mu\text{m}$  필터로 여과하였다.

용출실험을 위해서 퇴적물에 함유된 탄산염광물의 양, 중금속함량, 토양pH 등을 고려하여 모두 7개 시료를 선택하였다(Table 1). 여기서 SB9와 SB10은 서보광산에서 채취한 오염된 토양이며, 그 외 다른 시료들은 황화광물이 다량으로 함유되어 있는 광미이다.

용출실험에 사용하는 반응용액은 산성비의 산도에 맞추기 위해 탈염수(deionized water)에 analytical grade(Merck)의 질산을 첨가하여 반응용액의 pH를 5.0~1.0까지 pH 0.5 단위로 변화시켜 준비하였다. 용출실험은 반응용액 50 ml에 시료 2.5g를 혼합하여(시료: 반응용액=1:20) 24시간 동안 실온에서 교반 후, 용액의 pH(최종 pH)를 측정하였으며, 즉시 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인으로 여과하였다.

### 2.2. 중금속 함량분석

중금속 함량의 분석(As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb 및 Zn)은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000 XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300W, Plasma

**Table 1.** Total heavy metal concentrations( $\mu\text{g/g}$ ) of tailings and contaminated soils from the Cheongyang(CY) and Seobo(SB) mines.

Types	Samples No.	Soil pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
contaminated soils	SB 9	5.95	14,468	58.3	513.4	861.9	25,613	52,691	2,817	4,407
	SB 10	6.87	2,493	21.9	309.7	67.2	20,227	39,956	976	2,979
Tailings	SB 4	3.03	13,385	50.1	880.5	185.0	31,802	95.9	9,609	2,570
	SB 5-1	3.03	12,067	73.2	977.1	269.0	31,871	99.1	5,297	4,042
	SB 6	2.96	15,918	39.3	761.2	241.2	30,632	132.0	9,659	2,035
	CY 4	6.20	62,065	504.2	723.8	1,751	29,571	94.5	29,842	13,107
	CY 10	3.11	57,023	345.9	640.3	1,483	28,735	47.9	34,067	10,004

Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Merck)였고, ICP 분석시 사용된 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과정에서 탈이온수(Milli-Q Millipore system)를 사용하였다.

**2.3. 조성광물 및 탄소함량 분석**

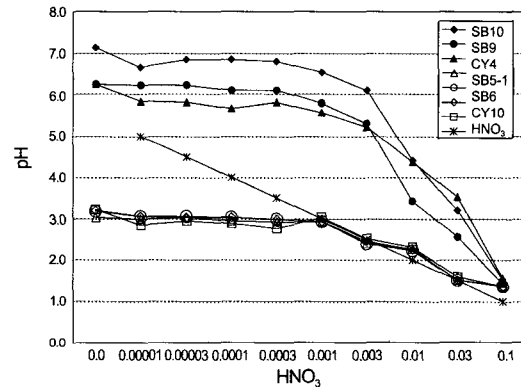
용출실험시 pH에 대한 완충역할을 하는 광물의 형태와 광물학적 조성차이를 규명하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. X선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer(Cu K $\alpha$ : 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3 $^{\circ}$ ~45 $^{\circ}$ 까지 2 $^{\circ}$ /분의 속도와 0.01의 간격으로 하였다.

**3. 실험결과**

**3.1. 반응용액의 산도(acidity)변화에 따른 최종 pH값 변화**

반응용액의 산농도를 pH 5에서 1까지 0.5 단위로 변화를 주어 광미 및 오염토양과 24시간동안 반응시킨 후, 최종 pH값의 변화양상을 Fig. 1에 나타내었다. 모든 시료들이 pH가 5.0~3.0(질산농도 0.00001~0.001N)인 반응용액과 반응할 때까지 최종 pH값의 변화가 거의 없다가 pH 2.5~1.0사이인 반응용액(질산농도 0.003~0.1N)과 반응하게 되면 급격하게 최종 pH값이 감소하였다. 또한, pH 5.0~3.0사이의 반응용액과 반응한 후 측정된 최종 pH값이 반응용액의 pH보다 높은 것(CY4, SB9, SB10)과 낮은 것( $\approx$ pH 3: CY10, SB4, SB5-1, SB6)으로 구분되었다(Fig. 1).

이 결과로 볼 때, 전자는 반응용액에 대하여 pH를 완충할 수 있는 광물이 존재하는 것을 의미하는 것이며, 반응용액의 pH가 2.5~1.0사이에서는 pH를 완충시킬 수 있는 광물의 양보다 첨가된 산의 양이 커지게



**Fig. 1.** Final pH variation of contaminated soils and tailings from the Seobo(SB) and Cheongyang(CY) mines, after 24 h interactions with reaction solution various initial HNO<sub>3</sub> molarity.

되어 최종 pH가 감소한다. 후자의 경우는 pH를 더 낮아지게 하는 광물(즉, acid generating minerals)이 존재함을 의미하며, 반응용액의 pH가 2.5~1.0사이에서는 시료 내에 산을 생성하는 광물에 의한 pH의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 1).

이런 최종 pH값의 변화양상은 X선회절분석 결과와도 잘 일치한다. CY4의 경우에는 시료의 구성광물로 방해석(calcite, CaCO<sub>3</sub>)이 산출되었으며, SB9와 SB10에도 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 광물이 함유되어 있을 것으로 추정된다(Table 2). 후자인 경우에는, 시료의 구성광물 중에서 황철석(pyrite, FeS<sub>2</sub>)과 유비철석(arsenopyrite, FeAsS) 등 황화광물 및 자로사이트(jarosite, KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) 등 2차 광물이 검출되었다(Table 2). 그러므로 후자에서는 황화광물의 산화작용과 2차광물의 용해작용에 따른 수소이온(H<sup>+</sup>)의 증가로 반응용액보다 더 낮은 최종 pH값을 보이는 것으로 판단된다.

**3.2. 반응용액의 pH 변화에 따른 원소별 용출특성**  
반응용액의 pH를 5.0에서 1.0까지 0.5의 단위로 산

**Table 2.** Mineralogy of the tailings and contaminated soils from the Cheongyang(CY) and Seobo(SB) mines.

Sample No.	Primary mineral	Secondary mineral
SB 9	chlorite, muscovite, quartz, fluorite	
SB 10	chlorite, muscovite, quartz, microcline	
CY 4	clinochlore, muscovite, talc, quartz, microcline, calcite, arsenopyrite	
SB 4	muscovite, quartz, molybdenite, microcline, albite, pyrite	jarosite
SB 5-1	muscovite, pyrite, molybdenite, quartz, albite, microcline	
SB 6	muscovite, quartz, microcline, pyrite	jarosite
CY 10	quartz, clinochlore, muscovite, talc, microcline, arsenopyrite	anglesite

농도를 달리하여 광미 및 오염토양과 반응시킨 후, 중금속 원소의 용출함량 변화를 정리하였다(Table 3).

### 3.2.1. 아연(Zn)

오염토양인 SB9와 SB10는 반응용액의 pH 값이 5.0~2.5(최종 pH 6.7~5.8) 사이에서 전혀 아연이 용출되지 않는 것으로 나타났으며, pH 2.0이하의 용액과 반응하면서 용출된 함량이 급격히 증가하기 시작하였다. CY4의 경우에는 pH 5.0~3.5(최종 pH 5.8)인 용액과 반응할 때까지 용출된 함량이 124~150 µg/g으로 거의 일정하였으며, pH 3.0인 용액(최종 pH 5.5)과 반응하면서 용출함량이 증가되었다. pH 1.0의 용액과 반응할 때 CY4에서 용출된 아연함량은 2,504 µg/g로 다른 시료에 비해 가장 많이 용출되었다(Table 3).

CY4를 제외한 다른 광미시료(SB4, SB5~1, SB6, CY10)는 반응용액의 농도가 증가할수록 용출된 아연함량이 증가하는 경향이 있으나 반응용액의 산도변화(pH 5.0~1.0)에 따라 용출된 아연 함량의 차이는 크지 않았다(Table 3).

### 3.2.2. 카드뮴(Cd)

SB9와 SB10은 pH 5.0-2.5의 용액과 반응할 때 용출된 함량이 0.01~0.03 µg/g으로 매우 적으며, pH 2.0 이하의 용액과 반응하면서 급격하게 증가하였고, pH 1.0의 용액에서 용출된 함량은 각각 25.5 µg/g과 6.6 µg/g이었다(Table 3).

서보광산에서 채취한 광미시료들은 pH 5.0~1.0인 용액과 반응하여 용출된 함량이 거의 유사한 것으로 나타났다. 최종적으로 용출된 함량도 0.5~1.2 µg/g정도로 미약하였다. CY4는 pH 3.5 용액과 반응할 때까지 용출된 함량이 3.5~4.0 µg/g으로 일정하게 유지되다가 pH 3.0 이하인 용액과 반응하면서 증가된다. pH 1.0인 용액과 반응하여 용출된 함량은 52.3 µg/g으로, 가장 높은 함량이 용출되었다. CY10은 pH 5.0~3.5인 용액과 반응하여 용출된 함량이 약 6.8 µg/g으로 일정하였으며, pH 3.0인 반응용액과 반응하면서 서서히 증가하다가 pH 1.0인 용액과 반응하여 용출된 함량은 14.2 µg/g이

었다(Table 3).

### 3.2.3. 망간(Mn)

SB9와 SB 10은 pH 5.0~2.5의 용액과 반응할 때까지 매우 적은 함량이 검출되다가 pH 2.5 이하의 용액(최종 pH 5.3 이하)과 반응하면서 용출되는 함량이 급격히 증가되었으며, pH 1.0의 용액에서 용출된 망간함량이 각각 1,300 µg/g과 1,509.5 µg/g로 다른 시료와 비교하여 용출된 함량이 200~430배로 월등히 높았다. CY4도 pH 3.5의 용액과 반응할 때까지 4.6 µg/g 용출되다가 pH 3.0의 용액과 반응하면서 용출되는 함량이 크게 증가하였다(Table 3).

CY4를 제외한 광미시료는 pH 5.0~1.0의 용액과 반응하여 용출되는 망간함량이 일정하게 유지되는 경향이 있으며, pH 1.0의 용액과 반응하여 용출된 함량은 약 3.9~8.5 µg/g정도로 미약하였다(Table 3). 이런 용출특성은 아연의 용출특성과 유사하다.

### 3.2.4. 비소(As)

SB9와 SB10 시료는 pH 5.0~2.0(최종 pH 6.7~3.4)의 용액과 반응하여 검출된 함량이 미약하였으며, pH 변화에도 불구하고 거의 일정한 양이 용출되는 것으로 나타났다. pH 1.5 이하의 용액(최종 pH 3.2~2.5)과 반응하면서 용출된 함량은 증가되었으나 최대 용출함량은 각각 45.5 µg/g와 6.7 µg/g이었다(Table 3).

서보광산에서 채취한 광미시료는 pH 5.0~3.5(최종 pH 2.9~3.0)의 용액과 반응할 때까지 용출된 함량이 일정하며, pH 3.5~3.0 이하의 용액(최종 pH 2.9이하)과 반응하면서 용출함량이 급격히 증가되어 최대 6,007 µg/g이 용출되었다. CY4 시료도 pH 5.0~3.0의 용액과 반응할 때까지 용출되는 함량이 거의 일정하며, pH 2.5 이하의 용액과 반응하면서 급격히 증가하여 최대 3,818 µg/g이른다. CY10은 증류수와의 반응에서조차 용출되는 비소함량이 562.6 µg/g로 높았으며, pH 2.5~1.0의 반응용액과 반응하면서는 용출함량이 급격히 상승하였다(Table 3).

### 3.2.5. 철(Fe)과 코발트(Co)

**Table 3.** Leached heavy and trace metal concentrations( $\mu\text{g/g}$ ) from contaminated soils and tailings and final pH after 24 h interaction with  $\text{HNO}_3$  solution of various acidity.

Sample No.	$\text{HNO}_3(\text{M})$	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SB10	0.0	7.14	2.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.85	0.81	0.00
SB10	0.00001	6.67	1.98	0.01	0.00	0.00	0.00	0.63	0.68	0.00
SB10	0.00003	6.84	2.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.76	0.46	0.00
SB10	0.0001	6.84	1.88	0.02	0.00	0.00	0.00	0.63	0.63	0.00
SB10	0.0003	6.81	1.73	0.01	0.00	0.00	0.00	0.48	0.41	0.00
SB10	0.001	6.53	0.81	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09	0.53	0.00
SB10	0.003	6.11	0.70	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.40	0.00
SB10	0.01	4.41	0.25	0.05	0.00	0.00	0.00	5.26	0.15	36.99
SB10	0.03	3.19	1.06	0.91	0.00	0.60	0.00	183.12	0.98	503.85
SB10	0.1	1.52	6.73	6.60	5.75	15.48	610.76	1509.46	2.00	1444.52
SB9	0.0	6.24	9.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.54	0.07	0.00
SB9	0.00001	6.23	9.73	0.01	0.00	0.00	0.00	0.45	0.09	0.00
SB9	0.00003	6.23	9.86	0.02	0.00	0.00	0.00	0.52	0.16	0.00
SB9	0.0001	6.10	9.81	0.02	0.00	0.00	0.00	0.36	0.05	0.00
SB9	0.0003	6.10	8.74	0.02	0.00	0.00	0.00	0.37	0.10	0.00
SB9	0.001	5.79	7.32	0.01	0.00	0.00	0.00	0.22	0.09	1.30
SB9	0.003	5.30	6.72	0.03	0.00	0.01	0.00	1.19	0.03	10.16
SB9	0.01	3.43	6.06	2.97	0.00	19.46	0.00	135.08	0.02	496.63
SB9	0.03	2.55	6.16	10.64	0.01	83.88	0.00	551.62	0.83	1189.19
SB9	0.1	1.43	45.52	25.48	8.26	290.47	872.68	1299.35	12.80	1762.01
CY4	0.0	6.24	4.24	3.48	0.00	0.00	0.00	4.56	49.52	124.35
CY4	0.00001	5.83	1.69	3.62	0.00	0.00	0.00	4.72	53.74	130.03
CY4	0.00003	5.82	2.19	3.69	0.00	0.00	0.00	4.75	56.67	132.12
CY4	0.0001	5.68	0.87	3.80	0.00	0.00	0.00	4.79	60.46	139.89
CY4	0.0003	5.81	1.77	4.03	0.00	0.00	0.00	4.66	62.39	149.85
CY4	0.001	5.57	0.20	7.54	0.00	0.00	0.00	6.51	162.56	336.56
CY4	0.003	5.21	1.56	10.35	0.00	0.00	0.00	6.94	837.75	487.19
CY4	0.01	4.38	82.83	18.30	5.00	8.76	535.25	12.91	7441.31	1099.64
CY4	0.03	3.53	256.02	31.02	12.85	28.72	1326.32	20.86	16437.46	1895.23
CY4	0.1	1.56	3818.12	52.30	61.59	93.34	5097.52	51.81	29638.95	2503.80
SB4	0.0	3.03	16.59	0.53	3.45	0.00	363.77	4.33	178.74	33.89
SB4	0.00001	2.99	13.96	0.63	3.65	0.03	390.81	4.62	163.78	45.06
SB4	0.00003	3.03	13.86	0.60	3.60	0.02	387.07	4.49	160.17	40.75
SB4	0.0001	2.94	15.02	0.62	3.77	0.04	402.46	4.59	166.03	42.30
SB4	0.0003	2.92	17.19	0.62	4.02	0.08	430.77	4.78	171.80	42.96
SB4	0.001	2.93	46.40	0.56	4.27	0.14	456.22	5.23	234.03	36.27
SB4	0.003	2.42	65.05	0.67	5.06	0.51	537.52	5.82	235.25	47.70
SB4	0.01	2.26	261.06	0.73	7.23	1.16	772.14	6.28	455.33	44.85
SB4	0.03	1.51	357.33	0.84	8.58	2.12	906.51	6.55	690.12	52.27
SB4	0.1	1.39	782.82	1.07	13.44	3.41	1372.69	7.11	2258.83	61.10
SB5-1	0.0	3.18	2.41	0.91	2.38	0.28	249.30	3.27	214.44	73.88
SB5-1	0.00001	3.06	2.45	1.04	2.59	0.43	276.67	3.49	201.36	86.23
SB5-1	0.00003	3.06	2.44	1.05	2.51	0.42	268.35	3.54	201.39	84.54
SB5-1	0.0001	3.04	2.72	1.03	2.41	0.47	257.28	3.45	203.55	85.22
SB5-1	0.0003	3.00	3.02	1.07	2.68	0.55	288.26	3.78	213.61	90.02
SB5-1	0.001	2.93	8.52	0.93	2.72	0.72	288.40	3.68	240.38	71.61
SB5-1	0.003	2.39	12.58	1.11	3.12	1.27	334.91	4.29	250.12	89.24
SB5-1	0.01	2.23	79.43	1.02	3.90	2.06	413.12	4.78	442.36	78.56
SB5-1	0.03	1.50	141.52	1.22	4.73	2.95	513.12	5.19	617.05	94.30
SB5-1	0.1	1.36	374.79	1.21	6.22	3.90	651.23	5.60	1643.04	88.31
SB6	0.0	3.20	5.53	0.25	1.91	0.00	200.63	5.88	172.47	14.42
SB6	0.00001	3.06	4.44	0.26	1.82	0.00	193.50	5.60	180.40	16.68
SB6	0.00003	3.04	4.35	0.26	1.88	0.01	201.04	5.44	187.92	17.90
SB6	0.0001	3.03	4.62	0.27	1.85	0.05	197.30	6.41	176.58	17.01
SB6	0.0003	2.98	4.51	0.28	1.74	0.05	185.00	6.02	179.33	16.66
SB6	0.001	2.93	13.09	0.29	2.60	0.13	277.29	7.11	227.88	16.99
SB6	0.003	2.45	15.21	0.33	2.86	0.39	305.02	8.18	259.60	20.52
SB6	0.01	2.25	82.90	0.38	4.92	0.96	526.91	8.72	490.55	22.61
SB6	0.03	1.50	117.24	0.44	5.94	1.69	609.55	9.72	721.29	26.19
SB6	0.1	1.36	327.36	0.58	9.57	2.85	996.35	8.47	2047.70	31.64
CY10	0.0	3.21	562.57	6.80	5.31	3.77	568.10	1.95	118.51	287.68
CY10	0.00001	2.84	583.91	6.89	5.39	3.91	567.04	1.94	128.79	295.12
CY10	0.00003	2.95	588.23	6.86	5.44	3.67	570.13	1.90	124.03	286.79
CY10	0.0001	2.88	606.34	6.81	5.62	4.00	564.99	2.06	132.29	286.85
CY10	0.0003	2.76	571.93	6.86	5.46	3.97	576.82	1.93	129.01	291.50
CY10	0.001	3.03	696.84	7.62	7.04	5.34	745.66	2.06	153.63	327.46
CY10	0.003	2.52	774.40	7.05	7.50	6.81	774.55	1.95	199.98	299.50
CY10	0.01	2.30	1049.43	7.68	10.46	9.01	1093.52	2.27	568.42	320.93
CY10	0.03	1.58	2444.72	9.30	20.83	11.71	2083.00	2.30	1161.66	355.74
CY10	0.1	1.36	6006.76	14.21	58.35	22.90	4467.06	3.88	3744.36	297.33

SB9와 SB10은 pH 5.0~1.5(최종 pH 6.7~2.5)의 용액과 반응할 때까지 철과 코발트의 용출이 발생하지 않았으며, pH 1.0의 용액에서부터 용출이 시작되었다. CY4는 pH 2.0(최종 pH 4.4)의 용액과 반응하면서 철과 코발트가 급격하게 증가하기 시작하였으며, pH 1.0 용액과 반응하여 용출된 함량이 각각 5,098  $\mu\text{g/g}$ 과 61.6  $\mu\text{g/g}$ 로 가장 높은 함량이 용출되었다(Table 3).

CY4를 제외한 모든 광미시료는 증류수와 반응할 때부터 철과 코발트가 용출되기 시작하였으며, 용출된 함량은 오염토양(SB9, SB10)과 CY4시료에서 용출된 함

량보다 현저하게 높았다. 두 원소 모두 pH 3.5(최종 pH 3.0) 용액과 반응할 때까지 용출된 함량이 거의 일정하다가, pH 3.0의 용액과 반응하면서 용출함량이 지속적으로 증가하였다(Table 3).

3.2.6. 구리(Cu)

오염된 토양인 SB9와 SB10 및 광미시료인 CY4의 구리 용출은 pH 2.5~2.0(최종 pH 4.4~3.2)의 용액과 반응하면서 시작되었으며, 반응용액의 산도가 pH 1.0에서 용출된 함량이 급격하게 증가하였다. CY4를 제외한 광미시료들은 증류수와 반응하면서 용출이 시작되

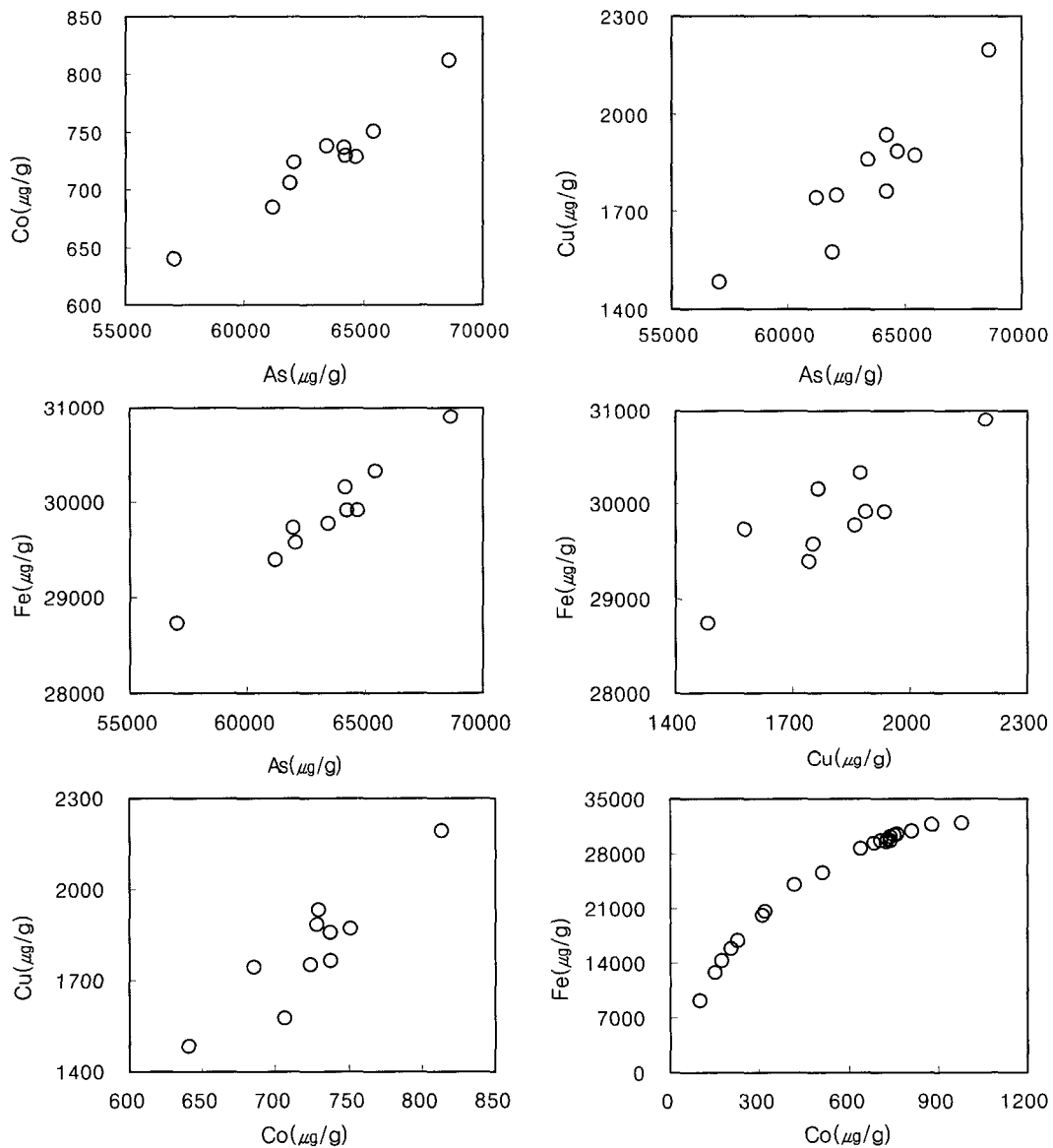


Fig. 2. Correlation between trace and major elements in tailings and contaminated soils.

있고 pH 3.0~4.0(최종 pH 2.9이하)의 용액과 반응하면서 용출함량이 서서히 증가하였다(Table 3).

일반적으로 이런 특성은 철과 코발트의 결과와 유사하다. 이는 pH의 변화에 따른 구리, 철, 비소, 코발트의 용출함량 사이의 상관성이 좋은 것으로 보이며, 이들 원소가 서로 밀접한 관련을 가지고 있음을 지시한다(Fig. 2).

3.2.7. 납(Pb)

모든 시료가 공통적으로 증류수와 반응하면서 용출이 시작되었다. 오염토양은 pH 5.0~2.0(최종 pH 6.7~3.4) 용액과 반응할 때까지 용출함량이 1 µg/g이하로 일정하였다(Table 3).

CY4의 경우에는 pH 3.5(최종 pH 5.8)와 반응할 때까지 일정한 함량이 용출되었으나, pH 3.0이하의 용액과 반응하면서 크게 증가되다가 pH 1.0 용액과 반응하여 용출된 함량은 가장 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 광미시료는 증류수와 반응하면서부터 납이 용출되었으며, pH 5.0~3.0(최종 pH 3.0정도)에서 용출된 함량과 거의 같다. 반응용액의 pH가 3.0~2.5 이하인(최종 pH 3.0 이하) 경우에는 용출된 납 함량이 서서히 증가되었으며, pH 1.0(최종 pH 1.5) 용액과 반응하면서 용출되는 함량이 급격하게 증가하였다(Table 3).

4. 토 의

4.1. pH 5.0-3.0 용액과의 반응에 의한 용출함량 및 용출비

오염토양 혹은 광미가 산성비(pH 5.0~3.0)와 반응하여 용출될 수 있는 금속원소의 함량을 측정하고(Table 4), 전함량 중에서 용출된 함량의 비율을 계산하여 보았다(Table 5).

$$\text{용출비(leaching ratios)} = \frac{[M]_{\text{pH } 5-1 \text{ HNO}_3}}{[M]_{\text{acid digestion}}} \times 100\%$$

오염토양(SB9, SB10)과 pH 5.0~3.0인 용액과 반응하여 용출된 중금속 원소의 함량은 SB9의 비소 경우를 제외하면 무시할 정도로 적은 양이다(Table 4). 또한, 용출비는 비소(일부 카드뮴과 납)가 최대 약 0.1%이었을 뿐 다른 원소(Co, Cu, Fe, Mn, Zn)들은 0.1% 미만이었다(Table 5). 이로서 오염토양이 일반적인 산성비와 접촉하여 용해반응이 일어난다고 하여도 그 범위가 매우 제한적으로 발생할 것으로 보이며, 지표수 혹은 지하수 수질에는 영향을 미치지 않을 것이다.

광미로부터 용출된 중금속 및 미량원소의 용출비 중, 용출비가 높은 원소는 망간(3.5~6.9%), 납(0.2~4.5%) 및 아연(0.8~3.3%)순으로, 아연과 납의 오염 확산에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다. 그 외, 비소, 카드뮴, 코발트, 구리 및 철의 용출비는 최대 약 1% 이하이며, 특히 구리는 약 0.5% 미만이 용출되었을 뿐이다(Table 5). 그러나 CY10의 경우, 비소, 카드뮴 및 아연의 용출비가 다른 광미시료에 비교하여 상대적으로 높게 나타났다. 특히, 비소함량이 pH에 따라 518~697 µg/g까지 용출되었으며, 이러한 시료가 야외에 방치될 경우, 지표 환경의 비소오염뿐만 아니라, 지하로 스며들 경우 지하

Table 4. The ranges of concentration(µg/g) of leached heavy metals and trace metals at the pH 5.0-3.0 of HNO<sub>3</sub> solution.

Sample No.	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SB10	6.5-6.8	0.8-2.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.1-0.8	0.4-0.7	0.0-0.0
SB9	5.8-6.2	<b>7.3-9.9</b>	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.2-0.5	0.0-0.2	0.0-1.3
CY4	5.6-5.8	0.2-2.2	<b>3.5-7.5</b>	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	4.7-6.5	<b>54-163</b>	<b>130-337</b>
SB4	2.9-3.0	<b>14.0-46.0</b>	0.6-0.6	3.6-4.3	0.0-0.1	387-456	4.5-5.2	<b>160-234</b>	<b>36-45</b>
SB5-1	2.9-3.1	<b>2.0-8.0</b>	0.9-1.1	2.4-2.7	0.4-0.7	257-288	3.5-3.8	<b>201-240</b>	<b>72-90</b>
SB6	2.9-3.1	<b>4.0-13.0</b>	0.3-0.3	1.7-2.6	0.0-0.1	185-277	5.4-7.1	<b>177-228</b>	<b>17-18</b>
CY10	2.8-3.0	<b>518-697</b>	6.8-7.6	5.4-7.0	3.7-5.3	565-746	1.9-2.1	<b>124-154</b>	<b>287-328</b>

Table 5. The ranges of leaching ratio(%) of leached heavy metals and trace metals at the pH 5.0-3.0 of HNO<sub>3</sub> solution.

Sample No.	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SB10	6.5-6.8	0.0-0.1	0.0-0.1	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.1	0.0-0.0
SB9	5.8-6.2	0.1-0.1	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0
CY4	5.6-5.8	0.0-0.0	0.7-1.5	0.0-0.0	0.0-0.0	0.0-0.0	<b>4.9-6.9</b>	0.2-0.5	1.0-2.6
SB4	2.9-3.0	0.1-0.3	1.1-1.3	0.4-0.5	0.0-0.1	1.2-1.4	<b>4.7-5.4</b>	<b>1.7-2.4</b>	1.4-1.8
SB5-1	2.9-3.1	0.0-0.1	1.3-1.5	0.2-0.3	0.2-0.3	0.8-0.9	<b>3.5-3.8</b>	<b>3.8-4.5</b>	1.8-2.2
SB6	2.9-3.1	0.0-0.1	0.7-0.7	0.2-0.3	0.0-0.1	0.6-0.9	<b>4.1-5.4</b>	<b>1.8-2.4</b>	0.8-0.9
CY10	2.8-3.0	<b>1.0-1.2</b>	<b>2.0-2.2</b>	<b>0.8-1.1</b>	<b>0.2-0.4</b>	<b>2.0-2.6</b>	<b>4.0-4.3</b>	0.4-0.5	<b>2.9-3.3</b>

**Table 6.** The ranges of concentration( $\mu\text{g/g}$ ) of leached heavy metals and trace metals at the pH 2.5-1.0 of  $\text{HNO}_3$  solution.

Sample	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SB10	1.5-6.1	0.0-0.7	<b>0.0-6.6</b>	0.0-5.7	0.0-15.5	0.0-611	0.0-1,509	0.0-2.0	<b>0.0-1,445</b>
SB9	1.4-5.3	<b>6.0-45.0</b>	<b>0.0-25.5</b>	0.0-8.3	0.0- <b>291.0</b>	0.0-873	1.0-1,299	0.0-12.8	<b>10.0-1,762</b>
CY4	1.6-5.2	<b>2.0-3,818</b>	<b>10.4-52.0</b>	0.0-61.6	0.0- <b>93.3</b>	0.0-5,098	6.0-52.0	<b>838-29,639</b>	<b>487-2,504</b>
SB4	1.4-2.4	<b>65.0-783</b>	0.7-1.1	5.1-13.4	0.5-3.4	538-1,373	5.0-7.1	<b>235-2,259</b>	<b>44.0-61.0</b>
SB5-1	1.4-2.4	<b>13.0-375</b>	1.0-1.2	3.1-6.2	1.3-3.9	335-651	4.0-5.6	<b>250-1,643</b>	<b>78.0-94.0</b>
SB6	1.4-2.5	<b>15.0-327</b>	0.3-0.6	2.9-9.6	0.4-2.9	305-996	8.0-9.7	<b>260-2,048</b>	<b>20.0-31.0</b>
CY10	1.4-2.5	<b>774-6,007</b>	<b>7.0-14.2</b>	7.5-58.4	6.8-22.9	775-4,467	2.0-4.0	<b>200-3,744</b>	<b>297-356</b>

**Table 7.** The ranges of leaching ratio(%) of leached heavy metals and trace metals at the pH 2.5-1.0 of  $\text{HNO}_3$  solution.

Sample	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SB10	1.5-6.1	0.0-0.3	0.1- <b>30.1</b>	0.0-1.9	0.0- <b>23.0</b>	0.0-3.0	0.0-3.8	0.0-0.2	<b>0.0-48.5</b>
SB9	1.4-5.3	0.0-0.3	0.0- <b>43.7</b>	0.0-1.6	0.0- <b>33.7</b>	0.0-3.4	0.0-2.5	0.0-0.5	<b>0.2-40.0</b>
CY4	1.6-5.2	0.0- <b>6.2</b>	<b>2.1-10.4</b>	0.0-8.5	0.0- <b>5.3</b>	0.0-17.2	<b>7.3-54.8</b>	<b>2.8-99.3</b>	<b>3.7-19.1</b>
SB4	1.4-2.4	0.5- <b>5.8</b>	1.3- <b>2.1</b>	0.6-1.5	0.3-1.8	1.7-4.3	6.1-7.4	<b>2.4-23.5</b>	<b>1.7-2.4</b>
SB5-1	1.4-2.4	0.1- <b>3.1</b>	1.4-1.7	0.3-0.6	0.5-1.4	1.1-2.0	4.3-5.7	<b>4.7-31.0</b>	<b>1.9-2.3</b>
SB6	1.4-2.5	0.1- <b>2.1</b>	0.8-1.5	0.4-1.3	0.2-1.2	1.0-3.3	6.2-7.4	<b>2.7-21.2</b>	1.0-1.6
CY10	1.4-2.5	1.4- <b>10.5</b>	<b>2.0-4.1</b>	<b>1.2-9.1</b>	0.5-1.5	<b>2.7-15.5</b>	4.1-8.1	<b>0.6-11.0</b>	<b>3.0-3.6</b>

수 오염까지 우려된다(Table 4).

광미와 오염토양에 대한 용출된 함량의 차이는 원소의 존재형태와 관련된 것으로 판단된다.

#### 4.2. pH 2.5-1.0용액과의 반응에 의한 용출함량 및 용출비

오염토양 혹은 광미가 산성배수(pH 2.5~1.0)와 반응하여 용출될 수 있는 미량원소의 함량을 측정하고(Table 6), 전함량 중에서 용출된 함량의 비율을 계산하여 보았다(Table 7).

오염토양의 경우, 용출비가 높은 원소는 아연(최대 40.0~48.5%), 카드뮴(30.1~43.7) 및 구리(23.0~33.7%)이다. 그 외, 망간과 철은 최대 각각 2.5~3.8%와 3.0~3.4%가 용출되었으며, 코발트는 최대 1.6~1.9%가 용출되었다(Table 7). 납과 비소는 반응용액의 pH 1.5이하에서도 전체 함량의 0.5%정도가 용해되었으며, 오염토양에 함유된 납과 비소 함량을 고려하면(Table 1), 대부분이 강한 산성환경에서 용해되는 형태로 존재하는 것으로 추정된다(예: 결정질 산화광물과 황화광물).

광미로부터 용출된 중금속 및 미량원소의 용출 특징은 오염토양과 다른 특성을 보이고 있다. 가장 용출비가 높은 원소는 납으로 시료에 따라 11.0~99.3%가 용출되었다(Table 7). 망간과 철의 용출비는 각각 5.7~54.8%와 2.0~17.2%이며, 용출비가 높은 것은 광미에 존재하는 철과 망간의 광물 중 일부가 강산성환경에서 쉽게 용해될 수 있는 형태로 존재하기 때문이다. 아연과 카드뮴의 용출비도 각각 1.6~19.1%와 1.5~10.4%로 높게 나타났

으며, 비소는 2.1~10.5%, 코발트는 0.6~9.1%, 구리는 1.2~5.3%가 용출되었다.

일반적으로 아연, 카드뮴 및 구리의 용출비는 광미보다 오염토양에서 더 큰 것으로 나타났고, 납, 망간, 철, 비소, 코발트는 광미에서의 용출비가 더 큰 것으로 밝혀졌다. 오염토양에 비교하면, 광미에 존재하는 납과 비소 등의 원소들은 강산성용액에서 더 잘 용해되는 형태로 존재하는 것으로 해석되며, Tessier *et al.*(1979) 방법으로 분석한 화학적 존재형태 연구결과도 이와 유사하였다(강민주, 2003). 한편, pH가 1.0인 용액과 반응하여 용해된 철 함량이 서보광산의 광미가 2.0-4.3%인 데 비해 청양광산의 광미의 경우에는 15.5-17.2%이었다(Table 7). 이는 산화작용을 받은 정도의 차이 때문인 것으로 추정된다.

#### 4.3. 중금속의 이동성

오염된 토양과 광미가 반응용액과 24시간동안 반응한 후에 측정된 pH값은 반응용액의 pH와 차이가 있었다. 중금속의 상대적인 이동도(mobility)의 비교는 반응용액의 pH값보다는 24시간 이후 반응이 평형상태일 때의 pH값(이후 최종 pH)을 기준으로 하였다.

중금속원소에 따라 최초로 용해반응이 시작되는 최종 pH값의 차이가 있으며, 각각의 원소도 시료의 유형에 따라 차이가 있는 것으로 관찰되어진다. 아연과 카드뮴은 최종 pH 6.2~5.8에서 용출이 시작되어 비교적 중성의 pH값에서도 용출이 시작되며, 이것은 이동성(mobility)이 높은 원소들임을 지지한다. 코발트 및 구



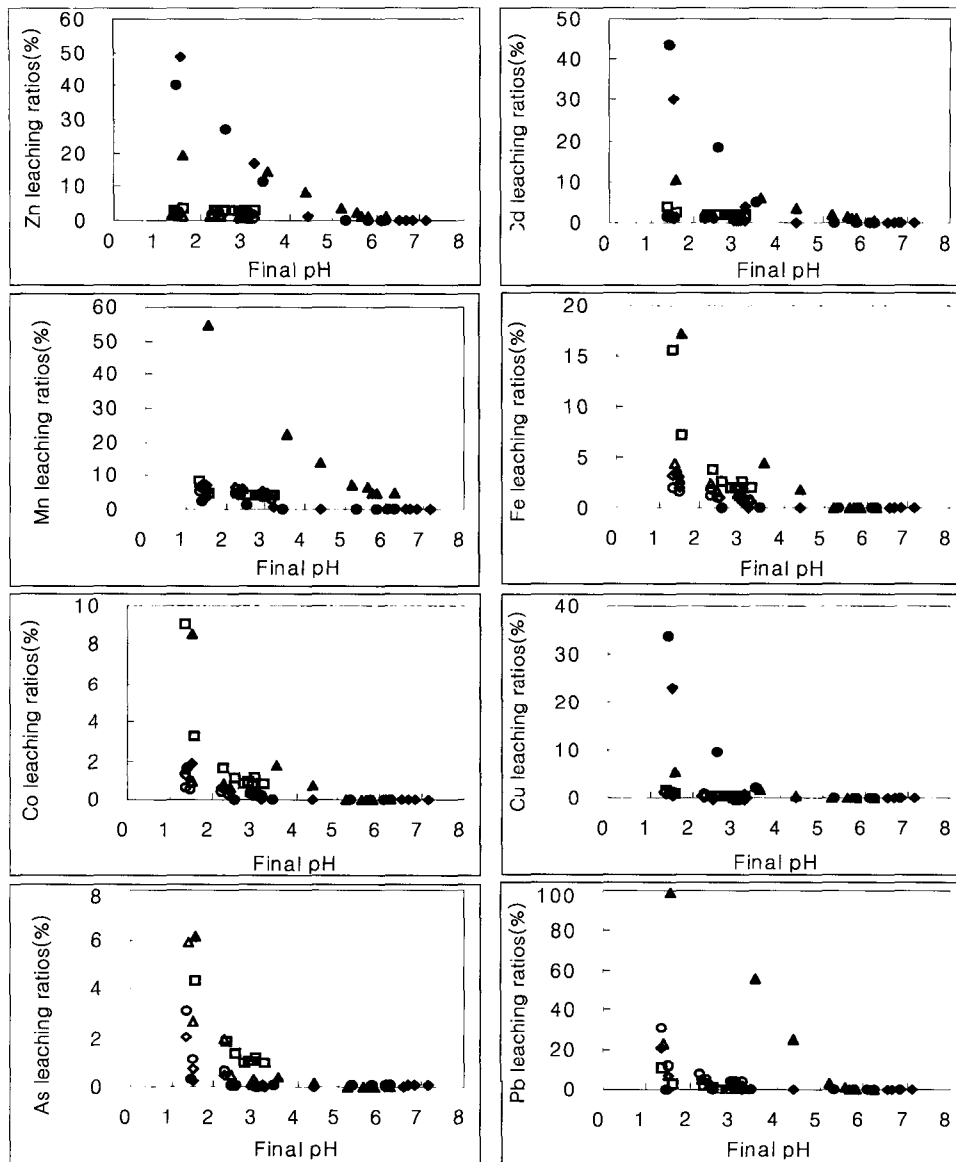


Fig. 3. Leaching ratios of heavy metals versus pH established after 24 h interaction with HNO<sub>3</sub> solution of increasing acidity(◆ : SB10, ● : SB9, ▲ : CY4, △ : SB4, SB5-1, ○ : SB6, □ : CY10).

리의 용출이 시작되는 최종 pH는 각각 4.4~3.2 및 3.2~3.0이었다. 납이 용해되기 시작한 최종 pH는 3.5~3.0이었고, 비소는 최종 pH 3.0~1.5이하에서부터 용출이 시작되었다(Fig. 3). 용출함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 각 원소의 상대적인 이동성을 비교한 결과 다음과 같다: Zn≈Cd>Co>Cu≈Pb>As이다.

산성비와 산성배수와의 반응에 의한 중금속원소들의 상대적인 이동도를 용출비를 기준으로 추정하면 다음

과 같다. 반응용액의 pH가 5.0~3.0인 경우, 광미시료는 원소들 간의 상대적인 이동도가 Pb>Zn>Cd>Co≈Cu>As이었다. 오염토양의 시료는 용출된 중금속원소의 함량이 매우 적어 원소간의 상대적인 이동도를 추정할 수 없었다. 반응용액의 pH가 2.5~1.0인 경우, 오염토양에서의 금속원소 이동도는 Zn>Cd>Cu>Co>Pb≈As이고, 광미에 존재하는 중금속원소의 이동도는 Pb≫Zn>Cd>As>Co>Cu이었다. 어떤 용출실험 조건에서든지 오염토양에서는 Pb가 가장 이동도가 낮

**Table 8.** The pH values of rain water in the studied areas.

		Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Mean
Cheongyang mine area	2002	5.6	6.4	6.5	5.1	5.2	5.0	4.8	4.8	-	-	-	-	
	2001	4.9	4.7	6.3	6.1	6.2	4.8	4.7	4.8	5.9	5.1	6.2	5.7	5.5
	2000	-	-	-	7.1	5.3	5.0	<b>4.3</b>	4.6	4.5	4.8	4.5	4.5	4.6
	1999	6.4	6.3	5.4	-	5.2	5.1	4.7	4.8	-	5.1	4.6	6.5	5.4
	1998	<b>7.5</b>	7.3	6.8	7.1	6.3	6.9	6.5	5.6	6.4	6.5	5.5	-	6.6
Seobo mine area	2002	-	-	-	6.4	-	6.4	-	5.5	-	-	-	-	
	2001	-	-	6.7	6.6	-	7.5	-	-	-	6.1	-	-	
	2000	5.1	-	<b>7.5</b>	6.3	4.8	5.3	<b>4.4</b>	4.5	4.8	5.9	4.7	5.6	4.7
	1999	-	-	6.2	5.7	6.1	5.6	5.8	5.6	6.0	5.2	6.7	-	5.9
	1998	-	-	6.3	6.7	5.8	7.1	5.8	5.3	<b>7.5</b>	6.8	6.9	6.4	6.5

은 원소다. 반면에 광미에서는 Pb가 가장 이동도가 높은 원소인 것으로 나타났다. 이는 존재형태와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 서보광산의 광미는 전체 Pb함량의 약 38%가 양이온교환형태로 존재하였다. 청양광산의 광미 중 CY4는 전체 Pb함량의 약 30%가 탄산염광물형태로, CY10은 전체 Pb함량의 약 31%가 양이온교환형태로 존재하였다. 반면에 오염된 토양에서는 납의 양이온교환형태와 탄산염광물 형태로 존재하는 함량이 각각 0.1%로 미약하였다. 안정한 형태인 잔류형태로 존재하는 함량은 서보광산과 청양광산의 광미가 각각 40%와 46%인 반면에 서보광산의 오염된 토양은 68%이었다(강민주, 2003). 이들 양이온교환형태와 탄산염광물형태는 산성환경에서 불안정하여 용출되어 이동도가 높은 것으로 판단된다. 따라서 광미에서 서보다는 오염토양에서 Pb가 안정한 존재형태로 변화된 것을 지시한다.

일반적으로, 반응 후 최종 pH값이 2.3이하로 낮아지지 않은 한 광미시료에 함유되어 있는 각 원소의 이동도는 크지 않는 것으로 나타났다. 그러나 광미시료인 CY4 시료의 경우에는 납, 아연, 망간 및 카드뮴의 용출비가 높은 것으로 나타났는데, 이는 CY4시료에서 존재하는 이들 원소는 다른 광미시료보다 탄산염광물과 비정질산화광물(혹은 황화광물)과 수반된 형태가 우세한 것으로 나타났다(강민주, 2003). 서보광산 및 청양광산에 방치된 광미시료는 각각 계곡과 하천변에 노출되어 있으나, pH 2.5이하의 강산성용액(산성배수 등)과 반응할 가능성은 없어 보인다. 그러므로 당장에 이들 광미시료로부터 중금속원소의 용출이 심각하여 지표수를 오염시키거나 혹은 오염된 지표수가 토양으로 스며들어 주변 토양과 지하수를 오염시킬 것으로 판단되지 않는다. 그러나 이들 광미시료가 하천변 혹은 계곡에 방치되어 있으므로 집중호우가 있을 경우에는 광미가

유실되어 하천 하류의 퇴적물과 혼합되어 하천수계 퇴적물의 오염 가능성이 높다.

서보광산에서 채취한 토양에서의 용출실험 결과, pH 5.0~3.0에서 중금속의 이동도가 매우 낮으므로, 산성비와 반응한다고 하여도 중금속이 용출되어 주변 토양 및 지하수로의 오염확산이 우려되지 않는다. 하지만, pH가 2.5~1.0으로 낮아지게 되면 오염토양에 함유된 아연, 카드뮴 및 구리의 이동도가 크게 증가된다. 그러나 지금까지 서보광산 인근지역에 내린 빗물의 강우산도를 고려하면, 오염토양이 분포하는 지역이 갑자기 pH 3.0이하의 산성환경으로 변화가 있을 것으로 생각되지 않는다(Table 8, 환경부, 2003).

#### 4.4. 용출실험 결과의 폐광산 복원 평가에 응용

중금속 오염원으로서 광미를 평가하는 데 있어서 가장 중요한 것 중 하나는 광미에 존재하는 용출비를 이용한 각 중금속원소의 정량적인 이동도평가를 이용하는 것도 방법이지만, 광미로부터 용출되는 중금속의 절대적인 함량의 정도도 광산의 환경복원을 결정하는 데 있어 매우 중요하다.

청양광산 지역의 하천제방에 쌓여져 있는 광미(CY10)의 경우, 산성비와 반응하여 용출된 비소, 아연 및 납 함량이 각각 560 µg/g, 287 µg/g 및 118 µg/g인 것으로 확인되어 빗물의 오염 가능성이 높을 것으로 판단된다(Table 3). 또한, 황철석의 산화작용으로 형성될 수 있는 강한 산성배수와 반응하여 실험한 결과, 최대 비소 6,006 µg/g, 아연 355 µg/g 및 납 3,744 µg/g이 용출되어 이들 원소에 의한 오염확산이 예상되며, 궁극적으로 지표수와 지하수의 오염도 우려된다. 그러므로 청양광산에 방치되어 있는 광미는 비소, 아연 및 납의 오염 확산의 중요한 원인인 것으로 판단되며, 오염 확산을 제어할 수 있는 복구방안이 필

요하며, 여기서 가장 중요하게 고려하여야 할 것은 광미의 산화작용을 방지하고, 빗물과 반응하는 것을 억제할 수 있는 방법이 필요하다.

서보광산의 광미는 산성비와 반응할 경우, 중금속 원소의 용출이 우려될 수준에 도달할 것으로 판단되지 않으나, 반응용액의 산도가 pH 3.0이하가 되면, 납과 비소 오염의 확산이 우려되는 것으로 평가된다(Table 3). 서보광산에 노출되어 있는 광미시료는 계곡에 소규모로 쌓여 있어 양적으로 중요한 의미가 있지 않는 것으로 판단되나, 유실의 우려가 있으며, 산성비와 반응할 경우 납과 비소의 용출이 우려되어 적절한 처리가 필요하다.

서보광산에서 채취한 오염토양이 일반적인 빗물과 반응할 때, 중금속 원소의 용출함량은 매우 낮거나 혹은 검출되지 않았으며, pH 1.0의 강한 산성용액과 반응하여도 비소와 납의 용출이 일어나지 않았다(Table 3). 서보광산의 오염토양은 강한 산성환경과 반응할 우려가 없을 것으로 판단되며, 산성비와 반응하여도 중금속의 용출로 인한 오염확산이 거의 우려되지 않으므로 복원이 시급하지 않을 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

1. 모든 시료들이 pH가 5.0~3.0인 용액과 반응할 때까지 최종 pH값의 변화가 거의 없다가 pH 2.5~1.0의 용액과 반응하게 되면 급격하게 최종 pH값이 감소하였다. pH 5.0~3.0의 용액과 반응한 후 측정된 최종 pH값은 반응용액의 pH보다 높은 것과 낮은 것으로 구분되었으며, 이는 pH 완충역할을 하는 광물이 존재하기 때문이다.

2. 용출이 처음 발생하는 pH값은 원소별로 차이가 있으며, 아연, 카드뮴 및 망간은 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 pH 3.0~3.5이었다.

3. 오염토양과 pH 5.0~3.0인 용액과 반응하여 용출된 중금속 원소의 함량은 무시할 정도로 적은 양이며, 오염토양이 산성비와 반응하여 중금속이 용출된다고 하여도 지표수 혹은 지하수 수질에는 영향을 미치지 않을 것이다. 반면에, 광미시료의 경우 납과 아연의 용출로 오염 확산이 우려되며, 특히 청양광산의 광미시료는 비소오염 확산이 우려된다.

4. 산성배수를 고려한 용출실험 결과, 아연, 카드뮴 및 구리의 용출비는 광미보다 오염토양에서 더 큰 것으로 나타났고, 납, 비소, 코발트는 광미에서의 용출비

가 더 큰 것으로 밝혀졌다. 오염토양에 비교하면, 광미에 존재하는 납과 비소 등의 원소들은 강산성용액에서 더 잘 용해되는 형태로 존재하는 것으로 해석된다.

5. 반응용액의 pH가 5.0~3.0인 경우, 광미에 함유된 중금속원소들 간의 상대적인 이동도는  $Pb > Zn > Cd > Co \approx Cu > As$ 이었다. 반응용액의 pH가 2.5~1.0 사이인 경우, 중금속원소들의 이동도는 오염토양의 경우  $Zn > Cd > Cu \gg Co > Pb \approx As$ 이고, 광미는  $Pb \gg Zn > Cd > As > Co > Cu$ 이었다. 어떤 용출실험 조건에서든지 오염토양에서는 Pb가 가장 이동도가 낮은 원소인 데 반해 광미에서는 Pb가 가장 이동도가 높은 원소인 것으로 나타났으며, 이는 광미에서보다는 오염토양에서 Pb가 안정한 존재형태로 변화되는 것을 지시한다.

6. 본 연구에서 사용한 용출실험 방법은 산성비 혹은 강산성용액과 광미 및 오염토양이 반응할 경우 용출될 수 있는 중금속의 함량을 정량적으로 예측할 수 있으며, 폐금속광산의 폐광석, 광미 및 주변의 오염토양의 복원을 결정하기에 앞서 정량적인 평가방법으로 사용이 가능하다.

## 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(폐금속광산 환경 오염평가 및 정화기술 연구, KR-02(연차)-07)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 강민주 (2003) 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구: 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사 학위논문, 178p.
- 강민주, 이평구, 최상훈, 신성천 (2003) 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화. 자원환경지질학회지, 36권, p. 177-189.
- 정기영, 이병운, 이석훈 (2000) 다덕광산 폐석내 석아연석, 능망간석, 합망간 방해석의 화학적 풍화작용과 Zn, Mn, As의 지구화학적 거동. 한국광물학회지, 13권, p. 73-83.
- 환경부 (2003) 대기환경연보(2002), p. 58.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H. Neel, C. and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguiales, Aveyron. France. Applied Geochemistry, v. 18, p. 395-408.
- Dold, B. and Fontboté, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. Chemical Geology, v. 189, p.135-163.
- Frau, F. (2000) The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of

- Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineralogical Magazine.*, v. 64, p. 995-1006.
- Mascaro, I., Benvenuti, B., Corsini, F., Costagliola, P., Lattanzi, P., Parrini, P. and Tanelli, G. (2001) Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne(southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry, and environmental impact. Environmental Geology*, v. 41, p. 417-429.
- McGregor, R.G., Blowes, D.W., Jambor, J.L. and Robertson, W.D. (1998) The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada. *Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 247-271.
- Shaw, S.C., Groat, L.A., Jambor, J.L., Blowes, D.W., Hanton-Fong, C.J. and Stuparyk, R.A. (1998) Mineralogical study of base metal tailings with various sulfide contents, oxidized in laboratory columns and field lysimeters. *Environmental Geology*, v. 33-3 p. 209-217.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Analytical Chemistry*, v. 51, p. 844-850.

---

2003년 10월 6일 원고접수, 2003년 12월 9일 게재승인.