한국환경농학회지 제25권 제4호 (2006)
Korean Journal of Environmental Agriculture Vol. 25, No. 4, pp. 316-322

연구보문

도곡광산 광미의 중금속 용출 특성

박창진* · 김원일[1] · 정구복[1] · 이종식[1] · 류종수[1] · 양재의[2]

KT&G 중앙연구원, [1]농업과학기술원, [2]강원대학교 자원생물환경학과

(2006년 12월 4일 접수, 2006년 12월 20일 수리)

Characteristics of Heavy Metal Releases from the Abandoned Dogog Mine Tailing in Korea

Chang-Jin Park, Won-Il Kim[1], Goo-Bok Jeong[1], Jong-Sik Lee[1], Jong-Su Ryu[1], and Jae-E. Yang[2] (Bio-resources Research Group, KT&G Central Research Institute, Suwon, 441-480 [1]National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, 441-707 [2]Dept. of Biological Environment, Kangwon National University, Chunchon, 200-701)

ABSTRACT: Objective of this research was to assess the release characteristics of metals from the mine tailing to base the prediction of metal load potential from tailing to soils. Water-soluble concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn released from mine tailing after 2 hrs were 2.31, 129.38, 17.17, and 287.53 mg/kg, respectively, as compared to 1.6, 128, 108, and 142 mg/kg that were extractable by 0.1 M HCl. Kinetics of metal releases followed the power function model significantly indicating that more of water soluble fractions of those metals released at the initial short time, followed by a slow increase. Concentrations of metals released from tailing by water and 0.1 M HCl were in the orders of Zn > Cu > Pb > Cd. The breakthrough curve from the column experiment showed that concentrations of Cd, Cu, and Zn reached at highest after one pore volume, but that of Pb reached highest after five pore volumes when 0.1 M HCl was used as eluent. The release rate of Cd from mine tailing was the fastest but Pb was the slowest. The cumulative mass of metal released by 0.1 M HCl was in the order of Zn > Cu > Pb > Cd after nine pore volume elution.

Key Words: mine tailing, heavy metal, release characteristics, water soluble, 0.1 M HCl extractable

서 론

광산폐기물에 의한 환경오염은 수질, 대기, 토양 등 다양한 분야에서 나타나고 있다. 광산 폐기물들은 폐광 주변에 적치되어 있어 미관상에도 보기 좋지 않은 흉물로 인식되고 있으며, 적절한 보관 처리나 복원 처리 없이 방치될 경우 폐기물 내에 함유되어 있는 유해 중금속에 의해 2차 오염을 직·간접적으로 일으킬 수 있다. 광미 중에는 다양한 형태의 중금속이 존재하고 있으며, 그 존재 형태에 따라 오염을 일으킬 수 있는 가능성도 달라진다.[1] 일반적으로 처리되지 않은 광미나 광재, 퇴적물, 침출수, 유출수 등의 광산활동에 의한 폐기물에 함유된 유해 중금속의 농도는 우리나라의 토양환경보존법이나 수질환경보존법의 기준보다 높은 것으로 보고되고 있으며,[2] 광산폐기물에 의한 농경지의 오염 가능성은 광산폐기물에 함유된 중금속들의 분포와 주변 환경에 따른 중금속의 용출 및 거동에 관한 지식이 없으면 적절한 접근이 불가능하다[3,4].

중금속의 존재형태와 용출 특성의 구명에 관한 연구는 광산활동에 의한 광산폐기물의 거동에 적용이 가능하고 특히 광미를 매립 또는 광재댐에 의해 격리하였을 경우 하천으로의 이동, 지하수로의 유출, 지역 토양의 오염 가능성을 예측하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 판단된다. 특히 수용성 중금속은 강우에 의해 직접적으로 오염을 일으킬 수 있으며, 토양환경보존법에 공시되어 있는 0.1 M HCl 추출물 중의 중금속은 다른 형태의 중금속보다 오염을 일으킬 수 있는 가능성이 높은 것으로 알려져 있다.

*연락저자:
Tel: +82-31-400-1568 Fax: +82-31-419-9434
E-mail: cjpark@ktng.com

본 연구에서는 도곡 광산의 광미를 대상으로 수용성과 0.1 M HCl 용출성 중금속의 용출 농도와 용출 특성을 구명하고, 컬럼 시험을 통하여 그 이동성을 조사하고자 수행하였다.

재료 및 방법

공시재료

광미의 중금속 용출 특성을 조사하기 위해 사용된 광미는 경북 영덕에 위치한 도곡 광산의 광미를 사용하여 시험하였다. 공시재료는 토양오염공정시험법에 준하는 방법인 0.1 M HCl 추출법[5]과 총량 분석을 위해 산 가수분해법[6]을 사용하여 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 농도를 측정하였다. 이 중 농도가 높은 Cd, Cu, Pb, Zn을 대상으로 시험을 수행하였다.

Batch 시험

Batch 시험을 통한 광미 중 함유되어 있는 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn)의 용출은 증류수(수용성)와 0.1 M HCl(가용성)을 용출제로 사용하였다. 광미와 용출제(증류수, 0.1 M HCl)의 반응비는 토양오염공정시험법에 공시된 비율인 1 : 5 (5 g : 25 ml)로 하였다[5]. 반응은 25℃에서 150 rmp의 속도로 진탕기에서 반응시켰으며, 반응 시간은 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120분으로 하였다. 반응 후 용액은 Whatman No. 5 여과지로 여과한 후 여액 중의 중금속 농도를 ICP(GBC Integra XMP, Australia)로 측정하였다.

이 결과를 근거로 하여 광미의 단위 무게당 용출되는 중금속의 양을 반응시간과의 관계식으로 나타냈으며, 식은 다음과 같은 power function (식 1)을 사용하였다[1]. 식은 실험을 통하여 얻은 결과를 근거로 하여 SigmaPlot® 8.0 프로그램 내에 있는 regression wizard 기능을 사용하여 유도하였다.

$$y = at^b \quad \cdots\cdots (1)$$

y : concentration (mg/kg) of heavy metal released at time t

t : reaction time (min.)

a : concentration (mg/kg) of initial heavy metal

b : release rate constant

Column 시험

용출제에 의한 광미 중 중금속(Cd, Cu, Pb, Zn)의 연속 용출을 위해 컬럼 시험을 수행하였다. 시험에 사용한 컬럼의 내경은 25 mm였으며, 컬럼 내에 충진된 광미는 1.45 g/cm^{3}의 용적밀도로 25 cm를 충진시켜 시험하였다. 광미로 충진된 컬럼의 1 pore volume은 55 ml이었다. 광미 중 중금속은 증류수와 0.1 M HCl을 사용하여 각각 분당 3 ml의 유속으로 컬럼을 통과시켜 용출하였으며, 각 용출액의 총 부피는 증류수 800 ml와 0.1 M HCl 400 ml이었다. 컬럼을 통과한 용액은 10 ml 단위로 분획하여 채취하였으며, 용액 내 중금속의 농도는 ICP를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

공시재료의 중금속 함량

Table 1은 0.1 M HCl 추출물과 광미 중 Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn의 총 함량을 분석한 결과이다. 일반적으로 토양 중 중금속의 함량은 Cd 0.35 mg/kg[7], Cu 30.0 mg/kg[7], Ni 50 mg/kg[7], Pb 3.0-189.0 mg/kg[8], Zn 60.0-2000.0 mg/kg[7]이 함유되어 있는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에 사용된 광미 중의 중금속 총 농도는 각각 Cd 133.6 mg/kg, Cr 흔적, Cu 3,576.0 mg/kg, Ni 8.6 mg/kg, Pb 8,807.4 mg/kg, Zn 11,817.0 mg/kg이었으며, 일반적으로 알려진 천연부존량보다 대체로 높은 것으로 확인되었다(Table 1).

Batch 시험

광미 내 중금속 중 수용성과 가용성 농도를 조사하기 위해 batch 시험을 수행하였다. Figure 1은 반응시간에 따른 용출되는 수용성 중금속의 농도를 나타낸 것이다. 120분간 용출시킨 결과 증류수 내 Cd의 농도는 0.46 mg/ℓ이었으며, Cu는 25.88 mg/ℓ, Pb는 3.43 mg/ℓ, Zn는 57.51 mg/ℓ이었다. 이 결과를 광미 단위 무게당 용출된 중금속의 양으로 환산하면 Cd은 2.31mg/kg, Cu은 129.38 mg/kg, Pb은 17.17 mg/kg, Zn은 287.53 mg/kg이었다. 광미 내 중금속 총량 중 수용성 중금속의 비율은 Cd이 1.73%, Cu가 3.62%, Pb이 0.19%, Zn이 2.43%를 차지하고 있었다. 중금속 총량 중 수용성 중금속이 차지하는 비율은 낮지만, 광미가 강우에 노출되었을 경우 즉시 용출될 수 있는 형태이기 때문

Table 1. 0.1 M HCl extractable and total concentration of heavy metals in the mine tailing

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg/kg					
0.1M HCl extractable	8.9	nd	384.0	0.2	543.1	329.8
Total	133.6	tr	3,576.0	8.6	8,807.4	11,817.0

nd : not detected
tr : trace

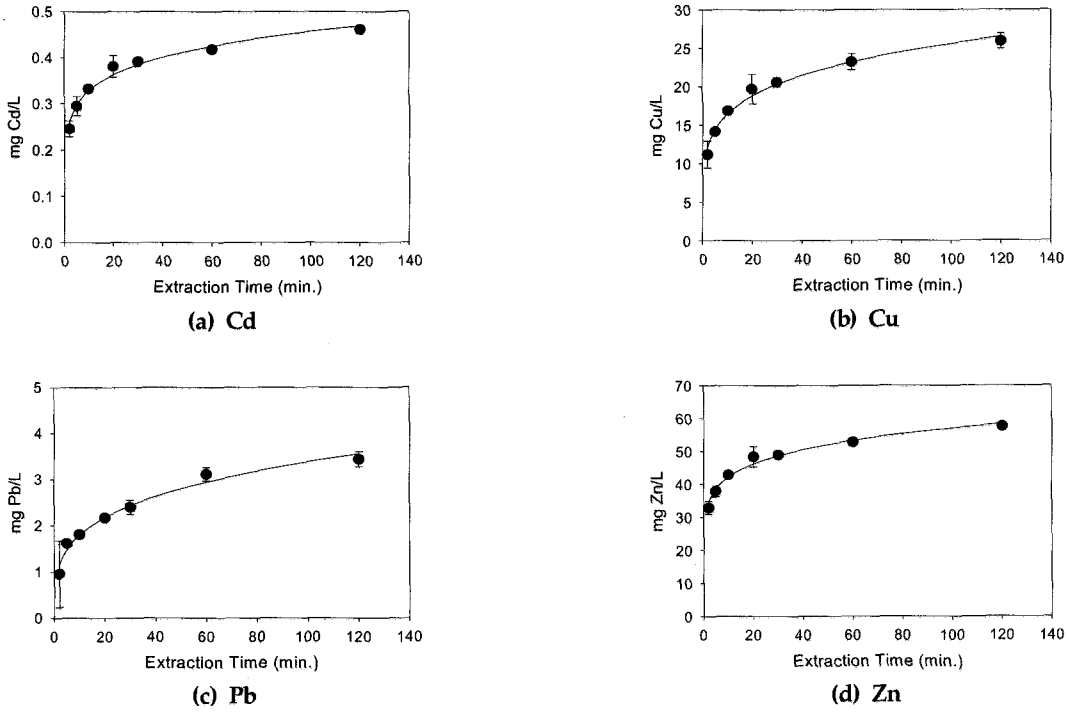

Fig. 1. Temporal changes in concentration of heavy metals extracted by water.

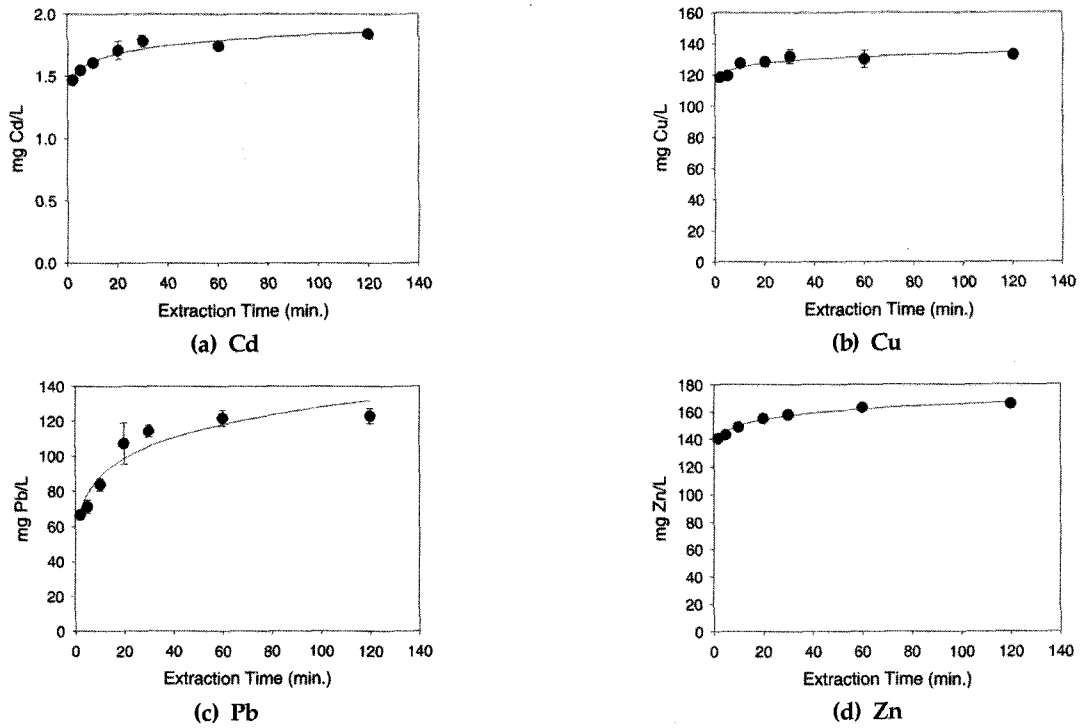

Fig. 2. Temporal changes in concentration of heavy metals extracted by 0.1 M HCl.

에 강우시 이동성이 높아 주변 수계와 토양을 직접적으로 오염시킬 수 있고, 다른 형태로 존재하는 중금속보다 피해를 일으킬 가능성이 높다고 할 수 있다[1,11]. Figure 2는 0.1M HCl 추출물의 농도와 양을 나타낸 것으로, 120분간 용출시킨 후의 농도는 Cd 1.84 mg/ℓ, Cu 132.75 mg/ℓ, Pb 122.85 mg/ℓ, Zn 165.80 mg/ℓ이었다. 이 값은 강우에

의해 직접적으로 용출되는 것은 아니지만, pH와 같은 주변 조건의 변화에 의해 환경에 노출되거나 피해를 줄 수 있는 잠재적인 형태라고 할 수 있다[3]. 광미 중의 중금속은 존재형태에 따라 결합세기나 용출정도에 차이가 있으며[1,9], 그 정도에 따라 adsorbed form, carbonate form, reducible form, organic form, residual form으로 분류할 수 있다.[1,10,11] 수용성 중금속의 경우 강우에 의해 용출되어 하천이나 주변 토양을 오염시키는 원인이 될 수 있으며, 가용성 형태의 중금속은 주변 환경 조건에 의해 용출될 수 있는 가능성이 높기 때문에 잠재적인 오염원으로 작용할 수 있다[3].

Table 2는 용출시간과 용출된 중금속의 농도와의 상관관계를 나타낸 것으로 power function model이 적용되었다. 식 1에서 계수 a는 초기 1분 내에 용출되는 중금속의 양을 의미하는 것이며, 계수 b는 용출속도상수를 의미하는 것이다[12]. 용출속도상수는 중금속의 용출 특성을 평가하는데 있어 중요한 변수이며, 용출속도상수가 클수록 용출속도는 빨라진다[1,12]. 수용성 중금속의 초기 용출농도는 Zn > Cu > Pb > Cd의 순이었으며, 수용성 중금속의 용출속도상수는 Pb > Cu > Cd > Zn의 순이었다. 도곡 광산 광미의 초기 증류수에 의해 용출되는 Cd의 양은 1.18 mg/kg 이었으며, Cu는 52.89 mg/kg, Pb는 4.76 mg/kg, Zn은 155.8 mg/kg이었다. 용출시험에서 이 두 가지 값을 이용하여 용출 특성을 설명할 수 있다[12]. Cd의 경우 총량이 다른 중금속에 비해 낮기 때문에 초기 용출 농도나 반응속도상수가 낮은 것으로 조사되었으며, Cu의 경우는 초기 용출농도와 반응속도상수 모두 높은 것으로 나타났다. Pb의 경우는 초기 용출 농도는 낮았으나, 반응속도상수는 높아 용출속도가 높은 것으로 조사되었다. Zn의 경우 초기 용출농도는 높았으나, 용출속도는 낮은 것으로 조사되었다. 초기 용출 농도는 광미 내 중금속 중 수용성 형태의 양에 의해 결정되며, 수용성 중금속의 용출속도는 수용성 중금속의 양과 중금속에 대한 광미와 물의 분배계수에 의해 결정된다[12,13]. 중금속에 대한 광미의 친화력은 광미의 크기와 형태 등 물리적 특성에 의해 결정된다[13]. 따라서 중금속의 용출속도는 중금속 고유의 특성에 의해서 기인되기도 하지만, 이보다는 광미의 특성에 주로 영향을 받기 때문에 용출속도는 조건에 따라 변화할 수 있다[13].

0.1 M HCl을 이용하여 용출시켰을 경우에는 Cd 7.14 mg/kg, Cu 583.2 mg/kg, Pb 303.3 mg/kg, Zn 675.9 mg/kg 이었다. 0.1 M HCl을 이용한 경우 초기 용출농도와 용출속도상수는 Cd의 경우 초기 용출농도는 낮았으나, 용출속도는 Cu나 Zn보다는 높은 것으로 조사되었다. Cu와 Zn의 경우 초기 용출농도는 높았으나, 용출속도는 가장 낮은 것으로 조사되었다. Pb의 경우 초기 용출농도는 Cu, Zn보다 낮았으나, 용출속도상수는 다른 중금속보다 3~5배 높아 용출속도가 가장 빠른 것으로 조사되었다.

Column 시험

자연 상태의 광미더미에서 용출되는 중금속의 형태를 모사하기 위해 광미를 컬럼에 충진시킨 후 일정속도로 용액을 흘려보내 용출되는 중금속의 농도를 측정하였다. Figure 3은 컬럼을 통과한 증류수에 의해 용출되는 중금속의 농도 변화를 나타낸 것이다. Cd의 경우 수용성 형태의 양이 적기 때문에 용출농도의 최대점에서 감소하는 속도가 빠르게 전개되었으며, 2 pore volume이 지난 후에는 의사평형에 도달하였다. Cu와 Zn의 경우도 Cd의 경우와 비슷한 양상을 보였으나, 의사평형에 도달하는 2 pore volume이 지난 후에도 감소 폭이 Cd보다는 높은 것으로 조사되었다. Pb의 경우는 다른 중금속과는 다른 형태를 나타내고 있었는데, 최대점에서 감소하는 형태가 Cd, Cu, Zn와는 달리 완만한 형태로 10 pore volume이 지나서야 의사평형에 도달하는 것으로 조사되었다. 이러한 결과를 통해 수용성 중금속의 이동성을 평가할 수 있는데 본 시험에서는 Cd > Cu > Zn > Pb의 순인 것으로 조사되었다.

Figure 4는 0.1 M HCl을 컬럼에 통과시켰을 때 침출액

Table 2. Kinetic models for concentration of the released Cd, Cu, Pb and Zn from the mine tailing by water and 0.1 M HCl in the batch experiment

Extractant	Metals	Equations	r^2
Water	Cd	$Y = 1.2\ X^{0.1437}$	0.9777^{***}
	Cu	$Y = 52.9\ X^{0.1917}$	0.9857^{***}
	Pb	$Y = 4.8\ X^{0.2750}$	0.9770^{***}
	Zn	$Y = 155.8\ X^{0.1311}$	0.9810^{***}
0.1M HCl	Cd	$Y = 7.1\ X^{0.0546}$	0.9334^{***}
	Cu	$Y = 583.2\ X^{0.0294}$	0.8524^{**}
	Pb	$Y = 303.3\ X^{0.1623}$	0.9055^{***}
	Zn	$Y = 675.9\ X^{0.0442}$	0.9819^{***}

** : significantly at $P < 0.01$
*** : significantly at $P < 0.001$

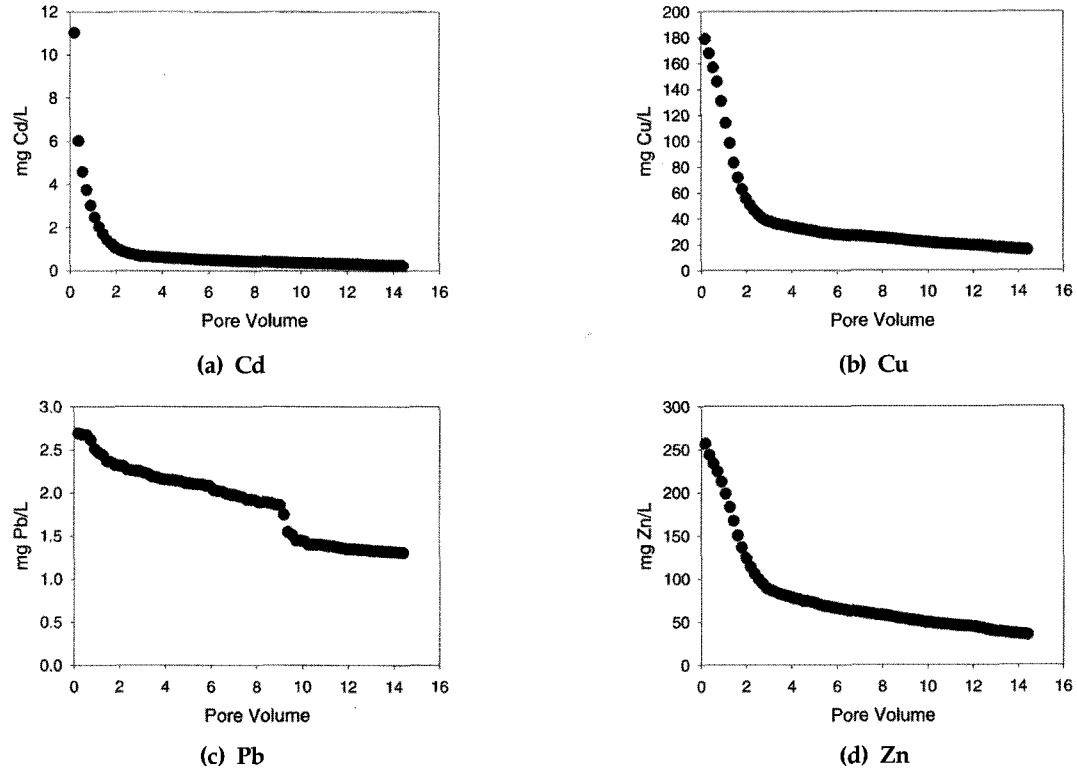

Fig. 3. Changes of heavy metals concentration in water leachate.

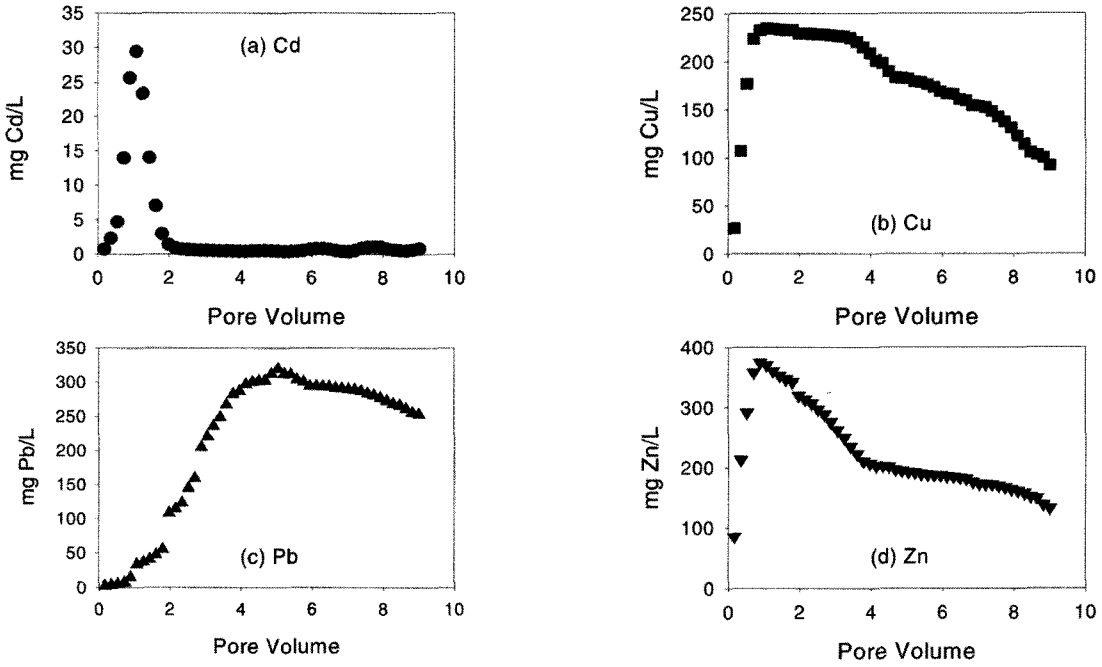

Fig. 4. Changes of heavy metals concentration in 0.1M HCl leachate.

중의 중금속 농도변화를 나타낸 것이다. Cd의 경우는 증류수로 침출하였을 때와 비슷하게 용출농도 최고점에서 감소하는 속도가 다른 중금속보다 빨라 2 pore volume에서 의사 평형에 도달하는 것으로 조사되었다. Cu의 경우는 증류수로 침출하였을 때와는 달리 초기 4 pore volume 까지는 완만하게 감소하였으며, 이후 감소속도가 빨라지는 것으로 나타났다. Pb의 경우 Cd, Cu, Zn이 1 pore volume에서 최대점에 도달하는 것에 비해 5배 가량이 늦어 5 pore volume에

서 최대점에 도달하였으며, 감소하는 속도도 다른 중금속보다 느린 것으로 조사되었다. 이와 같이 같은 고정상(광미) 임에도 불구하고 중금속의 종류에 따라 침출속도가 다르게 나타나는 것은 중금속과 고정상, 그리고 이동상(침출액)간의 여러 가지 물리, 화학적 반응력의 차이에서 기인된다고 할 수 있다[14]. 이 중 가장 크게 작용하는 인자는 중금속의 종류에 따라 고정상과 이동상에 대한 분배계수(distribution coefficient; K_D)라고 할 수 있다. 일반적으로 중금속의 분배계수는 고정상의 종류와 이동상의 종류에 의해 달라질 수 있으며, 이로 인해 중금속의 이동성이 결정된다[12]. 중금속에 대한 토양의 분배계수는 토양의 크기나 조성(토성)에 따라 달라질 수 있으며, 실제로 Cd, Cu, Pb, Zn에 대한 사양토, 양토, 식토 세 가지 토양의 분배계수는 각각 다른 것으로 보고되었다[15]. Cd에 대한 이 세 가지 토양의 분배계수는 각각 사양토 57, 양토 540, 식토 465로 보고하였다. Cu에 대한 분배계수는 각각 사양토 18, 양토 1,096, 식토 10,000로 보고하였다. Pb에 대한 분배계수는 각각 사양토 705, 양토 2,039, 식토 12,811이었으며, Zn의 경우는 사양토 26, 양토 107, 식토 1,250로 보고하였다[15]. 대체로 토양입자가 작고 비표면적이 높을수록 분배계수가 높았으며, 세 가지 토양의 중금속에 대한 분배계수는 Pb과 Cu가 Cd와 Zn에 비해 더 큰 것으로 보고하였다. 본 시험에서의 용출속도도 이 결과와 비슷한 것으로 나타나 중금속의 이동성은 분배계수에 의한 영향이 가장 큰 것으로 확인되었다.

요 약

본 연구는 도곡 광산의 광미 중 Cd, Cu, Pb, Zn의 용출특성을 탐색하기 위해 수행하였으며, 환경에 영향을 미칠 수 있는 수용성과 0.1 M HCl 용출물을 대상으로 Batch 시험과 Column 시험을 실시하였다.

Batch 시험에서 수용성 중금속은 Cd 2.31 mg/kg, Cu 129.38 mg/kg, Pb 17.17 mg/kg, Zn 287.53 mg/kg이었으며, 0.1H HCl 추출물은 Cd mg/kg, Cu mg/kg, Pb mg/kg, Zn mg/kg이었다. 수용성 중금속의 초기 용출농도는 Zn > Cu > Pb > Cd의 순이었으며, 수용성 중금속의 용출속도상수는 Pb > Cu > Cd > Zn의 순이었다. 0.1M HCl 추출물의 초기 용출농도는 Zn > Cu > Pb > Cd의 순이었으며, 용출속도상수는 Pb > Cd > Zn > Cu의 순이었다. 중금속의 용출속도는 주로 추출액과 광미의 물리적 화학적 특성에 따라 달라질 수 있으며, 이러한 결정 요소에 의하여 본 시험에서는 Pb의 용출속도가 가장 높은 것으로 조사되었다. Column 시험에서 수용성 중금속은 Cd과 Cu, Zn의 경우 2 pore volume에서 의사평형에 도달하였으나, Pb의 경우 10 pore volume에서 의사 평형에 도달하였다. 0.1 M HCl을 column에 통과시켰을 때 Cd, Cu, Zn은 1 pore volume에서 용출농도의 최대점을 나타냈으나, Pb은 5 pore volume에서 최대점을 나타내었으며, 이동속도는 Cd > Zn > Cu > Pb의 순으로 조사되었다.

참고문헌

1. Kim, H. J., Yang, J. E., Lee, J. Y. and Jun, S. H. (2003) A Study on Fractions and Leaching Potential of Heavy Metals in Abandoned Mine Wastes. *J. of KoSSGE* **8**(3):45-55.
2. Park, Y. A. (1996) Designing and applicability of soil pollution indices for estimating quality of soil polluted with heavy metals and arsenic. *J. of KOSES* **1**(1): 47-54.
3. Kim, H. J., Yang, J. E., Lee, J. Y., Choi, S. I. and Jun, S. H. (2003) Fraction and Soil Pollution Assesment Index of Heavy Metals in Cultivated Land Soils Near the Abandoned Mine. *J. of KoSSGE* **8**(4): 53-63.
4. Jung, M. C. (1995) Heavy metal contamination of soil, plants, waters and sediments in the vicinity of metalliferous mine in Korea, Ph.D thesis, University of London. p. 455.
5. 환경부. 2002. 토양오염공정시험법.
6. 농업과학기술원. 1988. 토양화학분석법.
7. Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements, Academic press, London.
8. Istvan, P. and Jones Jr. (1997) Trace elements. CRC., Lucie Press.
9. Lee, P. K, Kang, M. J., Choi, S. H. and Shin, S. C. (2004) Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in Tailings and Contaminated Soils. *Econ. Environ. Geol.* **37**(1): 87-98.
10. Saomons, E. L. (1994) Mobilization of metals from sediments; Metals and their compound in environment (ed. by E. Marin). p. 357.
11. Charudhuri, D., Tripathy, S., Veeresh, H., Powell, M. A., and Hart, B. R. (2003) Mobility and bioavailability of selected heavy metals in coal ash- and sewage sludge-amended acid soil. *Environmental Geology* **44**: 419-432.
12. Sparks, D. L. (1995) Environmental Soil Chemistry. Academic Press, Inc., San Diego, p. 112-127.
13. Weiner, E. R. (2000) Application of Environmental Chemistry: A Practical Guide for Environmental Professionals. Lewis Publishers. Boca, Raton, London, New York, Washington D.C. pp. 81-103.
14. Tack, F. M. G., Singh, S. P. and Verloo, M. G. (1999) Leaching behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in surface soils derived from dredged sediments.

Environmental Pollution. **106**: 107-114.
15. Kiekens, L. (1980) Adsorptieverschinjnselen van zware metalen in gronden. PhD thesis, RUG, Gent. Belgium.