

광미-물 상호반응에서 반응시간이 중금속 용출에 미치는 영향

강민주 · 이평구* · 김상연
한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

The Effects of Kinetics on the Leaching Behavior of Heavy Metals in Tailings-Water Interaction

Min-Ju Kang · Pyeong-Koo Lee* · Sang-Yeon Kim
Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

ABSTRACT

Experimental leaching of tailings was performed as a function of times (1, 2, 4, 7, 14, 21 and 30 days) in the laboratory using reaction solutions equilibrated to three different pH set-points (pHs 1, 3 and 5). The initial pHs of 5 and 3 stabilized at either 4.6-6.1 or 2.8-3.5 in 2 days and decrease gradually with time afterwards. The results of the leaching tests indicate that the significant increase in the sulfate concentrations and in acidity after 7 days of leaching results from the oxidation of sulfide minerals. There were no significant variations in the extractable Pb found in the leach solutions of pH 5 and 3 within the reaction time (1-30 days), while Zn, Cd and Cu concentrations tend to significantly increase with time. In tailings leaching at an initial pH = 1, two trends were observed: i) The “Zn-type” (Zn, Cd and Cu), with increasing concentrations between days 1 and 30, corresponding to the expected trend when continuous dissolution is the dominant process, ii) the “Pb-type” (Pb), with decreasing concentrations over time, suggesting rapid dissolution of a Pb source followed by the precipitation of “anglesite” in relation to the large increase in dissolved sulfates. The high sulfate concentrations were coupled with high concentrations of released Fe, Zn and Cd. Release of Zn and Cd and acidity from these leaching experiments can potentially pose adverse impact to surface and groundwater qualities in the surrounding environment. The kinetic problems could be the important factor which leads to increasing concentrations of trace metals in the runoff water.

Key works : Tailings, pH, Leaching, Kinetics, Heavy metal

요 약 문

이번 연구는 광미시료를 대상으로 반응시간(1, 2, 4, 7, 14, 21 및 30일)과 반응용액의 pH(1, 3 및 5)를 달리하여 실내 용출실험을 실시하였다. pH 5와 pH 3의 반응용액과의 용출실험에서는 반응 2일 후 최종 pH가 4.6-6.1 혹은 2.8-3.5로 안정화되었으며, 반응시간이 지남에 따라 점진적으로 낮아졌다. 황산염 농도와 산도는 7일 이후 증가하는 것이 관찰되었는데, 이는 황화광물의 산화작용때문인 것으로 판단된다. pH 5와 pH 3에서 용출된 Pb 함량은 반응기간(1-30일) 동안 뚜렷한 변화가 보이지 않은 반면에 Zn, Cd 및 Cu는 시간이 지남에 따라 용출함량이 증가하는 경향을 보였다. 반응용액 pH 1에서의 용출특성은 Zn 형태(Zn, Cd, 및 Cu)와 Pb 형태(Pb)로 구분되었다. Zn 형태는 시간에 따라 용출함량이 증가되었고, 이는 지속적인 용해작용에 의한 것이다. Pb 형태는 시간에 따라 용출농도가 감소하였으며, 이는 황산염의 용출함량이 높아짐에 따라 용해된 Pb가 앵글레사이트(anglesite)로 침전됨을 지시한다. 높은 황산염 농도는 Fe, Zn, 및 Cd의 높은 용출함량과 밀접한 관련이 있다. 이들 용출실험 결과, Zn과 Cd의 용출과 산도는 광산주변 환경의 지표수와 지하수 수질에 악영향을 주는 요인이 될 수 있다. 용출반응에서 kinetics 문제는 광미가 빗물과 반응하여 유출수에서의 중금속 농도를 증가시킬 수 있는 중요한 요인이 된다.

*Corresponding author : pkleee@kigam.re.kr

원고접수일 : 2005. 7. 20 게재승인일 : 2005. 9. 1

질의 및 토의 : 2006. 4. 30 까지

주제어 : 광미, pH, 용출, Kinetics, 중금속

1. 서 론

폐금속광산에 방치된 폐광석과 광미에는 다양한 황화광물이 포함되어 있으며, 이러한 황화광물 중 황철석은 산화환경에서 물과 산소와 반응함으로써 용해되어 산도(acidity)를 낮추고 Fe^{2+} (ferrous iron)과 SO_4^{2-} 를 발생시키며, 연속적으로 Fe^{2+} 가 산화되어 강력한 산화제(oxidant)인 Fe^{3+} (ferric iron)이 발생된다. 이러한 강산성환경과 산화제인 Fe^{3+} 는 중금속을 함유한 다른 황화광물과 반응하여 중금속 이온을 용해시킴으로써 폐광석과 광미로부터 흘러나오는 침출수에는 산도가 낮은 것은 물론이고 중금속이온의 농도가 높아 폐광산지역의 생태계에 미치는 영향이 우려되고 있다. 산화작용으로 용해된 중금속 이온은 침출수의 물리화학적 특성(즉, pH, Eh, 등)의 변화에 따라 2차 광물로 침전(공침)되거나 지질매체와 화학반응을 통하여 다른 광물에 흡착되어 이동이 제어되거나 자연적으로 고정화(natural attenuation)된다(McGregor et al., 1998; Shaw et al., 1998; Frau, 2000; Mascaro et al., 2001). 폐광석과 광미에서 채취한 산화된 황화광물에 대한 광물학적 연구결과, 산화환경에서 안정한 불용성 2차 광물로 침전되거나 혹은 공침을 통하여 자연적으로 현장에서 안정화되고 있는 것으로 밝혀지고 있다(Dold and Fontboté, 2002; Courtin-Nomade et al., 2003, 강민주 등, 2003; Lee et al., 2005).

폐광석 적치장(waste rock pile)의 폐광석에서 관찰되는 2차 광물(산화광물, 탄산염광물, 황산염광물 등)은 산화작용으로 용해된 중금속의 이동도(mobility)를 자연적으로 제어하거나 고정시키고 있지만 중금속 오염원이기도 하다. 그러므로 폐광산지역에서 복원의 규모를 결정하고 가장 적합한 복원방법을 선정하기 위해서는 오염원(폐광석 및 광미 적치장)에 함유된 중금속의 총함량을 결정하기보다 오염원으로부터 발생된 침출수의 수질이 주변 토양, 하천 및 주변 생태계에 미칠 수 있는 영향에 대한 정량적인 평가가 필요하다. 산화작용에 의해 용해된 중금속은 2차 광물로 침전되거나 침전된 2차 광물에 흡착되어 일시적으로 이동이 제어된다. 이들 2차 광물은 빗물(특히 산성비)과 반응할 경우 일부 혹은 완전하게 용해되어 지표수 및 지하수를 오염시키게 될 것이다. 더욱이 빗물과 반응한 황철석(혹은 자류철석)의 용해작용으로 인하여 발생한 산도(acidity)와 산성비의 영향이 더해질 경우, 빗물-2차광물의 반응시스템의 산도가 증가될 것이다. 이러한 환경에

서 중금속을 흡착(공침)한 2차 광물(예 : 철수산화광물 등)이 용해될 경우 흡착 혹은 공침을 통하여 자연적으로 제어(고정화)되었던 중금속이 다시 용해되어 빗물(침출수)의 수질은 더욱 악화될 것이다(Lee et al., 2005).

우리나라는 일반적으로 가을부터 봄까지 건조하고 여름에 집중적으로 장기간에 걸쳐 비가 내리는 기후특성을 보이고 있다. 그러므로 빗물-2차광물(혹은 황화광물)의 반응시간에 따른 2차 광물의 용해반응과 황화광물의 산화반응의 차이가 있을 것으로 예상된다. 따라서 이번 연구에서는 서보광산과 청양광산에 적치된 광미시료를 대상으로 주어진 pH 조건(pH 5, 3, 1)에서 반응시간(1-30일)에 따른 중금속(Fe, Cd, Cu, Pb, Zn)의 용출특성을 밝히고자 하였다.

2. 시료선택 및 실험방법

2.1. 용출실험

서보광산과 청양광산의 선광장이 있었던 장소로 추정되는 곳(SB4, SB5-1, SB6, CY2, CY4)과 청양광산 주변 하천 독(CY8, CY10)에 방치된 광미시료를 2002년 3월과 4월 2차례 채취하였다(강민주, 2003). 서보광산과 청양광산에서 채취한 광미시료는 2 mm 이하로 체질하여 여과한 뒤 오븐에서 50°C에서 건조하였으며, 건조된 시료를 1/4법으로 축분하여 -100 mesh(< 150 μ m) 이하의 입도로 미분쇄하였다. 용출실험을 위해서 채취된 광미시료의 Fe, Cd, Cu, Pb, Zn 등 중금속의 총함량과 구성광물을 Table 1에 정리하였다.

용출실험에 사용한 반응용액의 초기 산도는 pH 5, 3 및 1이었으며, 탈이온수(deionized water)에 질산(analytical grade, Merck)을 첨가하여 조절하였다. pH 5와 3의 반응용액은 대상지역에서 기록된 산성비(pH 5-3)를 고려하여 실시한 실험이었으며, pH 1은 산성비가 내릴 때 광미시료에 있는 황철석이 산화되면서 발생된 산도(acidity)에 의해 형성될 수 있는 강산성환경을 고려하여 가장 낮은 pH 조건을 가정한 용출실험이었다. 실제 청양광산과 서보광산 지역에서 측정된 빗물의 강우산도는 3.7-7.5이었으며(환경부, 2004), 국내에서 측정된 강우산도는 평균 4.6-4.8이고, 3.4-8.0의 범위를 갖는 것으로 보고된 바 있다(Chung et al., 1996; Lee et al., 2000). 또한 Lee et al. (2000)의 연구결과에 의하면 강우빈도의 연간 약 4%가 pH 4 이하의 산성비가 내린 것으로 보고하였다. 용출

Table 1. The total concentrations of heavy metals and mineral composition in the tailings

Mine		Tailings							
		Seobo			Cheongyang				
Sample		SB4	SB5-1	SB6	CY2	CY4	CY8	CY10	
Soil pH		3.0	3.0	3.0	4.9	5.9	3.6	3.3	
Total Concentration (µg/g)	Cd	50	70	40	890	740	570	530	
	Cu	190	270	240	2,600	2,400	2,100	2,000	
	Fe	31,800	31,900	30,600	164,500	147,000	132,000	129,000	
	Pb	9,600	5,300	9,700	30,300	35,700	31,800	29,000	
	Zn	2,600	4,000	2,000	33,200	25,700	18,600	15,900	
XRD Data	Albite	*	*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	Calcite	n.d.	n.d.	n.d.	*	*	n.d.	n.d.	
	Chlorite	n.d.	n.d.	n.d.	*	*	*	*	
	Fluorite	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	Galena	n.d.	n.d.	n.d.	**	*	*	*	
	Primary Minerals	Kesterite	n.d.	n.d.	n.d.	**	*	**	**
	Microcline	*	**	**	n.d.	*	*	*	
	Muscovite	***	***	***	**	**	**	**	
	Molybdenite	***	***	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	Pyrite	***	***	**	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	Quartz	***	***	***	***	***	***	***	
	Talc	n.d.	n.d.	n.d.	*	*	*	*	
	Secondary Minerals	Anglesite	n.d.	n.d.	n.d.	*	n.d.	**	**
Jarosite	*	n.d.	*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		

***: abundant, **: common, *: rare, n.d.: not detect

실험은 반응용액 50 ml에 시료 2.5 g를 혼합하여(시료 : 반응용액 = 1 : 20) 반응시간 1, 2, 4, 7, 14, 21 및 30일 동안 실온에서 교반 후, 용액의 pH(최종 pH)를 측정하였으며, 즉시 0.45 µM 멤브레인으로 여과하였다.

2.2. 중금속 함량 및 조성광물 분석

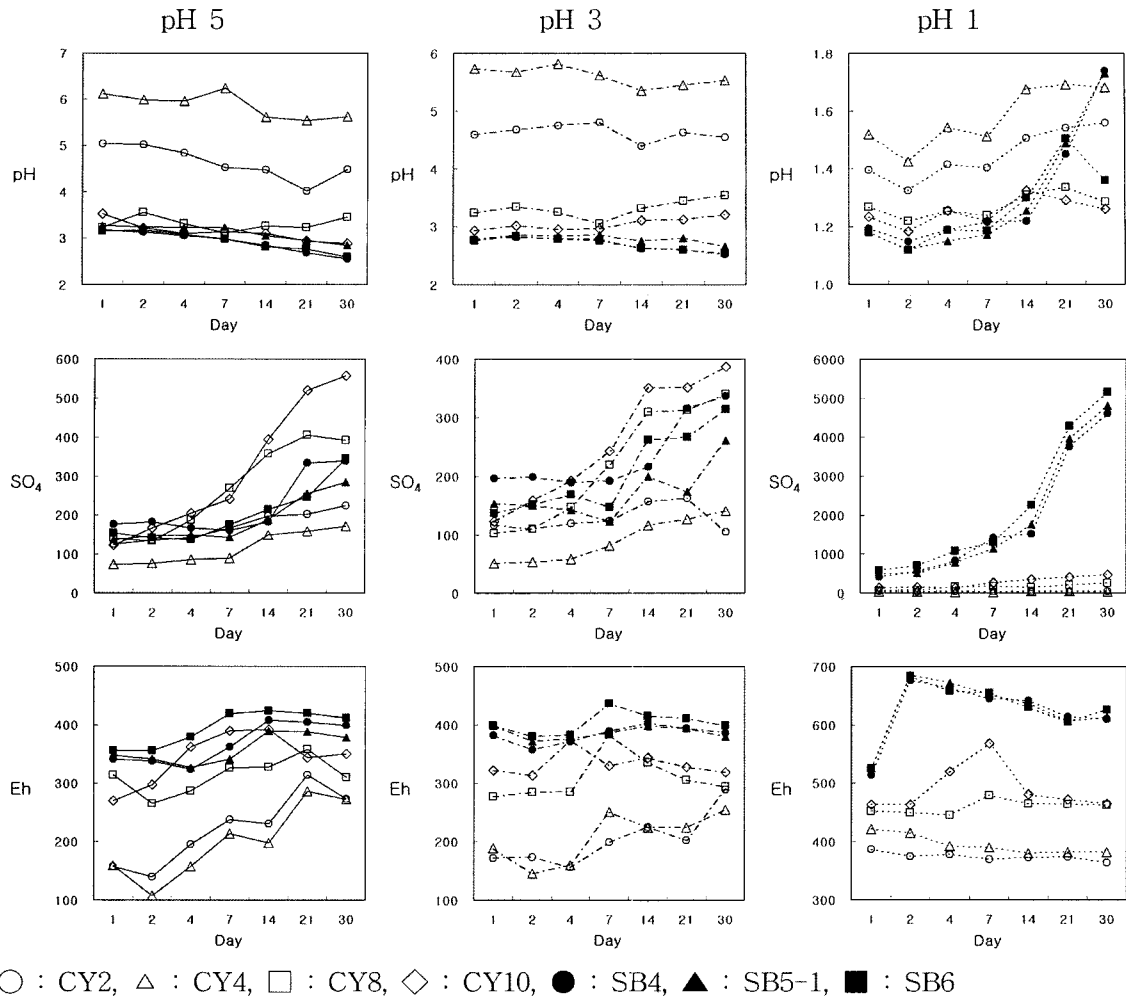
전함량 분석 방법은 전처리를 거친 시료 1 g에 HNO₃ 5 ml를 넣은 뒤 110°C에서 완전히 증발시킨 후, HClO₄ 와 HNO₃(1 : 5 비율)의 혼합산을 10 mL를 넣고 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6N HCl를 10 mL를 넣고 110°C로 30분간 가열시킨다. 이후, 0.45 µM 필터로 여과하였다. 중금속 함량의 분석(Cd, Cu, Fe, Pb 및 Zn)은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300 W, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. 사용된 시약은 analytical grade (Merck)였고, ICP 분석시 사용된 표준용액은 1,000 ppm stock solution(Merck)을 희석하여 사용하였다. 전 분석과

정에서 탈이온수(Milli-Q Millipore system)를 사용하였다.

용출실험시 pH에 대한 완충 역할을 하는 광물의 형태와 광물학적 조성 차이를 규명하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer(Cu Ka: 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3°-45° 2θ/1분의 속도와 0.01의 간격으로 하였다. 용출실험에서 사용한 시료의 탄산염광물의 함량 분석은 LECO CHN-900를 이용하여 총탄소함량을 분석하여 방해석의 분자량으로 환산하였다. 실험분석 결과를 바탕으로 화학종 모델링은 PHREEQC(Parkhurst, 1995) 프로그램을 이용하여 침전이 가능한 광물들의 포화지수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 변화에 따른 최종 pH 및 황산염 함량 변화



○ : CY2, △ : CY4, □ : CY8, ◇ : CY10, ● : SB4, ▲ : SB5-1, ■ : SB6
 Fig. 1. Values of extractable SO₄²⁻, pH and Eh with 10⁻⁵, 10⁻³ and 10⁻¹ M HNO₃ solution as a function of leaching time.

pH 5로 조절된 반응용액과 1일간 반응한 광미시료의 최종 pH는 5.0-6.1(type 1:CY2, CY4)로 높아진 것과 3.2-3.5(type 2:CY8, CY10, SB4, SB5-1, SB6)로 낮아진 것으로 구분되었으며, 이후 반응시간이 길어질수록 감소하여 반응 30일까지 약 0.5 단위가 감소하였다. 이는 광미 pH 측정결과와 일치된 결과이며, 각 시료의 구성광물 차이에 따른 결과이다(Table 1). X-선회절 분석 결과, type 2의 청양광산과 서보광산의 시료는 황철석(pyrite, FeS₂)과 유비철석(arsenopyrite, FeAsS), 방연석(galena, PbS) 등 황화광물 및 자로사이트(jarosite, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) 등 산도(acidity)를 발생시킬 수 있는 광물이 검출되었으며, 부분적으로 이들 광물이 용해되어 산도가 낮아지는 것으로 판단된다. Type 1의 경우에는 방해석(calcite, CaCO₃)이 산출되었으며, 이 광물의 용해작용으로 반응 후 pH가 증가된 것이다(Table 1). Type 1과 2의 시료에 함

유되어 있는 탄산염광물의 함량은 평균 각각 8.1과 5.0% 이었다. 이러한 경향은 pH 3으로 조절된 반응용액과 반응한 결과에서도 유사하였으며, 최종 pH는 4.6-5.7(type 1)과 2.8-3.2(type 2)로 구분되었다. 그러나 pH 1.0으로 조절된 반응용액과 반응한 경우, 반응시간 1일 후에 측정된 pH 값은 시료의 종류와 상관없이 모두 최종 pH가 1.2-1.5로 유사하였으며 14일 이후 pH가 약간 증가하였다(Fig. 1). 이는 pH 1.0으로 조절된 반응용액과 반응할 경우 반응시스템의 pH를 완충할 수 있는 광물이 급격하게 소모된다는 것을 의미한다.

pH 5와 3으로 조절된 반응용액으로부터 용출된 SO₄²⁻ 농도를 측정된 결과, 검출된 SO₄²⁻ 농도는 7일까지 점진적으로 증가되다가 14일 이후부터 30일까지 급격히 증가되었다. 이는 시간에 따라 pH가 감소하는 경향과 관련된 것으로 해석된다. pH 1의 반응에서 서보광산 광미로부터

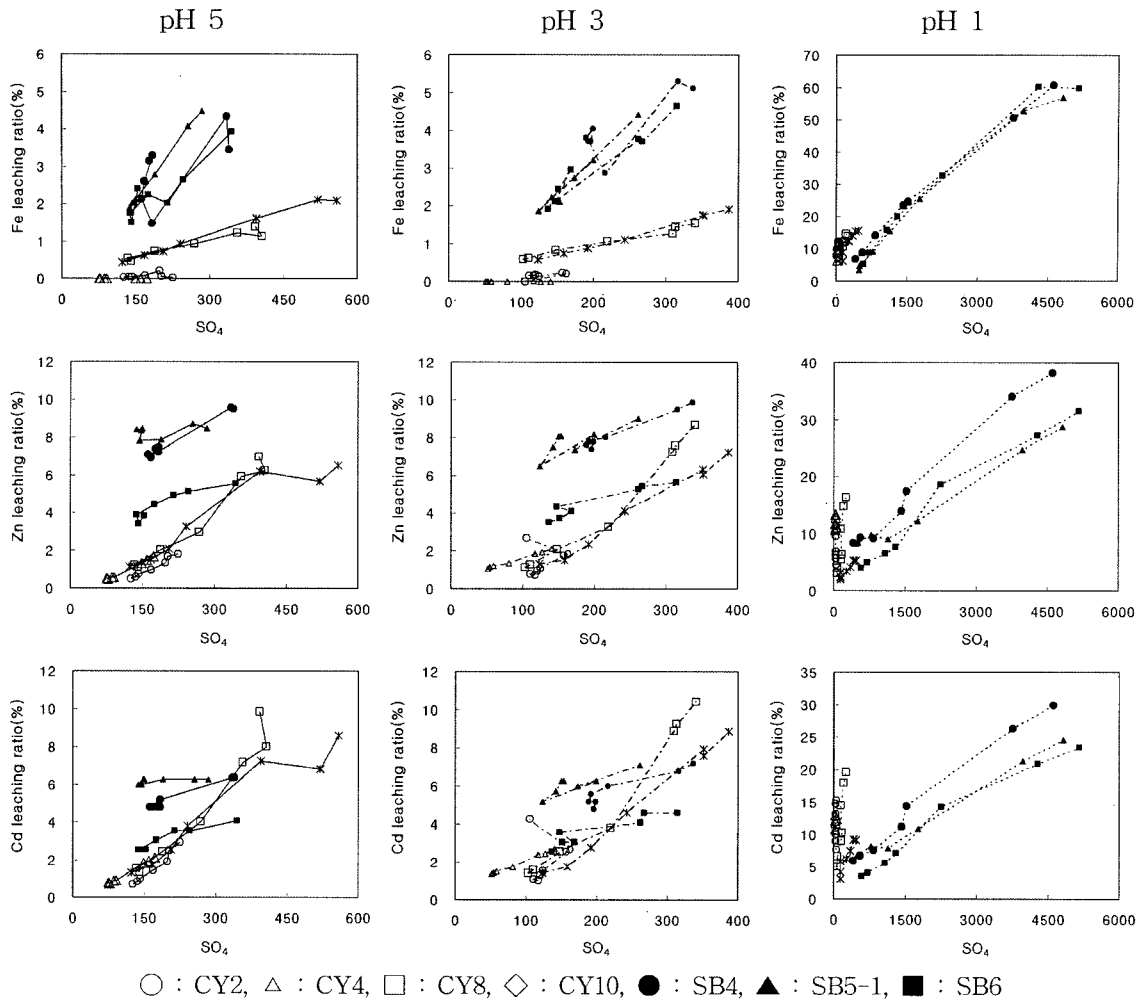


Fig. 2. Correlation leaching ratios of trace metals with SO_4^{2-} in 10^{-5} , 10^{-3} and 10^{-1} M HNO_3 solution as a function of leaching time.

용출된 SO_4^{2-} 농도는 pH 5와 3에서 용출된 함량보다 최소 2배(반응 1일)에서 최대 23배(반응 21일) 증가하였으며, 반응시간에 따른 용출함량의 변화가 더 큰 것으로 나타났다(Fig. 1). 용해된 SO_4^{2-} 와 Fe 함량을 비교한 결과 매우 밀접한 상관관계가 있는 것으로 보아 황화광물(황철석 등)의 산화작용 혹은 황산염광물(자로사이트 등) 등의 용해작용이 크게 증가하였기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 pH 1과의 반응에서 청양광산의 광미시료로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 pH 5와 3에서 용출되었던 SO_4^{2-} 농도보다 크게 낮았다(0.2-1.1배)(Fig. 2). 이와 같은 결과는 pH 1의 용출반응에서 용출된 납(Pb) 이온이 높은 SO_4^{2-} 농도로 인하여 앵글레사이트(anglesite: $PbSO_4$)로 침전되었기 때문이다(Fig. 3). 한편, pH 5, 3 및 1 용출실험에서 검출된 화학분석 자료를 이용하여 PHREEQC로 광물상에 대한 포화지수(saturation index)를 계산하여 보았다. 그 결

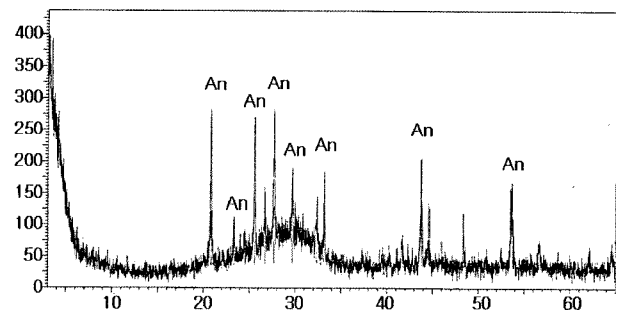


Fig. 3. XRD diffraction pattern of precipitates produced in leached solutions of Cheongyang tailings. Abbreviation: An = anglesite.

과, 모든 pH 범위 및 용출시간(1-30일)에서 앵글레사이트(pH 5에서의 S.I. = 3.4-4.4; pH 3에서의 S.I. = 3.5-4.4; pH 1에서의 S.I. = 2.4-3.0)가 존재하는 것으로 나타났다.

Table 2. Leached metal concentrations ($\mu\text{g/g}$) measured in the leached solutions versus leaching time for the interaction of the tailings with acidified solutions

		day	1	2	4	7	14	21	30
Cu	pH5	CY02	0	0	0	0	0.6	1.2	0.2
		CY04	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4
		CY08	4.2	3.8	2.0	13	33	21	22
		CY10	2.0	6.0	10	14	19	22	24
		SB4	5.2	4.8	3.2	3.0	8.2	8.6	9.0
		SB5-1	7.0	7.2	5.8	5.2	8.2	9.4	10
		SB6	2.8	1.8	2.4	4.6	6.8	6.8	9.2
	pH3	CY02	0	0.2	0	0	0.4	0	0.2
		CY04	0.2	0.4	0.2	0.2	0.6	0.2	0.4
		CY08	5.2	1.4	1.8	18	35	34	28
		CY10	7.4	8.0	10	13	19	17	19
		SB4	6.2	6.4	5.4	5.6	8.0	10	10
		SB5-1	8.0	8.2	6.8	5.2	10	8.6	11
		SB6	3.0	3.4	3.6	4.8	7.2	8.0	8.6
	pH1	CY02	35	35	29	28	19	14	17
		CY04	190	160	156	160	150	129	134
		CY08	33	41	56	59	78	85	87
		CY10	22	28	37	39	47	61	59
		SB4	12	13	14	19	36	39	43
		SB5-1	13	14	16	14	19	33	38
		SB6	7.0	8.8	10	12	21	28	29
Fe	pH5	CY02	72	90	82	144	342	98	33
		CY04	0	0	0	0	0.6	0	0
		CY08	622	716	958	1,222	1,610	1,494	1,828
		CY10	572	814	934	1,196	2,080	2,720	2,700
		SB4	1,002	1,048	830	676	470	1,380	1,098
		SB5-1	604	650	674	646	884	1,298	1,426
		SB6	736	460	534	684	616	808	1,202
	pH3	CY02	264	262	298	234	386	340	10
		CY04	0	0	0	0	25	0	0
		CY08	770	822	1,104	1,400	1,678	1,902	2,040
		CY10	754	970	1,146	1,428	2,260	2,280	2,480
		SB4	1,184	1,288	1,212	1,184	916	1,688	1,628
		SB5-1	674	690	710	594	1,028	878	1,408
		SB6	588	750	906	650	1,156	1,136	1,422
pH1	CY02	12,060	14,860	17,560	18,220	19,620	20,200	20,200	
	CY04	9,340	12,620	13,280	14,440	16,040	16,320	16,680	
	CY08	9,040	12,360	14,140	16,040	15,760	19,160	18,360	
	CY10	8,000	11,480	15,140	16,020	18,000	20,000	20,200	
	SB4	2,200	2,840	4,520	7,460	7,820	16,100	19,320	
	SB5-1	1,128	1,542	2,940	4,940	8,120	16,840	18,140	
	SB6	1,606	2,680	4,820	6,120	10,000	18,460	18,300	

Table 2. continued

	pH5	CY02	73	93	85	376	182	164	178
		CY04	71	75	58	53	172	290	326
		CY08	124	102	144	212	141	188	141
		CY10	100	120	191	155	127	162	152
		SB4	112	128	116	111	118	84	83
		SB5-1	131	145	133	135	140	104	106
		SB6	128	144	135	115	106	93	85
Pb	pH3	CY02	123	118	136	196	214	324	183
		CY04	242	190	144	298	200	422	434
		CY08	137	135	167	306	167	192	152
		CY10	167	164	181	322	144	194	168
		SB4	124	130	130	121	124	91	95
		SB5-1	143	142	148	160	163	133	110
		SB6	152	147	129	145	116	96	104
	pH1	CY02	25,000	26,400	25,800	27,400	24,200	23,000	25,600
		CY04	37,400	42,600	40,400	42,000	43,200	42,400	39,600
		CY08	6,220	7,840	8,160	10,080	8,660	8,500	7,220
		CY10	2,500	2,860	2,160	4,000	3,980	3,480	2,980
		SB4	1,260	1,218	794	520	504	342	318
		SB5-1	1,444	1,544	880	648	396	176	236
		SB6	1,452	1,200	680	620	364	168	238
	pH5	CY02	170	202	246	324	446	558	602
		CY04	138	130	150	148	340	388	430
		CY08	208	230	378	548	1,098	1,158	1,296
		CY10	182	244	328	518	980	898	1,032
		SB4	190	192	178	182	186	246	244
		SB5-1	340	338	342	316	318	352	342
		SB6	78	69	79	90	100	104	113
Zn	pH3	CY02	242	258	314	358	582	608	888
		CY04	272	294	310	350	476	498	538
		CY08	212	238	386	608	1348	1414	1,610
		CY10	210	242	372	650	1002	962	1,146
		SB4	190	200	196	200	206	244	254
		SB5-1	326	326	304	262	330	298	364
		SB6	72	76	84	88	107	110	115
	pH1	CY02	1,520	1,860	2,080	2,280	3,160	3,760	3,760
		CY04	2,740	2,840	2,980	3,000	3,280	3,440	3,420
		CY08	568	738	1,022	1,180	2,000	2,740	3,040
		CY10	320	384	510	540	652	838	846
		SB4	216	238	234	358	448	874	982
		SB5-1	336	344	394	366	494	1,000	1,160
		SB6	81	102	132	155	378	554	640

Table 2. continued

		CY02	6.2	7.6	9.0	13	17	22	26
		CY04	5.8	5.4	6.4	7	14	14	16
		CY08	7.6	8.8	14	23	41	45	56
	pH5	CY10	7.0	9.2	13	20	38	36	45
		SB04	2.4	2.4	2.4	2.4	2.6	3.2	3.2
		SB05-1	4.4	4.6	4.6	4.4	4.6	4.6	4.6
		SB06	1.0	1.0	1.0	1.2	1.4	1.4	1.6
		CY02	9.0	10	12	14	23	24	38
		CY04	10	11	11	13	18	18	20
		CY08	8.0	9.0	14	21	50	52	59
	pH3	CY10	7.6	9.2	15	24	42	40	47
		SB04	2.4	2.6	2.4	2.8	3.0	3.4	3.6
		SB05-1	4.6	4.6	4.2	3.8	4.6	4.4	5.2
		SB06	1.0	1.2	1.2	1.4	1.6	1.8	1.8
		CY02	68	80	90	93	117	131	136
		CY04	79	87	89	89	92	95	95
		CY08	28	38	51	58	82	102	110
	pH1	CY10	17	22	31	33	39	48	48
		SB04	3.0	3.4	3.8	5.6	7.2	13	15
		SB05-1	5.0	5.0	6.0	5.8	8.0	16	18
		SB06	1.4	1.6	2.2	2.8	5.6	8.2	9.2

3.2. 중금속의 용출함량

pH 5, 3 및 1의 산성 환경에서 실시한 반응시간 변화 (1-30일)에 따른 중금속의 용출함량을 각 원소별로 정리하면 다음과 같다(Table 2).

3.2.1. Zn(아연)

pH 5 반응용액과의 용출실험에서 청양광산의 광미시료로부터 용해된 Zn 함량은 청양광산의 경우, type 1은 138-602 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 0.5-1.8%가 용해되었으며, type 2는 182-1,296 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 1.1-7.0%가 용해되었다. 용출된 함량의 차이는 반응 후 최종 pH 차이에 따른 것으로 해석된다(type 1: pH 4.0-6.2; type 2: pH 2.9-3.6). 서보광산의 광미시료의 경우 반응 후 용출용액의 최종 pH는 2.6-3.3로 청양광산의 type 2와 유사하였으며, 용해된 Zn 함량은 69-352 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 3.4-9.6%가 용해되었다(Fig. 4). 한편, 토양 pH(soil pH)가 type 2의 청양광산과 서보광산의 광미시료가 각각 3.3-3.6와 3.0으로 서로 유사하며, type 1은 4.9-5.9로 상대적으로 높게 나타나 용출특성과 매우 밀접한 것으로 확인되었다(Table 1).

pH 3의 용출실험에서 청양광산 시료의 경우, type 1은

242-888 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.7-2.7%), type 2로부터는 210-1,610 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 1.1-8.7%)가 용해되었다. 반응용액의 pH가 5에서 3으로 2 단위 감소하였음에도 불구하고 용출된 Zn 함량은 각각 1.1-2.4 및 1.0-1.3배 증가하였다. 서보광산의 광미시료에서 용해된 Zn 함량도 72-364 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 3.5-9.9%가 용해되었으며(Fig. 4), 이는 pH 5에서 용출된 함량과 유사한 함량이다(0.8-1.1배).

pH 1의 용출실험에서 용해된 Zn 함량은 청양광산의 type 1로부터 1,520-3,760 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 4.6-13.4%), type 2로부터 320-3,040 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 2.0-16.3%)이었다(Fig. 4). pH 1에서 용출된 함량은 pH 5에서 용출된 함량보다 type 1은 약 6.2-21.8배 증가된 반면에, type 2는 0.7-3.2배 증가하였다. 서보광산 광미로부터 용출된 함량도 81-1,160 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 4.0-38.2%)이었으며, 이는 pH 5에서 용출된 함량과 비교하여 약 1.0-5.7배 증가된 것으로 청양광산의 type 2와 유사한 특성을 갖는 것으로 나타났다(Fig. 4).

3.2.2. Cd(카드뮴)

pH 5에서 용출된 Cd 함량은 청양광산의 type 1의 경

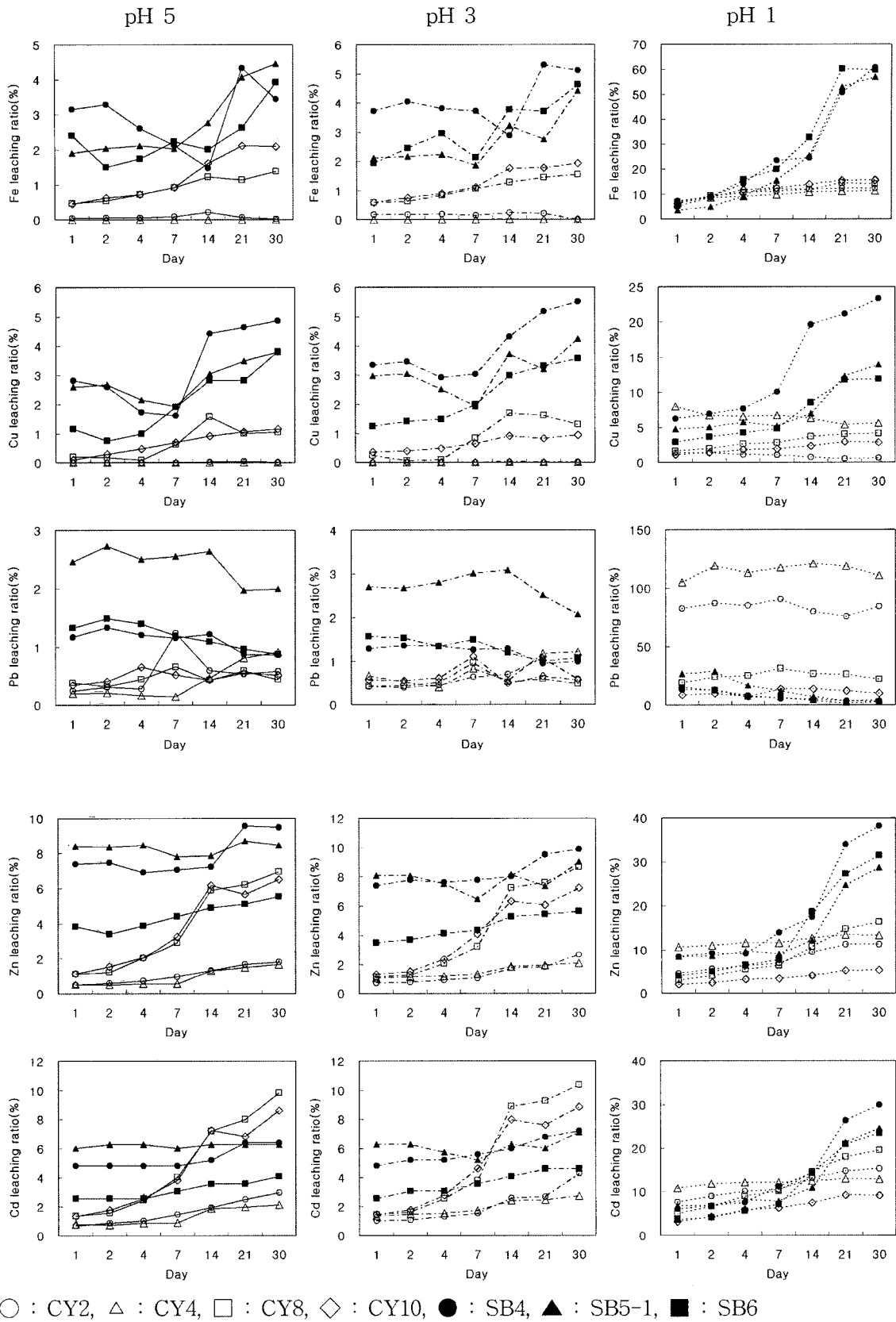


Fig. 4. Leaching ratios of trace metals with 10^{-5} , 10^{-3} and 10^{-1} M HNO_3 solution as a function of leaching time.

우, 5.4-26 $\mu\text{g/g}$ 전체 함량의 약 0.7-2.9%가 용해되었으며, type 2은 7.0-56 $\mu\text{g/g}$ 이 용해되어 전체 함량의 약 1.3-9.8%가 용해되었다. 이와 같이 전체 Cd 함량대비 용출함량의 용출비율이 Zn과 유사한 것은 Cd이 광미시료에 산출되는 첨가염(ZnS)에 치환되어 산출되는 특성을 반영하였기 때문이다. 서보광산의 시료로부터 용출된 Cd 함량은 1.0-4.6 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 2.5-6.4%가 용출되었으며, Zn과 마찬가지로 청양광산의 type 2의 용출비와 유사하다(Fig. 4).

pH 3에서 청양광산의 type 1과 type 2의 용출된 함량은 각각 전체 Cd 함량의 1.0-4.3% 및 1.4-10.4%가 용출되었으며, pH 5에서 용출된 함량과 비교하여 각각 1.0-2.0 및 0.9-1.2배 증가하였다. 서보광산 광미시료로부터 용출된 Cd 함량은 1.0-5.2 $\mu\text{g/g}$ 로 전체 함량의 2.5-7.2%가 용출되었으며, pH 5에서 용출된 함량대비 약 0.9-1.3배가 증가되었다(Fig. 4).

한편, pH 1의 반응용액에서 용해된 Cd 함량은 청양광산의 경우, type 1과 type 2는 각각 68-136 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 7.7-15.3%)과 17-110 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 3.2-19.5%)로 나타났다. 그리고 pH 5에서 용출된 함량과 비교하여 각각 5.2-16.1배 및 1.0-4.3배 증가되었다. Zn과 마찬가지로 pH 5에서 pH 1로 변화될 때, type 1이 type 2보다 용출된 Cd 함량이 크게 증가되었다. pH 1에서 서보광산의 광미로부터 용출된 함량은 1.4-18 $\mu\text{g/g}$ 이었으며, 전체 함량의 3.6-29.9%가 용해되었다(Fig. 4). 이는 pH 5에서 용출된 함량대비 1.1-5.9배 증가된 것으로 청양광산의 type 2와 유사한 결과를 보이고 있다.

3.2.3. Cu(구리)

pH 5 반응용액과 반응한 type 1로부터 용출된 Cu 함량은 0.0-1.2 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 약 0.0% 이하)이 검출되었다. Type 2의 용출된 함량은 1.8-33 $\mu\text{g/g}$ 이었으며, 용출비는 청양광산과 서보광산 시료가 각각 전체함량의 0.1-1.6%와 0.7-4.9%까지 용출되었다(Fig. 4). pH 3 반응용액으로부터 용출된 Cu 함량은 type 1의 경우, 0.0-0.6 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 약 0.0% 이하)이었고 type 2의 청양광산과 서보광산 시료는 각각 1.4-35 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.1-1.7%)와 3.0-11 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 1.2-5.5%)이었다(Fig. 4). pH 5에서 용출된 함량 비교하면, type 2의 청양광산 시료는 0.4-3.7배, 서보광산 시료는 0.9-1.9배로 감소 혹은 증가하였다.

pH 1에서의 경우, type 1, type 2의 청양광산 시료 및 서보광산 시료는 각각 14-190 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.5-

8.0%), 22-87 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 1.1-4.2%) 및 7-43 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 2.9-23.3%)이 검출되었다(Fig. 4). pH 5에서 용출함량과 비교한 결과 용출함량의 증가가 가장 뚜렷한 시료는 type 1으로 최대 950배까지 증가되었다. Type 2의 청양광산 시료는 2.4-27.9배이었고 서보광산 시료는 1.8-6.2배 증가되었다. 한편, type 1은 반응 1일(35-190 $\mu\text{g/g}$)에 용출된 함량이 가장 높았으나 반응시간이 증가될수록 용출된 함량이 감소하였다(반응 30일에 17-134 $\mu\text{g/g}$)(Table 2). 최종 pH가 1.4-1.5(반응 1일)에서 1.6-1.7(반응 30일)로 약 0.2 단위가 증가하였으나 이러한 용출특성을 설명하기에는 pH의 차이가 적다. 그러므로 검출된 SO_4^{2-} 농도가 반응시간에 따라 현저하게 감소하므로, 용해된 Cu가 황산염광물 형태로 침전되어 제거되는 것으로 추정된다. 그러나 type 2의 청양광산과 서보광산 시료로부터 용출된 Cu 함량은 반응 1일에서 반응 30일까지 각각 22-33 $\mu\text{g/g}$ (1.1-1.6%)에서 59-87 $\mu\text{g/g}$ (2.9-4.2%)로, 7-13 $\mu\text{g/g}$ (2.9-6.3%)에서 29-43 $\mu\text{g/g}$ (11.9-23.3%)이었으며, type 1과 달리 반응시간이 길어질수록 지속적으로 증가되는 특성이 관찰되었다(Fig. 4).

3.2.4. Pb(납)

pH 5에서 type 1의 용해된 Pb 함량은 53-376 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.1-1.2%)이었으며, type 2의 청양광산 광미로부터는 100-212 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.3-0.7%), 서보광산 광미로부터는 83-145 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.9-2.7%)이 검출되었다(Table 2; Fig. 4).

pH 3에서 용해된 Pb 함량은 type 1이 118-434 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.4-1.2%)이었고, type 2의 청양광산과 서보광산의 광미는 각각 135-322 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.4-1.1%)와 91-163 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.9-3.1%)이었다(Fig. 4). pH 5의 용출결과와 비교하면 type 1이 0.5-5.6배, type 2의 청양광산 시료가 0.9-2.1배, 서보광산 시료는 1.0-1.3배 증가하였다.

pH 1에서 실시한 용출실험에서 용출된 Pb 함량은 pH 5와 3에서보다 급격히 증가하였으며, 전체 함량대비 용출 비율도 다른 중금속의 경우보다 크게 증가하였다. Type 1은 반응시간 1일에 25,000-37,400 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 82.6-104.9%)이 용출되어 반응시간 30일에는 25,600-39,600 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 84.6-111%)까지 용출되었다. Type 2의 청양광산 시료는 반응시간 1일에 2,500-6,220 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 8.6-19.6%)이었고 반응시간 30일에는 2,980-7,220 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 10.3-22.7%)까지 검출되었다(Table 2; Fig 4). 다른 중금속은 반응시간이 길어질수록

록 용출함량이 증가되는데 비해, Pb의 용출함량은 증가되지 않는 것은 용출된 후 과포화로 인하여 Pb-2차 광물 침전에 기인하는 것으로 해석된다. 특히, type 1은 용출실험 후 바로 침전물이 생성되었으며, 이 침전물은 X선 회절분석 결과 앵글레사이트(anglesite: $PbSO_4$)이었다(Fig. 3). 한편, type 1이 pH 1의 반응용액과 반응 후 검출된 SO_4^{2-} 농도는 26-46 mg/L로 pH 5(75-225 mg/L)와 pH3(51-163 mg/L)에 비교하여 현저하게 감소하는 것과 일치된다(Fig. 1). 그러나 type 1의 CY4로부터 용출된 Pb 함량은 전체 함량(Table 1)보다 높은 함량인 것으로 측정되었으며, 이는 화학전처리 후 침전된 침전물(anglesite로 추정)로 인하여 총함량분석에서의 오차가 발생한 것으로 판단된다. 서보광산의 광미시료로부터 용해된 함량은 반응 시간 1-2일에 1,200-1,544 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 12.4-29.2%) 이었고, 반응시간 30일에는 236-318 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 2.5-4.5%)이 검출되어 반응시간 초기(1-2일)에 용출된 Pb 함량이 최대에 이른 후 반응시간이 길어질수록 점진적으로 감소하는 것이 관찰되었다(Fig. 4). pH 5의 용출결과와 비교하면 type 1로부터 용출된 함량이 73-795배 증가하여 Cu 다음으로 증가폭이 큰 것으로 나타났으며, type 2의 청양광산과 서보광산의 광미는 각각 11.3-77배와 1.7-11.3배 증가하였다.

3.2.5. Fe(철)

pH 5에서의 용출실험 결과, 청양광산의 type 1으로부터 용출된 Fe 함량은 각각 72-342 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.0-0.2%)과 0-0.6 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 약 0.0%)로 매우 낮았다. 청양광산의 type 2의 경우, 1일 용출실험 후 572-622 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 0.4-0.5%)이 검출되었고 30일 반응 후 1,828-2,700 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 1.4-2.1%)로 2.9-4.7배 증가하였다(Table 2). 한편, 서보광산 시료의 용출된 Fe 함량도 1일 반응 후 604-1,002 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 1.9-3.2%)이 검출되었으며, 30일 반응 후 1,098-1,426 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 3.5-4.5%)이 검출되어 약 1.1-2.3배 증가되었다. pH 3의 용출실험에서 청양광산의 type 1과 type 2는 pH 5에서의 용출결과와 유사하였다(각각 전체 함량의 0.0-0.2%과 0.6-1.9%)(Fig. 4). pH 5에서 용출된 Fe 함량과 비교하면, type 1은 0.0-41.7배이었고 type 2의 청양광산 광미와 서보광산 광미는 각각 0.8-1.3배와 0.8-1.9배 증가하였다.

pH 1 반응용액으로부터 용출된 Fe 함량은 type 1의 경우, 1일 반응 후 9,340-12,060 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 6.4-7.3%)이 검출되었으며, 30일 반응 후에는 16,680-20,200

$\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 11.3-12.3%)로 증가되었다. Type 2의 청양광산의 경우, 반응 1일 8,000-9,040 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 6.2-6.8%)에서 30일 18,360-20,200 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 13.9-15.7%)로 증가하였다. 서보광산 시료에서 검출된 함량은 반응 1일 후 1,128-2,200 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 3.5-6.9%)에서 30일 후 18,140-19,320 $\mu\text{g/g}$ (전체 함량의 56.9-60.7%)이었다(Table 2). 반응시간에 따라 용해된 Fe 함량은 용출실험 7-14일 이후 급격하게 증가되었다(Fig. 4). pH 1과 pH 5에서 용출된 함량을 비교한 결과, 청양광산의 type 1과 type 2는 각각 최소 57배 이상과 7.4-17.3배, 서보광산 시료는 1.9-22.8배 증가하였다.

3.3. 반응시간에 따른 중금속의 용출특성

pH를 5, 3 및 1로 조절한 반응용액과 광미시료를 1, 2, 4, 7, 14, 21 및 30일간 반응시킨 후 용출된 Zn과 Cd 함량을 비교한 결과, pH 조건 및 시료의 특성 이외에도 반응시간이 길어질수록 용출된 Zn과 Cd 함량이 지속적으로 증가하였다(Fig. 4). 이는 반응시스템의 pH 뿐만 아니라 반응시간에 따라서도 Zn과 Cd의 용출함량이 크게 변화한다는 것을 의미하며, 반응 시간이 7일 내지 14일이 경과한 이후에 두 원소의 용출함량이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다. 이 결과는 폐광산에 노출된 광미 및 폐광석이 7일 이상 빗물과 지속적으로 반응하게 될 경우 Zn과 Cd의 용해반응이 급격하게 증가될 수 있음을 지시한다. 청양광산 및 서보광산 지역의 최근 10년간 일별 강우량 및 강우빈도 자료를 조사한 결과 여름철 장마기간(6-9월) 동안 2일 연속 비가 내린 날이 111회로 가장 많았으며, 3일 연속 비가 온 날이 69회이었고, 7일 이상 연속으로 비가 내린 날도 20회이었다. 그 중에서 14일과 17일 연속 비가 온 날도 각각 2회와 1회씩 기록된 바 있다(Fig. 5; 기상청, 2005). 그러므로 국내의 기후조건으로 볼 때, 여름철 장마기간에는 폐광산 지역에 노출된 폐광석 및 광미로부터 발생하는 침출수에는 Zn과 Cd 농도가 더 높아질 것으로 예상된다.

반응 30일에 용해된 Zn과 Cd 함량을 반응 1일에 비교하면, pH 5와 pH 3은 유사한 증가율을 보였다. 청양광산 시료의 경우, type 1은 pH 5와 pH 3에서 두 원소 모두 약 3배 증가되었으며 type 2는 6.0-6.9배 증가되었다. 반면에 서보광산의 광미시료는 Zn과 Cd이 각각 약 1.3배와 1.4배 증가하였다. pH 1에서 청양광산의 광미시료가 각각 1.8-4.0(Zn) 및 3.1-3.4(Cd)배 증가되었고, 서보광산의 시료는 Zn와 Cd이 각각 5.3배와 5.1배 증가하였다.

pH 5와 3 용출실험에서, 반응 1일에 검출된 Cu 함량

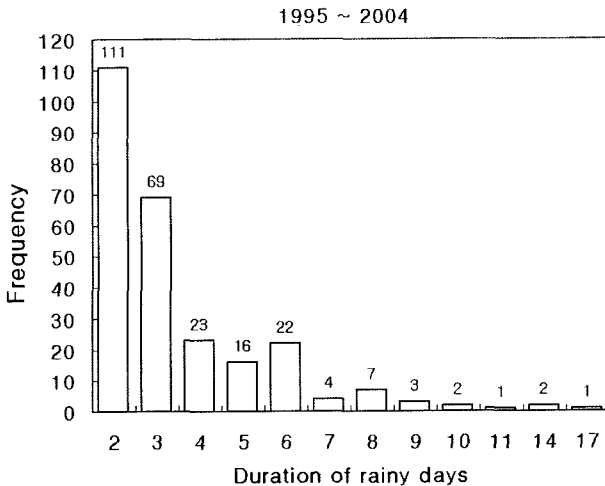


Fig. 5. Frequency of duration of rainy days.

은 반응 2-7일 사이에 감소하다가 반응 7-14일 이후 30일까지 Cu의 용출함량이 급격하게 증가되는 경향이 관찰되었다. 불규칙한 양상을 보이는 type 1을 제외하면, pH 5와 pH 3에서 반응 1일에 검출된 함량대비 반응 30일에 검출된 함량은 type 2의 청양광산 광미는 각각 약 8.5배와 4.0배이었고 서보광산의 광미는 각각 약 2.2배와 2.0배 증가되었다. pH 1에서의 용출실험에서는 type 1은 반응 1일 후 검출된 Cu 함량이 가장 높았으며, 이후 반응시간이 길어질수록 감소하여 반응 30일에 검출된 함량은 반응 1일에 비교하여 0.6배로 감소하였다. 그러나 type 2의 청양광산과 서보광산 시료는 반응 1일 이후 반응시간이 길어질수록 계속 증가되는 경향이 관찰되었으며, 반응 30일에 검출된 함량은 반응 1일에 검출된 함량에 비교하여 각각 2.6배와 3.6배이었다.

Fe의 경우, pH 5 용출실험에서 type 1을 제외하면, type 2의 청양광산 광미는 반응시간이 길어질수록 용출된 Fe 함량이 계속 증가되어 반응 30일에는 반응 1일과 비교하여 약 3.8배 증가되었으며, 서보광산 광미는 약 1.7배 증가되었다. pH 3에서는 type 2의 청양광산과 서보광산 광미시료가 각각 2.9배와 2.0배 증가되었다. 한편, pH 1의 용출실험에서는 청양광산광미시료의 경우 반응 1일 대비 반응 30일 용출함량이 2.0배 증가되었으나, 서보광산의 광미시료의 경우에는 약 12.1배가 증가되었다.

반응시간의 변화에 따른 Pb 용출특성은 다른 중금속(Fe, Cd, Cu 및 Zn)의 용출특성과 매우 다른 양상을 보이고 있으며, 반응시간에 따른 Pb의 용출함량도 규칙적이지 않았다. pH 5 용출실험에서 용출함량이 가장 높은 시점은 청양광산의 광미시료의 경우 4-7일 사이이며, 서보

광산의 경우 반응 2일 이고, 이후 반응시간이 증가될수록 용출된 Pb 함량은 감소한다. pH 3에서의 용출실험에서도 규칙적인 용출특성이 관찰되지 않았으며, 용출함량이 최대에 이르는 반응시간은 청양광산 광미시료의 경우 7-30일이었고 서보광산 광미시료의 경우 2-7일이었다. pH 1에서의 용출실험에서는 청양광산의 광미시료는 7-14일 반응에서 용출된 함량이 가장 높았으며, 서보광산의 시료는 반응 1일에 가장 높은 함량을 보인 후 감소하였다.

반응용액의 pH가 5에서 1로 낮아질수록 청양광산의 광미시료는 반응시간에 따른 Zn, Cd, Cu 및 Fe의 용출함량의 차이가 감소하는데 비해 서보광산의 광미시료는 반응시간에 따라 이들 원소의 용출함량 차이가 더 커지는 것으로 분석되었다. 이런 용출특성은 청양광산과 서보광산의 광미에 함유되어 있는 Zn, Cd, Cu 및 Fe 등 중금속이 pH 조건에 따라 용해도가 다른 광물형태로 존재하기 때문인 것으로 추정된다. 여름철 장마기간 동안 광산 폐기물-물의 상호반응 시간이 길어지고 황철석의 산화작용으로 pH 환경이 강산성환경으로 변화된다면 청양광산의 광미보다는 서보광산의 광미시료에서 반응시간이 증가됨에 따라 Zn, Cd, Cu 및 Fe의 용해반응이 더 증가되는 kinetics의 문제가 증가될 것으로 추정된다.

3.4. pH 변화에 따른 중금속의 용출함량 변화

반응용액의 pH가 5에서 3으로 H⁺의 농도가 100배 증가될 때 용해된 Zn, Cd, Cu 및 Pb 함량은 약 1.1(서보광산 시료)-1.4(청양광산 시료)배 증가하였으며, Fe 용출함량은 CY2와 CY4 시료(1.7배 이하)를 제외하면 약 50배 증가하였다(Table 2).

반응용액의 pH가 5에서 1로 4단위(H⁺ 농도가 10,000배 증가)가 변화되면, Zn과 Cd의 용출함량은 평균 약 6배(청양광산 시료) 및 2.5배(서보광산 시료) 증가되었으며, 청양광산의 type 1은 반응시간 1-2일(평균 Zn 8.9-21.8배, Cd 10.6-16.1배)에서의 증가율이 가장 높았으며 반응시간이 길어질수록 감소하였다. Cu의 경우, pH 5 환경에서 type 1의 CY2로부터 용출된 함량이 1.2 µg/g 이하이었기 때문에 비교할 수 없었으나 type 1의 CY4는 평균 약 723배 증가하였다(반응 1일 950배에서 30일 335배로 감소). 그 외, 다른 시료들은 약 3-6배 증가하였다. Pb의 경우에도 다른 시료에 비해 type 1로부터 용출된 함량이 크게 증가되었다. 용출된 Pb 함량은 type 1은 평균 320배 증가하였고, type 2의 청양광산과 서보광산의 시료는 각각 평균 40배와 평균 6배 증가하였다. 한편, 반응시간 1-7일 사이에서 Pb 용출함량의 증가율이 가장 높았으며,

이후 반응시간이 길어질수록 증가율이 감소하였다. Fe의 경우에는 pH 5 환경에서 검출되지 않았으므로 비교하기 어려우나 type 1의 CY2는 약 222배 증가되었고 type 1의 CY4는 약 26,000배 증가된 반면, type 2는 11배 증가되었다(Table 2).

4. 결 론

1. pH 5와 3의 반응용액과 광미시료의 반응으로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 반응시간이 길어질수록 증가되는 것이 관찰되었다. 반응일 7일까지 점진적으로 증가되다가 14일부터 30일까지는 급격하게 증가되었다. 이는 황산염광물의 용해작용 및 황철석의 산화작용에 기인한 것으로 해석된다. pH 1의 반응에서 서보광산 광미로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 크게 증가하였으나, 청양광산의 광미시료로부터 용출된 SO_4^{2-} 농도는 pH 5와 3에서 용출되었던 농도보다 더 낮았다.

2. Zn과 Cd 함량의 용출은 pH 조건 및 시료의 특성에 상관없이 반응시간이 길어질수록 용출된 함량이 지속적으로 증가하였으며, 특히 7일 내지 14일이 경과한 이후 용출함량이 급격하게 증가하였다. 이 결과는 여름철 장마기간에 폐광산에 노출된 광미 및 폐광석이 7일 이상 빗물과 지속적으로 반응하게 될 경우 Zn과 Cd의 용해반응이 급격하게 증가될 수 있음을 지시한다.

3. pH 5와 3 용출실험에서, 반응 1일에 검출된 Cu 함량은 반응 2-7일 사이에 감소하다가 반응 7-14일 이후 30일까지 Cu의 용출함량이 급격하게 증가되는 경향이 관찰되었다. pH 1에서의 용출실험에서는 type 1의 경우 반응시간이 길어질수록 감소하는 경향이 관찰되었으나, type 2는 반응시간이 길어질수록 계속 증가되는 경향이 관찰되었다. 한편, 반응시간의 변화에 따른 Pb 용출특성은 다른 중금속의 용출특성과 매우 다른 양상을 보이고 있으며, 반응시간에 따라 용출된 Pb 함량이 뚜렷하게 증가되지 않거나 감소하는 것은 용출된 후 앵글레사이트(anglesite; $PbSO_4$)로 침전되는 것에 기인한다.

4. 반응용액의 pH가 5에서 3으로 H^+ 의 농도가 100배 증가됨에도 불구하고 용해된 Zn, Cd, Cu, Pb 함량은 pH 5에서 용출된 함량과 유사하였으나(1.1-1.4배), Fe 용출함량은 type 1을 제외하면 약 50배 증가하였다. pH 5에서 1로 4 단위가 변화되면, Zn와 Cd 용출함량은 평균 6배(청양광산 시료) 및 2.5배(서보광산 시료) 증가되었으며, Cu는 CY4(723배)를 제외하면 평균 3-6배 및 Pb는 평균 40-320배(청양광산) 및 6배(서보광산) 증가하였다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(전국 금속 광화대 권역별 중금속재해 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발, OAA2004030-2005(2)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 강민주, 2003, 청양·서보 중석광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 광물학적·환경지구화학적 연구 : 자연정화와 환경관리 측면에서의 고찰. 충북대학교 석사 학위 논문, p. 178.
- 강민주, 이평구, 최상훈, 신성천, 2003, 서보광산 폐광석 내 2차 광물에 의한 중금속 고정화, 자원환경지질학회지, **36**(3), 177-189.
- 기상청, 2005, 기상관측자료, <http://www.kma.go.kr>.
- 환경부, 2004, 대기환경연보(2003).
- Chung, Y.S., Kim, T.K., and Kim, K.H., 1996, Temporal variation and cause of acidic precipitation from a monitoring network in Korea, *Atmos. Environ.* **30**, 2429-2435.
- Courtin-Nomade, A., Bril, H., Neel, C., and Lenain, J.F. (2003) Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine-Enguialès, Aveyron. France. *Appl. Geochem.*, **18**, 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, *Chem. Geol.*, **189**, 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, *Mineral. Mag.*, **64**, 995-1006.
- Lee, B.K., Hong, S.H., and Lee, D.S., 2000, Chemical composition of precipitation and wet deposition of major ions on the Korean peninsular, *Atmos. Environ.*, **34**, 563-575.
- Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H., and Touray, J.C., 2005, Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea, *Appl. Geochem.*, **20**, 1687-1703.
- 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, *Environ. Geol.*, **41**, 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, Can-

ada, *J. Contaminant Hydrol.*, **33**, 247-271.

Parkhurst, D.L., 1995, Users Guide to PHREEQC-A Computer Program for Speciation, Reaction-path, Advective-transport, and Inverse Geochemical Calculation. U.S. Geol. Survey Water Resources Inv. Rept., 95-4227.

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, *Environ. Geol.*, **33**, 209-217.