

삼광광산 주변 비소 오염 토양에 대한 안정화 공법 적용성 평가

이정락¹ · 김재정¹ · 조진동¹ · 황진연² · 이민희^{3*}

¹(주)하나/(주)동해에코 엔지니어링, ²부산대학교 지질환경과학과, ³부경대학교 지구환경과학과

Feasibility Study of the Stabilization for the Arsenic Contaminated Farmland Soil by Using Amendments at Samkwang Abandoned Mine

Jungrak Lee¹, Jaejung Kim¹, Jindong Cho¹, Jinyeon Hwang² and Minhee Lee^{3*}

¹Hana/Donghaeco-engineering, Gwanyang-Dong, Dongan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-Do, 431-804, Republic of Korea

²Department of Geological Sciences, Pusan National University, JangJeon-Dong, Geumjeong-gu Busan, 609-735, Republic of Korea

³Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University, Daeyon 3 Dong, Nam-gu, Busan, 608-737, Republic of Korea

The feasibility study for the stabilization process using 5 amendments was performed to quantify As-immobilization efficiency in farmland soils around Samkwang abandoned mine, Korea. For the batch experiments, with 2% and 3% of granular lime(2–5 mm in diameter), leaching concentration of As from the soil decreased by 86% and 95% respectively, compared to that without the amendment. When 5% and 10% of granular limestone was added in the soil, As concentration decreased by 82% and 95%, showing that lime and limestone has a great capability to immobilize As in the soil. From the results of batch experiments, continuous column(15 cm in diameter and 100 cm in length) tests using granular lime and limestone as amendments was performed. Without the amendment, As concentration from the effluent of the column ranged from 167 µg/L to 845 µg/L, which were higher than Korea Drinking Water Limit(50 µg/L). However, only with 1% and 2% of lime, As concentration from the column dramatically decreased by 97% for 9 years rainfall and maintained below 50 µg/L. With 5% of limestone and the mixed amendment(1% of lime + 2% of limestone), more than 95% diminution of As leaching from the column occurred within 1 year rainfall and maintained below 20 µg/L, suggesting that the capability of limestone to immobilize As in the farmland soil was outstanding and similar to that of lime. Results of experiments suggested that As stabilization process using limestone could be more available to immobilize As from the soil than using lime because of low pH increase and thus less harmful side effect.

Key words : soil stabilization, amendment, limestone, lime, arsenic contamination

폐금속 광산인 삼광광산 주변 비소로 오염된 농경지 토양 복원을 위하여 5 종류의 안정화를 이용한 토양안정화 배치실험과 대형칼럼실험을 통하여 안정화제에 의한 토양 내 비소(As) 안정화 효율을 규명하고자 하였다. 오염 토양으로부터 주 오염원인 비소 용출을 최소화하여 수계로의 오염을 막기 위해, 안정화제로 석회, 석회석, 인회석, 황토, RMB(red mud bauxite)를 입상(2~5 mm)과 분말상으로 구별하여 용출배치실험에 사용하였으며, 오염토양 내 안정화제의 비율은 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 wt%로 설정하여 실험하였다. 오염토양과 수용액의 비율을 1:10 으로 혼합한 실험의 경우, 2, 5 wt% 입상 석회 첨가에 의해 비소 용출이 각각 86, 95% 감소하였고, 5와 10 wt% 석회석 첨가의 경우에는 비소의 용출이 각각 82, 95% 감소하였다. 배치실험 결과로부터 비소 용출 저감 효과가 뛰어난 입상석회와 pH 증가가 적었던 입상석회석을 안정화제로 연속칼럼실험(지름 15 cm, 높이 100 cm인 아크릴칼럼 사용)을 실시하였다. 칼럼실험을 위해 오염토양 대비 첨가한 안정화제의 질량비는 석회의 경우 1 wt%와 2 wt%, 석회석의 경우 2 wt%와 5 wt%, 석회 1 wt%와 석회석 2 wt%를 사용하였고, 마지막으로 안정화제를 첨가하지 않은 오염토양만을 이용한 칼럼(총 6개 칼럼)을 반복 실험하였다. 칼럼실험결과 1 wt%와 2 wt% 석회를 첨가한 경우와 5% 석회석을 첨가

*Corresponding author: heelee@pknu.ac.kr

한 경우 오염토양으로부터 비소 용출은 97% 감소하였으며, 1 wt% 석회와 2 wt% 석회석을 혼합하여 첨가한 경우에서도 97% 감소하였다. 배치실험 및 칼럼실험 결과, 비소로 오염된 삼광광산주변 농경지 토양을 대상으로 석회 및 석회석을 이용한 안정화 공법의 비소 저감 효율이 매우 높은 것으로 나타났다. 석회를 안정화제로 이용한 경우, 비소 안정화에는 높은 효율을 나타내었으나 용출액의 pH가 10이상으로 높게 나타나 식물의 생장 및 높은 pH에 따른 비소의 재용출을 야기할 가능성이 있는 것으로 나타났다. 반면 석회석을 안정화제로 이용한 경우 용출액의 pH는 8이하로 토양에 영향을 미치지 않았고, 석회와 비슷한 비소 저감 효율을 나타내어, 농작물 재배를 고려하는 농경지의 경우 비소로 오염된 토양의 안정화에는 석회보다 석회석이 더 뛰어날 것으로 판단되었다.

주요어 : 토양 안정화, 안정화제, 석회석, 석회, 비소오염

1. 서 론

오늘날 지구상에는 광공업의 발달로 인하여 발생하는 중금속 폐기물들과 합성 농약으로 인한 토양 오염이 심해지고 있다(Navarro *et al.*, 2008; Rodriguez *et al.*, 2009; Wang and Mulligan, 2009). 토양에 부하되는 오염물질은 일부 토양미생물에 의하여 분해소멸되거나 강우 등에 의해 용탈되기도 하지만 대부분 동식물 및 인체에 축적됨으로서 심각한 성장장애를 일으킨다. 특히 중금속과 같은 난분해성 오염물질이 다량으로 존재하는 농경지에서 재배되는 작물은 인간의 건강을 해칠 수 있는 상대적으로 높은 오염 농도를 나타내어 이를 지속적으로 인간이 섭취할 경우 질병이 발생하거나 심한 경우에는 생명을 잃게 된다(Lee *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2010). 특히 광산 주변에 방치된 광산폐기물은 다양한 경로를 통하여 광산지역의 하류 농경지뿐만 아니라 재배 작물의 중금속 오염원으로 작용할 개연성이 높아서 휴폐광산 및 인근 주변이 광범위한 중금속 축적지역에 대한 효과적인 토양 복원 기술 개발이 요구된다(Palfy *et al.*, 1999; Bothe and Brown, 1999; Roman-Ross *et al.*, 2006; Singh and Pant, 2006).

오늘날 중금속으로 오염된 농경지를 복원하기 위해 개토/복토/환토법을 적용한 안정화 토양 복원 공법들이 널리 적용되고 있다(Lee and Park, 1999; Park *et al.*, 2005; Lee and Chang, 2008; Lee and Jeon, 2010). 사용한 안정화제의 현장적용 평가를 위하여 오염토양의 물리화학적 특성 규명과 용출실험(extraction experiment)을 실시한 후 특정 중금속의 용출 저감률을 산정하여 개토/복토/환토 공법의 현장 적용 시 경제성 및 효율성을 고려한 최적의 안정화제 양과 처리기간을 결정하게 된다.

본 연구의 목적은 비소로 오염된 삼광광산 주변 농경지 토양을 복원하기 위하여 오염 토양 내 비소 존

재 형태를 파악하고 적절한 안정화제를 사용하여 비소 용출능(leachability)을 현저히 저감시키는 배치 및 칼럼 실험을 수행함으로써 안정화제를 이용한 비소 안정화 공법 효과를 정량적으로 입증하는데 있다.

2. 시료 채취 및 실험 방법

2.1. 오염지역의 지질학적 특성과 시료 채취

본 연구를 위한 오염토양 채취지역은 행정구역상 충남 청양군 운곡면에 소재하며, 좌표상으로 동경 126°53'10.4"~126°56'10.4", 북위 36°29'~36°32'에 해당되는 삼광광산 주변 농경지 지역으로서, 삼광광산은 과거 일본 점검 시(1928년 12월)에 등록되어 소규모 개발되었으며, '88~'93년에 224.9 kg(Au 99.9%)/yr의 금을 생산하였고 '96년 3월 이후 휴광상태에 있다(Fig. 1).

본 광산 부근의 지질은 선캠브리아기의 편마암류와 이를 부정합으로 피복하는 대동계 변성퇴적암류인 운곡리층과 이를 관입한 백악기의 암맥류로 구성된다. 본 조사지역의 산계는 서측에는 각섬석화강편마암으로 이루어진 봉수산이 가장 높은 산봉으로 비교적 풍화에 강한 견고한 암석이며 서측에 비하여 험준하고 계곡도 깊다. 대다수의 산계는 각섬석편암의 견고한 암석으로 이루어지고 기타의 산봉은 화강편마암 지대이다(Um and Lee, 1963). 삼광광산은 선캠브리아기 경기 육괴의 호상 또는 화강편마암 내에 발달된 단열대(NE, NW) 방향을 따라 열극 추진한 합금-은 과상석영맥 광상으로, 여러 번의 단열작용에 의해 형성된 석영맥으로 구성되어 있다(Yoo *et al.*, 2002).

본 연구를 위한 오염토양은 삼광광산 주변 하천을 따라 발달되어 있는 농경지를 중심으로 채취하였다(Fig. 1에서 점선으로 표시된 부분). 토양 채취는 광산갱구로부터 하류방향으로 2 km 지점까지, 갱구 및 광미적지장 하단 표토는 0~0.3 m, 심토 채취는 0.3~0.6 m로 하여 채취밀도는 표토 900 m² 당 1점, 심토-표토시료

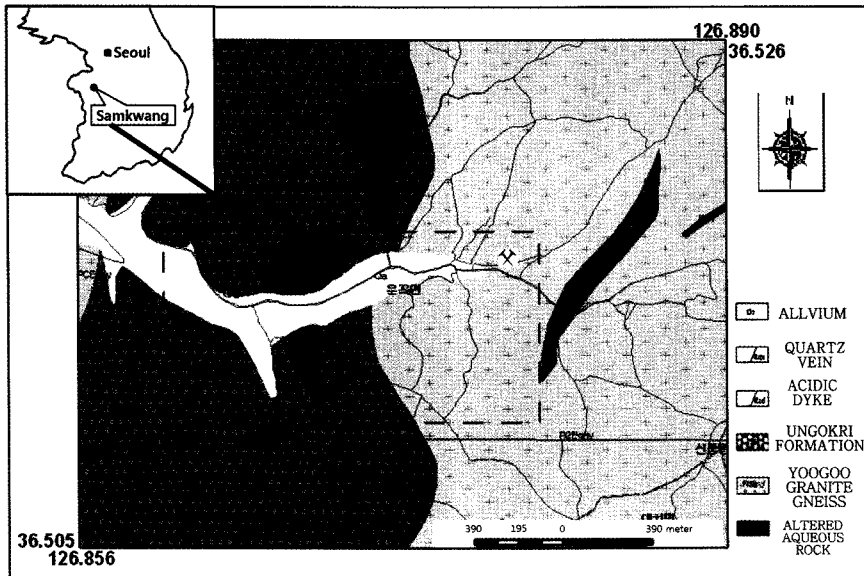


Fig. 1. Geological map around Samkwang abandoned mine (Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 1931).

Table 1. Results of heavy metal concentrations of soils around Samkwang mine

Heavy metal	Concentration (mg/kg)		KSCL (mg/kg)	The ratio of sample number exceed KSCL
	Average	Maximum value		
As	10.53	157.52	15	31/181 (17.12%)
Pb	11.45	108.26	300	0
Cu	7.33	100.67	125	0
Cd	0.26	1.46	4	0
Zn	156.32	1415.73	700	1/181 (0.55%)

* KSCL : Korea Soil Counterplan Limit in 2008

는 3개소 당 1점, 하천 퇴적토는 하류 방향으로 2 km까지 500 m 당 1점으로 하여 총 181개 시료(표토 80개, 심토 101개)를 채취하였다. 토양 내 중금속 (Cu, Pb, Zn, Ni, Cd 및 As)의 농도 분석은 토양오염 공정 시험법(2008년 기준)에 따라 분석하였으며 분석결과를 Table 1에 나타내었고 이들로부터 중금속 토양오염 분포도를 작성하였다(Fig. 2).

2.2. 실험 방법

2.2.1. 오염토양의 물리/화학적 특성 규명 시험

중금속 농도를 분석한 토양시료 중 비소오염이 가장 높은 지점을 선정하여 토양시료를 다시 채취하였으며, 채취한 토양시료의 특성을 규명하기 위해 암편과 불순물을 제거한 후 실내(20°C)에서 자연 건조한 후 기본적인 물리화학적 특성(토양 pH, 토양입도분포, 토양유

기물 함량, 주원소 성분 분석 등)을 측정하였다. 토양 시료의 주성분 종류 및 함량은 X선 형광분석기(XRF : SHIMADZU-1700)와 X선 회절분석기(XRD : PHILIPS, X'Pert-MPD)를 이용하여 실시하였고, Total Organic Carbon Analyzer(SHIMADZU, TOC-vcph)를 이용해 토양시료의 총유기물(TOC: total organic carbon)함량을 측정하였다. 채취한 토양시료의 pH 측정은 국내 토양공정시험법에 따라 실시하였으며, 토양 입도 분포량 측정은 200 mesh 이상의 경우 20°C에서 24시간 동안 자연 건조 시킨 후 자동체분석기를 사용하였고, 200 mesh 이하의 silt와 clay 입자의 경우 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (BECKMAN COULTER, LS 13320)를 이용하여 측정하였다. 토양시료의 입도 분석 결과를 토대로 미국농무성(USDA)에서 제시한 토성삼각표(soil texture triangle diagram)로부터 토성을 결

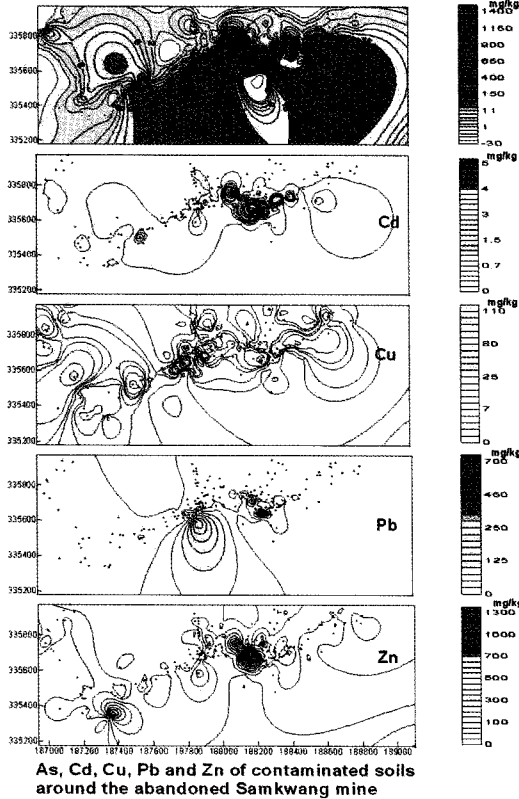


Fig. 2. Pollution distribution map of heavy metals for the farmland soil around Samkwang abandoned mines (red color represents > KSCL).

정하였다. 토양공정시험법에 따라 토양 시료에 대하여 전처리 후 ICP/OES(Perkin Elmer, Optima 7500XL; 비소 분석의 경우 비소기화장치 추가)를 이용하여 대표 오염 중금속인 카드뮴(Cd), 납(Pb), 구리(Cu), 비소(As) 분석을 실시하였다.

2.2.2. 비소용출능 규명 실험

비소 함량이 높은 오염토양의 비소 용출능을 규명함으로써 주변 수계로의 비소 용출량을 예측하여 위해성 및 오염 확산 가능성을 평가하고자 하였다. 오염토양 시료를 대상으로 인공강우 용출실험(SPLP: Synthetic Precipitation Leaching Procedure)과 독성물질 용출실험(TCLP: Toxicity Characteristic Leaching Procedure)을 실시하여 실제 주변 수계로의 비소 용출량을 측정하였으며(Lee and Chang, 2008), Tessier *et al.* (1979)이 제안한 연속추출법(SEP: sequential extraction procedure)을 기초로 하여 새롭게 수정/보완된 Li *et al.* (1994)의 연속추출법을 실시하여 토양 내 비소의

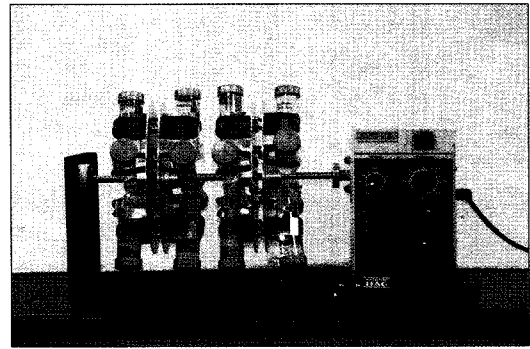


Fig. 3. Hag rotator used for SPLP and TCLP experiment.

존재형태를 규명함으로써 비소 함량이 높은 토양으로부터의 용출에 의한 오염 확산 가능성 및 토양 내 비소의 안정성을 평가하였다.

2.2.2.1. 인공강우 용출실험과 독성물질 용출실험

SPLP과 TCLP는 폐기물 및 토양의 강우 및 지표수에 의한 중금속 용출량을 규명하기 위해 실시되는 대표적인 용출실험이다(USEPA, 1994). 본 실험에서는 SPLP의 경우 오염토양과 용출액(extraction fluid) 비는 1:20(W/V)의 비율(오염 토양시료 5 g : 용출액 100 ml)로 250 ml 반응용기에 담았고, 사용되는 용출액은 H₂SO₄/HNO₃ (60:40 w/w) 용액을 100 ml 제조하여 pH를 5.00±0.05로 조절한 후 사용하였다. 반응용기를 회전속도가 30 rpm 인 회전장치에 장착한 후 20시간 동안 용출시켰다. 용출 종료 후 0.45 μm glass fiber filter를 이용하여 액상과 고상을 분리하고, 분리된 액상시료를 ICP-MS를 이용하여 비소 농도를 분석한 후 비소 수질 기준치(USEPA 음용수 기준치 50 μg/L)와 비교하였다. TCLP는 미국 EPA 공정시험법에 따라 토양시료 무게의 20배에 달하는 추출액(초산을 이용하여 pH 2.88로 적정한 수용액)을 각각 가한 후 Hag rotator(FinePCR 회사제품)를 사용하여 30±2 rpm의 교반속도에서 약 18시간동안 용출하였다(Fig. 3). 용출실험 후의 용액을 Whatman No.41 여과지로 여과한 후 비소 농도를 ICP-MS를 이용해 분석하였다.

2.2.2.2. 연속추출 실험

연속추출법(sequential extraction procedure)은 오염토양에 대하여 5가지 연속 추출액을 단계별로 이용하여 각 단계별 추출액의 중금속량을 측정함으로써 토양 내 미량원소들의 존재 형태를 크게 5단계로 분리하는 정량적인 방법으로, 토양 및 퇴적물 내 중금속 오

염의 장기적인 환경적 영향을 평가하거나 오염복구의 개발 및 적용에 있어 유용한 정보를 제공할 수 있다(Jung, 1994). 연속추출법은 토양 내 미량원소의 존재 형태를 크게 (1) Exchangeable fraction(교환성 형태), (2) Bound to carbonate or specially adsorbed fraction(탄산염결합 형태), (3) Bound to Fe and Mn oxides fraction(환원성 철/망간 산화물 형태), (4) Bound to organic and sulfides fraction(산화성 유기물/황화물 형태), (5) Residual fraction(광물격자 내 잔류상 형태)인 5단계(5 step)로 구분하고, 각 단계별 추출액의 미량원소 용출량을 전체 미량원소 함량과 비교하여 5 종류의 존재 형태로 존재하는 질량비를 계산하였다. 단계별 추출액은 MgCl₂ 0.5 M(pH=7), NaOAc 1 M(pH=5), NH₂OH·HCl 0.04 M(in 25% HOAc), 30% H₂O₂ (pH=2), NH₄OAc 3.2 M(in HNO₃ 20%)을 사용하

였다(Jung, 1994).

2.2.3. 안정화 배치실험

2.2.3.1. 다양한 안정화제의 비소 용출 저감 실험

안정화제 종류별 오염토양의 비소 용출 저감 효과를 규명하고 최적 안정화제 및 혼합비율을 선정하기 위한 용출 배치실험을 실시하였다. 채취한 오염 토양을 20°C에서 자연 건조 시킨 후, 10 mesh 체로 체거름하여 통과한 토양시료(직경 2 mm 이하)를 대상으로 안정화제 첨가량(0, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10 wt%) 및 토양과 수용액의 비율(1:1, 1:5 및 1:10)을 달리하여 실험을 실시하였다. 안정화제로 석회와 석회석, 인회석, 황토(Hwangto; Loess), RMB(red mud bauxite)를 입상(granular: 직경 2~5 mm)과 분말상(powder)으로 구별하여 배치실험에 사용하였다(Fig. 4). 안정화제

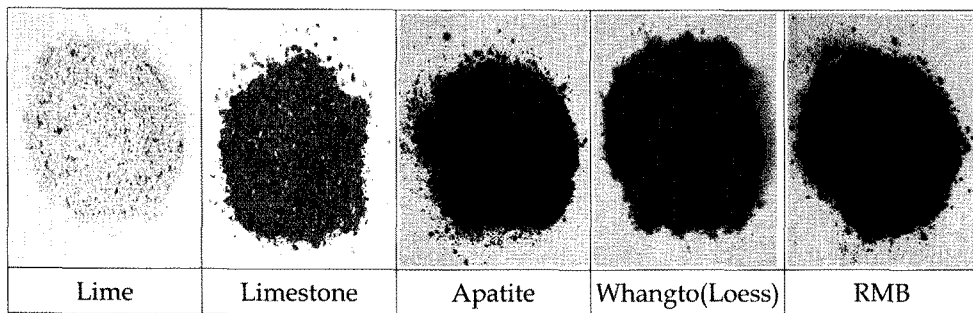


Fig. 4. Photographs of amendments used in batch experiments.

Table 2. Contents and species of amendment used in batch experiments

Particle type of amendment	Amendment ratio (%)	Lime or Limestone added to the soil (g)	Contaminated Soils (g)
Granular (2 mm - 5 mm in dia.)	0.0	0.00	20.00
	0.1	0.02	19.98
	0.5	0.10	19.90
	1.0	0.20	19.80
	2.0	0.40	19.60
	5.0	1.00	19.00
	10.0	2.00	18.00
	Powder (< 0.15 mm in dia.)	0.0	0.00
0.1		0.02	19.98
0.5		0.10	19.90
1.0		0.20	19.80
2.0		0.40	19.60
5.0		1.00	19.00
10.0		2.00	18.00

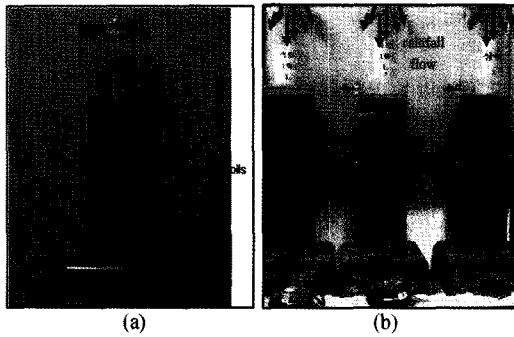


Fig. 5. Photographs of the column experiments ((a): column packed with contaminated soils mixed with amendment and (b): artificial rain injection to the top of the column and the discharged water from the column bottom).

와 혼합된 오염토양 20 g과 증류수를 비율별로 혼합하여 200 ml 반응용기에 넣고 20°C, 30 rpm으로 1시간 동안 항온진탕시킨 후, 상등수를 채취하여 2000 rpm으로 10분 동안 원심분리 하였다. 5B 필터지를 통과한 상등수의 pH를 측정하고 동시에 ICP/OES로 비소분석을 실시하였다. 안정화제를 첨가하지 않은 용출액의 비소 농도 대비 안정화제를 첨가한 혼합토로부터 용출한 비소 농도를 %로 나타내어 비소 안정화 효과(용출 저감 효과; *stabilization efficiency*)를 계산하였다. 실험 결과의 재현성을 위해 2회 반복 실험을 실시하여 표준 편차가 10% 이내 인 결과들만을 적용하였으며, 반복 실험값의 산술평균을 최종 실험값으로 결정하였다. 배치실험에 적용한 오염토양 대비 안정화제 비율을 Table 2에 나타내었다.

2.2.3.2. 다양한 pH 조건에 따른 비소 용출 시험

pH 조건별 안정화제의 비소 용출 저감 효과를 규명하고 적정한 pH를 유지하는 최적의 안정화제 종류 및 비율을 선정하기 위한 배치실험을 실시하였다. 채취한 오염 토양을 20°C에서 자연 건조 시킨 후, 10 mesh 체로 체거름하여 통과한 토양시료(직경 2 mm 이하)를 대상으로 용출액의 pH 조건을 달리하여(pH 1, 3, 5, 7, 9, 11 및 13) 배치실험을 실시하였다. 다양한 안정화제의 농도에 대하여 토양과 증류수의 비율을 1:5로 하여 실험을 실시하였으며, 안정화제를 첨가하지 않은 오염토양에 대하여 배치 실험을 반복하였다. 200 ml 반응용기에 오염토양+안정화제 20 g을 넣고 용출액 100 ml 를 넣은 다음 20°C, 30 rpm 으로 1시간 동안 항온진탕시킨 후, 상등수를 채취하여 2000 rpm 으로 10분 동안 원심분리 하였다. 5B 필터지를 통과한

상등수를 대상으로 비소분석을 실시하였다.

2.2.4. 비소 안정화 대형 칼럼 실험

배치실험은 소량의 오염토양을 대상으로 안정화반응을 평형상태(*equilibrium*)로 가정하여 수행하므로, 실제 오염 현장에서의 안정화 결과와 다를 수 있다. 따라서 본 실험에서는 대형 칼럼을 이용하여 인공강우에 의한 오염토양으로부터의 비소 용출을 모사하였으며, 기존의 연구를 참고하여 안정화제를 이용하여 실제 오염 농경지 토양 복원에 적용할 수 있는 객토법을 적용한 대형 칼럼용출실험을 실시하였다(Lee and Jeon, 2010)(Fig. 5). 배치실험 결과로부터 비소 용출 저감 효과가 가장 좋은 석회와 석회석을 안정화제로 사용하였으며, 현장 적용에 맞게 입상(1-2 mm 직경)을 사용하였다. 배수 시스템 및 격자형의 하부 스크린이 설치된 직경 15 cm, 높이 100 cm, 두께 1 cm의 아크릴 칼럼을 제작하였으며 칼럼 상부에 인공강우를 주입할 수 있는 스프링클러를 설치하였고, 하부에는 배출밸브를 설치하여 칼럼 내 오염토양으로부터의 유출수가 배출될 수 있도록 하였다. 칼럼 내 주입수의 균일한 흐름을 위해 칼럼 최하부에 조립사(직경 2-4 mm)를 5 cm 높이로 충전한 후, 그 위에 안정화제와 다양한 비율로 혼합한 오염토(오염토 12.0 kg + 안정화제)를 충전하였다. 충전한 혼합토 상부에 다시 조립사를 5 cm 높이로 충전하여 인공강우의 균일한 흐름을 유지시켰다. 안정화제를 첨가하지 않은 오염 토양을 이용한 실험의 경우, 칼럼 최하부 조립사 층위에 비소 오염 토양을 12.0 kg 충전한 후 그 위에 다시 조립사로 충전하여(5 cm 높이까지) 칼럼 실험을 실시하였다. 오염토양 대비 첨가한 안정화제의 질량비는 입상 석회의 경우 1 wt% 와 2 wt%, 입상 석회석의 경우 2 wt%와 5 wt%, 입상 석회 1 wt%와 입상 석회석 2 wt%를 혼합(총 3%)하여 사용하였으며, 안정화제를 첨가하지 않은 오염토양만을 이용한 칼럼을 포함하여 총 6개의 칼럼 실험을 실시하였다. 칼럼 실험에 적용된 안정화제 첨가조건을 Table 3, 칼럼 실험 사진을 Fig. 5에 각각 나타내었다. 인공강우를 주입하기 전 pH6 으로 적절한 증류수를 이용하여 토양을 포화(하향 주입 방식)시켰으며, 24시간 정지시킨 후 실험을 실시하였다. 주입하는 인공강우의 양을 결정하기 위해 연구지역 주변의 지난 10년간 연평균 강수량인 1237.0 mm를 기준으로 하여, 칼럼 상부 면적에 대하여 지표 토양 내부로 유입되는 강수량 비율을 최대 50%로 가정한 1년 평균 침투량인 10.92 liter를 칼럼 상부로부터 스프링클러를 이용하여

Table 3. Amendments used in column experiments

Type of amendment	Amount of amendment added to the soil		Contaminated soils (kg)
	wt%	kg	
-	0%	0.00	12.00
Lime (CaO)	1%	0.12	
	2%	0.24	
Limestone (CaCO ₃)	2%	0.24	
	5%	0.60	
Lime + Limestone	1% + 2%	0.12 + 0.24	

100 ml/min의 유속으로 주입하였다. 칼럼에 주입된 1회 인공 강수량은 칼럼 상부면의 면적을 고려하여 계산되었으며, 강우에 의해 실제 오염 농경지 토양으로 침투한 1년 총 유입수량을 의미한다. 주입한 인공 강수량과 동일한 유출수를 칼럼 하부로부터 채취하여 유출수의 pH 및 비소농도를 측정하였다. 인공 강우 주입과 배출을 10회 반복하여(인공 강우 총 109.2 liter 주입) 매회마다 유출되는 비소 농도와 pH 값을 측정함으로써, 실제 오염 농경지에서 10년 동안 안정화 공법 적용에 의한 토양 내 비소 고정 효과(유출 저감 효과)를 규명하였다.

2.2.5. 석회석의 비소 고정 기작 규명 시험

오염된 토양으로부터의 비소 용출을 저감하는 안정화제의 주요 기작은 탄산염(주로 탄산칼슘)이나 수산화물의 형태로 침전되는 침전물에 비소가 Ca와 함께 공침되는 것으로 알려져 왔으며(sweep precipitation as

Ca-salts), Al-, Fe-, Mn-산화물 표면에 흡착하는 기작도 비소의 고정화에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다(Alexandratos, 2007; Roman-Ross *et al.*, 2006). 본 연구에서는 안정화제 중 배치 및 칼럼실험 결과 효과가 좋은 것으로 나타난 석회석에 의한 비소 고정 기작을 알아보기 위한 실험을 실시하였다. 증류수 50 ml에 분말 석회석 1 g과 아비산나트륨(sodium arsenite: NaAsO₂) 1 g을 첨가한 후 상온(20°C)에서 30 rpm으로 7일 동안 항온 진탕한 후 5B로 필터링 하였다. 필터지에 남아있는 침전물을 상온에서 24시간 건조시킨 후 SEM/EDS 분석을 실시하여 분석결과를 아비산나트륨과 반응하기 전 석회석의 SEM/EDS 분석결과와 비교하여 석회석에 의한 비소 고정 기작을 규명하고자 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1. 오염 토양과 안정화제의 물리/화학적 특성 규명 결과

실험에 사용한 오염 토양과 복토(비오염토)의 물리/화학적 특성을 요약하여 Table 4, 5 및 6에 나타내었다. XRF를 이용한 토양시료 주성분 원소 분석 결과, SiO₂가 전체의 68.10%, Al₂O₃가 11.79%를 차지하였으며, Fe-산화물과 K₂O가 각각 4.33%와 2.68% 순으로 나타났으며, 석회와 석회석의 주성분 원소 분석 결과 침전물 형성 시 비소 공침 효과가 높은 칼슘의 함량이 각각 84%, 96%를 차지하였다(Table 4). 토양 입도 분석 결과 미국 농무성 분류에 의한 토성(soil

Table 4. Results of principle component analysis for soil and amendments by XRF

Main components	Mass distribution ratio (wt%)					
	Soil	Lime	Limestone	Apatite	Whangto	RMB
SiO ₂	68.10	3.77	0.68	10.77	44.39	12.43
Al ₂ O ₃	11.79	0.93	0.21	1.57	30.55	18.54
TiO ₂	0.50	-	-	0.07	1.25	8.23
Fe ₂ O ₃	4.33	0.13	0.45	0.58	7.96	33.92
MnO	0.07	0.01	0.14	-	0.08	0.04
MgO	1.44	0.83	1.30	1.17	0.72	0.46
CaO	1.60	84.32	96.92	46.32	0.29	6.77
Na ₂ O	0.75	-	0.6	0.61	0.11	6.67
K ₂ O	2.68	-	-	0.43	0.65	0.10
P ₂ O ₅	0.23	-	-	35.09	0.02	0.23
LOI	8.28	-	-	3.55	13.64	12.06
Total	99.75	99.99	99.66	100.15	99.67	99.45

Table 5. Properties of contaminated soil

pH	TOC (wt%)	CEC (cmol/kg)	Size distribution (%)		
			Sand	Silt	Clay
7.61	1.8	16.56	94.6	5.1	0.3

Table 6. Heavy metal concentrations of extracted solutions for contaminated soil in SPLP and TCLP

Heavy metal	SPLP (mg/kg)	TCLP (mg/kg)	KSCL (mg/kg)
As	8.20	40.99	15
Pb	2.33	11.65	300
Cu	0.77	3.86	125
Cd	0.08	0.41	4

* KSCL : Korea Soil Counterplan Limit in 2008

texture)은 ‘Sand(사트)’에 해당되어 주로 사질 토양임을 알 수 있었다. 토양 시료의 총 유기 탄소량은 1.8%, CEC 값은 16.56 cmol/kg, pH 값은 7.61을 나타내었다(Table 5). 토양의 SPLP 및 TCLP 용출실험결과 비소 용출은 TCLP 실험에서 토양오염우려기준치(가지역 : 6 mg/kg)를 약 6배 초과한 40.99 mg/kg이었으며, 비소를 제외한 다른 중금속은 SPLP 및 TCLP 용출실험에서 토양오염대책기준 이하의 농도를 나타냄으로써(Table 6) 다른 중금속에 의한 오염은 적은 것으로 나타나 본 연구에서는 비소 용출 저감 효율에 초점을 맞추어 실험을 실시하였다.

오염 토양 내 비소의 지화학적 존재 상태를 조사하여 오염토양으로부터 유출되는 비소량을 예측하고자 연속추출실험을 실시한 결과를 Table 7에 나타내었다. 오염토양 내 비소의 99% 이상이 최종잔류물 형태(step 5)로 존재하고 있어서 토양 내 비소의 상당 부분이 비

교적 안정된 상태로 토양 광물 내 존재하는 것으로 나타났다으며, 토양표면에 흡착된 상태(step 1)나 탄산염 상태(step 2)로 존재하는 비소량은 0.4% 이내인 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 오염 토양 내 대부분의 비소가 유기물이나 황화물 또는 최종잔류물 형태로 존재하고 있어 수계로의 비소 용출이 대량으로 일어날 가능성은 희박하나, TCLP 용출 결과에서 나타난 바와 같이 토양의 pH, 토양의 조직, 양이온교환능력 및 유기물의 함량 변화에 따라 강우 및 풍화과정에 의해 일부 비소가 토양으로부터 분리되어 주변 수계로의 용출이 일어날 수 있을 것으로 판단되었다.

3.2. 안정화 배치실험 결과

3.2.1. 다양한 안정화제의 비율에 따른 비소 용출 시험 결과

배치실험 결과 오염토양과 수용액의 비율을 1:10으로 혼합한 경우 안정화제를 첨가하지 않은 오염토양으로부터 용출되는 비소 농도는 224 µg/L로 매우 높게 나타났다(Fig. 6). 오염토양에 황토를 0.1-1% 첨가한 경우 비소 용출 농도는 50-55% 감소하였으며, 10% 첨가한 경우 최대 86%의 감소 효율을 나타내었다. 인 회석을 첨가한 경우 38%-50%의 용출 감소를 나타내어 황토보다 저감 효과가 낮은 것으로 나타났다. RMB를 안정화제로 사용한 경우에는 10% 첨가에 의해서도 약 18%의 저감 효과밖에 보이지 않아 사용한 안정화제 중 비소제거 효과가 가장 낮은 것으로 밝혀졌다(Fig. 6). 석회 및 석회석을 안정화제로 이용한 경우 다른 3종류 안정화제보다 비소 용출 저감 효과가 높게 나타났으며 실험 결과는 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 오염토양으로부터 용출되는 비소 농도는 2% 입상석회 첨가에 의해 86% 감소하였고 5% 첨가의 경우 95%

Table 7. Results of sequential extraction procedure (SEP) for Samkwang soil

Sequential extraction procedure	As content	
	(mg/L)	(%)
step 1 (Exchangable fraction)	0.038	0.0002
step 2 (Bound to carbonate or specially adsorbed fraction)	0.352	0.0023
step 3 (Bound to Fe and Mg oxides fraction)	0.017	0.0001
step 4 (Bound to organic and sulfide fraction)	0.147	0.0010
step 5 (Residual fraction)	153.584	99.6400

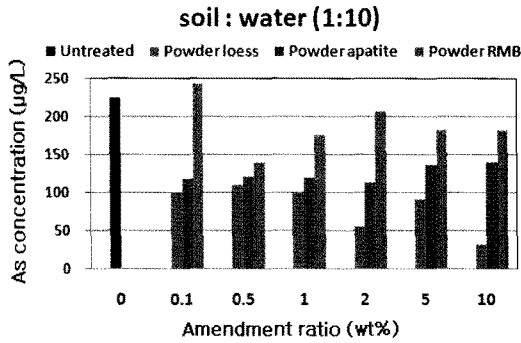


Fig. 6. Results of batch experiments using apatite, loess and RMB (soil : water = 1:10).

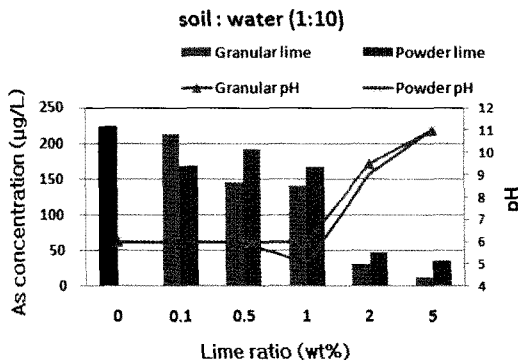


Fig. 7. Results of batch experiments using lime (soil : water = 1:10).

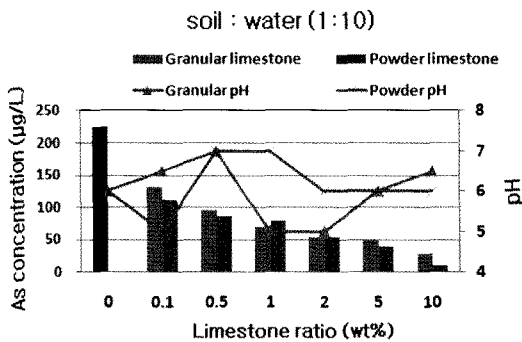


Fig. 8. Results of batch experiments using limestone (soil : water = 1:10).

감소 효과를 나타내었다(Fig. 7). 분말석회석 5%와 10% 첨가에 의해 각각 82%, 95% 감소함으로써 지하수 생활용수기준치인 50 µg/L 보다 낮았다(Fig. 8). 석회를 안정화제로 사용하는 것이 오염 토양 내 비소 고정 효과가 더 높은 것으로 나타났으나, 용출액의 pH

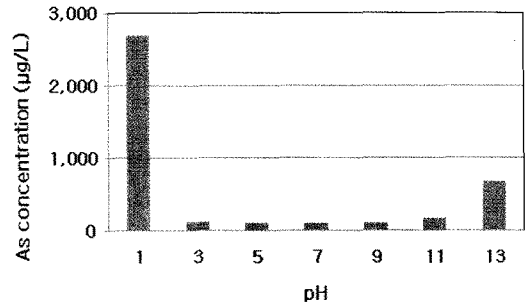


Fig. 9. Results of batch experiments with various pH condition of solution.

가 석회의 비율이 2 wt% 이상에서 9-11 사이를 나타내어 석회 첨가에 의해 기존 토양의 pH가 크게 높아짐을 알 수 있었다. 반면 석회석을 안정화제로 첨가한 배치 실험 결과 용출액의 pH는 6-8 사이의 중성 상태를 유지하여 석회석 첨가에 따른 기존 토양의 pH 변화가 크지 않는 것으로 나타나, 석회를 첨가한 경우 토양의 pH가 급격히 증가하는 것과 큰 차이를 나타내었다(Fig. 8).

3.2.2. 다양한 pH 조건에 따른 비소 용출 실험 결과
pH 조건 변화에 따른 비소의 용출 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 오염토양의 pH가 매우 낮은 경우(pH 1) 비소 용출 농도는 토양의 pH가 7인 경우보다 23배 증가하였으며(2700 µg/L), 매우 높은 경우(pH 13)에도 6배 증가하였다(688 µg/L). 토양의 pH가 3-11 사이 일 때 비소 용출 농도는 급격히 낮아져 200 µg/L 이하의 낮은 용출 농도를 유지하였다. 실험 결과 안정화제 첨가에 의한 급격한 토양 pH 변화는 비소 용출을 오히려 증가시킬 수 있는 것으로 나타나 적절한 pH 모니터링이 필요할 것으로 판단되었다.

3.3. 안정화 대형 칼럼 실험 결과

칼럼으로부터의 안정화제에 의한 비소 용출 저감 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 대형 아크릴 칼럼 실험에서 안정화제를 첨가하지 않은 오염토양 칼럼의 경우, 비소 용출 농도는 1년 강우 주입 후 167 µg/L이었으며, 9년 강우 주입까지 점차 증가하여(최고 농도: 845 µg/L) 지속적인 수계로의 비소 용출이 발생하는 것으로 나타났다. 오염토양에 개토법을 적용하여 1% 와 2% 입상 석회를 첨가한 경우 인공 강우(9년 인공강우 주입 후)에 의한 오염토양으로부터의 비소 용출 농도는 97% (24 µg/L) 감소하였고, 5% 입상 석회석을

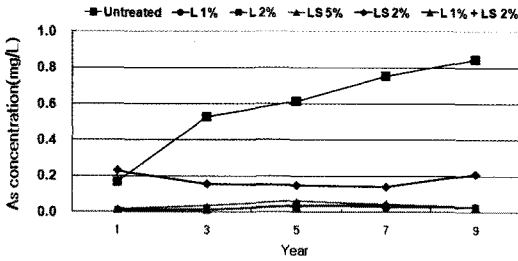


Fig. 10. Change of As leaching rate with lime and limestone addition (L: lime and LS: limestone) in column experiments.

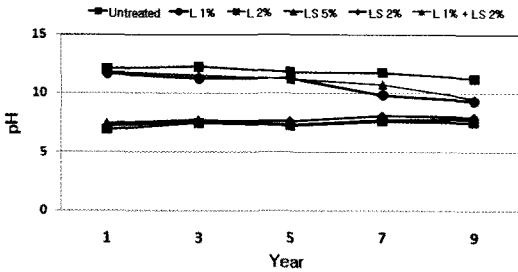


Fig. 11. pH change of leached solution with lime and limestone addition (L: lime and LS: limestone) in column experiments.

첨가한 경우와 1% 석회 + 2% 석회석을 혼합하여 첨가한 경우(총 3% 첨가)에도 용출액의 비소 농도는 97% (23 $\mu\text{g/L}$ 와 25 $\mu\text{g/L}$) 감소하여 비소의 지하수 생활용수기준치(50 $\mu\text{g/L}$)보다 낮게 유지되었다. 석회를 안정화제로 이용한 칼럼 용출액의 pH는 11이상 높게 나타났으며, 석회석을 안정화제로 이용한 칼럼 용출액의 pH는 8이하로 유지되어 석회석을 안정화제로 사용하는 경우 pH 변화에 의한 토양의 농경지 작물 재배 환경이나 주변 수계에 영향을 거의 없을 것으로 판단되었다(Fig. 11).

3.4. 석회석의 비소 고정 기작 규명 시험 결과

아비산나트륨과 반응 전 석회석 용액 침전물 분석 결과와 석회석과 아비산나트륨 용액이 반응하여 형성된 침전물의 SEM/EDS의 분석 결과를 Fig. 12와 Fig. 13에 나타내었다. 아비산나트륨을 넣지 않은 용액에 석회석이 용해되었다 재 침전되어 형성된 광물은 주로 방해석(CaCO_3)으로 밝혀졌으나(Fig. 12), 석회석

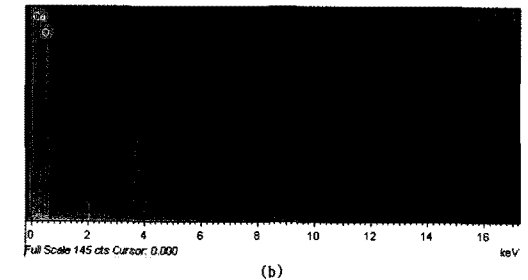
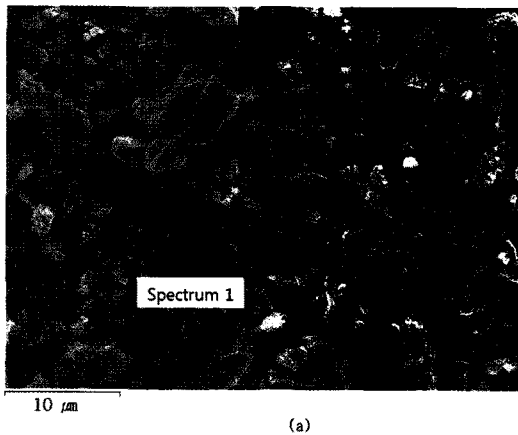


Fig. 12. SEM image of precipitant in solution of $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (a) and EDS peaks of the point plotted on SEM image (●: spectrum 1) (b).

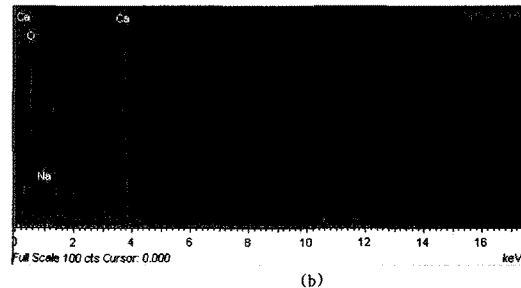
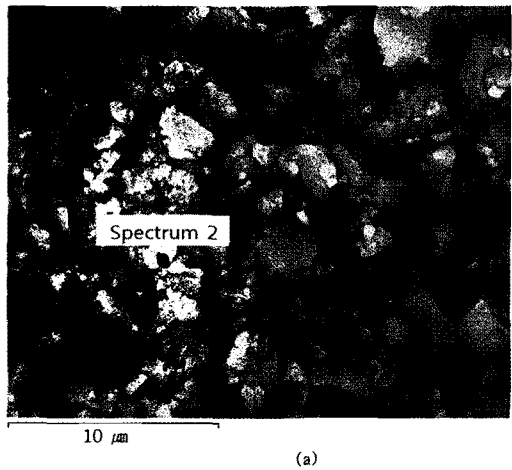


Fig. 13. SEM image of precipitants in solution of $\text{CaCO}_3 + \text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (a) and EDS peaks of the point plotted on SEM image (●: spectrum 2) (b).

과 아비산나트륨 용액 반응 후 침전된 광물은 방해석 결정 외에 입자 크기가 수 μm 되는 비산칼슘계열의 결정체(calcium-arsenite; Ca-As-O)로 되어 있음을 확인하였다(Fig. 13). 이러한 결과는 포트란다이트(portlandite; $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ 에서 Ca^{2+} 가 As에 의해 치환되는 것을 입증한 Moon *et al.* (2008)의 연구결과나 탄산염(주로 탄산칼슘)과 수산화물의 형태로 침전되는 침전물에 As가 Ca^{2+} 와 함께 공침(sweep precipitation as Ca-salts)하는 것을 입증한 Alexandratos (2007), Lee *et al.* (2007) 등의 연구 결과들과 일치한다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 도출된 결론은 아래와 같다.

(1) 배치실험결과 오염도양으로부터 용출되는 비소 농도는 2 wt%의 석회, 5 wt% 석회석 첨가만으로도 83% 이상 감소되었으며 지하수생활용수기준치인 50 $\mu\text{g/L}$ 보다 낮게 나타나 인회석, 황토, RMB를 안정화제로 사용했을 경우보다 오염도양 내 비소 고정 효과가 더 높았다.

(2) 대형칼림 시험결과 석회와 석회석을 안정화제로 사용한 경우, 9년 인공강우 주입 후 비소의 용출은 안정화제를 첨가 하지 않은 토양의 용출된 비소의 농도(845 $\mu\text{g/L}$)보다 97% 이상 낮았다. 단지 2%~5%의 안정화제 첨가만으로도 토양으로부터 비소 용출을 지하수 생활용수기준(50 $\mu\text{g/L}$)이하로 낮출 수 있었으나, 석회를 안정화제로 사용하였을 경우 용출액의 pH는 11 이상으로 높게 나타나 석회석을 안정화제로 사용하는 것이 석회를 사용하는 것 보다 농경지 활용에 적합한 것으로 나타났다.

(3) 석회석의 비소 안정화 기작을 규명하기위하여 석회석과 아비산나트륨을 반응시켜 형성된 2차 광물 결정에 대하여 SEM/EDS 분석을 실시한 결과, 방해석이 외에 칼슘-비소 산화물이 추가로 생성되었으며 이러한 비소산화물 형성에 의한 As 포획이 주요 비소 안정화 기작인 것으로 판단되었다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2009-0085781)의 결과임. 본 논문을 세심하게 심사해 준 심사자들에게 감사드립니다.

참고문헌

- Alexandratos, S.D. (2007) New polymer-supported ion-complexing agents: Design, precipitation and metal ion affinities of immobilized ligands. *J. Hazard. Mater.*, v.139, p.467-470.
- Bothe JV. and Brown, PW. (1999) Arsenic immobilization by calcium arsenate formation. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.3806-3811.
- Jung, M.C. (1994) Sequential extraction of heavy metals in soils and a case study. *Econ. Environ. Geol.*, v.27, n.5, p.469-477.
- Lee, D.H. and Park, O.H. (1999) A study on the washing remediation of tailing waste and contaminated surrounding soil of abandoned metal mines. *Journal of KoSES*, v.4, n.2, p.87-101.
- Lee, M., Paik, I.S., Kim, I., Kang, H. and Lee, S. (2007) Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate. *J. Hazard. Mater.*, v.144, p.208-214.
- Lee, M. and Chang, S.(2008) Characterization and feasibility study of the soil washing process applying to the soil having high uranium concentration in Korea. *The journal of Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, v.13, n.5, p.8-19.
- Lee, M. and Jeon, J. (2010) Study for the satabilization of arsenic in the farmland soil by using steel making slag and limestone. *Econ. Environ. Geol.*, v.43, n.4, p.305-314.
- Lee, W.C., Cho, H.G., Kim, Y.H. and Kim, S.O. (2009) A mineralogical study on the arsenic behavior in the tailings of Nakdong mine. *J. Miner. Soc. Korea*. v.22, p.359-370.
- Lee, W.C., Jeong, J.O., Kim, J.Y. and Kim, S.O. (2010) Characterization of arsenic immobilization in the Myungbong mine tailing. *Econ. Environ. Geol.*, v.43, p.137-148.
- Li, X., Coles, B.G., Ramsey, M.H., and Thomton, I., 1994, Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chem. Geol.*, v.124, n.1-2, p.109-123.
- Moon, D., Wazne, M., Yoon, I. and Grubb, D. (2008) Assessment of cement kiln dust (CKD)for stabilization/solidification (S/S) of arsenic contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, v.159, p.512-518.
- Navarro, M.C., Perez-Sirvent, C., Martinez-Sanchez, M.J., Vidal, J., Tovar, P.J. and Bech, J. (2008) Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explor.*, v.96, p.183-193.
- Palfy, P., Vircikova, E. and Molnar, L. (1999) Processing of arsenic waste by precipitation and solidification. *Waste Management*, v.19, p.55-59.
- Park, M.E., Sung, J.Y., Lee, M, Lee, P.K. and Kim, M.C. (2005) Effects of pH-Eh on natural attenuation of soil contaminated by arsenic in the Dalchen mine area, Ulsan, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.38, p.513-523.
- Rodriguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcarate, J. and Rincon, J. (2009) Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in

- Spain. *J. Environ. Manage.*, v.90, p.1106-1116.
- Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrilas, X., Fernandez-Martinez, A. and Charlet, L. (2006) Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical geology*, v.233, p.328-336.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2006) Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *J. Hazard. Mater.*, v.131, p.29-36.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, p.844-851.
- USEPA, 1994, Toxicity characteristic leaching procedure and synthetic precipitation leaching procedure. EPA/SW/846/1311-1312.
- Um, S.H. and Lee, M.H. (1963) Daeheung geological map, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Yoo, B.C., Lee, H.K. and Choi, S.G. (2002) Stable isotope, Fluid Inclusion and Mineralogical Studies of the Samkwang Gold-Silver Deposits, Republic of Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v.35, n.4, p.299-316.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2009) Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid. *Chemosphere*, v.74, p.274-279.

2011년 5월 20일 원고접수, 2011년 6월 20일 게재승인