

금속광산 광미의 용해도 특성에 따른 중금속원소의 이동성 연구

강진규¹⁾ · 송윤구¹⁾ · 김신열¹⁾ · 이철규¹⁾ · 이규호¹⁾

1. 서론

폐광산 지역의 폐석 및 광미의 환경적 영향에 대한 많은 연구가 이들에 대한 중금속원소 등의 총농도 분석 및 화학용매를 이용한 부분추출에 의한 농도분석에 집중되어 왔다. 그러나, 이러한 결과들은 원소들의 오염원으로서의 잠재성, 즉, 중금속원소 함유 고상의 pH-pe 조건 변화에 따른 용해도 특성과 이동성 등에 대한 정보를 제공해주지 못한다. 광미 등의 고상과 평형에 근접한 조건에 있는 공극수의 화학적 특성은 고상의 특성을 대변하며, 따라서 중금속원소 등의 이동성 등에 대한 많은 정보를 포함하고 있다. 그럼에도 불구하고 공극수의 경우 시료 채취 후, 공극수 추출까지의 시간 경과 및 이에 따른 조건 변화 등 그 분석과 해석의 어려움이 있다. 이러한 문제점을 최소화하며, 평형조건에서의 고체-물 반응계에서의 원소 거동 특성에 대한 정보를 얻기 위한 차선책으로 실내에서의 batch 평형실험이 매우 유용하다.

본 연구에서는 국내 대표적인 금속광산인 시흥광산, 구봉광산, 그리고 덕음광산의 광미를 대상으로 실내 batch 평형실험을 통해 simulated soil solution의 채취, 분석 및 열역학적 모델링을 통해 화학조건, 특히 pH조건변화에 따른 중금속원소의 용해도 변화 파악과 용해도에 영향을 주는 고상에 대한 정보를 얻고자 한다. 이러한 정보들은 광미의 주변 토양 및 지하수계에 대한 오염원으로서의 작용 잠재성을 예측 가능하게 할 것이다.

2. 대상시료 및 연구방법

본 연구를 위하여 시흥, 구봉 및 덕음광산의 광미 야적장으로부터 광미를 대표할 수 있도록 대상시료를 채취하였다. 모든 batch 실험은 시료:용액의 비율을 1:10으로 하여 실시하였다. 우선 각 대상시료 20g를 증류수 200ml와의 하루 반응을 통해 반응액을 원심분리하였으며, 다음단계로 0.01M KCl 용액 200ml과 반응시켜 반응액을 분리함으로써, 시료 표면의 흡착원소들의 영향을 최소화하고자 하였다. 다음단계로 시료0.1N의 HCl로 농도 조절된 5개의 pH를 달리하는 용액에 각 대상시료 20g씩 5개를 반응시켰다. 반응 초기에는 HCl의 첨가를 통해 충분한 pH 간격을 유지하도록 하였다. 반응은 약 2달 동안 이루어졌으며, 정기적으로 pH의 변화를 측정과 반응액 각 5~10ml의 채취를 통해 원소함량을 분석하였다. 2달 후 반응액을 분리하여 역시 동일한 방법으로 원소함량 분석을 실시하였다.

분리된 공극수의 pH 및 Eh 값은 분리 즉시 측정하였으며, HPLC를 이용하여 주요 음이온(Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 및 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+)을, ASV를 이용하여 중금속원소(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+})를, 원자흡광분석기를 이용하여 $\text{Fe}(\text{total})$ 및 Mn^{2+} 를 각각 분석하였다. 분석 결과에 대하여는 PHREEQC를 이용한 열역학적 모델링을 실시하여 주요원소들의 활동도 및

주요어: 중금속원소, 평형실험, 용해도, cerussite

1) 연세대학교 지구시스템학과

고상에 대한 포화도 등을 산출하였다. 또한 대상시료에 대하여는 입도분석을 하여 점토함량을 구하였으며, 건조 및 분말과정 후의 시료에 대한 X-선 회절분석을 실시하여 광물조성의 수직적 변화 양상을 파악하였다.

3. 결 과

반응액의 정기적인 분석결과 약 2달 동안의 반응을 통해 반응액은 충분히 평형에 근접한 조건에 도달하였음을 알 수 있었다. 각 대상시료는 자체 pH값 및 토양완충능력의 차이로 그 pH 값 범위에서 뚜렷한 차이를 보인다.

시흥광산은 5.6~6.5, 구봉광산은 4.5~6.7, 덕음광산은 2.7~4.3 범위의 최종 pH값을 보인다. 이러한 차이는 각 대상시료의 토양 pH 값과 구성성분의 차이에 의한 완충능력의 차이에 기인한다.

반응액의 분석결과 미 열역학적 모델링 결과는 Pb, Zn, Cd 등 주요 중금속원소의 함량이 pH의 증가에 따라 비례하여 감소하는 경향이 매우 뚜렷하다. 특히 광미의 증류수 pH 값(8.0 내외)이 높은 구봉광산의 경우 중금속원소들이 탄산염광물과 유사한 용해도 선을 보이며, 또한 높은 포화도 값을 보이는데, 이는 Pb 탄산염 광물인 cerussite($PbCO_3$)가 XRD 및 SEM 관찰을 통해 인지되는 것과 일치되는 결과로, 높은 pH 조건에 기인된 중금속원소들의 탄산염광물로의 침전에 의해 그 거동이 제약받고 있음을 지시해 준다.

이러한 결과는 구봉광산 주변 하천에서의 매우 낮은 중금속원소 함량에 대한 해답을 제시해 준다. 시흥 및 덕음광산 광미시료의 용해도 선도 유사한 경향을 보이고 있으나, 대상시료에 대한 광물학적 연구결과가 진행 중에 있어 추후 보다 체계적인 해석이 진행될 예정이다.