

비소로 오염된 달천광산 토양의 자연저감 능력에 대한 pH-Eh 영향

박맹언¹ · 성규열^{1*} · 이민희¹ · 이평구² · 김민철³

¹부경대학교 환경지질학과, ²한국지질자원연구원 지질환경재해연구부, ³농업기반공사

Effects of pH-Eh on Natural Attenuation of Soil Contaminated by Arsenic in the Dalchen Mine Area, Ulsan, Korea

Maeng-Eon Park¹, Kyu-Youl Sung^{1*}, Minhee Lee¹, Pyeong-Koo Lee² and Min-Chul Kim³

¹Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Department of Geological and Environmental Hazards, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Korea Agricultural & Rural Infrastructure Corporation, Euwang 437-703, Korea

The contamination of soils and groundwaters in the Dalcheon mine area, Ulsan, is investigated, and a natural attenuation capacity on redox and pH is evaluated. Arsenopyrite, the major source of arsenic pollution in the Dalcheon mine area, is contained up to 2% in tailings. Furthermore, As-bearing minerals such as loellingite, nicolite, rammelsbergite, gersdorffite, cobaltite and pyrite are also source of arsenic contamination, which show various concentration of arsenic each other. Surface of pyrite and arsenopyrite in tailings partly oxidized into Fe-arsenates and Fe-oxides, which means a progressive weathering process. There is no relationship between pH and arsenic content in groundwaters, otherwise Eh and arsenic concentration in unsaturated and saturated groundwater shows positive relationship. RMB (Red Mud Bauxite) could be useful as a trigger on natural attenuation due to superior ability of removal capacity of arsenic when contaminated soil and groundwater in the Dalcheon mine area are remediated.

Key words : arsenic contamination, natural attenuation, pH-Eh, RMB, Dalcheon mine

울산 달천광산의 지하수 및 토양 중에 함유되어 있는 비소의 오염현황을 파악하고, pH와 산화-환원 전위 값의 변화에 따른 자연저감 능력을 평가하였다. 달천광산 지역 비소 오염의 주 근원광물인 유비철석의 광미 내 함량은 최대 2%이며, 비독사석, 니콜라이트, 램멜스버그아이트, 거스도르프아이트, 코발트석과 황철석 등의 비소함유광물 역시 비소오염의 근원이 되고 있으며, 비소함량은 광물에 따라 다양한 차이를 보인다. 광미장 내 유비철석과 황철석의 표면이 부분적으로 철산화물과 철비산염으로 산화된 것을 관찰할 수 있어, 풍화반응이 상당히 진행되었음을 알 수 있다. 지하수 내 비소의 함량과 pH는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않지만, 포화대 및 비포화대의 지하수의 비소 농도는 Eh가 감소함에 따라 농도가 감소하는 정(+)의 상관관계를 보인다. RMB (Red Mud Bauxite)는 비소제거 효율이 우수하여 달천광산 지역의 비소로 오염된 지하수 및 토양을 복원 시 자연저감 촉진제로 이용될 수 있을 것이다.

주요어 : 비소오염, 자연저감, pH-Eh, RMB, 달천광산

1. 서 론

비소의 주요 자연 오염경로는 1) 황철석을 비롯한 대수층 내에 존재하는 비소를 함유한 황화광물의 산화작용, 2) 대수층의 광물에 흡착된 음이온의 비소와 인

산염과의 이온교환 반응, 3) 환원작용에 의한 수산화철에 흡착된 비소의 해리 등이다(Mallick and Rajagopal, 1996; Bhattacharya *et al.*, 1997; Nickson *et al.*, 1998, 2000; Acharyya *et al.*, 2000). 토양에서 비소의 용해도와 이동도는 수용액의 산화상태 및 pH에 의해

*Corresponding author: geochemsky@hanmail.net

결정되기 때문에, 지구화학적 환경 변화에 따른 비소의 존재형태와 용해도를 정량적으로 파악하는 것은 매우 중요하다(Masscheleyn *et al.*, 1991). 유비철석 등과 같이 비소를 함유한 황화광물로부터 용출된 비소는 산화환경에서 철·비산염의 형태로 침전, 유기물과의 착화합물 형성, 또는 철, 알루미늄, 망간 등을 함유한 금속 산화물 또는 점토광물에 흡착되어 자연수로부터 제거된다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 그러나, 산화물 또는 점토광물에 흡착된 비소는 환원환경에서 환원성 탈착현상 또는 환원성 용해반응에 의해 수계로 재용출될 수 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 국내 일부 폐 금·은 광산의 광미에서 철수산화물 또는 수산화황산에 공침된 비소는 극히 pH가 낮은 환경이나 알칼리 환경에서 직접적 용해현상이나 탈착현상으로 재용출될 수 있으며(안주성 등, 2003), 광미 내 비소의 이동도는 환원환경에서 철산화광물의 환원성 용해작용에 의해 증가될 수 있다고 연구되었다(Ko *et al.*, 2003).

울산광역시에 소재하는 달천광산은 1943년 광산이 발견된 이후 1970년대 중반부터 본격적으로 자철석을

생산하였으며, 광산이 개발되는 기간동안 단속적으로 소량의 회중석과 유비철석이 채광되었다. 1980년부터 사문석 개발이 이루어졌으나, 80년대 후반 폐광 이후 광산부지의 폐광석더미와 광미는 주변 토양과 자연수를 오염시키는 요인이 되고 있다. 광석과 광미 내 비소 등 유해한 중금속을 함유한 광물들은 가수분해 반응과 산화 반응에 의해 철수산화물 및 수산화황산염들을 생성하였으며, 광미 중의 황과 중금속의 농도비는 풍화작용에 의한 황화광물의 산화반응이 상당한 수준으로 진행되었음을 시사한다(농업기반공사, 2004).

이번 연구는 중금속으로 오염된 달천광산 지역에 대한 지질환경과 토양 및 자연수에 대한 오염원물질인 광석과 광미의 광물학적 및 지구화학적 특성을 파악하였다. 또한, 연구지역의 자연수에 함유되어 있는 비소의 함량을 이용, 지구화학 모델링을 실시하여 pH 변화에 따른 비소 화합물의 농도 변화를 정량적으로 해석하였다. 연구지역 내 자연수의 pH와 산화-환원 전위 값의 변화에 따른 비소의 자연저감 능력을 평가하였으며, 비소의 고형 안정화 효율을 향상시키기 위한 촉진제로서 RMB (Red Mud Bauxite)의 효율을 평가하였다.

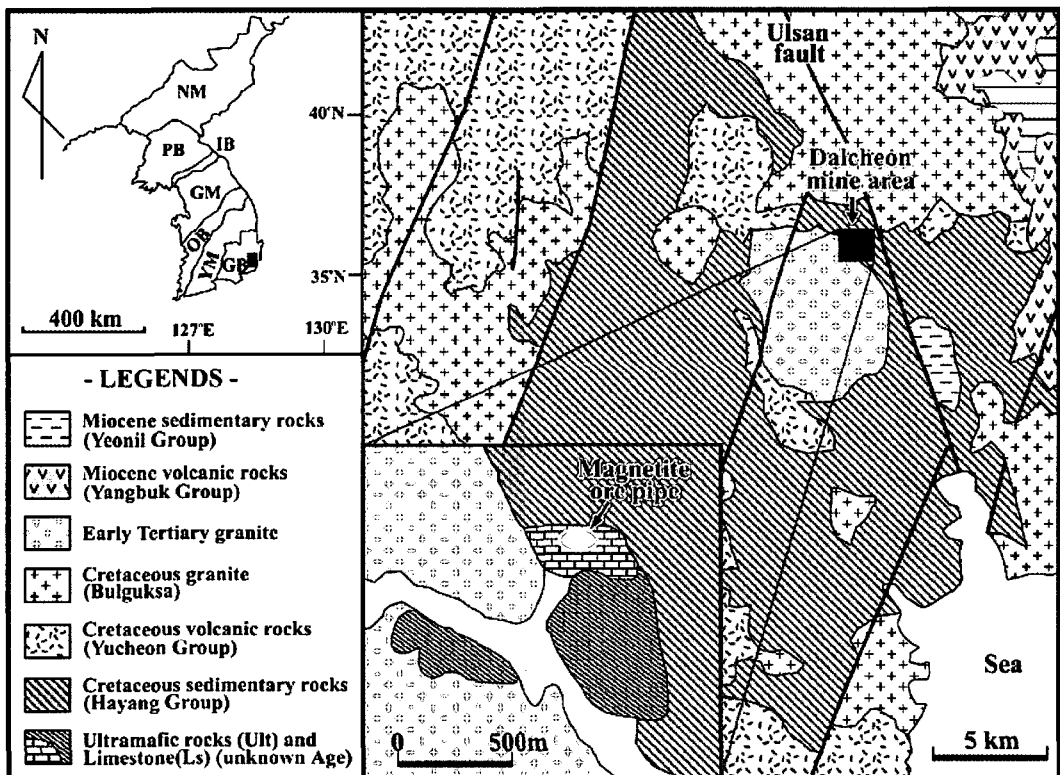


Fig. 1. Geological map (modified Choi and Imai, 1983) in the vicinity of the Dalcheon mine, Ulsan.

현재 울산 달천광산은 도시개발계획에 따라 아파트 부지로 지정되어 오염된 토양 및 지하수 복원사업이 진행 중에 있다. 이번 연구결과는 비소로 오염된 아파트 부지의 복원을 위한 복원공법 설계시 기초자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 지질환경

울산 달천광산 지역은 경상누층군의 울산층으로 분류된 퇴적암, 화산암 및 후기에 이들을 관입한 사문암과 화강암 등으로 구성되어 있다(Fig. 1). 울산층은 녹회색 이암, 응회암질 사암과 적색 및 회색 세일이 호층으로 산출되며, 사문암과의 접촉부는 심하게 파쇄되어 있는 반면, 북쪽 화강암과의 접촉부는 호온펠스화되어 있다. 층의 주향과 경사는 각각 N10°E, 65°NW이다. 화산암은 석영안산암과 조면안산암 및 안산암질 화산각력암으로 구성된다(박기화와 박희인, 1980; 김규한 등 1990).

사문암체는 철광상의 모암인 석회암과 접하고 있는 북부암체와 남서방향에 떨어져 분포하는 남부암체로 구분된다. 사문암은 괴상, 세맥상 및 각력상으로 구분되며, 괴상의 사문암은 원암인 초염기성암이 낮은 변질작용에 의해 사문석화된 암석을 지칭하며, 변질작용의 영향이 커짐에 따라 망상 또는 세맥상으로 바뀐다. 구성광물은 주로 감람석, 단사휘석, 사문석, 각섬석 및 자철석으로 구성되며, 미량의 크롬철석이 수반된다(Choi and Imai, 1983). 사문석화는 고온열수(400°C)에 의해 초염기성암(peridotite)이 열수변질작용을 받아 형성된 것으로 보고된 바 있다(김규한 등, 1993). 각력상 사문암은 다양한 크기의 사문석 각력을 함유하고 있으며, 각력들 사이에는 방해석, 석영 및 할로이사이트로 충전되어 있다. 화강암은 북북동 방향의 구조선을 따라 관입상으로 분포하며, 흑운모 화강암과 화강섬록암으로 분류된다. 두 암석의 경계는 매우 점이적이며, 광산지역 일대는 심하게 풍화되어 있다. 화강암은 주로 석영, 알카리장석, 사장석으로 구성되며, 흑운모, 각섬석, 녹니석 및 자철석 등을 함유하고 있다.

스카른 철광상은 사문암 내에 성인이 구체적으로 규명되어 있지 않은 결정질 석회암 포획체 내에서 산출된다. 함비소 화합물은 유비화물(sulfoarsenide) 및 비염화물(arsenide)로서 니콜라이트(nicolite)가 먼저 침전된 후 램멜스버가이트(rammelsbergite)와 비독사석 등이 정출된다. 전기 광화단계에서 산출되는 유비철석은 철과 텅스텐 스카른이 형성된 후인 다금속 광화작

용의 시기에 정출되며, Ni-Fe-Co계 유화물과 밀접하게 수반되어 산출된다. 후기 광화단계의 유비철석은 구리 광화작용과 밀접하게 수반되어 산출되며, 비소의 함유량은 전기보다 다소 낮다. 이들 유비철석은 광체뿐만 아니라 석회암 전반에 걸쳐 산점상으로 광범위하게 분포하며, 이는 스카른 광상 형성시 휘발성 금속으로 이동되어온 비소의 복합체들이 석회암의 미세한 균열을 따라 확산된 것으로 여겨진다.

연구지역은 양산단층, 온산단층 및 동래단층의 연변부에 위치하며, 단층작용의 영향과 후기의 관입 화성활동에 의해 구조특성이 발달된다. 광상은 울산단층선상에 분포하는 석회암을 모암으로 형성되어 있으며, 화강암 분포 역시 단층발달에 규제되어 관입된 양상을 갖는다(Choi and Imai, 1983). 한편, 울산층은 화강암 관입의 영향으로 방사상의 변형이 형성되어 있다. 광산주변의 지질구조는 화강암체의 관입에 기원된 힘의 작용으로 다수의 단층이 형성되어 있으며, 각 암층의 경계부는 파쇄되어 있거나 풍화정도가 심하여 지표수와 지하수의 이동통로가 되고 있는 것으로 생각된다.

3. 연구방법

광미시료의 광물 및 화학조성을 파악하기 위하여 광미장 내의 세 개 지점을 선정하여 광미를 채취하였으며, 광석시료는 노두와 폐석더미에서 채취하였다. 광미시료는 실내에서 자연건조시킨 후, 2 mm 이하 입도에 대해 분말화하여 부경대학교 공동실험실습관에서 X선 회절분석(X'Pert-MPD System, Philips)과 X선 형광분석(XRF-1700, Shimadzu)을 실시하였다. 또한, 광미의 구성광물과 조직 특성을 파악하기 위해 입체현미경과 편광/광석현미경으로 관찰하였으며, SEM/EDS(S-240, Hitachi)를 이용하여 광미의 조직 특성과 화학조성을 분석하였다. 광석시료는 연마박편을 제작한 후 편광/광석현미경 관찰과 함께 함비소 광물에 대한 EPMA(EPMA-1600, Shimadzu) 분석을 실시하였으며, 분석에 사용된 가속전압과 전류는 각각 15 kV와 10 mA이다.

지하수 시료는 관측정과 고심도 시료 채취공에서 채취하였으며, 시료의 채취는 스테인레스 재질의 베일러를 사용하여 채취하거나, 심도별 지하수 채취를 위하여 소형 수증모터를 이용하였다. 수온, pH, Eh, EC 등은 휴대용 측정기를 이용하여 채수 즉시 현장에서 측정하였다. 분석용 시료는 0.45 µm 막여과지를 이용하여 여과하였으며, 양이온 분석용 시료는 농질산을 첨

가하였다. 모든 시료는 분석전까지 4°C 이하로 냉장·보관하였다.

비소의 존재 형태와 pH 변화에 따른 비소 화합물의 농도 변화를 파악하기 위하여 열역학 모델링 프로그램인 SOLVEQ (Reed, 1982)를 이용하였다. 다양한 조건(온도, pH, 성분의 총합량 등)에서 기체 및 광물의 포화지수를 계산할 수 있는 프로그램 SOLVEQ는 수용액 상반이 존재하는 다성분계의 평형 계산을 위하여 사용되었다. 또한, 수용액 내에 존재하는 다양한 형태의 성분종(species)과 복합체(complex)의 농도(molality)와 활동도(activity)를 계산하였으며, 계산에 필요한 각 수용액상의 성분종과 기체 및 광물들의 평형상수는 SOLTHERM 데이터 파일을 이용하였다.

비소의 고형 안정화 효율을 향상시키기 위한 촉진제로서 RMB(Red Mud Bauxite)의 효율을 평가하기 위하여, 현장토와 RMB의 혼합토를 이용하여 컬럼실험(직경 10cm, 높이 50cm)을 실시하였다. 최하부에 5cm 높이의 비오염 사질토를 채우고 직상부에 부직포를 깔았

으며, 상부에 5%의 RMB가 혼합된 현장토를 채우고, 다시 비오염 사질토를 최상부에 5cm를 더 채우고 실험하였다. RMB와 혼합한 현장토는 달천광산 지역 광미장에서 채취한 세립토를 이용하였다. 컬럼실험에 사용한 초기용액은 달천광산 현장 관측정에서 채취한 비소가 다량 함유된 pH가 8.21인 지하수를 직접 주입하여 실험하였으며, 3시간, 9시간, 21시간, 45시간 및 114시간 간격으로 채취하여 중금속 분석을 실시하였다.

4. 결 과

4.1. 광석의 광물 및 화학 조성

달천광산에서 산출되는 주 광석광물은 자철석, 회중석, 유비철석이며, 소량의 황동석, 황철석, 자류철석, 섬아연석, 방연석 등이 산출되며, 비독사석, 코발트석, 거스도르파이트(gersdorffite) 등의 함비소 광물들이 산출된다(Choi and Imai, 1983). 함비소 화합물은 유비화물(sulfoarsenide) 및 비염화물(arsenide)로서 니콜라이

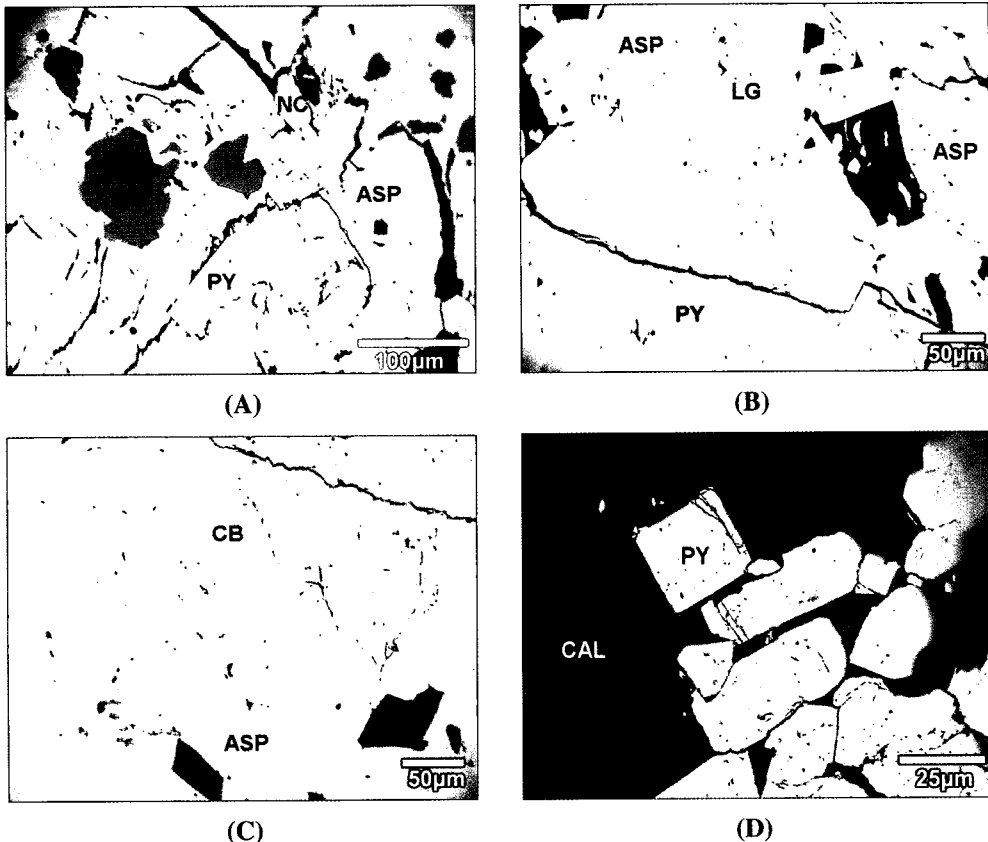


Fig. 2. Photomicrograph of polished thin section showing the mode of occurrence of As-bearing minerals. Abbreviations are ASP: arsenopyrite, CAL: calcite, CB: cobaltite, LG: loellingite, MT: magnetite, NC: niccolite, and PY: pyrite.

트(nicolite)가 먼저 침전된 후 비독사석 등이 정출된다(Fig. 2).

광미 내 유비철석의 함량은 최대 2%이며, 달천광산 지역 비소 오염의 주 근원광물이다. 비독사석, 니콜라이트, 램멜스버그이트, 거스도르파이트와 코발트석 등의 비소함유광물 역시 비소오염의 근원이 되고 있으며, 비소 함량은 광물에 따라 다양한 차이를 보인다(Table 1). 전기에 침전된 유비철석은 광석 중에서 차지하는 비율은 상대적으로 낮으나, 50.50~51.14%의 높은 비소 함량비를 가지며, 니켈과 코발트의 함량도 각각 4.40~10.04%와 0.86~2.45%로 매우 높다. 한편, 열수광맥 내에 수반되는 유비철석은 가장 낮은 비소 함량비를

가지며, 광석 중에 조성함량이 높은 황철석은 1.84 wt.%의 비소를 함유하고 있다.

4.2. 광미의 광물 및 화학조성

광미의 구성광물은 방해석, 석류석, 자철석 및 스카른 광물로 구성되어 있으며, 모달함량은 방해석(70%), 석류석(5%), 석류석을 제외한 유색 스카른 광물(20%), 자철석(4%), 유비철석, 황철석 순으로 구성되어 있다. 이들 광물 중 황철석은 대부분 2차 생성광물인 철산화 광물로 치환되어 산출되며, 유비철석의 표면부는 풍화 작용에 의해 2차 광물로 치환되는 경향을 나타낸다. 입도별 광미의 X선 회절분석 결과, 사질 크기의 광미는 대부분이 방해석과 석류석이며, 실트 및 점토질 크기의 광미는 방해석, 석류석 및 소량의 자철석과 각섬석으로 이루어져 있다. 광미의 입도별 비소함량을 분석한 결과, 사질 크기는 1.05~1.21 Wt.%의 비소가 함유되어 있으며, 실트 및 점토 크기는 1.75~2.10 Wt.%로 입자가 작을수록 비소의 함량이 높다(Table 2). 한편 풍화된 광미는 주로 유비철석의 산화작용에 의한 철과 비소의 산화광물인 스코러다이트(scorodite) 및 클라우데타이트(claudetite) 등이 수반되며, 2차 기원의 비소를 비롯한 아연, 규소, 칼슘의 함량은 풍화 진행정도와 2차 침전광물의 결정도에 따라 달라진다(Fig. 3).

광미장 내 유비철석과 황철석의 표면이 부분적으로 철산화물과 철비산염으로 산화된 것을 관찰할 수 있어,

Table 1. As-bearing minerals from the Dalcheon mine area, Ulsan (after Choi and Imai, 1983).

Name	Formula	Chemical composition (wt.%)
Arsenopyrite	FeAsS	42.20~51.14
Nicolite	NiAs	52.0 ~55.44
Rammelsbergite	NiAs ₂	66.22~69.59
Loellingite	FeAs ₂	69.82~71.18
Gersdorffite	NiAsS	45.71~62.91
Cobaltite	CoAsS	44.21~44.77
Pyrite	FeS ₂	0.98~1.58
Scorodite	FeAsO ₄ · 2H ₂ O	32.46%
Claudetite	As ₂ O ₃	75.74%

Table 2. Chemical composition of tailings sampled from the Dalcheon mine. (unit in Wt.%)

Samp. No.	U-1-SC ¹⁾	U-2-SC	U-3-SC	U-1-SS ²⁾	U-2-SS	U-3-SS
CaO	39.65	39.68	41.31	50.64	49.99	46.35
SiO ₂	28.83	28.87	26.92	22.18	22.15	25.98
Fe ₂ O ₃	19.02	19.64	19.77	16.15	17.25	16.91
MgO	4.61	4.52	4.61	4.37	3.98	4.13
Al ₂ O ₃	2.72	2.53	2.39	2.92	2.67	2.56
As ₂ O ₃	1.90	1.75	2.10	1.08	1.05	1.21
MnO	1.34	1.34	1.32	1.36	1.50	1.36
SO ₃	0.61	0.54	0.57	0.01	0.40	0.42
WO ₃	0.28	0.28	0.31	0.23	0.20	0.21
K ₂ O	0.22	0.17	0.20	0.21	0.19	0.20
TiO ₂	0.18	0.13	n.d. ³⁾	0.18	0.18	0.15
ZnO	0.17	0.18	0.18	0.15	0.14	0.15
P ₂ O ₅	0.15	0.17	0.14	0.07	0.09	0.17
CuO	0.13	0.13	0.15	0.10	0.10	0.10
Co ₂ O ₃	0.06	0.07	0.06	0.06	n.d.	n.d.
Total	99.87	100.00	100.03	99.71	99.89	99.90

¹⁾SC: silt to clay size tailings; ²⁾SS: sand size tailings; ³⁾n.d.: not detected

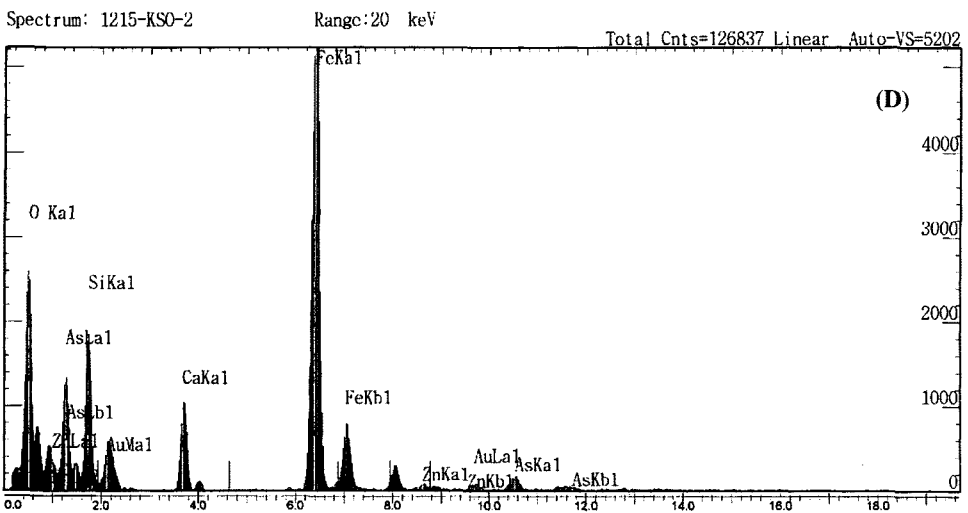
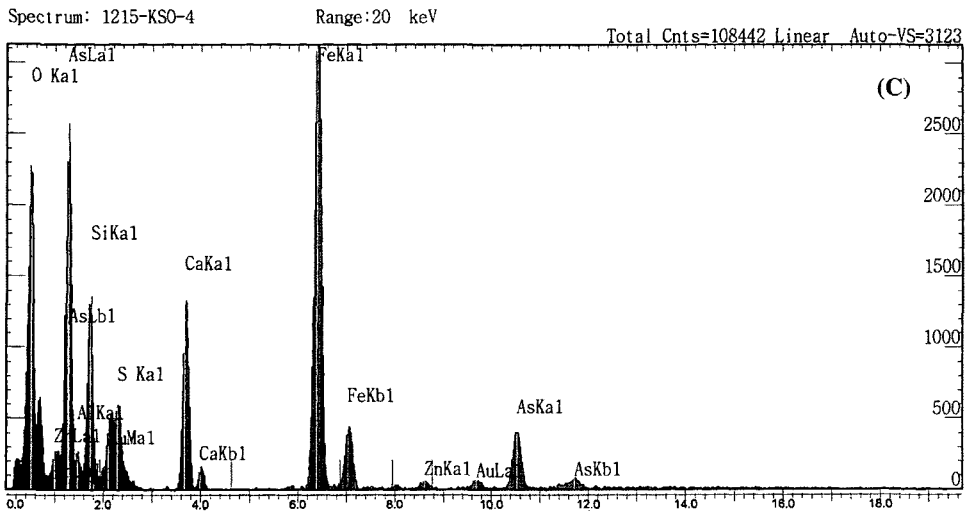
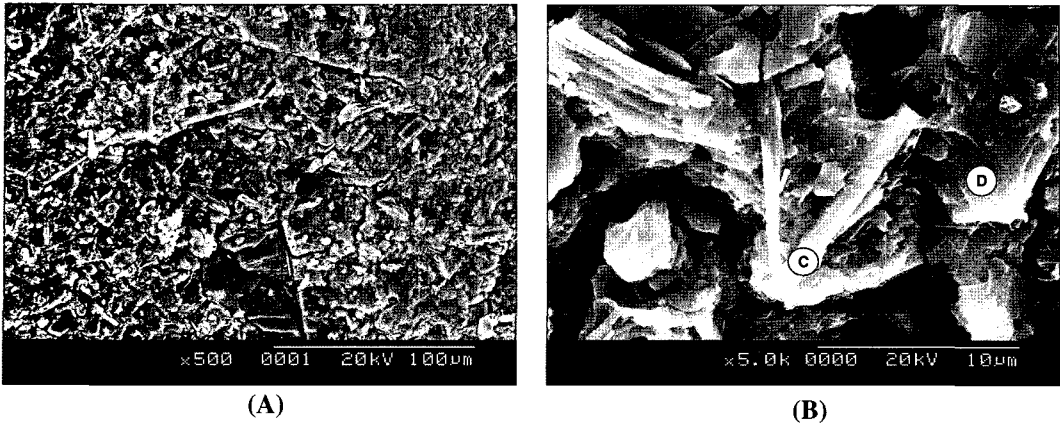


Fig. 3. (A) SEM image of secondary mineral phase of weathered primary arsenopyrite from the Dalcheon mine. (B) Enlarged field of the surface that aggregates of Fe-As bearing oxides. (C) and (D) EDS analyses of As-bearing phases from the Dalcheon mine tailing. Analysis points are shown in (B).

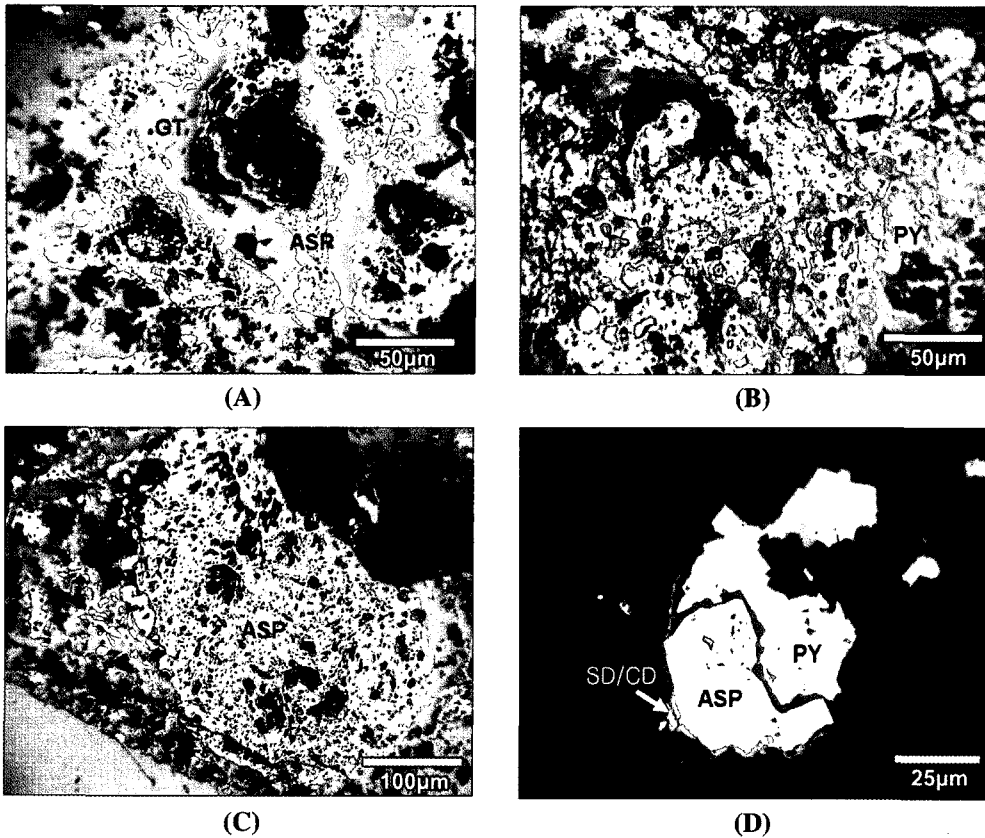


Fig. 4. Photomicrograph of weathered As-bearing sulfides. (A) Geothites (GT) are distributed along the arsenopyrite (ASP) fractures. (B) Pyrites (PY) are replaced by Fe-oxides and Fe-hydroxides. (C) The hypergene arsenopyrite (white) rimmed by iron oxide and hydroxides (gray). (D) Arsenopyrite replaced by scorodite (SD) and claudetite (CD) along grain boundary.

풍화반응이 상당히 진행되었음을 알 수 있다. 현미경 관찰 결과, 유비철석의 미세한 틈을 따라 침철석이 치환되어 산출되며(Fig. 4A), 황철석과 유비철석 결정 경계부가 철산화물과 철비산염으로 치환되고 있다(Fig. 4B와 C). 또한, 유비철석의 산화과정에서 입자주위에 철비산염광물인 스크로다이트와 비산염광물인 클라우데타이트가 침전되어 있다(Fig. 4D).

4.3. pH-Eh 값의 변화와 비소 농도

울산 달천광산 지역 관측점에서 산출되는 지하수의 pH는 6.16~8.69이며, 비소의 농도는 최대 57,000 ppb이다(농업기반공사, 2004). 달천리 지역 지하수의 수질 특성은 용존산소, 황산염의 농도와 Eh 값이 크고, 질산염이 검출되는 호기성 환경을 보이는 것으로 보고되었다(윤옥 등, 2004). 달천광산 지역 지하수의 비소 농도는 Eh가 높은 비포화대와 포화대 지하수의 경계 부에서 높은 경향을 나타내며, 지하수 수위가 관측시

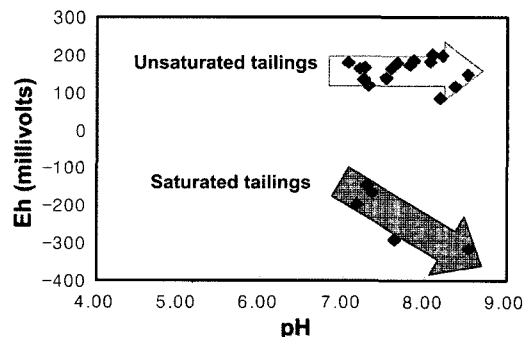


Fig. 5. Variation diagram of Eh vs. pH in the Dalcheon mine area.

기 동안 급격히 떨어져서 2차 측정시 지하수가 채수되지 않은 위치에서 비소농도가 특히 낮다. pH는 비포화대에서 다양한 값을 보여주지만, Eh는 비교적 일정한 값을 보여주는 반면에, 포화대에서 pH와 Eh는 부(-)의 상관관계를 보인다(Fig. 5).

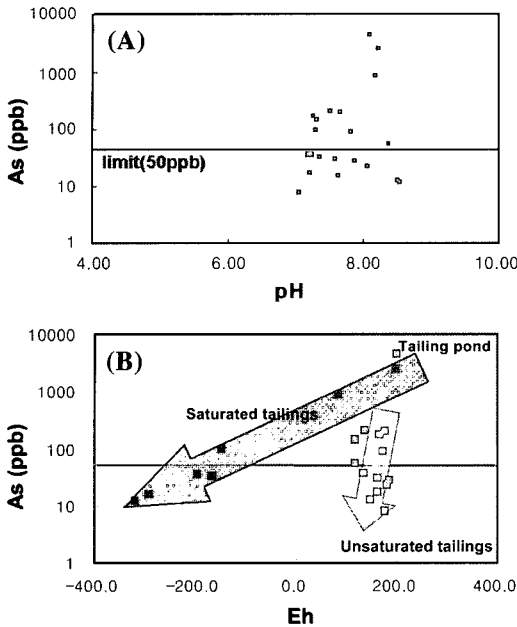


Fig. 6. Variation diagram of As vs. pH (A) and Eh (B) in the Dalcheon mine area.

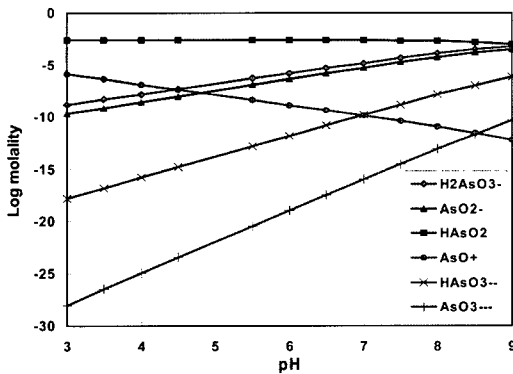


Fig. 7. Variation diagram of various arsenic species according to pH dependence.

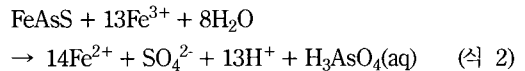
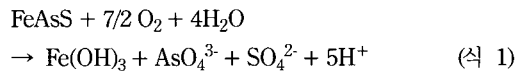
지하수 내 비소의 함량과 pH는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않으며, 달천광산 지역 관측점에서 채취한 지하수의 전 pH 영역에서 음용수 수질기준(50 ppb)을 초과하는 지하수가 산출된다(Fig. 6A). 포화대 지하수의 비소 농도는 비포화대 지하수의 비소 농도에 비해 매우 다양한 값을 보여주며, 포화대 하부에서는 비소 함량이 매우 낮고 Eh가 감소함에 따라 비소 농도가 비례적으로 감소하는 정(+)의 상관관계를 보인다(Fig. 6B). 비포화대 지하수는 좁은 Eh 범위 내에서 다양한 비소 농도를 보이며, 역시 Eh와 뚜렷한 정의 상관관계를 보인다.

달천광산 지역의 다양한 조건을 고려하여 지하수의 pH 변화에 따른 비소화합물의 농도를 모델링(Reed, 1982)한 결과, 비소는 주로 $H_2AsO_3^-$, AsO_2^- , $HAsO_2$, AsO^+ , $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} 로 존재한다. 알칼리 조건에서는 주로 $H_2AsO_3^-$ 과 AsO_2^- 이 우세한 이온종으로 존재하며, 산성 조건에서는 AsO^+ 가 우세한 이온종이다(Fig. 7). $HAsO_2$ 는 모든 pH 조건에서 가장 높은 농도로 존재한다. pH가 증가함에 따라 대부분의 이온종은 증가하는 양상을 보여주나, AsO^+ 는 감소하여 다른 이온종들과 반대의 거동특성을 보인다. $HAsO_2$ 는 pH 변화에 따른 뚜렷한 농도 변화는 관찰되지 않으나, 강알칼리 조건에서 다소 감소하는 경향을 보인다.

5. 토 의

5.1. 비소의 화학적 거동과 pH-Eh 영향

달천광산 지역의 비소오염 근원물질은 함비소 황화광물과 비산염광물로서 그 중 유비철석이 가장 주된 비소의 기원 광물이다. 달천광산의 광미에는 대체적으로 1%의 유비철석이 함유되어 있으며, 산화작용에 의하여 비소의 용출이 주변의 토양과 자연수를 오염시키는 것으로 나타나고 있다(농업기반공사, 2004). 또한, 광석 중에서 조성함량이 높은 황철석도 1.84 Wt.%의 비소를 함유하고 있어(Table 2), 달천광산 지역의 비소오염원으로 작용하고 있다. 산화되지 않은 유비철석 내의 비소는 주로 +1가 상태로 존재하며, 산화에 의해 +1, +3 및 +5가 형태로 전환된다(Nesbitt *et al.*, 1995; Pokrobski *et al.*, 2002). 유비철석의 풍화작용에 의한 반응속도는 일반적인 천금속 황화광물보다 늦으며, 풍화환경에서 가장 주요한 산화반응은 다음과 같다.



유비철석 등과 같이 비소를 함유한 황화광물의 용해로부터 용출된 비소는 산화환경에서 철·비산염과 같은 금속비산염형태로 침전되거나 점토광물이나 금속산화물에 흡착된 형태로 퇴적물 내에 존재하게 된다(Smedly and Kinniburgh, 2002). 광미장 내의 유비철석과 황철석의 표면이 부분적으로 철산화물과 철비산염으로 산화된 것을 관찰할 수 있다. 유비철석으로부터 해리된 3가 철은 산성의 산화조건에서 용해된 비산

염과 반응하여 스코러다이트($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 침전 시키며(Dove and Rimstidt, 1985), 매우 제한된 조건에서 비소산화물인 클라우데타이트(As_2O_3)가 형성될 수 있다. 달천광산 광미에서 산출되는 대표적인 철-비산염 광물인 스코러다이트는 주로 유비철석의 산화반응 과정의 초기단계에서 철과 비소의 농도가 높고 pH가 낮을 때 생성된 것으로 판단된다. 상대적으로 안정하고 비용해성으로 간주되는 철-비산염 광물들은 폐기물 또는 폐수 내 용존 비소의 안정한 처분형태로 제시되어 있으나(Papassiopi *et al.*, 1996), 달천광산에서 산출되는 스코러다이트는 pH<1.5인 강산성 환경에서 용존 비산염 이온의 농도가 0.01 mole/L 이상인 조건에서 안정하며, pH가 2.4 이상인 조건에서는 용존 비산염 이온을 해리시키고 수산화철 또는 침철석을 침전시키는 비조화 용해반응(incongruent dissolution)을 일으킨다(Dove and Rimstidt, 1985; Kruse and Ettel, 1988). 따라서, 유비철석과 같은 함비소 황화광물의 산화반응 초기단계에 형성된 스코러다이트는 중성 내지 알카리 조건을 보이는 달천광산 지역 지하수 환경에서 비소를 재용출시킬 수 있다. 산성배수 또는 약알칼리성 지하수로 유입된 비소는 새로운 환경에 안정되는 철-비산염 광물을 형성하거나, 이차로 침전된 철산화광물 또는 철수산화광물에 흡착되어 그 농도가 감소하게 된다.

토양에서 비소의 용해도와 이동도는 수용액의 산화상태 및 pH에 의해 결정되며, Eh=200-500 mV 범위의 산화조건에서는 As(V)가 주요 용존 이온종이고, 환원조건(0~-200 mV)에서는 As(III)가 주요 이온종으로 존재한다. 그러나, 느린 산화-환원전위 값의 변화 또는 미생물의 환원작용에 의해 비평형상태로 두 이온종이 공존하기도 한다(Masscheleyn *et al.*, 1991). 달천광산 지역의 지하수는 초기 강우(pH=5.0, Eh=500 mV)에서, 비포화대 지하수에서는 pH ≈ 7.4, Eh=200 mV로 진화하며, 포화대에서는 pH ≈ 9, Eh=-300 mV에서 안정화되는 것으로 나타났다. pH-Eh 도표에서 비포화대 지하수의 비소는 철산화광물과 함께 비산염이온인 HAsO_4^{2-} 형태로 존재하며, 포화대지하수는 철산화광물과 함께 고상인 H_3AsO_3 로 존재한다. 달천광산 지역 지하수들이 스코러다이트 영역에 점시되지 않는 것은 이들 지하수가 산화반응 초기단계에서 상당히 진화된 상태임을 의미한다.

5.2. 비소의 자연저감

일반적으로 방해석 함량이 높은 광미는 높은 pH 완

충능력으로 인하여 산성광산배수에 의한 비소오염을 억제하나, 울산 달천광산 지역 인근의 우물에서 확인된 비소오염은 탈착반응에 의해 상대적으로 많은 양의 비소가 용출될 수 있음을 시사한다. 이러한 결과는 토양 오염복원에 의한 지구화학적 조건(특히 Eh와 pH)의 변화가 고상의 비소화합물의 안정도에 영향을 줌으로서 비소의 재용출 가능성을 지시하고 있다. 달천광산에서 분석된 지하수 중 pH=4.9인 산성배수와 방해석에 의한 적정반응을 모델링(Reed, 1982)한 결과 지하수는 pH ≈ 9.0에서 완충되며, 이때의 산성배수와 방해석의 반응비는 약 10정도이다. 울산지역 연평균 강수량(1,200 mm/년)을 감안할 때 방해석/강우의 비는 최대 1이하로 설정할 수 있으며, 이러한 조건에서 광미에서 형성되는 산성광산배수는 pH=6 근처에서 완충된다. 철(수)산화광물에 의한 비소의 제거는 다양한 pH 조건에서 공침 또는 흡착반응에 의해 발생하며, 빗물-달천광산 모암 반응에 의한 pH의 증가는 2차 철(수)산화광물의 침전을 가속화하여 자연저감 효과가 증대될 것으로 생각된다.

달천광산의 경우 유비철석을 비롯한 비소함유 광물은 높은 산화전위 조건과 낮은 pH 조건에서 해리되며, 이후 지하수의 진화과정에서 pH가 상승됨에 따라 주로 As(V) 상태로 존재하게 된다. 반응경로 과정에서 비소오염은 Eh=-100 mV 이하의 지하수 포화대에서 가장 낮으며, pH가 상대적으로 낮고 비포화대의 높은 산화 조건에서 증가되는 경향을 나타낸다. 한편, 광석의 2차 풍화산물인 다량의 철산화물과 철비산염을 포함하는 풍화반응 정도가 높은 광미와 토양에서 비소농도가 높으나, 용출실험에 의한 농도가 비소 기준치 이하로 나타나는 실험결과는 풍화반응과 토양에 의한 비소의 자연저감이 진행되고 있음을 시사한다.

비소의 고형 안정화 효율을 향상시키기 위한 촉진제

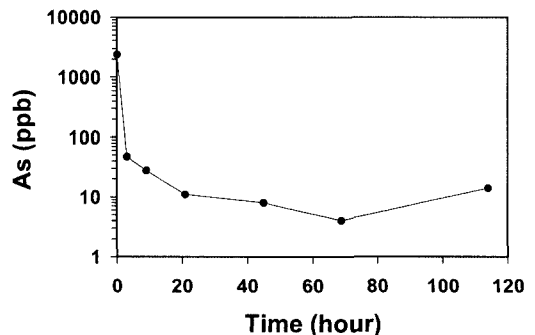


Fig. 8. Removal efficiency of arsenic in groundwater from the Dalcheon mine area by RMB (Red Mud Bauxite).

로서 RMB의 효율을 평가하기 위한 컬럼실험에서 비소 안정화는 95%이상의 높은 효율을 나타내었다(Fig. 8). 산성과 알칼리 조건 모두에서 제거율이 높은 철산화물로 구성된 RMB는 환경친화적이고 높은 정화효율성을 지니며, 환경변화로 인해 발생하는 2차적인 문제점을 극복할 수 있는 물질로서 중금속 정화처리제 중 효율성이 높다. RMB의 중금속 안정화 효율성은 이온교환반응, 침전, 공침, 산화흡착반응, 중금속 수착 및 고정, 유기물의 산화 및 환원반응 등에 기인한 것으로 예측된다(Lombi *et al.*, 2002). 특히, RMB는 비소 제거 효율이 탁월하여 달천광산 지역의 비소로 오염된 지하수 및 토양 복원 시 자연저감 촉진제로 이용할 수 있을 것으로 판단되며, 보다 체계적인 실내실험과 현장실험을 거친 후 활용을 검토할 필요가 있다.

5. 결 론

비소로 오염된 울산 달천광산 광미의 자연저감 능력에 대한 pH와 산화-환원 전위의 영향에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

가. 달천광산에서 산출되는 주 광석광물은 자철석, 회중석이며, 소량의 황동석, 황철석, 자류철석, 섬아연석, 방연석 등이 산출되며, 유비철석, 비독사석, 코발트석, 거스도르파이트 등의 함비소 광물들이 산출된다.

나. 광미는 방해석, 자철석, 휘석과 석류석 등의 스퀴카르 광물로 구성되어 있으며, 광미장 내 유비철석과 황철석의 표면이 부분적으로 철산화물과 철비산염으로 산화된 것을 관찰할 수 있어, 풍화반응이 상당히 진행되었음을 알 수 있다.

다. 달천광산 지역 비소 오염의 주 근원광물인 유비철석의 광미 내 함량은 최대 2%이며, 비독사석, 니콜라이트, 거스도르파이트, 코발트석과 황철석 등의 비소 함유광물 역시 비소오염의 근원이 되고 있다.

라. 지하수 내 비소의 함량과 pH는 뚜렷한 상관관계를 보이지 않지만, 포화대 및 비포화대의 지하수의 비소 농도는 Eh가 감소함에 따라 농도가 비례적으로 감소하는 정(+)의 상관관계를 보인다. 이러한 결과는 비소의 자연저감이 상당수준 진행되고 있음을 의미한다.

마. pH-Eh 도표에서 달천광산 지역 지하수들이 스퀴코러다이트 영역에 점시되지 않는 것은 이들 지하수가 산화반응 초기단계에서 상당히 진화된 상태임을 의미한다.

바. RMB는 비소제거 효율이 우수하여 달천광산 지역의 비소로 오염된 지하수 및 토양 복원 시 이온교환, 산

화촉매반응 및 흡착 등의 비소 고정화에 의한 자연저감 촉진제로 이용될 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업(전국 급속 광화대 권역별 중금속해체 전과정평가 및 자연안정화기술개발, KR-05(연차)-13-1)의 일환으로 수행되었습니다. 본 논문의 심사과정에서 중요한 관점에 대하여 지적과 수정을 해 주신 한국지질자원연구원의 전철민 박사님과 익명의 심사위원님께 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

- 김규한, 박재경, 양종만, Naohiro, Y. (1990) 울산철광산의 탄산염암과 사문암의 성인. 지질학회지, 26권, p. 407-417.
- 김규한, 박재경, 양종만, Satake, H. (1993) 울산철광산 지역의 사문암의 사문석화 작용에 관한 연구. 광산지질, v. 26, no. 3, p. 267-278.
- 농업기반공사 (2004) 울산광역시 달천광산부지 토양오염 정밀조사 결과 보고서. 현대산업개발(주), 460p.
- 박기화, 박희인 (1980) 울산 철·중석 광상의 성인. 광산지질, 13권, p. 104-116.
- 안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화광미내 고상 비소의 광물학적·화학적 특성 및 용출 가능성 평가. 자원환경지질, 36권, p. 27-38.
- 윤육, 조병욱, 성규열 (2004) 울산지역 지하수중 비소의 산출 및 존재형태. 자원환경지질, 37권, p. 657-667.
- Acharyya, S.K., Lahiri, S., Raymahashay, B.C. and Bhowmik, A. (2000) Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal Basin in India and Bangladesh: the role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation. Environmental Geology, v. 39, p. 1127-1137.
- Bhattacharya, P., Chatterjee, D. and Jacks, G. (1997) Occurrence of arsenic-contaminated groundwater in alluvial aquifers from the Delta Plain, Eastern India: options for a safe drinking water supply. Water Res. Dev., v. 13, p. 79-92.
- Choi, S.G. and Imai, N. (1983) Miharite in bornite-rich copper ore from the Ulsan mine, Republic of Korea. J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., v. 78, p. 350-360.
- Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Am. Miner., v. 70, p. 838-844.
- Ko, I., Ahn, J.S., Park, Y.S. and Kim, K.W. (2003) Arsenic contamination of soils and sediments from tailings in the vicinity of Myunghong mine, Korea. Chemical Speciation and Bioavailability, v. 15, p. 67-74.
- Kruse, E. and Ettel, V.A. (1998) Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: new data and further discussion. Am. Miner., v. 73, p. 850-854.
- Lombi, E., Zhao, F.J., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H. and McGrath, S.P. (2002) In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment.

- Environmental Pollution, v. 118, p. 435-443.
- Mallick, S. and Rajagopal, N.R. (1996) Groundwater development in the arsenic-affected alluvial belt of West Bengal-Some Questions. *Current Science*, v. 70, p. 956-958.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H.Jr. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 1414-1419.
- Nesibitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R. (1995) Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water and implications for mechanism of oxidation. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 1773-1786.
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P. and Rahaman, M. (1998) Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, v. 395, p. 338.
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G. and Asgmed, K.M. (2000) Mechanism of arsenic poisoning of groundwater in Bangladesh and West Bengal. *Appl. Geochem.*, v. 15, p. 403-413.
- Papassiopi, N., Vircikova, E., Nenov, V., Kontopoulos, A. and Molnar, L. (1996) Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates: three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, v. 41, p. 243-253.
- Pokrovski, G.S., Kara, S. and Roux, J. (2002) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 2361-2378.
- Reed, M.H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 513-528.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, v. 17, p. 517-568.

2005년 8월 9일 원고접수, 2005년 9월 8일 게재승인.