

토양 및 광미의 용출실험을 이용한 폐광산오염수준의 모니터링

강미아^{1*} · 김광태²

¹안동대학교 환경공학과, ²환경관리공단 호남지사

Pollutant Monitoring of Abandoned Mines using the Leaching Test with Soils and Tailings

Meea Kang^{1*} and Kwang-Tae Kim²

¹Department of Environmental Engineering, Andong National University

²Environmental management Corporation, Honam Branch Office

국내에서는 심각한 환경문제를 유발하는 폐광산으로부터의 중금속오염도 모니터링사업을 위해 토양 중의 중금속 함양 분석을 실시하고 있다. 그러나 중금속의 오염도 수준은 토양 중의 농도 뿐 만 아니라 이들의 용출 및 이동에 의한 오염도 확산에 의한 평가를 간과해서는 안 된다. 따라서 본 연구에서는 중금속 오염이 심한 폐광산 인근의 토양과 광미를 대상으로 용출시험을 실시하여 8개 중금속의 용출 수준을 파악하였다. 2개 지점에서의 시료를 대상으로 한 결과, Pb, Cd 및 Mn의 용출거동이 유사하였고, Cu와 As의 용출거동이 유사하였다. Zn의 경우에는 다른 중금속과 달리 45일간의 시험기간 동안 지속적으로 용출이 발생하였으며, 높은 농도(40 mg/kg)로 검출되었다. 이것은 아연의 총함유량이 많은 것과 토양중에서 이온상태로 쉽게 용출되는 ORP의 조건으로 설명할 수 있다. 따라서 이들 중금속의 용출에는 pH 뿐 만 아니라 산화환원전위도 많은 영향을 미치므로, 폐광산 관리에 있어서는 중금속의 함유 농도 뿐 만 아니라 이들의 산화환원전위도 함께 조사하여야 할 것으로 판단된다. 이러한 물리적 특성을 기초로 화학형태를 예측할 수 있으므로 용출정도를 판단할 수 있으며, 이를 통해 폐광산 유래의 중금속으로부터의 리스크를 저감할 수 있다.

주요어 : 폐광산, 중금속, 산화환원전위, 용출, 광미, 토양

The contents were investigated by the monitoring survey from the soils and tailings caused by numerous abandoned mines in Korea. Cause heavy metals due to abandoned metal mines are raising significant environmental problems. But it is an important key such as a leaching and a transfer mechanism to evaluate contamination levels caused by abandoned mines. In this study the column test was carried in order to calculate a leaching level from soils and tailings. It was demonstrated that the leaching of Pb, Cd and Mn was expressed with similar behaviors and that of As and Cu was expressed with similar behaviors. For Zn, the leaching behavior was shown a serious leaching level with 40 mg/kg during the 45days. This was explained by Zn high contents of soils Zn in a natural world and ORP conditions where the leaching of Zn was occurred easily. Hence it was necessary that the survey of ORP was a key as well as total contents for the management of abandoned metal mines. We could estimate the chemical forms of heavy metals using the physical index such as ORP and pH and reduce the risk from heavy metals caused by abandoned metal mines.

Key words : abandoned mines, heavy metals, oxidation-reduction potential(ORP), leaching, tailings, soils

서 론

토양오염의 역사는 인류가 금속을 사용하면서부터 시

작된 것으로 볼 수 있는데, 현 시대에 나타나고 있는 토양오염 중에서는 폐광산으로부터 유래되는 광미 및 이들의 확산에 의해 배출되는 인근 지역의 토양오염으로

*Corresponding author: wdream@andong.ac.kr

인한 피해가 큰 것으로 여러 연구에서 보고되고 있다(국립환경과학원, 2007). 국가에서 운영하는 3000여 개의 토양오염측정망을 조사·분석한 결과에 따르면 폐광산 지역의 중금속 오염도는 다른 지역의 중금속 오염도에 비해 2-5배 정도 높은 수준으로 파악되고 있다. 따라서 현재 존재하는 휴·폐광산의 적극적이고 합리적인 관리는 인근 토양의 오염을 감소시키는 동시에 인간에게 미칠 수 있는 농작물재배에 대한 위해성을 감소 할 수 있는 유일한 방법이다.

폐광산 인근에 쌓여있는 광미는 광산활동으로 인해 발생하는 경제적 활용성이 전무한 쓰레기이다. 이러한 광미는 함유되어 있는 다양한 종류의 중금속을 용출시키거나, 중금속을 다량 함유한 상태로 홍수 등에 의한 강우에 의해 인근 지역으로 확산된다. 결국 이러한 광미의 화학적·물리적 특성에 따라 결정되는 용출에 의한 확산과 사면, 강우 등과 같은 지형적·수리학적 특성에 따라 결정되는 광미의 이송 등은 지하수·지표수 및 토양의 오염을 심각하게 하므로 이에 대한 모니터링을 용출실험을 통해 조사하여 폐광산 관리에 이용할 수 있는 과학적 근거가 요구되는 실상이다. 특히 국내 900여개의 폐광산 중에 894개소의 폐광산으로부터 중금속과 독성 비금속류의 용출이 심각한 환경문제로 대두되고 있다고 보고된 바 있다(Min et al., 2005). 현재까지 이루어진 폐광산에 의한 환경오염에 대한 문제는 여러 연구를 통해 결국 사람과 동식물들에게도 유해하다는 것은 이미 알려진 사실이기도 하다(지상우 등, 2003; 황정성 등, 2004).

한편 국내 외에서 광산에서 발생하는 산성배수를 처리하기 위해 가장 많이 이용되는 기술로는 우분과 석회석을 활용한 SAPS(successive alkalinity producing drains)이었으며, 이 기술은 산성광산배수의 형성과 관련된 황화광물을 환원시켜 침전을 유도하고 석회석으로 pH를 향상시키는 방법으로써 주기적으로 기질물질을 교체한다면 우수한 자연처리기술로 활용될 것이라 보고되고 있다(정명채, 2004). 또한 날로 심각해지는 산성광산 배수로부터의 위해성을 저감하기 위해 여러 연구자들에 의해 지속적인 처리기술이 개발되고 있으며(Eger et al., 1994; Filipek et al., 2003; Fiset et al., 2003), 오염도에 대한 모니터링 연구도 여러 국가에서 보고되고 있다(Christophe Roussel et al., 2000; Min Jang et al., 2005).

본 연구에서는 폐광산인근의 광미와 토양을 대상으로 이들로부터 용출되는 구리, 카드뮴, 납, 비소 및 수은 등의 중금속의 특성을 칼럼 실험을 통해 조사하여 이들의 화학적 거동을 고찰하고자 한다. 경남지역의 폐광산 인

근 토양 및 광미를 이용하여 용출실험을 실시하고, 용출액의 pH를 산성, 중성 및 염기성으로 구분하여 용출정도를 분석한다. 분석한 용출정도를 산화환원전위와 pH와의 상관도를 이용하여 해석하고 오염도도 수준을 평가함으로써 직접적 위해수준평가를 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

시험방법

시료수집

경상남도에 소재하고 있는 D광산 2개 지점(A, B지점)의 시료로 이후 A, B로 칭함)은 토양 중 중금속 농도가 심각한 지점으로 조사된 바 있으며, 시료채수지점의 좌표는 Table 1에 나타내었다. 이들 시료를 토양오염공정시험방법에 근거하여 시료를 채집하였다.

용출실험

용출실험을 위해 100메시로 부드럽게 체질한 다음, 각 시료당 1,000 g을 용출칼럼(직경 10 cm, 높이 100 cm)에 주입하고 미리 pH를 조정(HCl 또는 NaOH)해 둔 증류수를 주입하였다. 사용한 용출칼럼은 아래 Fig.1에 나타내었으며 교반작용은 없는 상태로 용출실험하였다. 이 조건은 연구자의 이전 연구에서 사용한 것과 동일하다(강미아, 2007).

용출대상 중금속은 Cu, Cd, Pb, Cr, As, Mn, Zn 및 Hg 등 8개 항목이다. 이 중에서 As, Mn, Zn 등의 3개 항목에 대한 Eh-pH 다이어그램은 이전연구에서 조사정리하였다(강미아, 2007). 시험대상 용출액은 기존연구결과를 바탕으로 칼럼바닥에서 10 cm 높이의 지점에서 채수하였다.

시료분석

1000 g의 토양을 이용하여 용출된 시료수 중의 Cu, Cd, Pb, Cr, As, Mn, Zn 및 Hg 등 8개 항목의 중금속을 분석하기 위해 ICP(Flame Module S)를 이용하였으며, 수질오염공정시험방법에 따라 분석한 후 각각 토양시료의 함수율을 보정하여 오염도를 mg/kg-dry soil (이하 mg/kg) 단위로 평가하였다.

Table 1. Sampling locations.

sample	coordinates
A	N35° 14' 12.2" E128° 17' 50.0"
B	N35° 14' 11.9" E128° 17' 52.9"

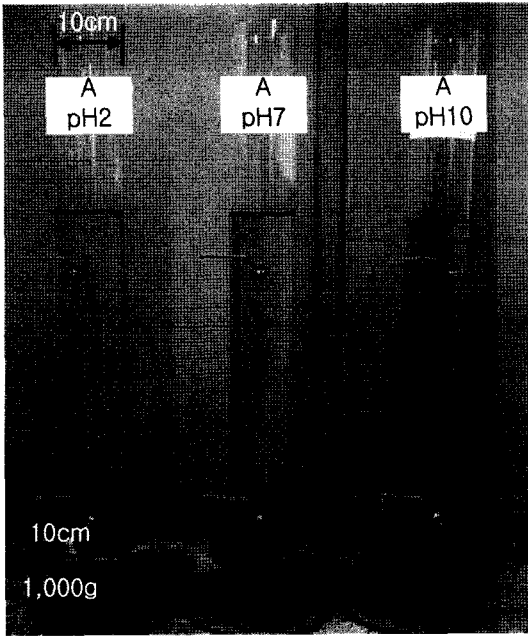


Fig. 1. Column equipment used.

결과 및 고찰

토양시료의 특성

D광산 2개 지점에 대한 토양 및 광미를 대상으로 함수율을 분석한 결과, A지점은 34.4%, B지점은 33.5%로 각각 조사되었다. 각 지점들이 지리적으로 인접하여 있어 이들의 토양 중 물리적 특성인 함수율은 거의 유사한 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 물 환경에서 산화-환원반응을 일으키는 능력의 척도로써는 산화 또는 환원적 특성의 지표인 산화환원전위는 volt로 나타내며, 이것은 물 환경에서 존재하는 중금속류들의 화학적 존재 형태를 결정하는 주요인자이다. 본 연구대상의 시료수를 이용하여 시간이 흐름에 따라 조사분석한 용출액의 산화환원전위의 결과를 Table 2에 나타내었다. A 및 B지

점에서 채집한 토양시료를 무교반으로 45일간 용출시키는 동안, pH 2의 조건에서는 두 지점에서 나타내는 물 환경의 산화-환원반응능력이 A지점은 20일에 481 mV에서 45일에 270 mV로, B지점은 20일에 456 mV에서 45일에 265 mV로 감소되어 비록 차이는 있으나 유사한 것으로 해석할 수 있다. 한편 pH 7과 pH 10인 경우를 비교한 결과 A, B지점은 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

중금속용출의 경시변화 특성

Pb, Cd, Mn의 용출시험 : A지점과 B지점의 시료 중 Pb, Cd, Mn의 용출정도를 pH를 인자로 하여 시간경과에 따른 누적용출수준으로 조사·분석한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

두 지점에서 모두 정도의 차이는 있으나 시간이 경과함에 따라 누적 용출정도가 강해졌으며, Mn의 경우에는 다른 두 중금속류(Pb, Cd) 보다 더 높은 용출효율을 나타내었다. 이것은 이 용액들의 pH와 ORP에 따라 존재하는 Mn 화합물의 형태가, pH2에서는 Mn²⁺의 이온형태로 존재하므로 시간경과에 따라 용출되는 양이 증가한 것으로 알 수 있으며, pH7과 10의 조건에서는 이온형태로 존재하지 않으므로 용출이 발생하지 않는 것을 알 수 있다.

Cu, As의 용출시험 : A지점과 B지점의 시료 중 Cu, As의 용출정도를 pH를 인자로 하여 시간경과에 따른 누적용출수준으로 조사·분석한 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

두 지점에서 모두 정도의 차이는 있으나 pH 2의 조건에서는 시간이 경과함에 따라 Cu이온의 누적 용출정도가 강해졌으며, pH7과 10에서는 Cu의 용출은 거의 발생하지 않았다. 한편 pH 2의 조건에서도 Cu의 용출 누적은 10일 이후 15일까지 지속적으로 보인 후 증가하지 않는 것으로 보아 평형상태에 도달한 것으로 판단할 수 있다. As 이온의 경우, pH 2의 조건에서 10일 이후에

Table 2. Results of oxidation-reduction potential.

Sample	pH	20days	45days
A	2	481	270
	7	295	45
	10	307	18
B	2	456	265
	7	527	39
	10	305	4

(unit : mV)

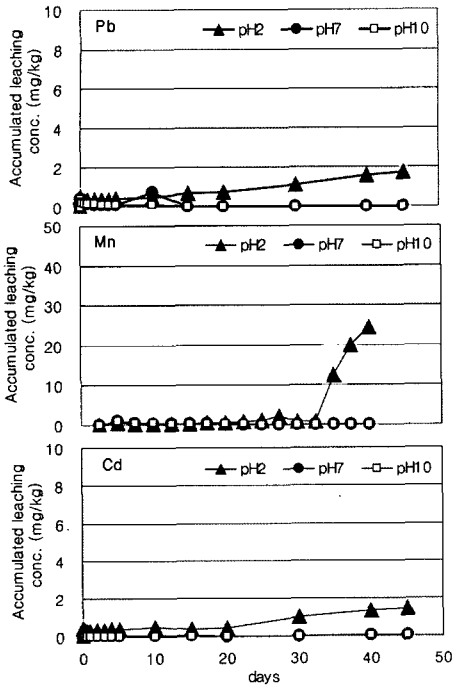


Fig. 2. Changes in the extractability of Pb, Cd and Mn with the pH during a 45-day experimental period from Sample A.

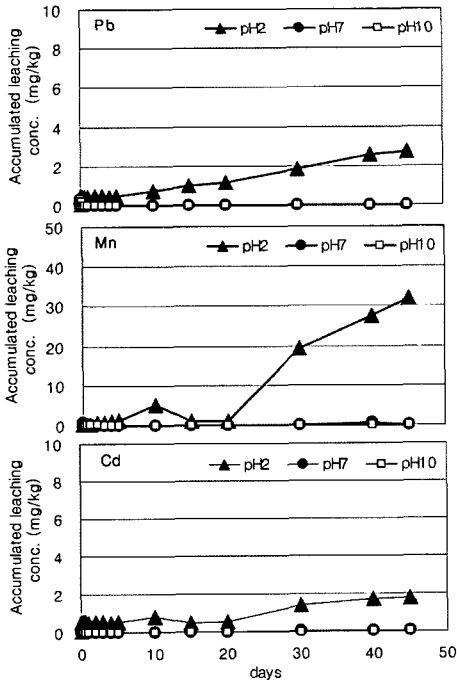


Fig. 3. Changes in the extractability of Pb, Cd and Mn with the pH during a 45-day experimental period from Sample B.

급격한 증가를 보이다가 그 이후에는 모두 흡착되어 버리는 것으로 평가되었다. 이것은 As의 경우에는 ORP의 변화로 용출과 흡착이 쉽게 일어나는 화학특성을 지닌 중금속으로 별도 관리를 해야 하는 것을 시사하고 있다.

Cr, Hg의 용출시험 : A지점과 B지점의 시료 중 Cr, Hg의 용출정도를 pH를 인자로 하여 시간경과에 따른 누적용출수준으로 조사·분석한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Cr의 경우, 두 지점에서 모두 정도의 차이는 있으나

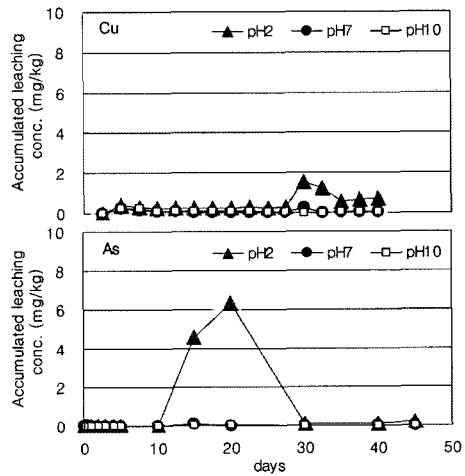


Fig. 4. Changes in the extractability of Cu and As with the pH during a 45-day experimental period from Sample A.

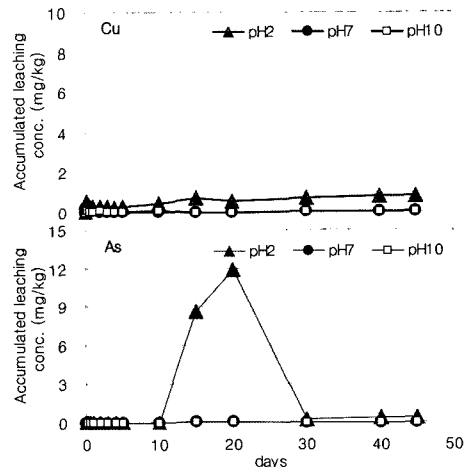


Fig. 5. Changes in the extractability of Cu and As with the pH during a 45-day experimental period from Sample B.

pH 2의 조건에서는 시간이 경과함에 따라 Cr 이온의 누적 용출정도가 강해졌으나 30일 경과 후에는 더 이상 용출로 인한 오염도 증가는 모니터링 되지 않았다. 또한 용출정도도 A 지점에서 1 Cr mg/gay 이하, B 지점에서 2 Cr mg/gay 이하로 조사되었다.

한편 Hg은 모든 지점, 모든 pH 조건에서 용출이 일어나지 않았다. 이것은 Hg의 함유량이 원래 매우 낮은 것(조사결과 불검출 수준)이 원인인 것으로 판단된다.

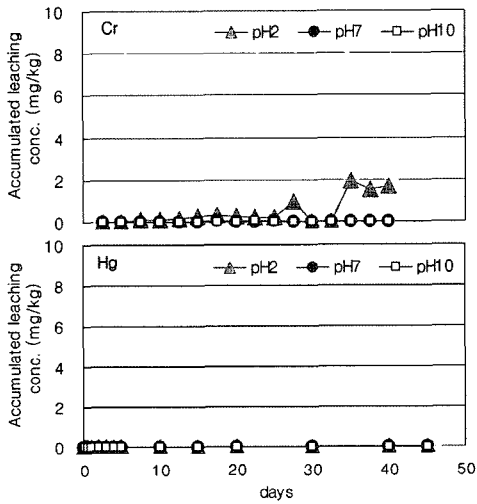


Fig. 6. Changes in the extrability of Cr and Hg with the pH during a 45-day experimental period from Sample A.

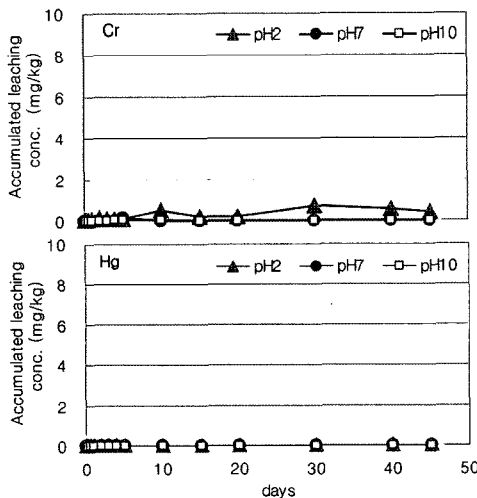


Fig. 7. Changes in the extrability of Cr and Hg with the pH during a 45-day experimental period from Sample B.

Zn의 용출에 미치는 ORP 영향

A지점과 B지점의 시료 중 Zn의 용출정도를 pH를 인자로 하여 시간경과에 따른 누적용출수준으로 조사·분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 연구자의 앞선 연구결과와 달리 D 광산의 광미로부터 발생하는 Zn의 용출은 pH2에서만 이루어졌다. A, B 두 지점 모두 45일간의 용출 후, 약 40 Zn mg/gay 정도의 수준으로 용출수준이 높았다. 이것은 토양 자체가 함유하는 자연적 발생량이 많은 Zn의 특성을 잘 나타내어 주는 결과라 할 수 있다. 한편, Fig. 9의 Eh-pH 다이어그램에서 나타낸 바와 같이 Zn의 수중 존재형태는 매우 낮은 Eh 영역에서도 pH가 일정하면 화학적 형태변화가 거의 없는 형태를 띤다. pH2에서는 Zn²⁺이온의 형태로 존재하고, pH7과 10의 영역에서는 Zn(OH)₂의 침전형태로 존재한다. 이러한 수중에서의 화학적 존재 거동이 용출에 미치는 영향이 가장 큰 것으로 판단된다.

결론

국내 폐광산으로부터 발생하는 중금속 오염도는 토양 및 지하수를 비롯한 농작물경작지에 미치는 악영향이 심각하여 주요 관리 대상중 하나이다. 중금속 오염도가 타

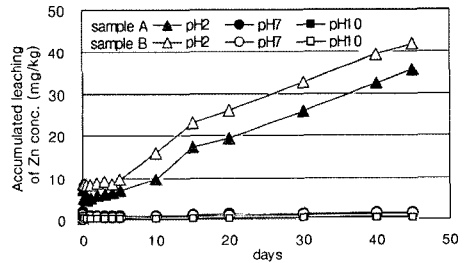


Fig. 8. Changes in the extrability of Zn with the pH during a 45-day experimental period from Sample A and B.

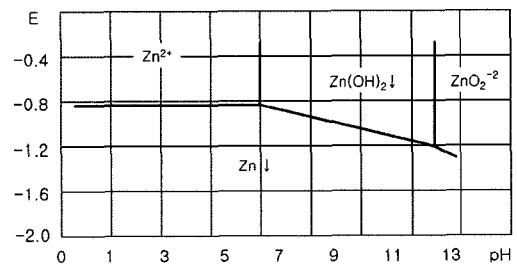


Fig. 9. The Eh-pH diagram for Zinc(Qualitative chemical analysis, 1964).

광산보다 높게 조사된 경상남도 소재 D광산의 광미와 토양을 대상으로 용출실험을 통한 오염도 수준을 모니터링하였다. 용출대상 중금속은 Cu, Cd, Pb, Cr, As, Mn, Zn 및 Hg 등 8개 항목이었다. 이 중에서 Hg의 경우는 원래 함유되어 있던 양이 미소하여 용출이 없었으며, Mn과 Zn의 경우에는 폐광산의 영향뿐 만 아니라 자연적인 함량이 많은 금속으로써 용출정도가 높게 조사되었다. 또한 As의 경우에는 10일 이후에 급격한 용출을 보이고 30일까지 흡착반응이 활발히 일어나 용출 농도가 거의 영에 가까운 농도를 나타내었다.

이것은 발암성 중금속인 비소화합물 관리에는 다른 중금속과 달리 ORP와 pH의 영향을 받아 화학형태가 변화하기 쉬운 점을 숙지하여야 함을 시사한다. 따라서 본 연구에서 제시한 결과에서 알 수 있듯이 처리하고자 하는 대상 폐광산의 광미와 인근 토양의 물리화학적 특성을 고려하여 리스크저감기술을 적용해야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 강미아, 2007, 광산산성배수로 인한 오염도 조사, 대한지질공학회지 17(1), pp. 143-150.
- 국립환경과학원 보고서, 2007, 폐금속광산 주민건강영향조사(부산 경남).
- 정명채, 2004, Successive Alkalinity Producing System (SAPS)을 이용한 폐 석탄광의 산 성광산폐수 처리, 대한환경공학회지, pp. 1204-1210.
- 지상우, 고주인, 강희태, 김재욱, 김선준, 2003, 광산배수 오염평가 기준도출에 관한 연구, 2003년 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, pp. 382-385.
- 황정성, 최상일, 장민, 2004, 비소로 오염된 토양에 대한 토양세척기법의 적용성 연구, 한국 지하수토양학회지, 9(1), pp. 104-111.
- Christophe Roussel, Catherine Neel, Hubert Bril, 2000, Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold tailings, The science of the Total Environment, 263, pp. 209-219.
- Eger, P., Wagner, J., Kassa, Z., Melchert, G., 1994, Metal removal in wetland treatment systems, Proceedings of the International Land Reclamation and Mine Drainage Conference/Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Pittsburgh, PA, pp. 80-88.
- Filipek, L.H., Hatton, C., Gusek, J., Tsukamoto, T., 2003, Passive treatment of acid rock drainage(ARD): state of the practice, Proceedings of the Tenth International Conference of Tailings and Mine Waste, Colorado, USA, pp. 293-303.
- Fiset, J.F., Zinck, J.M., Nkinamubanzi, P.C., 2003, Chemical stabilization of metal hydroxide sludge, Proceeding of the X International Conference of Tailings and Mine Waste, Vail, CO, USA, AA Balkema, pp. 329-332.
- Gazea, B. K., Adam, A. K., 1996, A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage, Miner. Eng., 9, pp. 23-42.
- Maier, J. M., McConnel, H., L., 1974, Water pollut. cont., Fedn, 46, pp. 623.
- Min Jang, Hung Sung Hwang, Sang Il Choi, Jae Kwang Park, 2005, Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents, Chemosphere 60, pp. 344-354.

2007년 8월 1일 원고접수, 2007년 9월 14일 게재승인

강미아

안동대학교 환경공학과
경북 안동시 송천동 388
TEL: 054-820-6267
FAX: 054-820-6187
e-mail: wdream@andong.ac.kr

김광태

환경관리공단 호남지사
광주광역시 광산구 우산동 1589-1
TEL: 062-949-0710
FAX: 062-949-0710
e-mail: kshine@emc.or.kr