

장풍 동광산 폐광석 내 원소의 용출 특성

이인경 · 최상훈*

충북대학교 지구환경과학과

Characteristics of Elements Extraction in Waste Rocks on the Abandoned Jangpoong Cu Mine

In Gyeong Lee and Sang Hoon Choi*

Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Chungbuk, 361-763, Korea

In order to evaluate the geochemical behaviors of elements with waste rocks in the abandoned Jangpoong Cu mine area, total concentration analysis and leaching experiments were performed. The content of elements within waste rocks compared with background values decreased in order of $As >> Cu > Pb > Cd > Co$. Leaching experiments were carried out at various extraction environments, considering the acid rain (0.00001~0.001N HNO_3) and the acid mine drainage (0.001~0.1N HNO_3). After 24 hours of reaction with different acidic solution, the leaching characteristics of waste rocks were classified into three types according to final pH of leaching solution. Type 1 refers to the case that the final pH of leaching solution was lower than that of the reaction solution due to the dissolution of acidic minerals from rocks, while type 2 and 3 refer to the case that the final pH maintained higher than that of the reaction solution. These types include in acid buffering minerals such as clay minerals and carbonate minerals. The leaching characteristics of the elements after the reaction could be categorized into $As-Co-Fe$, $Cu-Mn-Cd-Zn$, and Pb . $As-Co-Fe$ started to get leached under 2.5 of pH regardless of changes in the final pH, and $Cu-Mn-Cd-Zn$ showed different initial leaching pH according to the types of final pH changes. Based on the pH value where leaching started regardless of leaching concentration, the relative mobility of each element was in the order of $Mn \cdot Zn > Cd > Cu >> Fe \cdot Co > As > Pb$. Thus, more higher mobility elements (Zn , Mn and Cu) were leached by reacting with acid rain water. Acid mine drainage may result in distributions of elements having relatively less mobility (As , Fe , Co and Pb).

Key words : waste rocks, leaching experiment, final pH, leaching characteristics, mobility

함동 장풍광산에서 산성 환경에 노출된 폐광석 원소의 지화학적 거동을 파악하기 위한 용출실험과 총합량 분석을 실시하였다. 주변의 오염되지 않은 토양 내의 원소 함량과 폐광석 내의 원소함량을 비교하였을 때, 농집이 많은 순서는 $As >> Cu > Pb > Cd > Co$ 이다. 산성비(0.00001~0.001N HNO_3)와 산성배수(0.001~0.1N HNO_3)를 고려한 산도변화에 따른 용출 실험 결과, 산용액과 24시간 반응한 후의 최종 pH 변화 형태를 3가지 유형으로 구분하였다. 산도를 더 낮아지게 할 수 있는 광물의 용해 작용으로 반응 용액의 pH보다 더 낮은 최종 pH를 나타내는 유형 1과 pH를 완충할 수 있는 광물이 존재하여 반응용액의 pH보다 높은 pH를 유지하는 유형 2,3으로 구분되었다. 원소의 용출거동 특성은 비소-코발트-철과 구리-망간-카드뮴-아연 그리고 납으로 구분할 수 있었다. 비소-코발트-철의 용출특성은 약산성의 환경에서는 용출이 미약하나, 최종 pH 1.5 이하의 강산성환경에서는 용출량이 급격하게 증가하며, 구리-망간-카드뮴-아연형태에서는 최초로 용해되는 pH가 7.0~3.0으로 pH 2.5~1.5에서 최초 용출이 발생하는 비소-코발트-철보다 높았다. 납은 원소에 비해 상당히 적게 용출되었다. 최종 용출된 함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH값을 기준으로 한 각 원소의 상대적인 이동성은 망간·아연>카드뮴>구리>>철·코발트>비소>납 순서이며, 산성비는 아연, 망간 및 구리를 쉽게 용출시킬 것이고, 산성광산배수의 발생은 이동도가 낮은 원소(비소, 철, 코발트 그리고 납)의 분산을 야기할 수 있을 것이다.

주제어 : 폐광석, 용출실험, 최종 pH, 용출특성, 이동성

*Corresponding author: cshoon@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

황화광물을 포함한 폐광석과 광미로부터 유발되는 수용성 금속 물질은 광산의 가행시 뿐 아니라, 폐광이 후에도 맞은 문제점을 가지고 있다. 이러한 광산 주변의 유해원소의 오염도는 pH와 산화환원환경의 영향을 받는 황화광물의 풍화작용과 유해 금속 물질의 이동도에 직접적으로 영향을 받는다(Stromberg and Banwart, 1999).

금속 광산의 폐광석과 광미가 강우 및 대기 중에 노출되어 있게 되면, 황화광물이 물과 산소 그리고 박테리아의 영향으로 낮은 pH와 높은 SO₄와 금속농도를 가지는 산성광산배수(AMD)를 생성하며(Blowes *et al.*, 2003), 이차광물을 형성하는 과정에서 유해 원소의 용해, 침전, 흡착 반응이 발생하게 된다. 이러한 과정 중에 유해한 원소들이 하천, 지하수 그리고 토양 등으로 확산될 수 있다(Jambor, 1994; Dold and Fontbote, 2002; Ahn *et al.*, 2003; Frau and Arda, 2003; Lee *et al.*, 2005; Sánchez España *et al.*, 2007).

이번 연구에서는 대기 중에 노출된 폐광석을 대상으로 강우 및 산성광산배수와 반응하였을 때를 가정하여, pH 변화에 따른 용출실험을 실시하였다. 이를 통해 pH가 변화되는 환경에서 원소의 용출에 따른 거동특성을 예측하고자 하였다. 연구 대상 광산은 충북 괴산군 장연면에 위치한 장풍광산으로 동, 연, 아연, 금, 은 이 등속광종이다. 이 광산 주변 지질은 변성퇴적암류와 이를 후기에 관입한 화강암류로 구성된다(Lee and Kim, 1972). 광산은 화강암류에 발달된 열극을 충전한 석영 맥상 광상이다. 주로 산출되는 황화광물은 황철

석, 유비철석, 황동석이며, 소량의 섬아연석과 방연석이 수반된다. 장풍광산은 현재 폐광되어 주변에 대한 사방공사가 완료된 상태이다. 하지만 광산 본 갱도 하부 계곡에 인접한 곳에 봉락된 갱도가 개방된 채 방치되어 산성배수가 배출되고 있으며, 이 갱도 하부에는 황화광물을 포함한 폐광석 적치장이 하천과 접하고 있어 유실 및 산성광산배수 등에 의한 오염 확산의 잠재성을 가지고 있다. 이런 오염 확산의 우려로 인해 Kim *et al.*(2002)는 산성광산배수의 유동경로를 파악하기도 하였으며, Lee *et al.*(2005)는 원소의 존재 형태를 규명하기도 하였다.

2. 연구방법

장풍광산에서 원소들의 분산특성과 오염수준을 조사하기 위해 폐광석 적치장 상부를 등간격으로 나누어 10개 지점에서 심도별, 색깔별로 구별하여 폐광석의 풍화 잔류시료 23개(JP 1~9, 12)와, 침출수가 하천으로 유입되는 지점에서 2개 시료(JP10~11) 및 배경토양 2개를 채취하였다(Fig. 1). 채취한 시료는 30분간 자동 교란기로 교반시킨 후, 2 mm 이하로 체질하여 50°C에서 건조하였다. 건조된 시료는 1/4법으로 축분하여 150 μm 이하의 입도로 분쇄하였다.

용출실험시 pH에 대한 완충역할을 하는 광물 조성 차이를 규명하기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석은 PHILIPS X'PERT MPD Diffractometer(Cu K α : 40 KV, 25 mA)를 이용하였고, Cu target을 사용하여 3~45°까지 2°/min의 속도와 0.01° 간격으로 하였다.

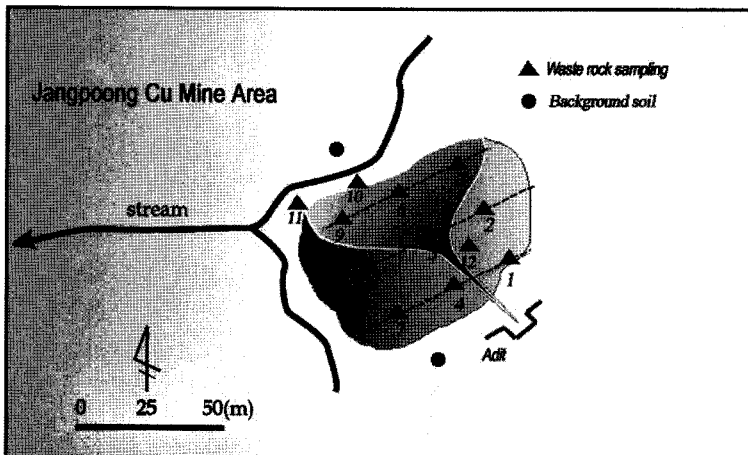


Fig. 1. Location of waste rocks sampling in the abandoned Jangpoeng Cu mine.

Table 1. The soil pH and mineral compositions in the abandoned Jangpoong mine waste rock piles

Sample	JP2-1	JP2-3	JP3-1	JP4-1	JP4-2-2	JP4-2-3	JP8-1	JP11	JP12-3
soil pH	3.4	6.9	3.7	4.1	8.3	7.6	3.3	3.0	2.9
Quartz	xxx	xxx	xx	xxx	xx	xxx		xxx	xxx
Albite	xx	xx	xx	xx		x		xx	
Microcline	x	xxx	xx	xx		x		xx	xx
Muscovite	x	xx	xx	xx	xxx	xx		xx	xxx
Chlorite								xx	
Kaolinite						x			
Hornblende		x	x	x		x		x	
Calcite					xxx				
Jarosite	xx		xxx						
Rectionite	x		x			x			
Clinoclore	x		x		x	x			xx
Montmorillonite	x	xx	x			xx			
Pyrite					x				

xxx abundant, xx common, x rare

중금속 총합량 분석을 위해 전처리된 시료 1g에 HNO₃ 5 ml를 넣은 후, 110°C에서 완전히 증발시킨 뒤, HClO₄와 HNO₃(1:5)의 혼합산을 10 ml를 넣고 흰색의 연기가 완전히 없어질 때까지 증발시켰다. 마지막으로 6 N HCl를 10 ml를 넣고 110°C에서 30분간 끓인 후, 0.45 µm cellulose nitrate membrane filter로 여과하였다.

용출실험에 사용된 시료는 중금속 함량, 토양 산도, 광물 조성 등을 고려하여 모두 9개 시료를 선택하였다 (Table 1). 반응용액은 산도를 조절하기 위해 탈염수에 analytical grade(Merck)의 질산을 첨가하여 0.00001~0.1N까지 변화시켜 준비하였다. 각 농도별 반응 용액 50 ml에 시료 2.5g를 혼합하여 24시간 동안 실온에서 교반 시킨 후 pH를 측정하였으며, 즉시 0.45 µm cellulose nitrate membrane filter로 여과하였다.

원소 함량의 분석(비소, 카드뮴, 코발트, 구리, 철, 망간, 납 및 아연)은 ICP-AES(Perkins-Elmer Optima 3000 XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1300W, Plasma Flow 15 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다.

3. 결 과

3.1. 폐광석의 중금속 총합량

장풍광산에서 채취한 폐광석 시료에서 가장 함량이 높은 중금속 원소는 비소이며, 함량은 293~20,200 µg/g (평균 5,418 µg/g)으로 비소함량의 범위가 넓게 나타났다. 폐광석 시료의 비소함량은 주변 오염되지 않은 배

경토양의 평균값 6 µg/g에 비해 최대 3,366배까지 농집되어 있어 비소가 연구지역의 중금속 오염 중에서 가장 심각한 것으로 나타났다. 이는 폐광석 내의 유비 철석(FeAsS)과 적철석(Fe₃O₄), jarosite에 흡착되어 있는 비소 때문인 것으로 추정된다. 구리 함량은 비소 다음으로 높은 함량을 보이고 있다(Table 2). 폐광석 시료에 함유되어 있는 구리함량은 78.4~10,713 µg/g (평균 1,481 µg/g)으로 비소와 같이 시료에 따라 큰 함량차이를 보이고 있다. 연구지역의 오염되지 않은 배경토양의 구리함량 22.3 µg/g에 비교해 본다면, 최대 480배까지 농집되어 있다. 이처럼 구리 함량이 높은 것은 장풍광산의 주 채광 대상 광석광물인 황동석(CuFeS₂)으로부터 기인되었다. 납의 함량은 64.6~1,676 µg/g(평균 393.7 µg/g)으로 연구지역의 오염되지 않은 배경토양의 평균값 84 µg/g에 비해 최대 20배 정도 농집되어 있으며, 아연은 11.7~1,701 µg/g(평균 65 µg/g)으로 오염되지 않은 배경토양 값인 243.5 µg/g에 비해 오히려 더 낮은 함량을 보이고 있다(Table 2). 아연과 지구화학적 수반관계에 있는 카드뮴함량은 7.1~52.3 µg/g(평균 17.3 µg/g)으로 오염되지 않은 토양의 자연 배경값인 4.1 µg/g보다 1.7~12.8배 농집되어 있다. 코발트함량은 179.5~882.5 µg/g(평균 466 µg/g)으로 오염되지 않은 자연배경 값에 비해 최대 6배까지 농집되어 있다. 철함량은 13,466~29,213 µg/g(평균 22,994 µg/g)으로 연구지역 배경토양의 평균값 12,495 µg/g에 비해 2배 정도 농집되어 있다(Table 2). 망간함량은 36.9~1,475 µg/g(평균 295.9 µg/g)으로 연구지역의 배경토양의 평균값인 515.7 µg/g에 비해 오히려 결핍되었거나 최대

Table 2. Concentration ($\mu\text{g/g}$) of elements in the mine waste rocks and background soil from the abandoned Jangpoong Cu mine.

samples	As	Cd	Co	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn
JP1-1	1,213	11.5	315.3	455.6	302.1	45.7	19,932	42.0
JP1-2	1,187	7.1	310.4	2,633.	940.7	71.5	19,272	36.9
JP1-3	3,397	13.9	528.5	529.1	344.7	34.2	25,025	118.8
JP2-1	8,038	13.9	527.2	404.1	237.1	36.6	24,988	167.2
JP2-2	9,138	13.7	513.3	557.2	586.5	64.0	24,845	144.1
JP2-3	8,928	15.2	463.9	2,215	223.4	281.78	23,639	328.2
JP3-1	2,864	13.3	496.0	195.5	220.7	78.9	24,501	139.8
JP3-2	1,288	10.3	420.6	237.4	1,042	37.0	22,732	51.9
JP4-1	2,702	13.7	476.1	1,622	83.4	166.1	23,930	148.5
JP4-2	4,052	30.2	365.8	10,713	351.4	1,183	20,598	619.8
JP4-2-1	2,185	52.3	179.5	5,156	499.7	1,701	13,466	978.2
JP4-2-2	4,233	25.1	278.6	6,058	184.3	1,609	17,421	1,386
JP4-2-3	293	7.6	209.1	269.9	99.2	535.9	15,231	1,475
JP5-1	11,433	23.2	748.7	884.6	359.9	172.3	27,892	163.4
JP5-2	3,199	12.2	483.4	422.2	1,676	31.2	24,230	93.0
JP6-1	4,248	14.5	548.3	296.3	517.6	45.9	25,315	362.4
JP7-1	7,517	12.1	465.9	128.6	441.4	25.5	23,805	118.3
JP7-2	8,798	11.9	460.4	78.4	119.4	35.7	23,670	158.5
JP8-1	5,109	10.6	427.5	123.8	186.3	11.7	22,940	39.4
JP9-1	1,472	17.8	349.6	199.2	697.3	29.8	20,808	29.8
JP10	7,041	11.3	439.0	211.9	137.4	93.8	22,641	191.9
JP11	20,200	30.8	882.5	89.9	72.3	65.4	29,213	84.9
JP12-1	3,767	30.5	859.9	854.5	64.6	51.3	28,560	58.9
JP12-2	8,154	12.9	490.2	225.2	157.3	113.3	24,241	216.3
JP12-3	4,984	17.8	591.2	2,472	296.5	214.3	25,948	244.7
min.	293	7.1	179.5	78.4	64.6	11.7	13,466	36.9
max.	20,200	52.3	882.5	10,713	1,676.	1,701	29,213	1,475.
average	5,418	17.3	473.2	1,481	393.7	269.4	22,994	295.9
median	4,233	14	466	422	296	65	23,805	149
background value	6.3	4.1	153.8	22.3	84	243.5	12,496	515.7

3배 정도 농집되어 있다(Table 2). 장풍광산의 폐광석 시료에서 주변의 오염되지 않은 토양의 함량을 비교한다면, 농집이 많은 순서는 비소>>구리>납>카드뮴>코발트 순서이다. 이는 장풍광산주변에 오염확산이 우려되는 중금속 원소는 비소, 구리, 카드뮴 및 납임이 밝혀졌다.

폐광석 시료에 함유되어 있는 중금속 함량의 심도별 차이를 비교하고자 상부(upper part)·중앙부(middle part)·하부(lower part)로 구분할 수 있었던 3개 지점에서 총 9개의 시료를 채취하였고, 상부와 중부로 구분되는 4개의 지점에서 8개의 시료를 채취하여 총 17개의 심도별 시료에 대한 중금속 함량을 Table 3에 나타내었다. 심도에 따라 중금속 함량의 변화가 뚜렷하

게 인지되는 원소는 구리, 납, 아연 등이다. 구리는 중앙부와 하부시료의 평균함량(각각 2,124 $\mu\text{g/g}$ 및 1,739 $\mu\text{g/g}$)이 상부시료의 평균함량(649.3 $\mu\text{g/g}$)보다 3배 정도 부화되어 있다. 이는 상부의 구리가 하부로 용출되어 침전되었음을 지시한다. 납의 경우, 중앙부시료의 함량(696.3 $\mu\text{g/g}$)은 상부시료의 함량(244.2 $\mu\text{g/g}$)보다 최대 3배정도 부화되어 있지만, 하부시료(288.2 $\mu\text{g/g}$)에서는 다시 상부의 함량과 유사하다. 이는 상부에서 납의 용해가 일어나 중부에 침전이 되지만 하부에서는 다시 용해가 일어나고 있으며, 그 하부로 납이 확산되었음을 지시한다. 아연은 구리와 마찬가지로 중·하부 시료의 함량(각각 219.4 $\mu\text{g/g}$ 및 176.7 $\mu\text{g/g}$)이 상부시료(82.4 $\mu\text{g/g}$)에 비해 2~3배 정도 농집된 현상을

Table 3. Vertical variations of elemental concentration in waste rocks from the Jangpoong Cu mine (unit: $\mu\text{g/g}$)

	As	Cd	Co	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	
upper part	range	1,213~11,433	11.5~30.5	315.3~859.9	128.6~1,622	64.6~441.4	25.5~172.3	19,932~28,560	42.0~167.2
	average	5,362	16.9	555.6	649.3	244.2	82.4	24801.2	119.7
middle part	range	1,187~9,138	7.1~30.2	310.4~513.3	78.4~10,713	119.4~1,676	31.2~1,183	19,272~24,845	36.9~619.8
	average	5,117	14.1	434.9	2,124	696.3	219.4	22,798	188.6
	std	3,509	7.5	73.8	3,889	561.9	426.0	2,096	200.2
lower part	range	3,397~8,928	13.9~17.8	463.9~591.2	529.1~2,472	223.3~344.7	34.2~281.7	23,639~25,948	118.8~328.2
	average	5,770	15.6	527.9	1,739	288.2	176.7	24,870.7	230.5

보이는데, 이것은 상부에서 용해된 아연이 중앙부와 하부에 침전되었음을 지시한다. 코발트와 철의 경우, 상부시료(각각 555.6 $\mu\text{g/g}$ 및 24,800 $\mu\text{g/g}$)와 하부시료(각각 527.9 $\mu\text{g/g}$ 및 24,870.7 $\mu\text{g/g}$)에서의 함량이 중앙부시료(각각 434.9 $\mu\text{g/g}$ 및 22,798 $\mu\text{g/g}$)보다 약간 농집된 양상을 보이고 있다. 한편, 카드뮴과 비소는 심도별 함량 차이가 뚜렷하지 않은 것이 특징이다. 망간의 심도별 중금속 함량은 상부에서 중·하부로 갈수록 미약하게 증가하는 것은 상대적으로 이동도가 큰 망간이 상부에서 용해되어 중·하부에 농집되어지고 있음을 지시해 준다.

3.2. 반응용액의 산도(acidity)변화에 따른 최종 pH 값 변화

반응용액의 산농도를 0.00001~0.1N로 변화를 주어 폐광석과 24시간 동안 반응시킨 후의 최종 pH 값의 변화양상을 Fig. 2에 나타내었다. 반응용액의 산농도변화에 따른 최종 pH값의 변화양상은 크게 3가지 유형으로 구분할 수 있었다. 유형 1은 0.00001~0.003N 용액과 반응한 후 최종 pH 3~4 범위를 유지하나, 0.003N과 반응하면서 지속적으로 감소하고 0.1N과 반응하면서 최종 pH가 약 1.0까지 감소하는 형태로 JP 2-1, 3-1, 4-1, 8-1, 11, 12-3이 해당된다. 유형 2는 0.00001~0.001N 반응용액과 반응한 후의 최종 pH가 6.5이상으로 비교적 높게 유지되지만, 0.003N과 반응하면서 급격히 감소하여 0.1N에서의 최종 pH가 1에 이르는 형태로 JP2-3, 4-2-3가 여기에 속한다. 유형 3은 반응용액의 모든 농도에서 최종 pH값이 비교적 높게 유지하는 형태로 0.001N 이상의 반응 용액과 반응한 후 최종 pH가 8.5~7.7로 유지되며, 0.003~0.1N의 반응용액과 반응하면서 최종 pH가 7.3~5.6의 범위를 유지하는 형태로 JP4-2-2가 속한다(Fig. 2).

유형 1의 경우를 반응용액의 pH와 최종 pH와 비교하면 다시 두 가지로 구분할 수 있다. 먼저 첫 번째는

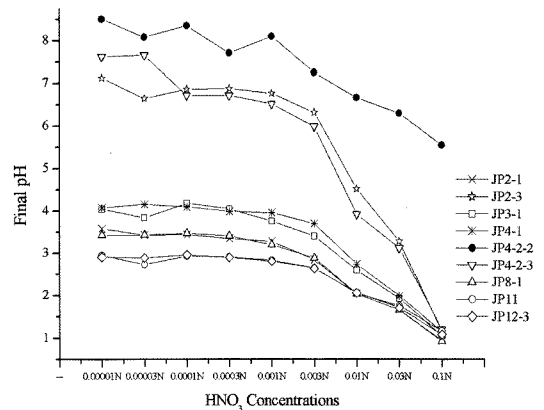


Fig. 2. Final pH variation of waste rocks after 24h of interaction with HNO_3 solution of increasing acidity.

0.00001~0.0001N 반응용액에서는 반응 pH(5~3.5)보다 낮은 수치(pH 3~3.5)를 거의 일정하게 유지하다가 0.001N의 반응농도에서는 최종 pH의 변화양상이 반응용액의 pH와 거의 일치하는 형태(JP2-1, 11, 12-3)이다. 다른 하나는 반응용액의 농도가 0.00001~0.00003N에서는 반응용액의 pH보다 낮은 4.0~3.8의 범위를 보이며, 0.0001~0.03N 농도범위 반응용액의 pH 4.0~1.5보다 높은 4.0~2.0까지의 범위에서 서서히 감소하다가 0.1N에서 반응 용액의 pH와 같아지는 형태(JP3-1, 4-1)이다. 이 결과를 보면 첫 번째 경우는 0.00001~0.0003N에서 반응용액의 pH보다 더 낮은 최종 pH를 보이고 있는 것은 이들 시료 중에서 산도를 더 낮아지게 할 수 있는 광물(즉, 산발생 광물)이 용해됨을 의미한다. 반면에 유형 2와 3의 경우는 유형 1에 비해 pH에 대해 완충역할을 할 수 있는 탄산염 광물을 함유하고 있어, 0.003N의 질산 용액을 pH 6이상까지 중화시킬 수 있는 능력이 있다. 특히 유형 3의 경우 유형 2보다도 상대적으로 많은 탄산염 광물을 함유하고 있어 용출용액의 산농도가 0.1N이 될 때까지도 용출용

액의 최종 pH를 5.5까지 유지시킬 수 있는 중화능력을 지니고 있음을 나타낸다.

3.3. 반응용액의 산도변화에 따른 중금속 용출함량의 변화

폐광석 시료를 산도를 변화시킨 용액과 반응시킨 후 용출함량에 대한 변화를 Table 4에 정리하였다.

3.3.1. 비소

비소는 모든 시료에서 0.00001N의 질산용액과 반응하여 최초로 용출되었지만 용출함량은 미약하다. 유형 1의 비소 용출 특성은 최종 pH 2 이하에서는 반응용액의 농도가 증가할수록 용출된 비소함량이 미약하게 증가하는 경향을 보인다. 하지만 반응 후 pH 2 이하에서는 용출 농도가 급격히 증가하여, 최종 pH 1.0 도

Table 4. Concentrations of elements and final pH after 24h interaction with HNO₃ solution of increasing acidity (unit: µg/g).

Samples	HNO ₃	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
JP2-1	0.00001N	3.58	0.92	0.04	0.23	18.1	18.2	4.74	0.33	0.00
	0.00003N	3.43	0.66	0.03	0.24	16.9	18.5	4.71	0.09	0.58
	0.0001N	6.87	3.19	0.08	1.85	44.0	178.7	10.1	0.39	1.55
	0.0003N	3.35	0.96	0.03	0.28	17.6	22.5	4.90	0.17	0.00
	0.001N	3.28	1.31	0.05	0.38	21.4	33.1	5.11	0.20	0.24
	0.003N	2.85	2.09	0.06	0.79	27.8	74.2	5.96	0.44	0.39
	0.01N	2.04	8.84	0.11	3.79	34.4	350.8	7.02	0.90	0.62
	0.03N	1.66	34.0	0.16	8.12	39.0	775.0	8.45	1.52	0.86
	0.1N	0.94	720.4	0.88	40.35	45.7	3,304	11.4	1.08	1.57
JP2-3	0.00001N	7.13	6.70	0.03	0.00	0.25	0.00	0.16	0.37	0.00
	0.00003N	6.65	6.86	0.02	0.00	0.32	0.00	0.16	0.06	0.00
	0.0001N	3.44	0.86	0.04	0.23	16.47	18.0	4.30	0.45	0.00
	0.0003N	6.88	5.70	0.02	0.00	0.25	0.00	0.20	0.04	0.00
	0.001N	6.77	4.84	0.03	0.00	0.19	0.00	0.42	0.29	0.00
	0.003N	6.32	3.83	0.02	0.00	0.25	0.00	1.35	0.08	0.00
	0.01N	4.52	2.32	0.30	0.00	109.2	0.00	50.0	0.42	47.4
	0.03N	3.28	9.29	1.76	0.45	903.8	50.8	155.4	0.54	128.6
	0.1N	1.15	329.5	3.40	37.3	1,478	3,167	218.4	5.47	175.4
JP3-1	0.00001N	4.05	0.34	0.05	0.12	10.1	7.97	11.70	0.35	2.17
	0.00003N	3.84	0.26	0.05	0.13	9.62	8.39	11.95	0.00	2.55
	0.0003N	4.05	0.16	0.05	0.17	11.0	11.6	12.7	0.13	3.00
	0.001N	3.76	0.37	0.06	0.21	14.6	15.7	13.4	0.29	2.98
	0.003N	3.41	0.19	0.06	0.41	24.2	36.8	16.0	0.11	4.55
	0.01N	2.6	0.92	0.10	2.03	43.2	197.3	17.6	1.12	5.69
	0.03N	1.93	4.20	0.20	8.46	47.5	789.8	17.8	0.29	6.92
	0.1N	1.05	243.8	1.00	47.4	63.8	3,868	25.8	2.13	10.0
	JP4-1	0.00001N	4.08	0.52	0.04	0.22	2.22	18.04	10.0	0.42
0.00003N		4.16	0.29	0.03	0.11	1.39	6.33	4.85	0.13	0.00
0.0001N		4.92	0.36	0.03	0.00	0.29	0.00	2.34	0.32	0.00
0.0003N		3.99	0.52	0.04	0.32	2.58	26.1	10.5	0.17	0.66
0.001N		3.96	0.75	0.06	0.45	4.41	40.7	11.9	0.38	1.20
0.003N		3.7	1.03	0.07	0.94	10.2	89.3	13.6	0.40	2.22
0.01N		2.74	4.29	0.13	3.56	32.5	333.1	15.0	2.49	3.22
0.03N		2.99	14.81	0.25	10.0	45.0	961.7	16.9	8.10	4.44
0.1N		1.15	18.61	0.99	46.4	77.0	3,710	33.0	22.1	8.76

Table 4. (Continued)

Samples	HNO ₃	Final pH	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
JP4-2-2	0.00001N	8.51	3.33	0.03	0.00	0.97	0.00	0.62	0.38	0.00
	0.0003N	7.71	3.31	0.02	0.00	0.85	0.00	0.78	0.23	0.00
	0.001N	8.1	2.51	0.03	0.00	0.91	0.00	1.01	0.36	0.00
	0.003N	7.26	1.81	0.03	0.00	1.10	0.00	2.91	0.08	0.00
	0.01N	6.67	1.73	0.07	0.00	4.68	0.00	25.7	3.54	5.33
	0.03N	6.3	1.42	0.09	0.00	3.08	0.00	66.0	0.05	20.5
	0.1N	5.55	0.89	1.04	0.00	6.44	0.00	274.4	0.00	76.2
JP4-2-3	0.00001N	7.62	0.89	0.03	0.00	0.00	0.00	0.23	0.52	0.00
	0.0003N	7.66	0.66	0.02	0.00	0.15	0.00	0.25	0.37	0.00
	0.001N	6.72	3.05	0.03	0.00	0.76	0.00	0.64	0.36	0.00
	0.003N	6.72	0.64	0.02	0.00	0.04	0.00	0.25	0.10	0.00
	0.001N	3.23	0.54	0.02	0.00	0.00	0.00	0.68	0.34	0.00
	0.003N	5.99	0.24	0.03	0.00	0.00	0.00	4.29	0.08	0.00
	0.01N	3.92	0.46	0.91	0.00	10.82	0.00	181.6	0.78	76.8
	0.03N	3.12	1.23	1.45	0.03	50.84	0.82	337.3	1.85	137.8
	0.1N	1.21	5.74	2.40	13.3	122.5	1,260	838.7	23.7	212.9
JP8-1	0.00001N	3.43	1.59	0.05	0.35	7.33	29.5	2.16	0.30	0.00
	0.0003N	3.43	1.71	0.03	0.39	7.45	34.5	2.29	0.26	0.00
	0.003N	3.41	1.83	0.04	0.48	8.42	43.3	2.51	0.16	0.00
	0.001N	3.2	2.34	0.04	0.62	10.2	56.9	2.61	0.36	0.00
	0.003N	2.88	3.67	0.05	1.21	12.4	116.0	2.95	0.02	0.00
	0.01N	2.04	17.3	0.14	5.67	15.6	541.4	3.64	0.43	0.02
	0.03N	1.66	78.6	0.23	10.7	15.2	1,017	4.02	0.67	0.18
	0.1N	0.93	1,376	0.84	41.4	17.9	3,517	6.02	1.25	0.89
JP11	0.00001N	2.95	0.34	0.05	0.58	6.17	53.2	8.20	0.34	0.82
	0.0003N	2.73	0.21	0.04	0.58	6.05	52.7	7.87	0.00	0.92
	0.0001N	2.93	1.79	0.04	0.41	7.82	34.9	2.32	0.57	0.00
	0.0003N	2.91	0.27	0.05	0.65	6.33	59.3	8.46	0.17	0.95
	0.001N	2.83	0.30	0.06	0.71	7.19	66.0	7.94	0.30	0.82
	0.003N	2.65	0.24	0.05	1.21	9.11	114.1	9.14	0.41	1.18
	0.01N	2.05	1.00	0.17	7.23	12.7	703.9	8.96	1.11	1.31
	0.03N	1.76	3.86	0.41	21.4	14.3	1,890	9.93	0.65	1.89
	0.1N	1.17	160.28	2.33	117.4	16.8	7,280	12.9	1.20	3.28
	JP12-3	0.00001N	2.91	3.05	0.09	1.80	44.5	173.7	10.36	0.26
0.0003N		2.89	3.08	0.03	0.00	0.95	0.00	0.64	0.04	0.00
0.0001N		2.96	0.25	0.04	0.58	5.97	52.8	8.38	0.36	0.72
0.0003N		2.9	3.42	0.07	2.00	43.9	193.3	10.4	0.16	1.80
0.001N		2.81	4.08	0.10	2.21	48.7	211.5	10.6	0.19	1.61
0.003N		2.64	6.06	0.10	2.96	51.1	287.6	10.3	0.05	2.00
0.01N		2.06	18.1	0.22	9.61	71.5	907.6	10.6	0.52	2.18
0.03N		1.71	33.8	0.45	20.90	71.2	1,867	11.6	0.63	2.61
0.1N		1.09	777.7	1.74	82.9	87.6	5,914	13.6	3.91	3.61

달하면 160.3~1,376 µg/g이 용출되었다(Table 4). 이는 pH 2 이하의 강산성환경에서 용해될 수 있는 형태로 존재하는 비소의 용출이 시작됨을 지시한다. 질산농도 0.00001~0.03N 범위의 반응용액과 반응 후 최종 pH

7.6~3.1을 유지하는 유형 2는 초기 농도부터 비소의 용출이 시작되지만 미약하다. 그러나, 0.1N과 반응 후 최종 pH 1에 이르면 JP2-3과 JP4-2-3의 최고 비소 용출함량은 각각 329.5 µg/g, 5.74 µg/g으로 시료에 따

라 큰 함량차이를 보인다. 탄산염광물의 산 중화 반응으로 인하여 반응 시스템 내 pH가 비교적 높게 유지되는 유형 3은 산농도 0.00001N의 용액과 반응 후 최고 3.33 µg/g의 비소가 용출되었으며, 최종 pH가 감소할수록 비소 용출함량이 감소한다(Table 4).

3.3.2. 카드뮴

카드뮴의 용출함량은 산 0.00001N의 용액과 반응하여 0.03~0.09 µg/g 용출되고 있다. 유형 1 시료에서 카드뮴은 반응용액 0.00001~0.003N까지 거의 일정한 용출함량을 보이며, 0.003~0.03N 농도범위에서는 용출함량이 서서히 증가하다가 0.1N의 용액에서 용출함량은 0.84~2.33 µg/g으로 증가한다. 유형 2에서 카드뮴의 용출특성은 유형 1과 유사하다. 0.00001~0.003N 범위의 용액과 반응할 때까지 용출된 함량이 0.03~0.04 µg/g으로 일정하게 유지되지만, 0.01N 이상의 용액과 반응한 후 용출함량이 서서히 증가하기 시작하여 0.1N에서 급격하게 증가하는 형태이다. JP2-3은 0.01N, 0.1N 용액과 반응 후, 각각 전체 카드뮴 함량에 대하여 11.6%(1.76 µg/g), 22.4%(3.40 µg/g), JP4-2-3은 0.03N 용액(0.91 µg/g)으로부터 용출되는 비율이 급격히 증가하여, 0.1N용액에서 용출함량은 2.4 µg/g으로 전체 함량의 31.5%에 해당된다. 유형 3에 해당되는 JP4-2-2는 초기 0.00001N용액과 반응하여, 카드뮴이 0.03 µg/g 용출되었다. 0.0003N에서 0.09 µg/g으로 용출함량이 증가하지만, 0.0001N에서 0.03N까지 산도가 높아졌음에도 불구하고, 조금씩 감소하다가 0.01N에서 다시 증가하여 0.1N에서는 1.04 µg/g이 용출되었다(Table 4).

3.3.3. 철

철의 용출이 처음 시작되는 반응용액의 농도는 시료의 유형에 따라 차이가 있는 것으로 관찰되었다. 반응용액 범위 0.00001~0.001N에서 유형 2와 3 시료에서는 철의 용출이 인지되지 않는다. 그러나, 모든 유형 시료에서 0.003N 농도 이상 용액과 반응 한 후, 철 용출함량이 급격히 증가되는 것이 관찰되었다. 유형 1에 해당되는 시료 중 첨가된 0.00001N 용액에서 용출된 함량은 7.97~173 µg/g으로 0.003N 농도까지 용출함량이 일정하게 유지되었다. 0.001~0.1N 반응용액과 반응하게 되면, 첨가된 용액의 농도가 증가할수록 용출함량이 증가한다. 유형 1의 시료가 0.1N 용액과 반응하여 용출된 철 함량은 2,871~7,280 µg/g이며, 이는 전체 철함량의 12.6~24.9%에 해당된다.

유형 2의 철의 용출 특성은 0.01N 농도 이하에서는 용출이 발생하지 않으며, 반응 용액의 농도가 0.03N 이상에서 용출이 발생한다. 반응 용액 농도 0.1N에서 JP2-3, JP4-2-2는 각각 3,167 µg/g과 1,260 µg/g가 용출되어 전체 철함량의 13.4%, 8.3%가 용출되었다. 유형 3인 JP4-2-2에서는 반응용액의 질산농도가 0.1N에서도 용출된 철의 농도가 검출한계 이하였다(Table 4).

3.3.4. 코발트

코발트의 용출특성은 철의 용출특성과 매우 유사하며, 코발트의 용출이 발생하는 반응용액의 농도는 시료의 유형에 따라 차이가 있는 것으로 관찰되었다(Table 4). 유형 1 시료는 첨가된 반응용액 0.00001N에서 0.12~1.80 µg/g 용출되어, 0.001N까지 용출함량이 일정하게 유지되다가, 반응 용액의 농도가 0.003N 이상부터 용출되는 함량이 지속적으로 증가하였다. JP11과 JP12-3은 0.1N에서 용출함량이 각각 117.4 µg/g과 82.9 µg/g으로 가장 높았다. 유형 2에 해당되는 시료들은 반응용액 농도 0.003N 이하에서 용출 용액 내 코발트 함량이 검출한계 이하이며, 반응 용액 농도 0.03N부터 극소량이 용출되어, 0.1N에 급격하게 증가하여 13.3~37.3 µg/g이 검출되었다. 유형 3의 시료는 모든 농도의 용액과 반응한 용출용액에서 코발트는 전혀 검출되지 않았다(Table 4).

3.3.5. 구리

구리의 용출은 JP2-3을 제외하고 유형에 관계없이 유사한 용출거동을 보였다. 구리의 용출이 시작되는 반응용액의 농도는 시료에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다(Table 4). 유형 1시료와 0.00001N 용액과 반응한 용출액의 구리 농도는 0.02~44.5 µg/g으로 반응용액의 농도가 0.003N까지 증가할 때까지 별다른 농도 변화가 인지되지 않는다. 0.1N 용액과 반응한 후 구리 용출함량은 17.9~87.6 µg/g이다. 유형 1의 시료들은 0.1N과 반응하여 용출된 구리는 전체 함량의 3.54~32.6%로 비교적 넓은 범위를 보이고 있다. 유형 2 시료는 0.00001~0.003N 용액과 반응 후, 용출액의 구리의 함량은 극소량 내지 검출한계이하이지만, 0.01N 용액부터 급격히 증가하여, 0.1N의 반응용액의 용출액에서 JP2-3과 JP4-2-3로부터 용출된 구리함량은 각각 1,478 µg/g과 122.5 µg/g이었다. 유형 3 시료에서 0.00001~0.003N 범위의 반응용액에서 용출된 구리 함량은 0.97~1.10 µg/g이며, 반응용액의 농도 0.01N 이상에서 서서히 증가하여, 0.1N과 반응한 용출용액의 구리함량은 6.4 µg/g이

다(Table 4).

3.3.6. 망간

망간의 용출 특성은 구리와 유사하다. 반응용액의 산 농도가 증가함에 따라 용출되는 망간함량은 현저하게 증가하지만, 시료에 따라 증가되는 형태의 차이가 있는 것으로 나타났다. 유형 1의 경우 반응 용액의 농도가 0.03N 이하에서 용출되는 망간함량은 일정하게 유지되고 있다. 0.1N 용액과 반응한 결과 용출된 망간함량은 6~25.8 µg/g이다. 유형 2와 3의 망간의 용출 형태는 유형 1과 대조적이다. 0.00001N에서 망간의 용출함량은 0.16~0.62 µg/g으로, 유형 1에 비해 비교적 적은 함량이 용출이 일어나고 있다. 0.003N 용액과 반응할 때까지 뚜렷한 변화가 발생하지 않지만, 0.01N 용액과 반응한 용출액의 망간 함량이 급격히 증가한다. 0.1N 용액에서 용출된 망간의 함량은 유형 2의 JP2-3과 4-2-3은 각각 전체함량의 66.5%(218.4 µg/g)와 56.8%(274.4 µg/g)이며, 유형 3은 19.8%(838.7 µg/g)이다(Table 4 and Fig. 3).

3.3.7. 아연

아연은 용출이 발생하는 용액의 농도가 비교적 높게 나타났다. 농도가 낮은 반응용액에서 용출되는 아연의 함량은 매우 불규칙한 양상을 보이고 있으며, 이는 이온교환형태로 존재하는 아연이 반응용액과 반응으로 용출되는 함량이라고 할 수 있다. 유형 1의 시료에서 최초로 아연이 용출되는 것은 대개 0.00003N에서 0.001N 사이이다. 0.01N까지 반응용액의 농도가 증가함에도 불구하고 용출되는 아연 함량은 미약하다. 0.03~0.1N 용액의 용출액의 아연함량은 1.57~10.0 µg/g이다. 유형 2와 3의 시료는 모두 0.003N 용액과 반응할 때까지 아연의 용출이 발생하지 않으며, 0.01N 용액과 반응한 용출액에서 아연이 검출되어진다. 이때 용출된 아연함량은 JP2-3, JP4-2-2 및 JP4-2-3시료로부터 각각 47.4 µg/g, 5.33 µg/g 및 76.8 µg/g이었다(Table 4). 일단 0.01N에서 용출이 시작되면 아연의 용출함량이 급격하게 증가하게 된다. 0.1N의 용액과 반응한 용출액의 아연함량은 JP2-3, 173.4 µg/g, JP4-2-3, 76.2 µg/g 및 JP4-2-2, 212.9 µg/g이다(Table 4).

3.3.8. 납

0.00001N 용액에서 용출된 납 함량은 0.26~0.52 µg/g으로 매우 소량이지만, 모든 시료에서 용출되었다. 낮은 반응 농도에서 용출된 납의 함량은 0.01N 용액과

반응할 때까지 일정하게 유지되다가, 반응용액의 농도가 0.03N 이상부터 반응용액의 농도가 증가할수록 용출되는 납 함량도 증가되는 경향을 보인다. 유형 1의 모든 시료들은 반응 용액의 농도가 0.03N 이상일 때부터 용출이 시작되며, 0.1N용액과 반응한 후의 용출함량은 1.08~3.91 µg/g으로 매우 소량으로 검출된다. 하지만, JP4-1의 용출 특성은 다른 시료와 차이가 있는 것으로 나타났다. JP4-1은 용출함량이 증가하기 시작하는 반응 용액의 농도가 0.01N로, 유형 1의 다른 시료들에 비해 상대적으로 빠르게 용출함량이 증가하여 최대 22.1 µg/g이 용출되었다(Table 4). 유형 1의 시료들이 0.1N 용액과 반응하여 용출된 납의 함량은 2.5% 미만이고, JP4-1은 26.5%로 가장 높았다(Table 4). 유형 2에 해당하는 시료에 대한 납의 용출양상은 시료에 따라 차이가 없이 유형 1과 유사하다. 0.00001~0.03N의 질산용액과 반응할 때까지 용출함량의 변화가 인지되지 않지만, 0.3N과 반응하여 용출함량이 증가하는 형태를 보인다. JP2-3은 0.1N 용액과 반응하여, 전체 납함량의 2.45%에 불과한 5.47 µg/g 만이 검출되었지만, JP4-2-3은 전체 납함량의 23.9%인 23.71 µg/g를 용해시켜, 폐광석 시료 중에 가장 높은 납 용출비를 보인다. 유형 3에 해당하는 JP4-2-2는 반응용액과 반응하여도 산을 중화시킬 수 있는 탄산염광물이 다른 유형의 시료들에 비해 풍부하기 때문에 반응시스템을 pH 5.5이상으로 유지시킬 수 있다. 따라서, 0.00001N의 질산과 반응하여 용출된 함량은 0.3 µg/g으로 전체 함량의 0.21%에 해당되며, 반응용액의 질산농도가 증가하여도 용출함량의 변화가 뚜렷하게 인지되지 않는다(Table 4, Fig. 3).

3.4. 반응시스템 pH에 따른 중금속 용출비 변화

시료의 총 중금속 함량 대비 0.00001~0.1N 범위의 반응용액에서 용출된 원소의 비율을 파악하기 위하여 각 농도에서 용출된 중금속함량을 강산분해로 처리하여 분석된 원소의 총함량으로 나누어 다음과 같이 용출비(leaching ratio)를 계산하였다.

$$\text{용출비(leaching ratio)} = \frac{[M]_{0.01N-0.1HNO_3}}{[M]_{\text{acid digestion}}} \times 100$$

반응용액 농도 변화 0.00001N~0.1N에 따른 시료 특성별 중금속 원소의 용출비의 변화 형태를 반응용액의 농도변화와 각 원소의 용출비와의 함수관계를 Fig. 3에 나타내었다.

비소, 철, 코발트의 경우, 최초로 용출이 일어나는 pH가 2.0~1.0 사이로 매우 낮으며, 반응시스템의 pH

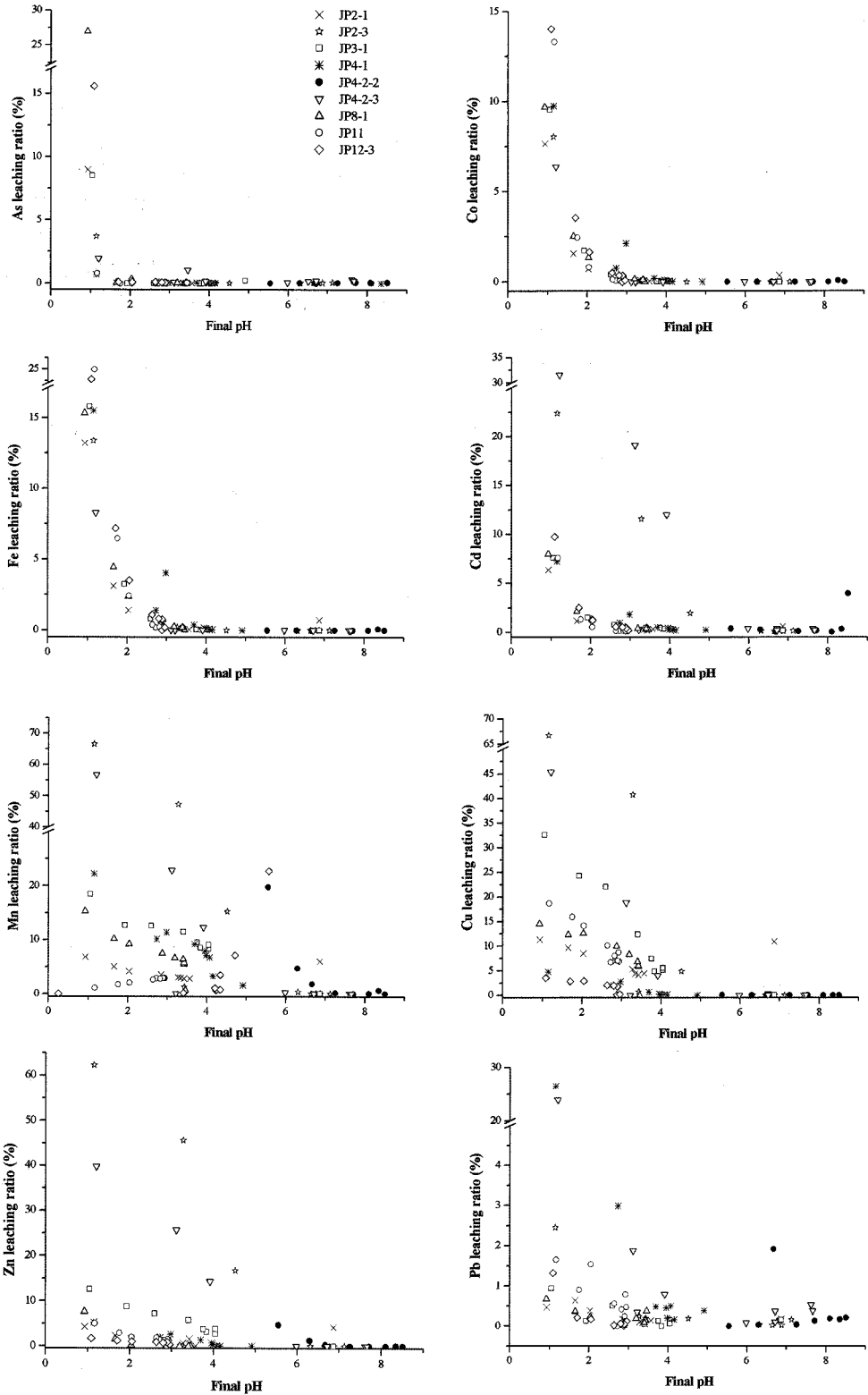


Fig. 3. Leaching ratios (%) of elements vs pH established after 24h interaction with HNO₃ solution of increasing acidity.

가 낮아짐에 따라 용출되는 함량이 증가하고 있지만, 0.1N에서 용출된 함량은 다른 원소에 비하여 비교적 적다. 비소가 최초로 용해가 시작되는 pH는 시료별로 약간씩 차이가 있으나, 평균 pH 2.0 정도에서 용출되기 시작한다. 최종 반응시스템의 pH가 1.0 까지 접근되었을 때, 시료별로 용출비의 차이가 현저하다. JP8-1의 경우 전체 비소함량의 약 27%가 용출되었으며, JP12-3는 전체 함량의 15%, JP2-1와 JP2-3은 8.5% 정도가 용출되었다. 이외에는 전체함량의 5%미만 용출되어 시료별 차이가 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 3). 철이 최초로 용해되기 시작하는 pH는 4.0 정도이며, 용출이 시작된 이후 용출용액의 pH가 감소함에 따라 점차 증가함이 나타난다(Fig. 3). 용출실험의 pH가 2.0~1.0에 도달하였을 때, 철의 용출비는 시료별로 차이가 있는 것으로 나타났다. 이 때, 전체 철함량의 24%가 용해되는 시료(JP11, JP12-3), 13-15%정도 용해되는 시료(JP2-1, JP3-1, JP4-1), 8%정도 용해되는 시료(JP8-1) 및 용출이 거의 되지 않는 시료(JP4-2-2)로 구분되었다. 용출이 거의 발생하지 않은 JP4-2-2시료는 0.1N 반응용액과 반응하는 경우에도 반응시스템의 pH가 5.5 이상 유지되었으며, 이는 방해석을 비교적 많이 함유하고 있기 때문이다. 코발트의 경우 pH 2.5 정도에서 용해되기 시작하며, 용출된 함량은 철에 비해 낮지만 시료별로 철과 같은 용출특성을 나타냈다. 비소, 철 및 코발트는 전체함량의 30% 미만이 산성 pH환경에서 용해되는 형태로 존재하고, 나머지는 혼합산을 이용해야만 분해되는 형태로 존재한다는 것을 알 수 있다.

구리, 아연, 망간 및 카드뮴은 서로 같은 용출특성을 나타내고 있다(Fig. 3). 원소의 종류에 따라 최초로 용해가 일어나는 pH는 서로 다르지만, 비소, 철 및 코발트보다는 높은 pH에서 용출이 시작되었으며, 각 원소의 용출된 함량과 용출속도는 시료별로 차이가 있다. 구리와 아연은 각각 pH 5.0과 6.0에서 용출이 일어나기 시작하였으며, 반응시스템의 최종 pH가 감소함에 따라 용해되는 양은 증가하고 있다. 비교적 용출 용액의 산도를 완충시킬 수 있는 능력을 가진 유형 2의 경우, pH 4.5~6.5 이하에서 급격하게 반응속도가 증가하여 pH 2.0~1.0 사이에서는 구리는 전체함량의 45.4~66.7%, 아연은 전체함량 40~63%가 용출되었으며, 다른 유형의 시료들에 비해 비교적 많은 양을 용해시키는 것으로 나타났다. 반면, 유형 3의 시료의 경우, 반응시스템의 최종 pH가 높아 구리와 아연 모두 용해가 거의 일어나지 않고 있다. 유형 1의 시료들의

경우, pH 1.0~2.0 사이에서 용출되는 구리함량의 차이가 시료별로 차이가 뚜렷하며, JP3-1은 전체 구리함량의 30% 정도, JP8-1 및 JP2-1 시료는 전체 구리함량의 10~20% 정도, JP4-1과 JP12-3 시료는 전체함량의 10%정도가 용출되었다. 이와는 달리, 아연의 용출 특성은 유형 1의 시료들 중 JP3-1(12.6%)를 제외하면 모두 5% 이하의 낮은 용출율을 보이고 있다. 일반적으로, 반응시스템의 최종 pH 1.0~2.0에 도달하였음에도 불구하고 아연의 경우 평균 7%미만 용출된 것으로 나타났다. 반면에 유형 2의 시료들에서 최종 pH 1.0에 가까울 때, 전체 아연함량의 39.7~62.3%를 용출시킨다. 따라서, 구리와 아연은 유형 2 시료에서 pH가 감소하는 환경에서 쉽게 용해될 수 있는 형태가 약 40~65% 정도이다. 망간이 최초로 용해되는 pH는 원소 중에서 가장 높은 7.0이다. 반응시스템의 최종 pH가 1.0~2.0에 도달하였을 때 망간 용출비는 시료별로 차이가 있었다(Fig. 3). 유형 2의 시료들은 최종 pH가 1.0~2.0에 도달하였을 때, 용출된 망간함량이 급격하게 증가하여, 전체 함량의 약 57~67%를 용해시켰다. 유형 3, JP4-2-2는 다른 원소들은 대부분 용출이 발생하지 않았지만, 망간은 반응시스템의 최종 pH 8.0 정도에서도 아주 소량의 망간이 용출되었으며, pH가 낮아짐에 따라 미약하게 증가하였다. 반응용액의 농도가 0.1N일 때, 최종 pH 5.5로 약한 산성환경이었으며, 이 때 용출된 망간 함량은 전체함량의 20%정도이었다. 유형 1의 시료들은 pH 4.0으로 낮아짐에 따라 용해반응속도가 완만하게 증가하며, 최종적으로 pH 1.0에서는 약 20% 정도 용출되거나(JP4-1, JP3-1, JP8-1, JP11) 혹은 약 6% 정도만 용해되기도 하였다(JP2-3). 카드뮴이 최초로 용해가 시작되는 pH는 유형 1은 2.0~3.0 사이이고, 유형 2는 3.0~4.0 사이이다(Fig. 3). 용출이 시작되면 반응시스템의 최종 pH가 낮아짐에 따라 용출되는 양이 증가한다. 유형 1의 경우는 최종 pH가 1.0에 도달하였을 때, 용출된 카드뮴은 전체 함량의 0.91~9.76%이었지만, 유형 2는 전체 카드뮴 함량의 22.4~31.5%를 용출시키고 있다. 유형 3에서 카드뮴 용출은 다른 원소와 마찬가지로 거의 검출되지 않았다.

납의 경우, JP4-1을 제외하고는 반응시스템의 최종 pH 1.0~2.0에서도 전체함량의 5% 이하만이 용출되는 특성을 보였다. 따라서 장풍광산 내 폐광석에 포함된 납은 대부분 혼합산에 의해 용해되는 형태가 주를 이루고 있음을 지시한다. JP4-1은 최종 pH 1.0 정도에서 56.8 µg/g이 용출되었으며, 전체 함량의 23.7%가 용해된 것이다.

4. 토 의

4.1. 중금속과 미량원소의 용출거동 특성

장풍광산의 폐광석에 대한 용출실험을 실시한 결과, 중금속 및 미량원소의 용출거동 특성은 크게 비소-코발트-철형태와 구리-망간-카드뮴-아연형태와 납으로 구분될 수 있다(Fig. 3).

4.1.1. 비소-코발트-철의 용출 특성

유형 1 시료는 비소, 코발트 및 철의 용출특성이 서로 매우 유사한 경향을 갖는다. pH 5.0~1.5 사이에서 미량으로 검출되는 이들 원소의 함량은 이온교환형태로 존재하였던 비소, 코발트 및 철이 용출됨을 의미하고 있으며, pH가 낮아짐에도 불구하고 이들 원소들의 용출함량이 증가하지 않고 있는 것은 이들 원소들이 탄산염광물과 수반되어지지 않았음을 지시한다. 또한 최종 pH가 1.5 이하가 되는 지점에서 용출량이 급격하게 증가하는 양상을 보이는 데, 이는 강산성환경에서 용해될 수 있는 산화광물 또는 황화광물로 존재하던 것이 용해되고 있음을 지시하고 있다.

유형 2의 시료는 pH 5.0~1.5 사이에서는 유형 1과 비슷한 용출함량이 검출되었지만, pH 1.5 이하에서 용출된 비소, 코발트 및 철의 함량은 유형 1에 비해 비교적 적게 용출되었다. 이것은 유형 2의 시료에는 pH에 대한 완충작용을 할 수 있는 광물(점토광물 또는 탄산염광물)을 함유하고 있어, 반응용액에 대한 중화작용으로 용출반응을 지연시켜 강산성에서 용해될 수 있는 비정질 산화철 형태로 존재하는 이들 원소의 용출을 억제하였을 것으로 추정된다.

유형 3의 시료는 산에 대한 중화작용을 할 수 있는 탄산염광물이 풍부하기 때문에 0.1N 용액과 반응하여 최종 pH 5.5를 유지하고 있다. 따라서 유형 3에서는 코발트와 철은 전혀 용출함량이 검출되지 않고 있으며, 최종 pH 8.5~5.5 사이에서 검출된 비소의 용출함량은 적지만 광물형태로 존재하는 비소의 용출이 아닌 이온교환형태로 존재하는 비소의 탈착만을 의미한다.

4.1.2. 아연-구리-망간-카드뮴의 용출 특성

아연과 구리, 망간 및 카드뮴의 용출 특성은 서로 매우 유사한 특징이 관찰되었다. 시료의 유형에 따라 아연, 구리, 망간 및 카드뮴등의 원소들이 처음 용출되는 최종 pH가 다른 것으로 관찰되었다.

유형 1에서는 아연, 카드뮴, 구리 및 망간의 원소들이 최초로 용출되기 시작하는 pH는 5.0~3.0이며, 비소, 코발트 및 카드뮴에 비해 아연의 용출함량이 다소

높게 검출되었다. 이는 아연이 이들 원소보다 이온교환형태로 존재하는 함량이 더 우세하기 때문이다(Lee *et al.*, 2005). 또한, 최종 pH가 낮아짐에 따라 용출함량이 증가함이 인지되고 있는데, 이는 아연, 구리 및 망간이 탄산염광물의 형태로 존재하는 것이 우세하기 때문이다. 하지만 카드뮴은 이런 양상이 뚜렷하지 못하며, pH 1.5 이하의 조건에서 다소 증가하는 것으로 나타나며, 비정질 산화철광물 형태로 존재하는 카드뮴의 용해를 의미한다. 망간, 아연 및 구리 역시 pH 1.5 이하에서 용출함량이 다소 증가하고 있어 산화철광물이나 황화광물로 존재하는 것이 용출됨을 지시한다.

유형 2에서 아연, 구리, 망간 및 카드뮴의 초기 용출함량이 유형 1에 비해 낮은데, 이것은 이 원소들이 이온교환형태로 존재하는 비율이 낮음을 지시한다. 하지만 최종 pH 5.0~1.5 사이에서 용출함량이 증가하기 시작한다. 따라서 유형 2에서의 아연, 구리, 망간 및 카드뮴이 산성 환경에서 쉽게 용해될 수 있는 탄산염광물 형태(예: 방해석의 치환 혹은 공침)가 비교적 우세하기 존재하기 때문이다(Lee *et al.*, 2005). pH 1.5 이하의 산성환경에서도 이들 원소의 용출함량이 증가하고 있는데, 이는 비정질 산화철 형태로 존재하는 것들이 용출됨을 지시한다.

유형 3에서 구리와 카드뮴은 이온교환 존재 형태가 미량 용출되었지만, 아연과 망간은 최종 pH 6.3~5.5 범위에서 탄산염광물 형태가 용출되었다.

4.1.3. 납의 용출 특성

납의 용출은 JP4-1을 제외하고 다른 원소에 비해 상당히 적게 나타났다. 유형 1과 2 시료는 pH 1.5 이하에서도 2.5% 미만의 용출비를 나타내고 있다. 이는 이온교환형태로 존재하는 극소량의 납을 제외하고는 대부분 혼합산에 의해 분해되는 상태, 즉 잔류형태로의 존재를 지시한다(Lee *et al.*, 2005). 하지만, JP4-1은 pH 3 이하에서 용출함량이 증가하기 시작하여 최종 pH 1.2에 이르면, 전체 납 함량의 26.5%가 용출된다. 이것은 JP4-1에 함유되어 있는 비정질 산화철의 형태로 존재하는 납이 용출됨을 나타낸다.

최종 pH를 5.5 이상 유지되는 유형 3에서도 용출함량의 변화가 뚜렷하게 인지되지 않는다. 용출용액에서 검출된 납함량은 이온교환형태로 존재하던 납이 탈착된 것으로 판단된다.

4.2. 원소의 이동성

최종 pH와 각 중금속 및 미량원소의 용출실험 결과

를 기초하여 원소의 이동성을 추정할 수 있다. 반응용액의 pH가 낮아짐에 따라 용출되는 각 원소의 용출비는 변화의 폭이 크지 않다. pH 1.0~2.0에 도달하였을 때까지의 용출비는 일부시료의 구리, 아연 및 망간 용출함량이 높았던 것을 제외하면 대부분 시료에서 중금속의 용출비는 낮았다. 산성비는 장풍광산 주변에 포함되어 있는 아연, 망간, 구리를 쉽게 용출시켜 이동성을 크게 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다. 용출함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH를 기준으로 각 원소의 상대적인 이동성을 정리하면 망간·아연>카드뮴>구리>>철·코발트>비소>납 순서이다.

5. 결 론

1. 장풍광산의 폐광석시료에서 주변의 오염되지 않은 토양의 함량을 비교한다면, 농집이 많은 순서는 비소>구리>납>코발트 순서이다. 이는 장풍광산주변에 오염확산이 우려되는 중금속 원소는 비소, 구리, 카드뮴 및 납임이 밝혀졌다.
2. 장풍광산의 폐광석을 대상으로 실시한 반응용액의 산농도 변화에 따른 최종 pH값의 변화형태는 산도(pH)를 더 낮아지게 할 수 있는 광물의 용해 작용으로 반응 용액 pH보다 더 낮은 최종 pH를 나타내는 것(유형 1)과 pH를 완충할 수 있는 광물이 존재하여 반응용액의 pH보다 더 높은 pH를 유지하는 형태(유형 2·3)로 구분되었다.
3. 비소, 코발트와 철은 최종 pH 1.0~1.5에서 처음으로 용출이 시작되며 망간, 아연, 구리 및 납은 pH 5.0~8.0, 카드뮴은 2.0~3.0 사이에서 용출이 처음으로 시작되었다. 반응용액의 최종 pH가 1.5 이하가 되면 비소, 코발트 및 철은 급격하게 용출량이 증가되며, 망간, 아연, 구리 및 카드뮴은 pH 3.0~4.0 사이에서부터 증가하기 시작한다.
4. 원소의 용출거동 특성은 크게 비소-코발트-철, 아연-구리-망간-카드뮴과 납 형태로 구분되며, 반응용액의 최종 pH 5.0~1.5사이에서 용출되는 원소는 폐광석에 함유된 이온교환형태 및 탄산염광물형태가 용해되어 검출되었다. 반응용액의 최종 pH 1.5 이하에서 용출되는 원소는 산화광물로 침전 혹은 공침된 형태가 용해되는 것으로 판단된다.
5. pH 5 이하의 산성비는 장풍광산 폐광석 내의 아연, 망간 및 구리를 쉽게 용출시킬 것으로 판단된다. 용출함량과 관계없이 초기 용출이 발생하는 pH를 기준으로 각 원소의 상대적인 이동성(mobility)을 정리해

보면, 망간·아연>카드뮴>구리>>철·코발트>비소>납 순서이다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기관고유사업(전국 급속광화대 권역별 중금속해체 전과정 평가 및 자연안정화기술 개발)의 위탁 연구 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

Ahn, J.S., Kim, J.Y., Cheon, C.M. and Moon, H.S. (2003) Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailing and their leaching potential, *Econ. Environ. Geol.*, v. 36, p. 27-38.

Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Jambor, J.L. and Weisener, C.G. (2003) The geochemistry of acid mine drainage. In: Sherwood Lollar, B. (Ed.) *Environmental Geochemistry*. Holland, H.D., Turekian, K.K. (Exec. Eds.), *Treatise on Geochemistry*, v. 9. Elsevier, p. 149-204.

Strömberg, B. and Banwart, S.A. (1999) Experimental study of acidity-consuming processes in mining waste rock: some influences of mineralogy and particle size. *Applied Geochemistry*, v. 14, p. 1-16.

Dold B. and Fontbote, L. (2002) A mineralogical and geochemical study of element mobility insulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, v. 189, p. 135-163.

Frau F. and Ardau C. (2003) Geochemical controls on arsenic distribution in the Bacca Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining, *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 1373-1386.

Jambor J.L. (1994) Mineralogy of sulfide rich tailings and their oxidation products. In: Jambor J. L., Blowes DW (eds) *Environmental geochemistry of sulfide mine-wastes*. Mineralogical Association of Canada Short Course 22, Mineralogical of Canada, Nepean, Canada, p. 59-102.

Sánchez España, J., López Pamo, E. and Santofimia Pastor, E. (2007) The oxidation of ferrous iron in acidic mine effluents from the Iberian Pyrite Belt (Odiel Basin, Huelva, Spain): Field and laboratory rates. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 92, p. 120-132.

Kim, J.S., Han, S.H., Choi, S.H., Lee, K.J., Lee, I.G. and Lee, P.K. (2002) Correlation interpretation on the leachate flow by AMD of the geophysical and geochemical data from Jangpoong abandoned mine. *Jour. of the Korean Geophysical Society*, v. 5, p. 19-27.

Lee, I.G., Lee, P.K., Choi, S.H., Kim, J.S. and So, C.S. (2005) Chemical Speciation of Heavy Metals in Geologic Environments on the Abandoned Jangpoong Cu Mine Area, *Econ. Environ. Geol.*, v. 38, p. 699-705.

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, Applied Geochemistry, v. 20, p. 1687-1703.
Lee, S.H. and Kim, J.H. (1972) Geological map of Korea:

Goesan sheet (1:50,000), Geological survey of Korea, Seoul Korea.

2008년 12월 1일 원고접수, 2008년 12월 22일 게재승인.