

강원광산과 동해광산주변 중금속 함유 토양입자의 이화학적·광물학적 특성연구

A Study of Physicochemical and Mineralogical Properties of Heavy Metal Contaminated-Soil Particles from the Kangwon and Donghae Mines

이 충 현(Choong Hyun Lee)¹ · 김 영 재(YoungJae Kim)¹ · 이 선 용(Seon Yong Lee)¹ ·
박 찬 오(Chan Oh Park)^{2,3} · 성 유 현(Yoo Hyun Sung)² · 이 재 영(Jai-Young Lee)³ ·
최 의 규(Ui Kyu Choi)⁴ · 이 영 재(Young Jae Lee)^{1,*}

¹고려대학교 지구환경과학과

(Department of Earth & Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-713, Korea)

²한국광물자원공사

(Korea Resources Corporation, Seoul 156-706, Korea)

³서울시립대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea)

⁴한국광해관리공단 광해기술연구소

(Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation, Cheonan 331-803, Korea)

요약 : 국내 강원광산과 동해광산 주변 토양입자의 이화학적 광물학적 특성을 이용해 이들 광산주변 내 토양 중금속 오염 원인을 규명하고자 하였다. 입도에 따른 중금속의 농도를 분석한 결과 강원광산의 경우 가장 큰 입경군인 10~18 mesh 구간에서 비소가 250.5 ppm, 가장 작은 325 mesh 이하 구간에서 445.7 ppm으로 나타났다. 동해광산의 경우에도 마찬가지로 10~18 mesh 구간에서 비소 70.4 ppm, 납 1,055 ppm, 아연 789.9 ppm으로 나타났으며 325 mesh 이하 구간에서 비소 117.7 ppm, 납 2,295 ppm, 아연 1,346 ppm으로 입도가 작아질수록 농집되는 경향을 보였다. 중금속과 토양 내 광물의 상호작용을 분석하기 위해 물리적 선별(자력, 부유선별) 후, 이들 시료에 대한 X-선 회절분석과 주사전자현미경 분석결과 강원광산 시료의 주 구성광물은 석영, 운모, 조장석, 녹니석, 자철석, 각섬석으로 확인되었으며 동해광산 시료에서는 석영, 운모, 고령석, 녹니석, 각섬석, 금홍석이 주 광물들로 나타났다. 강원광산의 자철석은 비소 농도와의 상관성이 매우 좋은 것으로 나타난 반면, 동해광산 시료에서는 티탄철석이 확인되었으며 미량의 비소를 포함하는 것으로 나타났다. 이 같은 결과들은 토양 내 광물의 이화학적 정보와 광물학적 특성 규명이 토양 오염원 형태와 이를 바탕으로 한 토양환경 오염처리에 매우 중요함을 시사하고 있다.

주요어 : 광물학적 특성, 중금속, X-선 회절분석, 자철석, 티탄철석

ABSTRACT : Soil samples collected at the Kangwon and Donghae mines were investigated for the characterization of heavy metals using physicochemical and mineralogical properties. Arsenic (As) concentrations of soil samples sieved above 18 mesh and under 325 mesh at the Kangwon mine are

*Corresponding author: +82-2-3290-3181 Email: youngjlee@korea.ac.kr

250.5 to 445.7 ppm, respectively. For soil samples sieved above 18 mesh at the Donghae mine, the concentrations of As, Pb, and Zn are 70.4, 1,055, and 781.9, while 117.7 ppm for As, 2,295 ppm for Pb, and 1,346 ppm for Zn are shown for the samples sieved under 325 mesh. XRD and SEM data indicated that the samples from the Kangwon mine included quartz, mica, albite, chlorite, magnetite, and amphibole while those from the Donghae mine contained quartz, mica, kaolinite, chlorite, amphibole, and rutile. SEM-EDS showed that magnetite found in the samples at the Kangwon mine was positively correlated with arsenic concentrations whereas ilmenite in the samples from the Donghae mine contained only small amount of As. Our results suggest that physicochemical and mineralogical characterization plays an important role in optimizing recovery treatments of soils contaminated in mine development areas.

Key words : mineralogical properties, heavy metal, XRD, magnetite, ilmenite

서 론

국내에서는 급속한 경제성장과 산업화에 따라 금속 및 비철금속에 대한 수요가 증가해 왔으며, 특히 1970년대 이후 산업구조 고도화에 따른 비철금속의 수요 증가로 많은 광산들이 국내에서 가행되어졌다. 그러나 이들 광산의 휴·폐광에 따른 기 광산개발 인근지역에서는 채광, 선광 및 제련 과정에서 생성되었던 광미 입자들의 유출과 광산 폐수로 인해 많은 중금속 오염사례들이 보고되고 있다(Bowell *et al.*, 1994; Van Damme *et al.*, 2010). 예를 들면 선광된 정광의 제련과정 시 주변 토양에 비산되는 미세입자들에는 원광석의 비소(As), 납(Pb), 구리(Cu) 등과 같은 중금속들이 포함되어져 있고(Knight and Henderson, 2006), 특히 이들 중금속 중 비소는 자연환경에서 비소 3가(arsenite)와 5가(arsenate)의 착염을 형성하며 pH와 Eh에 따라 다양한 형태로 토양 및 지하수에 잔존하는 것으로 보고되고 있다(Buckley and Walker, 1988; Korte and Fernando, 1991; Walker and Jamieson, 2005). 이러한 다양한 존재형태의 중금속은 토양 오염을 비롯한 매우 많은 환경오염을 일으키는 주요 인자 중 하나로써 농산물이나 가축에 축적되어 결과적으로 인체에까지 해를 끼치며 암을 비롯한 혈관계 질병, 신경 질환, 피부병 등과 같은 질병을 야기시키는 것으로 보고되고 있다(Smedley and Kinniburgh, 2002; Hopenhayn, 2006).

그동안 국내에서는 토양 내 존재하는 중금속을 제거하기 위한 많은 시도가 있었으나 불행하게도 토양 내 중금속의 존재형태를 우선 파악하고 이를 바탕으로 한 최적의 정화기법이 그동안 제시되지 못해 왔다. 일반적으로 중금속의 화학적인 존재형

태를 규명하기 위한 토양 중금속 정화 연구들에서는 Tessier *et al.* (1979)의 연구에서 정립한 5단계 연속 추출법을 사용하여 토양 내 중금속을 각각 이온교환성 형태와 탄산염, 철/망간 산화물, 유기물, 규산염과 결합되어 있는 형태들로 구분하고 있다. 이러한 정립에도 불구하고 토양 내 존재하는 중금속의 다양한 존재형태와 이화학적 특성은 연구 대상지역의 토양을 구성하고 있는 광물의 특성에 따라 크게 변하므로 무엇보다 이들 중금속을 함유하고 있는 토양 광물에 대한 이해가 필수적으로 수반되어야 한다. 특히 중금속 저감은 광물의 형상, 결정형, 다른 광물과의 연계성과 같은 광물학적인 특성에 따라 결정된다(Walker and Jamieson, 2005; Dermont *et al.*, 2008). 이러한 연계된 광물상의 규명과 광물학적 특성이 중금속의 존재형태에 미치는 영향이 매우 지배적임에도 불구하고 이를 기반으로 한 토양 오염 특성 연구는 국내에서 아직 미비한 실정이다.

이에 본 연구에서는 강원광산과 동해광산의 비소 및 납으로 오염된 토양을 연구 대상 토양으로 선정하고 토양 입자 선별 기법을 적용하여 이들 토양 내 존재하는 입자들의 이화학적, 광물학적 특성에 따라 오염 중금속의 존재형태를 규명하고자 하였다. 연구 결과 강원광산의 토양에는 비소가 자철석(magnetite)과 연관되어 있었으며 동해광산에서는 비소와 티탄철석(ilmenite)과의 상관성이 높은 것으로 나타났다. 이와 같은 연구 결과는 향후 광물자원 개발 현장에서 광물학적 정보를 바탕으로 한 자원개발 및 토양환경 오염처리에 크게 기여할 것으로 여겨진다.

연구방법

연구지역 및 시료 채취

본 연구의 대상지역은 강원광산과 동해광산 지역으로 설정하였다. 강원광산은 강원도 정선군 화암면 물운1리 인근에 위치하며 조선시대 때부터 금, 은광이 개발되었으며 정부 수립 후까지 생산이 계속되었다. 강원광산 주변의 주거지와 농경지는 대부분 하천변에 분포하였으며 광산개발 또한 이를 따라 이루어졌다. 이 지역에서 채광되던 광석 광물은 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS₂)이며 선광장 및 광미장 부지에서 유출되는 광미찌꺼기 및 폐석들이 계곡을 따라 유실되어 인근 토양에 존재하는 것으로 판단된다. 동해광산은 경상남도 고성군 동해면에 위치하며 단층파쇄대를 충전한 맥상의 금, 은, 구리, 납, 아연 광상이며 광석 광물로는 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS₂), 황철석(FeS₂), 황비철석(FeAsS) 등이다. 하천변에 방치되어 있던 광·폐석의 유출로 인하여 수계 주변 농경지로 확산되었을 가능성이 큰 것으로 사료된다. 따라서 시료 채취는 조사지점의 현황 등을 고려하여 각 광산의 폐석장 및 광미장 부지로 이용되었던 토지인 강원광산 인근의 물운 1리 지번 195 지역과 동해광산의 장좌리 지번 1192 지역에서 핸드 오거를 이용하여 채취하였으며 대표성을 기하기 위해 각 지역에서 3 m의 간격을 두고 삼각형 모양으로 세 지점을 선정해 깊이 0~30 cm의 표토 시료를 채취한 후 고르게 배합하여 분석에 이용하였다.

중금속 농도 분석

입도분류에 따른 중금속의 오염농도를 확인하기 위하여 FRITSCH analysette 3 습식 분급기를 사용하여 강원광산과 동해광산에서 채취한 시료에 대해 정밀 분급을 수행하였다. 공급되는 공정수의 유량은 2.5 ml/sec, 진동폭은 1.5 mm 진동시간은 5 sec, 분급시간은 20 min이며 입도 분급 구간은 10 mesh, 18 mesh, 35 mesh, 50 mesh, 100 mesh, 200 mesh, 325 mesh 체를 이용하여 수행하였다. 입도분류 후 각각의 체에서 분리된 토양시료를 여과 후 60°C에서 24 h 동안 건조 후 토양오염공정 시험기준에 따라 왕수 추출 후 유도결합플라즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma - atomic

emission spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 중금속 농도분석을 실시하였다.

중금속 입자 선별

비소와 철 산화물과의 상호작용에 대한 기존 연구들에서는, 비소 3가와 5가 이온들은 철 산화광물들과의 상관성이 매우 큰 것으로 보고되고 있다 (Manning *et al.*, 1998; Goldberg and Johnston, 2001; Appelo *et al.*, 2002; Dixit and Hering, 2003). 이에 비소와 철 함유 광물들과의 상관성을 확인하기 위하여 자력선별을 사용하였으며, 대상광산의 광석광물이 방연석(PbS), 섬아연석(ZnS), 황동석(CuFeS₂), 황철석(FeS₂) 등의 황화광물로 이루어져 있으므로 이와 같은 황화광물들의 선별을 위하여 부유선별을 실시하여 중금속 원소들 간의 상관성을 파악하였다. 자력선별은 England Boxmag Rapid사의 Rapid Limited 습식자력선별기를 이용하였으며 200 mesh (75 μm) 이하의 시료를 대상으로 자력 조건은 5,000 G, 10,000 G, 20,000 G로 나누어 실시하였다. 유체의 고액비는 1 : 10, 교반속도는 200 rpm으로 유체의 속도는 전기식 펌프를 이용하여 조절하였다. 각 조건에서 분리된 자성시료와 비자성시료를 여과 후 60°C에서 24 hr 동안 건조 후 분쇄하여 왕수 추출 후 유도결합플라즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES)로 중금속 농도를 분석하였다.

부유선별은 볼밀(ball mill)을 이용하여 마광과정을 거침으로써 토양입경의 균질성 확보와 토양 표면의 산화막을 파괴하여 부유선별 시약이 잘 반응할 수 있도록 하였다. 부유선별기는 Metso Minerals사의 Suspended Type 기기를 이용하였으며 분산제, 포수제와 기포제의 종류 및 부유 시간을 달리하여 대상 시료를 선별하였다. 이 또한 각 조건에서 부유된 시료를 여과 후 60°C에서 24 hr 동안 건조 후 분쇄하여 왕수 추출 후 중금속 농도분석을 실시하였다.

연속추출법을 통한 중금속 분포 분석

토양 내에 존재하는 오염 중금속의 존재형태를 분석하고자 강원광산과 동해광산 토양시료를 1 g 씩 채취한 후 Tessier의 5단계 연속추출 방법(Tessier *et al.*, 1979)에 의거하여 추출하였으며 유도

Table 1. Metal Concentration of the Contaminated Soils Collected at the Kangwon Mine, Jungsun, Kangwon Province and Donghae Mine, Gosung, Kyungnam Province in Korea

Sample	Particle size (mesh)	Concentration (ppm)				
		As	Cd	Cu	Pb	Zn
KW-195	10/18	250.5	2.9	63.0	63.8	54.2
	18/35	267.1	2.9	76.2	74.0	67.8
	35/50	365.9	2.8	82.4	75.2	74.2
	50/100	371.8	2.8	97.2	82.2	78.0
	100/200	412.1	3.0	103.5	88.0	102.6
	200/325	408.7	3.2	110.7	112.1	114.9
	-325	445.7	3.3	114.0	138.7	118.1
DH-1192	10/18	70.4	8.5	62.2	1,055	789.9
	18/35	77.7	8.6	65.0	1,125	781.9
	35/50	83.2	9.3	85.8	1,186	856.9
	50/100	108.7	10.1	75.5	1,229	917.4
	100/200	96.07	10.8	93.5	1,803	1,014
	200/325	111.5	11.6	102.7	2,069	1,108
	-325	117.7	11.6	108.9	2,295	1,346

결합플라즈마 원자방출분광기(inductively coupled plasma - atomic emission spectrometer, ICP-AES)를 이용하여 중금속의 농도를 분석하였다.

X-선 회절(XRD) 분석

물리적인 선별기법(자력선별, 부유선별)을 통해 분리된 시료 중 중금속의 농도가 높은 시료를 대상으로 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 실시하여 존재하는 광물상을 확인하고자 하였다. 시료를 분말(powder) 형태로 만든 후 Rigaku 社의 D/MAX-2500V/PC를 이용하여 Cu-K α 광원으로 수행하였으며, 분석조건은 2 theta 5~65°의 범위에서 스캔속도(scan speed)는 1°/min, 스텝 사이즈(step size)는 0.01°으로 측정하였다.

주사전자현미경(FE-SEM/EDS) 분석

주사전자현미경(field emission scanning electron microscope/energy dispersive spectrometer, FE-SEM/EDS)은 연구 대상으로 하는 입자의 형상과 입자를 구성하는 원소 성분을 확인하기 위해 가장 보편적으로 사용되는 분석기기로서 대상지

역 토양에서 중금속 원소를 포함하는 광물입자의 형상과 중금속 원소의 확인을 위해 자력선별과 부유선별을 실시한 토양시료 중 중금속의 농도가 높은 시료를 선택하여 주사전자현미경 전용 홀더에 탄소 테이프로 고정시키고 백금도금 후 관찰하였다.

연구결과 및 토의

대상지역 중금속 농도 분석

대상지역인 강원광산과 동해광산 인근 오염토양의 중금속 농도 분석을 실시한 결과를 표 1에 나타내었다. 강원광산의 경우 비소가 최저 250.5 ppm에서 최고 445.7 ppm으로 토양오염 대책기준의(75 ppm) 3.3~6배를 넘는 것으로 나타났으며 동해광산의 경우 비소는 최저 70.4 ppm에서 최고 117.7 ppm, 납은 최저 1,055 ppm에서 최고 2,295 ppm, 아연은 최저 781.9 ppm에서 최고 1,346 ppm으로 토양오염 대책기준(비소: 75 ppm, 납: 600 ppm, 아연: 900 ppm)을 각각 1.5배, 3.8배, 1.5배 가량 초과한 것으로 확인되었다. 또한 토양오염 기준을 초과하는 대상지역의 중금속 오염은 입도가 작아질수록 각 중금속의 농도가 증가하는 경향

Table 2. Arsenic (As) Concentration of the Soils Selected by Magnetic Separation at the Kangwon Mine, Jungsun, Kangwon Province in Korea

Sample	Magnetic condition (Gauss)	As (ppm)	
		Mag	Non-Mag
KW-Mag-1	5,000	537.6	386.5
KW-Mag-2	10,000	604.7	379.7
KW-Mag-3	20,000	658.8	372.7

* Mag: Selected by magnetic separation

* Non-Mag: Not selected by magnetic separation

Table 3. Arsenic (As) Concentrations of the Soils Selected by Flotation Separation at the Kangwon mine, Jungsun, Kangwon Province in Korea

Sample	As (ppm)	Flotation condition			
		Dispersing agent	Sulfidizing reagent	Collector	Foaming agent
KW-PCO-1	482.2	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	-	KAX 2.5ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-2	355.7	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	-	AP 3418A 1% 2.5 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-3	358.8	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	-	AP 3418A 1% 4.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-4	326.8	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	Na ₂ S 10% 5.0 ml	AP 3418A 1% 5.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-5	410.3	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	NaHS 10% 5.0 ml	AP 3418A 1% 5.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-6	390.2	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	Na ₂ S 10% 5.0 ml	AP 3418A 1% 7.5 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-7	343.4	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	Na ₂ S 10% 10.0 ml	AP 3418A 1% 5.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-8	319.3	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	NaHS 10% 10.0 ml	AP 3418A 1% 5.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-9	328.4	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	NaHS 10% 5.0 ml	AP 3418A 1% 10.0 ml	AF65 1% 1.5 ml
KW-PCO-10	401.2	-	-	-	AF65 1% 1.5 ml

을 나타냈다. 이와 같은 토양의 입도와 중금속농도 간의 경향성은 기존의 연구들(Singh *et al.*, 2005; Chakraborty *et al.*, 2007)에서 보고되었던 바와 같이 입도가 작아질수록 비표면적이 증가하고 점토광물의 증가로 비소 및 중금속들의 흡착이 쉽게 이루어져 농도의 증가 경향이 나타나는 것으로 판단된다.

물리적 선별에 따른 중금속 농도 분포

각 선별 조건에 따른 강원광산과 동해광산 시료의 선별 후 오염 중금속 농도를 각각 표 2, 3, 4, 5에 표시하였다. 강원광산의 자력선별 결과 선별

된 자성체에서 기존 원토양에서 나타난 농도(비소: 408.7~445.7 ppm)보다도 비소의 농도가 농집되는 결과를 보였으며 자력의 세기가 증가할수록 비소의 농도가 높아지는 것을 확인하였다. 그러나 동해광산 시료의 경우에는 자성체에서 비소, 납, 아연의 농도가 모두 원토양의 중금속 농도(비소: 111.5~117.7 ppm, 납: 2,069~2,295 ppm, 아연: 1,108~1,346 ppm)에 비해 낮은 경향을 보였으며 자력세기가 증가함에 따라 일관된 중금속 농도 경향 또한 보이지 않음을 확인하였다. 이는 강원광산 시료의 경우 비소가 철 산화광물 중에서도 강자성을 띠는 광물들과의 연계성이 높아 자력에 의해 농집되는 경향성을 뚜렷하게 보여주는 반면 동

Table 4. Metal Concentration of the Soils Selected by Magnetic Separation at the Donghae Mine, Gosung, Kyungnam Province in Korea

Sample	Magnetic condition (Gauss)	As (ppm)		Pb (ppm)		Zn (ppm)	
		Mag	Non-Mag	Mag	Non-Mag	Mag	Non-Mag
KW-Mag-1	5,000	74.4	69.2	1,992.3	1,969.7	1,049.7	1,054.9
KW-Mag-2	10,000	73.5	69.3	1,987.4	1,976.6	1,059.6	1,039.9
KW-Mag-3	20,000	69.6	72.7	1,974.6	2,024.8	1,070.6	1,043.4

* Mag: Selected by magnetic separation

* Non-Mag: Not selected by magnetic separation

Table 5. Metal Concentration of the Soils Selected by Flotation Separation at the Donghae Mine, Gosung, Kyungnam Province in Korea

Sample	As (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Flotation condition			
				Dispersing agent	Sulfidizing reagent	Collector	Foaming agent
DH-PCO-11	93.7	1,906.9	1,086.4	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	-	KAX 2.5 ml	AF65 1% 1.5 ml
DH-PCO-12	101.8	2,055.0	963.5	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	Na ₂ S 10% 5.0 ml	KAX 2.5 ml	AF65 1% 1.5 ml
DH-PCO-13	100.1	2,242.5	1,127.8	Na ₂ SiO ₃ 10% 5.0 ml	NaHS 10% 5.0 ml	KAX 2.5 ml	AF65 1% 1.5 ml
DH-PCO-14	106.4	2,233.8	1,188.6	-	-	-	AF65 1% 1.5 ml

해광산 시료의 경우 자성체와 비자성체 간 중금속 농도의 차이를 보이지 않으며 일부 습식자력선별 과정에서 유체에 의해 탈착이 일어나 어느 한쪽에도 농집되지 못하고 원토양에 비해 중금속 농도가 감소하는 결과가 도출되었다고 판단된다. 부유선별 실험에서는 응집제, 황화제, 포수제, 기포제의 양과 종류를 다르게 실험하여 부유된 물질의 중금속 농도 분석을 실시한 결과 PCO-1, 5, 10 시료에서 비소의 농도가 가장 높게 나타남을 확인하였고 이들 시료를 대상으로 X-선 회절분석과 주사전자현미경을 이용하여 구성 광물 조성 및 형상분석을 실시하였다.

연속추출법을 통한 중금속 존재 분포 양상

강원광산과 동해광산 시료에 대해 Tessier가 제시한 5단계 연속추출법의 결과를 그림 1에 도시하였다. 강원광산 시료에서 대략기준치 이상의 오염도를 보인 비소는 5단계에 해당하는 잔류성 형태로 90% 이상을 차지하고 있으며 철/망간 산화물형태(3단계)와 이온교환성 형태(1단계)가 각각 약

8%와 2% 정도 분포하는 것으로 나타났다. 5단계인 잔류성 형태는 광물의 주성분으로 존재하는 원소이거나 광물의 결정구조 속에 존재하기 때문에 쉽게 광물로부터 탈착되거나 제거되기 힘든 형태이다. 동해광산 시료에서 비소는 5단계 잔류성 형태가 약 60%, 3단계인 철/망간 산화물형태가 약 38%, 1단계 이온교환성형태가 2%로 분포하였다. 납과 아연은 잔류성 형태가 각각 약 30%와 60%로 분포하였으며 철/망간 산화물형태가 모두 존재하지 않았다. 이와 같은 결과로부터 강원광산 지역의 비소는 대부분 광물의 결정구조 내에 존재하기 때문에 화학적인 방법을 이용하여 토양 광물로부터 탈착시키기 어려우므로 비소와 연관되어 있는 광물의 특성을 파악하여 이를 선택적으로 분리시킬 수 있는 방법의 제시가 필요할 것으로 사료된다. 동해광산 지역의 경우에는 오염중금속의 종류에 따라 화학적인 존재형태가 다양하므로 2~3가지의 복합적 선별기법을 이용하여 각 중금속과의 상관성이 높은 광물들을 순차적으로 분리시켜야 할 것으로 판단된다.

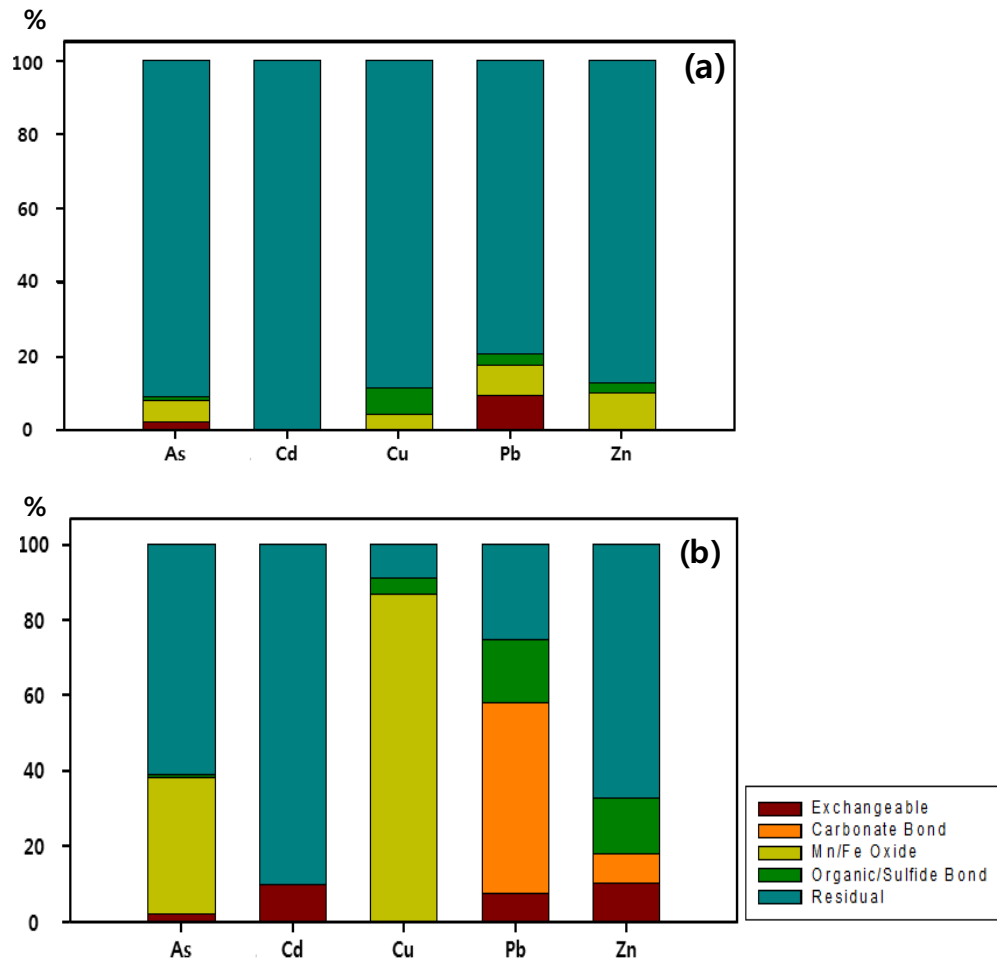


Fig. 1. Distribution of heavy metals for soils collected at the (a) Kangwon mine and (b) Donghae mine after sequential extraction.

X-선 회절 분석결과

자력선별과 부유선별 후 중금속의 농도가 높은 시료를 대상으로 구성광물을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 실시한 결과를 그림 2, 3에 도시하였다. 자력선별을 실시한 시료들의 X-선 회절분석 결과 강원광산 시료의 주 구성광물은 석영, 운모, 조장석, 자철석, 녹니석, 각섬석으로 확인되었으며(그림 2a) 동해광산 시료에서는 석영, 운모, 고령석, 녹니석, 각섬석이 주 광물들로 나타났다(그림 2b). 강원광산의 시료에서는 강자성을 띠는 자철석이 확인되며 이와 같은 철 산화광물은 비소와의 상관성이 매우 좋으므로 자력선별에 의한 비소의

분리가 효율적이었던 것으로 보이는 반면 동해광산 자력선별 시료에서는 자성을 띠는 철 산화광물이 X-선 회절분석에서 검출될 정도로 함량이 높지 않아 자력선별을 통한 중금속의 분리 효율이 떨어졌던 것으로 판단된다. 부유선별을 실시한 시료들의 경우 강원광산 시료의 주 구성광물은 석영, 운모, 조장석, 정장석, 녹니석으로 확인되었으며(그림 3a) 동해광산 시료에서는 석영, 운모, 고령석, 녹니석, 각섬석, 금홍석의 광물들이 주 구성광물로 나타났다(그림 3b). 동해광산 시료에서는 자력선별, 부유선별 시료 모두 강원광산 시료에서는 나타나지 않은 고령석이 확인된 점으로 볼 때 동해광산의 시료채취지역은 상대적으로 풍화가 많

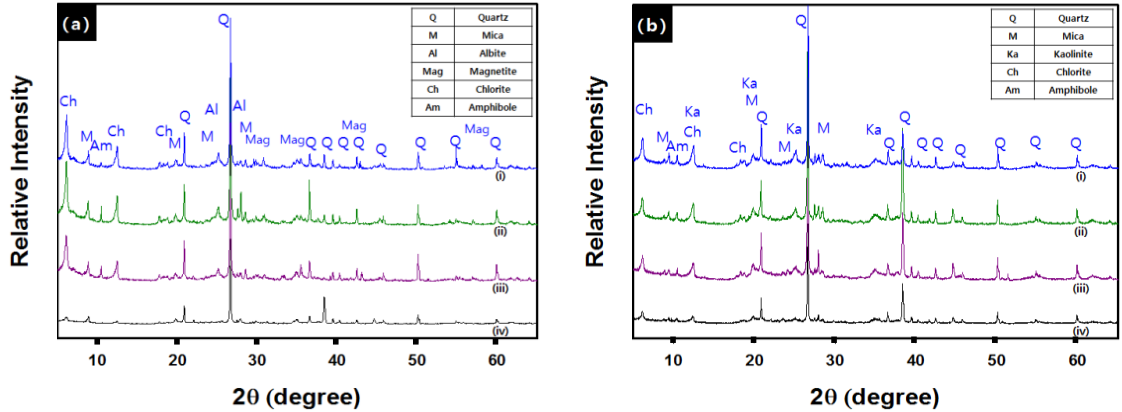


Fig. 2. XRD patterns for the soil samples selected by magnetic separation at the (a) Kangwon mine and (b) Donghae mine with different magnetic conditions of (i) 5,000 G, (ii) 10,000 G, (iii) 20,000 G and (iv) without magnetic separation.

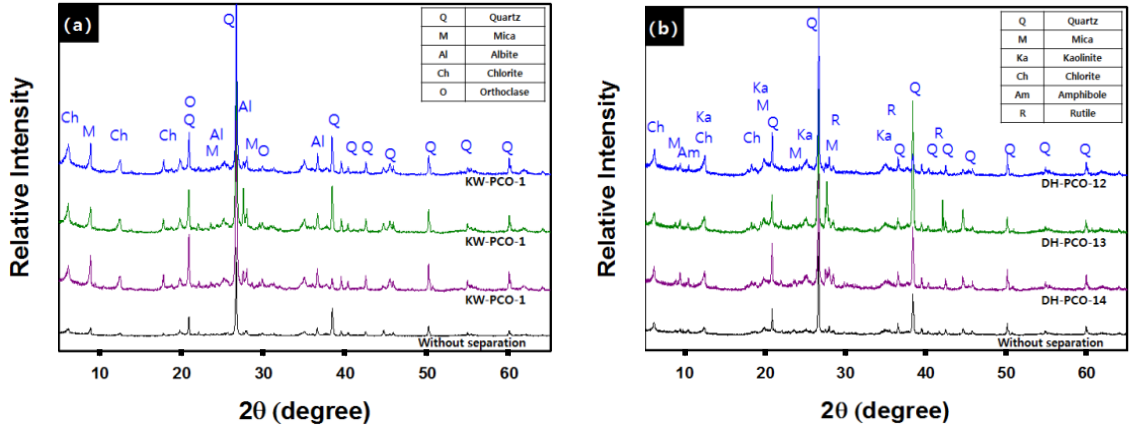


Fig. 3. XRD patterns for the soil samples selected by flotation separation at the (a) Kangwon mine (KW-PCO-1, 5, 10) and (b) Donghae mine (DH-PCO-12, 13, 14) at different experiment conditions.

이 진행된 점토광물의 비율이 높을 것으로 판단된다. 그러나 일반적으로 토양을 구성하는 규산염광물들 외에 방연석, 섬아연석, 황동석, 황철석 등의 황화광물들은 X-선 회절분석결과 나타나지 않았으므로 부유선별로 농집시키고자 한 광석광물들은 대상지역 토양에 존재하는 다른 광물들에 비해 함량이 매우 적을 것이라 판단된다. 따라서 대상지역들의 중금속 오염은 이와 같은 직접적인 광물 형태의 광미입자들에 의한 오염보다는 중금속 원소의 흡착·공침으로 인한 오염일 가능성이 높다고 사료된다.

주사전자현미경 분석 결과

강원광산과 동해광산 시료의 주사전자현미경 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 강원광산의 자력선별 시료에서는 직경 약 30 μm의 철 산화물 입자에서 비소가 미량으로 확인되었으며 상대적으로 풍화가 덜 진행되어 있는 형태로 나타난다(그림 4a). 부유선별 시료에서는 철-규산염 형태의 입자들이 주로 관찰되나 EDS 분석에서 자력선별 시료에서 나타난 것과 같이 비소를 확인하지는 못하였다(그림 4b). 동해광산의 부유선별과 자력선별 시료에서는 단일 철 산화광물 보다는 티타늄과 철이 같이 나타나는 패각상의 티탄철석(ilmenite)

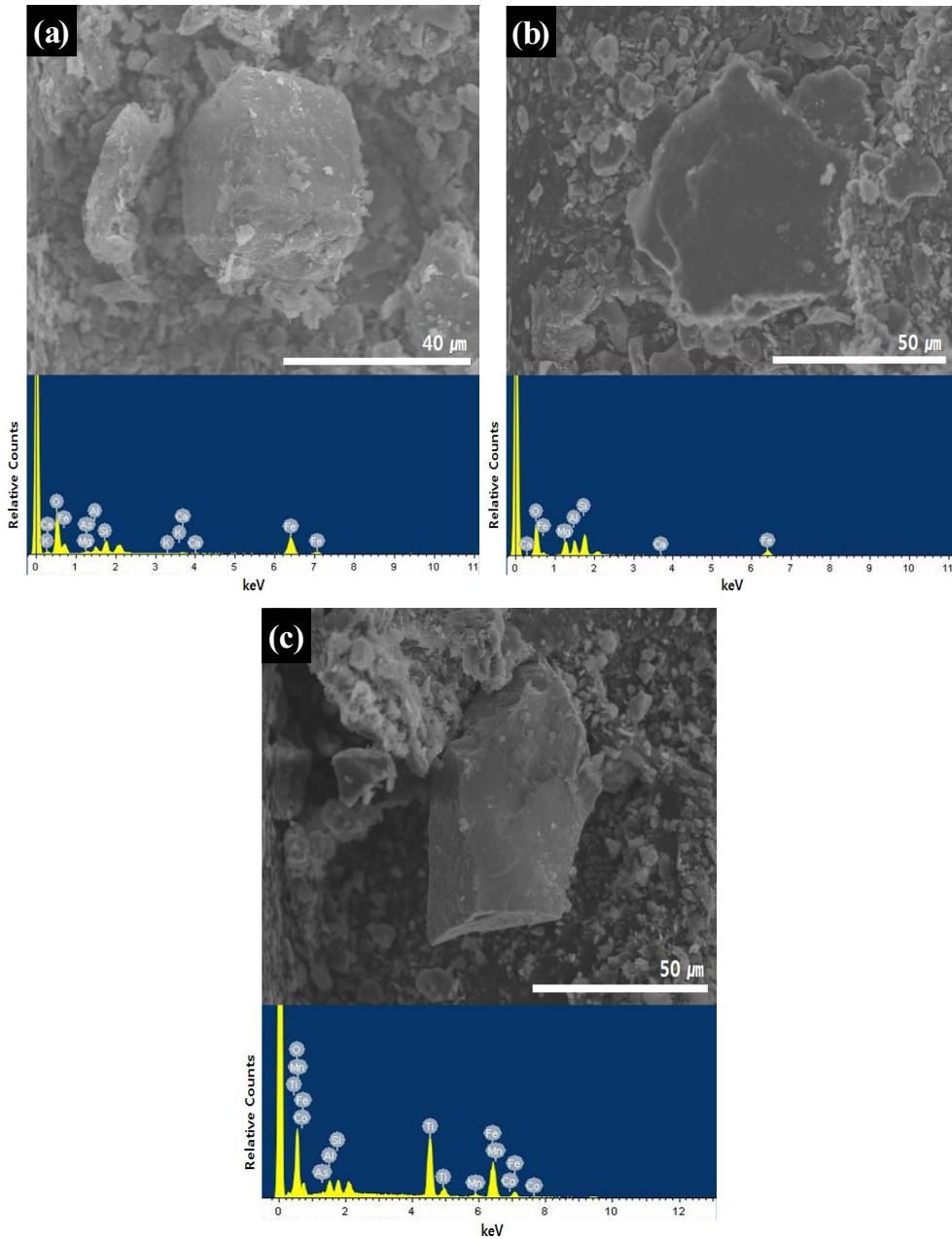


Fig. 4. SEM images for the soil samples selected by (a) magnetic and (b) flotation separation at the Kangwon mine and (c) soil samples selected by flotation separation at the Donghae mine.

입자들이 주로 확인되었으며 미량의 비소를 포함하는 것으로 나타났다(그림 4c). 티탄철석은 XRD 분석 결과에서 나타나지는 않았지만 금홍석이 XRD 분석결과에서 검출되었던 것으로 미루어 볼 때 동

해광산 시료에는 상대적으로 티타늄이 많이 포함되어있는 것으로 판단된다. 또한 티탄철석은 약한 자성을 가지기 때문에 5단계 연속추출법상에서 비소가 약 40% 정도 철/망간 산화물형태로 존재하

는 것으로 나타났음에도 불구하고 자력선별의 효율이 좋지 못했던 것으로 사료된다. 납과 아연은 5단계 연속추출법에서 철/망간 산화물형태의 분포 비율이 없었기 때문에 이와 같은 티탄철석에서는 납과 아연이 확인되지 않았다.

결 론

본 연구에서는 폐광산지역 인근 토양입자의 이화학적·광물학적 특성을 바탕으로 중금속 오염원을 규명하고자 하였다. 또한 이를 기반으로 한 물리적인 선별기법과의 연관성에 대해 확인하여 이의 적용가능성 여부 또한 판단하고자 하였다. 강원광산은 주로 비소에 의해 토양오염 대책기준인 75 ppm에 최고 6배까지 오염되어 있었으며 5단계 연속추출법으로 비소의 분포양상을 확인해본 결과 90% 가까이 광물 내부 구조에 존재하는 5단계 잔류성 형태로 존재하였으며 8% 정도가 철/망간 산화물 형태로 존재하였다. X-선 회절분석을 통해 분석한 결과 강원광산 토양시료에 존재하는 철 산화광물은 주로 자철석으로 확인되었으며 주사전자현미경 분석에서 비소를 포함하는 광물임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 맥락으로 수행된 자력선별 또한 분리효율이 양호한 것으로 나타났기 때문에 강원광산의 오염 중금속인 비소는 자철석 등과 같은 강자성을 띠는 광물들과의 상관성이 좋은 것으로 판단된다. 동해광산은 비소 뿐만 아니라 납, 아연이 토양오염 대책기준을 초과하여 오염되어 있었으며, 마찬가지로 연속추출법을 통하여 분포양상을 확인한 결과 비소는 잔류성 형태가 약 60%이며 나머지는 대부분 철/망간 산화물 형태로 존재하였다. X-선 회절분석과 주사전자현미경 분석에서 동해광산의 토양시료는 금홍석, 티탄철석 등의 티타늄을 포함한 광물들을 포함하고 있었으며 이 중에서도 티탄철석은 주사전자현미경 분석결과 비소를 포함하는 것으로 확인되었다. 그러나 티탄철석은 자성이 약한 광물이기 때문에 자력선별 실험결과 자성과의 연관성이 높지 않은 것으로 나타났으며 황화광물 등 광석광물이 나타나지 않으므로 부유선별의 경우에도 효율이 떨어지는 것으로 사료된다. 납과 아연의 경우 연속추출법 결과에서 확인할 수 있듯이 철/망간 산화물 형태로 존재하는 비율이 없으므로 이러한 티탄철석 입자에서 확인할 수 없었으며 이들 중금속과 잔류성 형태로 존재하는 비소의 경우 미립으로 갈

수록 농집되는 경향이 확인되는 것으로 보아 점토 광물에 흡착되어 있는 형태로 존재하고 있을 가능성이 높다고 판단된다.

사 사

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(No. 2009-0076801), 박찬오, 성유현, 최의규는 한국광해관리공단의 광해방지기술개발사업 중 “중금속 오염토양 선별처리 기술개발”의 연구비 지원을 받아 수행됨.

참고문헌

- Appelo, C.A.J., Van Der Weiden, M.J.J., Tournassat, C. and Charlet, L. (2002) Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environmental Science & Technology*, 36, 3096-3103.
- Bowell, R.J., Morley, N.H., and Din, V.K. (1994) Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana. *Applied Geochemistry*, 9, 15-22.
- Buckley, A.N. and Walker, G.W. (1988) The Surface Composition Of Arsenopyrite Exposed To Oxidizing Environments. *Applied Surface Science*, 35, 227-240.
- Chakraborty, S., Wolthers, M., Chatterjee, D., and Charlet, L. (2007) Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 392-401.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology*, 37, 4182-4189.
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., and Richer-Lafleche, M. (2008) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1-31.
- Goldberg, S. and Johnston, C.T. (2001) Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 204-216.
- Hopenhayn, C. (2006) Arsenic in Drinking Water: Impact on Human Health. *Elements*, 2, 103-107.
- Knight, R.D. and Henderson, P.J. (2006) Smelter dust in humus around Rouyn-Noranda, Québec, *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 6, 203-214.
- Korte, N.E. and Fernando, Q. (1991) A review of ar-

- senic (III) in groundwater. *Critical Reviews in Environmental Control*, 21, 1-39.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., and Goldberg, S. (1998) Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes, *Environmental Science & Technology*, 32, 2383-2388.
- Singh, M., Sharma, M., and Tobschall, H.J (2005) Weathering of the Ganga alluvial plain, northern India: implications from fluvial geochemistry of the Gomati River, *Applied Geochemistry*, 20, 1-21.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters, *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.
- Van Damme A., Degryse F., Smolders E., Sarret G., Dewit J., Swennen R., and Manceau A. (2010) Zinc speciation in mining and smelter contaminated over-bank sediments by EXAFS spectroscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3707-3720.
- Walker, S.R. and Jamieson, H.E. (2005) The speciation of arsenic in iron oxides in mine wastes from the giant gold mine, N.W.T.: Application of synchrotron micro-XRD and micro-XANES at the grain scale, *The Canadian Mineralogist*, 43, 1205-1224.
-
- 접수일(2013년 9월 17일), 수정일(1차 : 2013년 9월 25일),
계재확정일(2013년 9월 26일), 책임편집위원 : 김순오