

휴 · 폐광산지역에서 폐재내 중금속의 존재형태 및 용출특성에 관한 연구

김휘중^{1*} · 양재의² · 이재영³ · 전상호¹

¹강원대학교 자연과학대학 환경과학과

²강원대학교 생물환경학부

³서울시립대학교 환경공학과

A Study on Fractions and Leaching Potential of Heavy Metals in Abandoned Mine Wastes

Hee Joung Kim^{1*} · Jae Yang² · Jai Young Lee³ · and Sang Ho Jun¹

¹Department of Environmental Science, Kangwon National University

²Division of Environmental & Biological Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Korea

³Department of Environmental Eng., University of Seoul

Abstract

This study investigates the fractional composition and the leaching characteristics of heavy metals in polluted soils due to mining activities. The fractionated composition of heavy metals is classified into five fractions; adsorbed, carbonate, reducible, organic and residual fraction. The status of humic substances in mine wastes of most sites are polyhumic except tailing from Sangdong mine. According to the sequential extraction procedures (SEPs), leaching probabilities of Cd in coal wastes and tailing are relatively low due to high percentage of residual fraction. 46.4% of Ni in tailings from Sangdong mine is probably leached under oxidized environment, and 39.4% of Cu in these tailings is readily extracted under strongly oxidized environment by organic fraction. According to leaching condition of pH 3.0 and pH 5.6, the amount of heavy metals leached out of coal wastes and tailing increases to 1/2 hours. At pH 3.0 and pH 5.6, concentration of Ni in tailing increases up three times of the initial value. Heavy metals released from coal wastes and tailing were not influenced significantly by leaching time.

Key words : sequential extraction procedures (SEPs), polluted soil, heavy metal, tailing, leaching

요 약 문

연구의 목적은 광산활동에 의해 발생된 폐재에 의해 오염된 토양에 포함된 중금속의 존재형태와 용출특성에 대하여 비교 분석하는데 있다. 실험에 이용된 중금속 존재형태 분류는 다섯가지로 adsorbed, carbonate, reducible, organic 과 residual 형태로 나누었다. 토양내 유기물의 함량 정도는 상동광산에서 발생된 광미가 석탄폐재보다 낮은 것으로 나타났다. 오염된 토양의 중금속 용출 실험에 의하면 석탄폐석과 광미내의 카드뮴의 경우 낮은 용출량을 보였으며, 대부분이 reducible fraction에서 용출된 것으로 관찰되었다. 상동광산에서 발생된 광미에 포함된 니켈은 혐기성 상황이 되면 총량의 약 46.4%가 용출될 것으로 사료되며, 구리의 경우 약 39.4%가 용출될 것으로 판단된다. pH 3.0 과 pH 5.6의 용출조건하에서 석탄 폐석과 광미의 용출량의 점진적인 증가는 30분안에 이루어졌으며, 광미의 경우 니켈은 pH 3.0과 pH 5.6에서 용출 3시간까지 계속 증가되는 상태를 보였다.

주제어 : 연속침출법, 토양오염, 중금속, 광미, 용출

*Corresponding author : hjkim60@kangwon.ac.kr

원고접수일 : 2003. 9. 4 게재승인일 : 2003. 9. 18

질의 및 토의 : 2003. 12. 30 까지

1. 서 론

광산 폐기물에 의한 환경오염에는 수질, 대기, 토양에 대한 오염을 들 수 있지만 최근에 직면하고 있는 문제 중 하나는 광산활동에 의해 발생한 광폐재에 의한 것으로 특히 탄광활동에 의해 발생한 폐석과 선광작업시 산출된 광미 등에서 발생한 여러 종류의 오염 물질이 지하수, 강, 토양을 포함한 자연 생태계에 유입되면서 유해물질의 양이 자정능력을 넘으면서 발생하는 환경문제이다¹⁾. 일반적으로, 토양으로 유입되는 오염물질은 토양에 의해 자연적 정화과정을 거쳐 안정화되는데, 토양이 가지는 정화능력의 근원은 미생물에 의한 분해작용과 토양유기물에 의한 오염물질의 흡착이라고 할 수 있다²⁾. 그러나, 광산 폐재에 함유된 중금속은 토양 미생물의 활동을 억제하여 토양이 가진 정화능력을 저하시키며, 광미에 흡착된 형태로 존재하는 중금속 등은 주변에서 발생한 산성광산배수나 산성비에 의해 과잉으로 녹아 나오거나 불용화되어 하천으로 유입되는 과정에서 2차적인 수질오염을 일으키는 원인이 된다. 이러한 중금속의 이동으로 인한 토양과 하천 및 지하수오염은 광산 폐재에 함유된 중금속원소들의 분포와 매립지 주변지역의 물리, 화학적 변화에 민감한 반응을 보이므로 이들 원소 성분들의 용출 및 거동에 관한 지식이 없으면 정확한 접근이 불가능하다. 용출 및 거동에 관한 연구는 광산활동에 의한 광산폐기물 거동에 적용이 가능하고 특히 광미를 매립 또는 광재담에 의해 격리하였을 경우 하천으로의 이동, 지하수로의 유출, 지역 토양의 오염 가능성을 예측하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 판단된다. 이러한 측면에서 산업활동에 의해 배출되는 오염물질의 유입으로 인한 주변지역의 토양오염이나 토양에 의한 오염물질의 제거기작을 이해하기 위해서 토양에 함유된 중금속의 용출특성을 구명하는 연구가 필요할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 옥동천 상류지역의 폐탄광의 폐재와 상동광업소에서 산출된 광미를 대상으로 광산 폐재에 함유된 중금속의 존재형태에 따른 이동성과 pH의 변화에 의한 반응시간별 중금속의 용출 특성을 비교하여 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사지역 개요

본 연구 지역의 지질은 거의 대부분 소위 선캠브리아기의 태백산편암복합체로 알려진 광역변성암으로 되어있고, 이를 부정합으로 피복한 캄브로-오오도비스기의 조선누층

군과 관입한 선캠브리아기의 화성암도 포함한다. 또한 지역적 특성을 보면 강원도 영월군 상동읍을 관통하여 흐르는 옥동천 상류에 위치한 곳으로 폐탄광과 중석광산에서 발생한 폐재가 산재되어 있다. 연구지역의 폐탄광에서 발생한 폐석 시료는 옥동천 상류지역의 명진 폐탄광에서 발생한 폐재로 주변지역에 광범위하게 위치하고 있으며, 금속광산의 폐재는 상동광업소에서 선광시 산출된 광미로 폐갱구에서 배출되는 산성광산배수와 강우에 의해 옥동천 본류로 유입되고 있다.

2.2. 시료의 분석방법

재료인 광산폐재는 명진탄광에서 석탄선별작업 후 폐기된 폐석과 상동광업소에서 선광작업과정에서 발생한 광미를 표층(0~15 cm)에서 채취하였다.

시료의 대표성을 높이기 위해 2 m 간격의 정 방향 격자를 짜서 10개의 부분시료를 채취하여 혼합한 전체의 시료가 1 kg 이상 되도록 하였으며, 자연 건조시킨 후 막자 사발을 이용하여 분쇄한 다음 2 mm체로 체질한 후, 이들을 축분하여 64 μm 이하의 입경을 갖는 시료를 화학분석용으로 하였다.

강열감량은 풍건한 시료를 550°C에서 2시간 동안 가열한 후 가열하기 전과의 무게차로 결정하였다. 유기질소 함량은 Kjeldahl법에 의해 측정하였다. 토양의 입도분석은 2 mm로 체질한 시료를 사용하여 sieve and pipet법⁴⁾에 따라 실시하였으며, 토양의 조직 분류는 Shepard의 방법⁵⁾을 따랐다. 부식화도는 질소와 강열감량의 비로 결정하였으며, 20 이하는 oligohumic, 20~25는 mesohumic, 25 이상은 polyhumic으로 하였다⁶⁾.

중금속의 존재형태는 Tessier 등의 방법⁷⁾에 따라 adsorbed metal, carbonate metal, reducible metal, organic metal, residual metal 등 5가지 형태로 추출하였다.

토양 중의 중금속은 여러 가지 형태로 존재하지만 일반적으로 미립자의 표면에 흡착된 adsorbed metal, 탄산염의 형태로 존재하는 carbonate metal, 금속산화물과 공침된 reducible metal, 유기물과 관련되거나 유화물 형태로 분류되는 organic metal, 퇴적물 자체의 구성성분과 관련된 residual metal 등으로 분류된다. 추출된 시료 중의 중금속 농도는 0.45 μm glass fiber filter로 감압여과한 후 상등액을 ICP(Perkin Elmer XL 3100, USAAAS(Atomic Absorption Spectrometry : Varian Techtron AA-6)로 측정하였다.

오염물질의 이동 가능성 평가는 중금속의 이동 가능한 부분인 adsorbed, carbonate, reducible, organic fraction의 각각의 평균 함량비의 합으로 평가하였다⁷⁾.

2.3. 중금속의 용출특성

토양 중에 함유된 중금속의 용출특성을 검토하기 위한 용출실험은 국내용출시험법의 용출조건(고액비=10)을 고려하여 시료 5 g을 증류수 50 ml와 혼합하여 pH, 용출시간 등을 변화시키면서 수행하였다.

2.3.1 pH에 따른 중금속의 용출거동

토양 중에 함유된 중금속이 강우에 의해 용출되는 정도를 알아보기 위해, 증류수를 사용하여 토양 시료에 대한 용출실험을 수행하였다. 본 연구에서는 pH 3.0과 pH 5.6에서 각각 수행하였으며, pH 3.0은 폐탄광에서 배출된 산성광산배수와 산성비 등에 의한 중금속의 용출거동을 평가하기 위한 것이다.

2.3.2 용출시간에 따른 중금속 용출거동

토양 중에 존재하는 중금속의 시간에 따른 용출거동을 알아보기 위해 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h, 72 h 동안 9단계로 구분하여 수행하였다.

2.4. 실험방법

2.4.1 반응시간에 따른 용출실험

분석용 시료 1 g을 50 ml 삼각플라스크에 취한 후 추출액 10 ml를 가하였다. 추출액의 pH는 이온강도를 0.01 M로 조절한 증류수를 사용하여 각각 pH 3.0, 5.6으로 조절하였다. 또한 반응시간에 따른 중금속 용출량을 알아보기 위하여 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72시간 동안 25°C 160 rpm에서 진탕시켰다. 진탕시킨 용액은 0.45 µm 막 여과지로 감압 여과시킨 후 상등액에 있는 용출된 중금속을 유도결합 플라즈마(ICP)로 분석하였다. 분석결과를 Kinetic model에 적용하여 반응속도계수를 도출하였다. 적용된 모델은 “Power function”이었다. 모델식은 다음과 같다.

▶ Power function Kinetic model

$$y = a \times t^b \tag{1}$$

$$\ln y = \ln a + b \ln t \tag{2}$$

y : concentration (mg/kg) of heavy metal released at time t

b : release rate constant

a : concentration (mg/kg) of initial heavy metal

t : reaction time (hr)

3. 결과 및 고찰

3.1. 석탄 폐석 및 광미의 이화학적 특성

Table 1은 채취한 시료의 이화학적 특성을 나타낸 것이다. 상동지역 폐탄광의 폐재와 상동광업소에서 발생된 광미의 pH는 각 3.3과 5.8으로 나타나, 석탄 폐재가 광미보다 강한 산성을 보였다.

석탄 폐재의 pH가 광미보다 산성을 나타내는 이유는 석탄의 생성과정에서 나타난 특성으로 지각변동으로 매몰된 식물체 위에 점차 두꺼운 퇴적물이 덮혀 산소공급이 중단된 상태하에 분해작용을 거치는 과정 중에 식물에 셀룰로오스 성분으로 들어있던 H, N, O 등의 대부분과 C성분의 일부가 메탄가스(CH₄), 암모니아(NH₃), 수분 등으로 변하며, 계속되는 지층의 압력과 열에 의하여 탄화작용이 진행(Carbonization)과정에서 물리화학적 변화에 의해 유기물이 분해되면서 산성도가 증가 하였기 때문으로 판단된다.

조사지역 석탄 폐재와 광미의 양이온치환용량은 2.3과 6.3 cmol(+) kg⁻¹의 범위였다. 토성은 Clay loam과 Sand clay loam이었으며, 대체로 광미보다는 석탄의 폐재가 모래는 적고, 미사와 점토의 양은 많은 것으로 조사되었다. 특히, 석탄의 폐재의 경우 미사나 점토의 함량이 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 강우와 바람에 의해 이동 가능성이 더 높을 것으로 판단되며, 이로 인해 폐탄광지역의 토양이나 하천이 유실된 폐재에 의해 오염될 수 있을 것으로 예측할 수 있었다. 석탄 폐재와 광미의 유기물 함량은 15.0%와 1.7%의 범위였다.

3.2. 중금속의 존재형태(fractionation)

폐재나 광미 중의 중금속은 존재형태에 따라 결합세기

Table 1. Physical and chemical properties of the experimental mine tailing samples

	pH (1:5)	CEC	TOC	T-N	OM	OM/N	Humic level	Sand	Silt	Clay	Soil texture
	cmol(+)/kg ---- % ----							---- % ----			
C. W.	3.3	2.3	39.7	0.3	15.0	50.0	polyhumic	43.6	26.3	30.2	Clay loam
S. T.	5.8	6.3	2.0	0.2	1.7	8.3	oligohumic	47.7	25.8	26.6	Sand clay loam

CEC; Cation exchange capacity; TOC; Total organic carbon; T-N ; Total nitrogen; OM; Organic matter.

C. W.; Coal waste.

S. T.; Sangdong mine tailing.

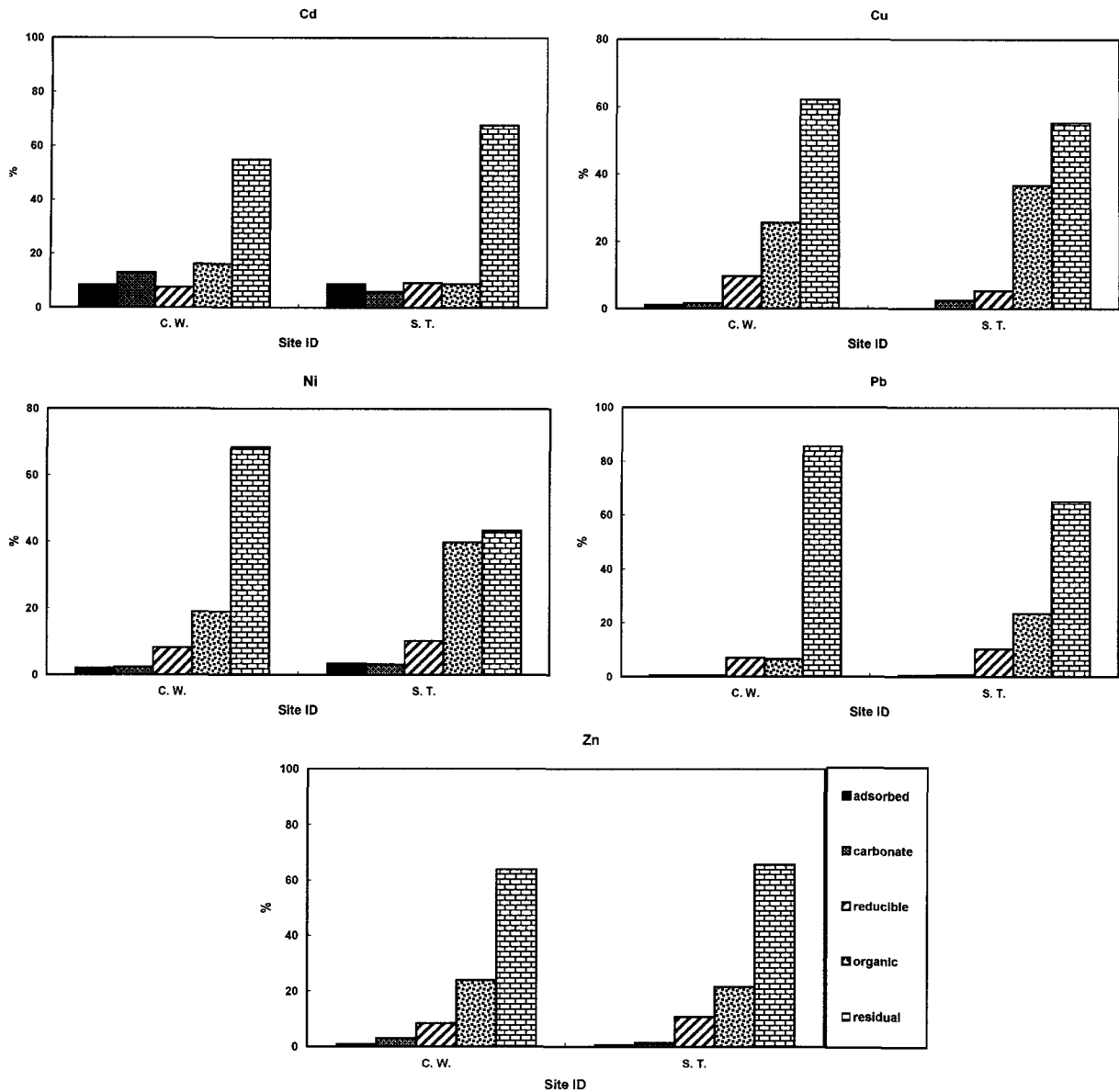


Fig. 1. Relative distribution of Cd, Cu, Ni, Pb, Zn fractions in the coal wastes and mine tailing.

나 용출정도에 차이가 있다. Adsorbed form은 미립자 표면에 흡착된 중금속으로 중금속이 점토 등의 표면에 화학적으로 흡착된 것으로 그 결합력이 약하여 입자의 교란이나 pH 변화에 의해 쉽게 탈착, 이동될 수 있는 부분이다. Carbonate form은 탄산염의 형태로 존재하는 중금속으로 수층에서 pH가 낮아지면 쉽게 용출되는 부분이다. Reducible form은 금속 산화물과 공침된 중금속으로 점토 표면에 철이나 망간 산화물과 공침되어 있는 부분으로 혐기성 상태로 될 때 용출이 일어날 가능성이 크다. Organic form은 유기물에 흡착된 중금속 또는 유기물 분해에 의해 유화물로 존재하는 중금속으로 호기성 상태에서 유기물의

분해시 용출이 일어날 가능성이 크다. Residual form은 광물의 결정 구조 속에 존재하는 중금속으로 자연적 환경에서는 거의 용출이 되지 않으나 풍화 및 분해(decomposition) 등에 의해서 용출될 가능성이 있다.⁸⁾ Table 2는 폐재와 광미 중 각 중금속(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)의 존재형태별 농도를 나타낸 것이고, Fig. 1은 각 중금속의 존재형태별 비율을 나타낸 것이다.

석탄 폐석과 광미 중 카드뮴의 총량은 22.7~22.9 mg/kg를 각각 나타내어 두시료에서 비슷한 농도로 나타났다(Table 2). 그러나, 이러한 값들은 Bowen¹⁰⁾이 보고한 0.35 mg/kg, Pais와 Jones, Jr.¹¹⁾가 보고한 0.11~3.0 mg/kg,

Table 2. Fractions concentration of various heavy metal in coal waste and mine tailing.

	Sample I. D	Adsorbed	Carbonate	Reducible	Organic	Residual	Total
		----- mg/kg -----					
Cd	C. W.	1.9	2.9	1.7	3.7	12.5	22.7
	S. T.	2.0	1.3	2.1	2.0	15.5	22.9
Cu	C. W.	23.0	35.4	205.4	540.1	1317.2	2121.0
	S. T.	1.2	30.3	63.8	434.1	654.7	1184.1
Ni	C. W.	11.1	13.2	44.8	104.1	375.5	548.8
	S. T.	14.5	13.4	43.8	170.4	185.3	427.4
Pb	C. W.	2.4	2.6	40.2	37.6	489.2	572.0
	S. T.	2.6	4.9	57.3	131.6	364.0	560.4
Zn	C. W.	18.7	68.7	191.3	545.3	1457.2	2281.2
	S. T.	12.6	29.4	241.8	484.6	1466.2	2234.7

Rose 등¹²⁾이 보고한 0.1~0.5 mg/kg, Bear¹³⁾가 보고한 0.01~0.7 mg/kg의 토양 중 카드뮴의 천연부존량과 비교할 때 본 조사지역은 약 5.5배에서 많게는 200배이상 높은 값을 보여 카드뮴에 의해 두 지역의 시료가 오염된 것으로 사료된다.

폐석과 광미에 함유된 카드뮴의 존재형태는 adsorbed fraction이 1.9~2.0 mg/kg, carbonate fraction이 2.9~1.3 mg/kg, reducible fraction이 1.7~2.1 mg/kg, organic fraction이 3.7~2.0 mg/kg, residual fraction이 12.5~15.5 mg/kg으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 카드뮴의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 21.2%로 4.8 mg/kg의 카드뮴이 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 55.1%였다.

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 부식화도가 oligohumic 상태로 선풍 작업시 사용된 기포제와 부유제 인 fatty acids 나 올레인산과 같은 유기물의 분해가 계속될 것으로 예상되어 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 23.2%로 5.3 mg/kg의 카드뮴이 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 67.6%로 나타났다. 따라서 석탄 폐석이나 광미 중 이동이 용이한 존재가 다량 함유되어 있어 폐탄광지역이나 광재 댐에서 발생하는 유출수에 의해서도 다량의 카드뮴이 하천 생태계나 주변 환경을 오염시킬 수 있기 때문에 원천적인 대책이 필요하다.

폐석과 광미에 함유된 구리의 존재형태는 adsorbed fraction이 23.0~1.2 mg/kg, carbonate fraction이 35.4~30.3 mg/kg, reducible fraction이 205.4~63.8 mg/kg, organic fraction이 540.1~434.1 mg/kg, residual fraction이 1317.2~

654.7 mg/kg으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 구리의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 2.8%로 58.4 mg/kg의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 62.1%로 나타났다(Table 2).

위에 나타난 결과를 토대로 Bowen¹⁰⁾이 보고한 30.0 (2.0~250) mg/kg, Pais와 Jones, Jr.¹¹⁾가 보고한 2.0~100.0 mg/kg, Rose 등¹²⁾이 보고한 15.0 mg/kg, Bear¹³⁾가 보고한 2.0~100.0 mg/kg의 토양 중 구리의 천연부존량과 비교할 때 두 지역이 구리에 의해 심각하게 오염된 것으로 사료되었다. 또한 자연계로 이동가능성이 있을 것으로 예상되는 농도도 각각의 시료에서 천연부존량을 상회하는 값으로 나타났으며 특히 광미의 경우 많게는 250배 정도 높은 값으로 나타나 광미가 자연환경에 노출되었을 경우 이동성이 매우 클 것으로 사료된다.

폐석과 광미에 함유된 니켈의 존재형태는 adsorbed fraction이 11.1~14.5 mg/kg, carbonate fraction이 13.2~13.4 mg/kg, reducible fraction이 44.8~43.8 mg/kg, organic fraction이 104.1~170.4 mg/kg, residual fraction이 375.5~185.3 mg/kg으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 구리의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 4.4%로 24.3 mg/kg의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 68.4%로 나타났다(Table 2).

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 46.4%로 198.3 mg/kg의 니켈이 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 43.4%로 나타났다.

위에 나타난 결과를 Kloke¹⁴⁾가 보고한 100.0 mg/kg의

토양 중 니켈의 오염기준수치 량과 비교할 때 두 지역이 니켈에 의해 심각하게 오염된 것으로 사료되었다. 그러나 자연계로 이동가능성이 있을 것으로 예상되는 농도도 석탄 폐재보다는 광미에서 오염기준치를 상회하는 값으로 나타나 광미가 자연환경에 노출되었을 경우 이동성이 매우 클 것으로 사료된다.

폐석과 광미에 함유된 납의 존재형태는 adsorbed fraction이 2.4~2.6 mg/kg, carbonate fraction이 2.6~4.9 mg/kg, reducible fraction이 40.2~57.3 mg/kg, organic fraction이 37.6~131.6 mg/kg, residual fraction이 489.2~364.0 mg/kg으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 납의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 0.8%로 5.0 mg/kg의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 85.5%로 나타났다(Table 2).

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 24.9%로 139.1 mg/kg의 납이 광미로부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 65.0%로 나타났다. 위에 나타난 결과를 토양환경보전법⁹⁾에 제시된 대책기준(가 지역)인 300 mg/kg과 Pais와 Jones, Jr.¹¹⁾가 보고한 3~189 mg/kg, Rose 등¹²⁾이 보고한 17 mg/kg, Bear¹³⁾와 Levinson¹⁵⁾이 보고한 2~200 mg/kg의 토양 중 납의 천연부존량과 비교할 때 두 지역에서 총량은 기준치 이상의 값을 나타내 석탄 폐재와 광미가 산재해 있는 지역이 오염된 것으로 사료되었으며, 자연계로 이동가능성이 있을 것으로 예상되는 농도도 각각의 시료에서 천연부존량 보다 낮은 값을 나타나 자연환경에 노출되었을 경우 이동성이 낮아 주변 환경에 미치는 영향이 다른 중금속보다는 적을 것으로 사료되며, 납의 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 대부분의 시료에서 70% 이상으로 조사되어 자연상태에서 납의 이동성은 작을 것으로 판단되나 잠재적인 오염원으로 사료되기 때문에 유실이나 풍화에 대한 대책이 필요하다.

폐석과 광미에 함유된 아연의 존재형태는 adsorbed fraction이 18.7~12.6 mg/kg, carbonate fraction이 68.7~29.4 mg/kg, reducible fraction이 191.3~241.8 mg/kg, organic fraction이 545.3~484.6 mg/kg, residual fraction이 1457.2~1466.2 mg/kg으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 아연의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 3.8%로 87.4 mg/kg의 이동될 수 있을 것으로 예측되며,

총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 63.9%로 나타났다(Table 2).

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 23.6%로 526.6mg/kg의 아연이 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 65.6%로 나타났다. 위에 나타난 결과를 Kloke¹⁴⁾가 제시한 토양오염기준⁹⁾인 300 mg/kg과 Rose 등¹²⁾이 보고한 36 mg/kg, Bear¹³⁾와 Levinson¹⁵⁾이 보고한 50 mg/kg과 20 mg/kg의 토양 중 아연의 천연부존량과 비교할 때 두 지역에서 총량은 기준치 이상의 값을 나타내 석탄 폐재와 광미가 산재해 있는 지역이 오염된 것으로 사료되었으며, 자연계로 이동가능성이 있을 것으로 예상되는 농도도 석탄 폐재보다는 광미에서 오염기준치를 상회하는 값으로 나타나 광미가 자연환경에 노출되었을 경우 이동성이 매우 클 것으로 사료된다.

석탄폐재와 광미를 비교하여 보면 대부분의 광미에서 이동성이 높을 것으로 예상되는 adsorbed fraction이 높게 나타났다. carbonate와 organic fraction의 경우 광미보다는 석탄 폐재에서 높은 값으로 나타났으며, residual fraction은 대부분의 중금속이 석탄폐재에서 높은 값을 보였다.

3.3. pH, 반응시간에 따른 용출 특성

Table 3~6은 석탄폐재와 상동 광미를 Power function 모델로 구한 식을 보여주고 있다. 회귀방정식($y = a + bx$)에서 기울기(b)는 반응속도상수 값을 나타내고, 반응속도상수(b)는 중금속의 용출 특성을 평가하는데 중요한 변수이다. 회귀방정식에서 기울기(b)는 반응속도상수로서 b값이 클수록 용출속도가 빠름을 의미한다.

석탄폐재와 광미는 H₂SO₄와 HCl을 이용하여 pH가 각각 3.0 5.6인 추출용액에서 30분간 반응시킨 후 원시료의 pH로 평형을 이루었다. 이것은 추출용액의 이온강도가 낮아 pH의 완충능을 상실한 것으로 생각된다. 그 결과 중금속의 농도는 pH의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 2~3은 석탄 폐석과 광미에서 H₂SO₄를 pH 3.0으로 조절된 용액을 이용하여 용출되는 중금속에 대해 Power function model에 적용한 그래프이다. 그래프에서 지수로 그 값을 환산하여 반응시간에 따른 중금속 용출량을 살펴보면 폐석의 경우 Cd 농도는 0.1~0.2 mg/kg, Cu 농도는 0.6~0.9 mg/kg, Pb 농도는 71.4~72.0 mg/kg, Ni 농도는 6.7~6.9 mg/kg, Zn 농도는 2.7~23.6 mg/kg의 범위로 나타났으며, 광미의 경우 Cd 농도는 1.1~1.2 mg/kg, Cu 농도

Table 3. The rate constant (b), coefficients of determination (r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 3.0, H₂SO₄)

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0020	0.0009	$y = -0.002x - 1.9274$	$y = 0.0009x + 0.1321$	0.0185	0.0681
Cu	0.0735	0.0014	$y = -0.0735x - 0.2173$	$y = -0.0014x + 1.0941$	0.7233*	0.1545
Pb	0.0010	0.0036	$y = -0.001x + 4.2752$	$y = 0.0036x + 2.2532$	0.4167*	0.0318
Ni	0.0047	0.0553	$y = -0.0047x + 1.9300$	$y = 0.0553x + 1.2972$	0.6939*	0.2527
Zn	0.3849	0.0251	$y = -0.3849x + 2.6848$	$y = 0.0251x + 0.1051$	0.8951**	0.083

b : rate constant of metal release.

r^2 : coefficient of determination.

* : significant at P<0.05.

** : significant at P<0.01.

Table 4. The rate constant (b), coefficients of determination (r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 5.6, H₂SO₄).

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0078	0.0157	$y = -0.0078x + 4.2799$	$y = -0.0157x - 0.0083$	0.6112*	0.5324
Cu	0.0153	0.0052	$y = 0.0153x + 0.1604$	$y = -0.0052x + 1.0522$	0.6339*	0.5969
Pb	0.0816	0.0007	$y = -0.0816x - 1.8713$	$y = 0.0007x + 1.9178$	0.5065	0.007
Ni	0.0079	0.0012	$y = 0.0079x + 1.8354$	$y = 0.0012x + 1.324$	0.4304	0.0429
Zn	0.1011	0.0422	$y = 0.1011x + 0.6073$	$y = 0.0422x + 0.0027$	0.3583	0.5706*

b : rate constant of metal release. r^2 : coefficient of determination. * : significant at P<0.05

Table 5. The rate constant (b), coefficients of determination (r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 3.0, HCl)

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0410	0.0132	$y = 0.041x - 2.2633$	$y = -0.0132x + 0.0275$	0.014*	0.0842
Cu	0.0202	0.0309	$y = -0.0202x + 0.0565$	$y = -0.0309x + 1.0376$	0.4342*	0.4957*
Pb	0.0005	0.0020	$y = -0.0005x + 4.2481$	$y = -0.002x + 1.7692$	0.0025	0.0322
Ni	0.0046	0.1011	$y = 0.0046x + 1.9056$	$y = 0.1011x + 0.6073$	0.2793	0.3563
Zn	0.0946	0.0079	$y = -0.0946x + 1.5252$	$y = 0.0079x + 1.8354$	0.161	0.4304

b : rate constant of metal release.

r^2 : coefficient of determination.

* : significant at P<0.05.

Table 6. The rate constant (b), coefficients of determination (r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 5.6, HCl)

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.1127	0.0136	$y = -0.1127x - 2.2669$	$y = -0.0136x - 0.2219$	0.6002*	0.3167
Cu	0.0015	0.0200	$y = 0.0015x - 0.0229$	$y = -0.02x + 0.8913$	0.0159	0.396
Pb	0.0002	0.0041	$y = 0.0002x + 4.2333$	$y = 0.0041x + 1.7016$	0.0004	0.0671
Ni	0.1000	0.5348	$y = 0.1x - 1.1492$	$y = 0.5348x - 1.5141$	0.1439	0.5757
Zn	0.0426	0.0481	$y = 0.0426x + 0.521$	$y = 0.0481x - 0.2048$	0.1605	0.5749

b : rate constant of metal release.

r^2 : coefficient of determination.

* : significant at P<0.05.

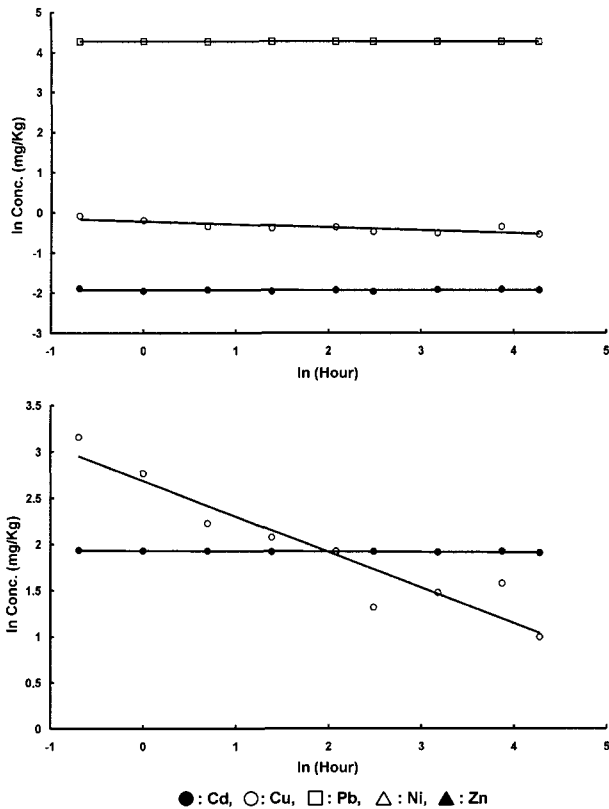


Fig. 2. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in coal wastes (pH 3.0, H₂SO₄).

는 2.9~3.0 mg/kg, Pb 농도는 9.0~10.0 mg/kg, Ni 농도는 3.7~3.9 mg/kg, Zn 농도는 0.9~2.0 mg/kg의 범위로 나타났다. 초기 반응인 30분까지 용출량은 급속히 증가하며, 그 이후 반응시간에 따른 용출량은 Zn을 제외한 전 중금속속에서 초기농도와 비슷한 값으로 나타나 전 기간 동안 평형을 이루었다. Pb와 Ni는 초기에 높은 용출농도를 보였으며, 광미보다는 폐석에서 Pb, Zn, Ni의 용출량이 높게 나타났다.

Fig. 1~2에서 유도된 회귀방정식과 반응속도상수(b) 그리고 결정계수(r²)를 Table 3에 나타내었다. 각 중금속의 반응속도는 폐석에서 0.0010~0.3849, 광미에서는 0.0009~0.0251의 범위로 나타났으며, 각 중금속 간에는 큰 차이가 있었다. 중금속의 반응속도는 폐석에서는 Zn>Cu>Ni>Cd>Pb, 광미에서는 Ni>Zn>Pb>Cu>Cd의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다. 폐석의 경우 회귀방정식에서 기울기(b)가 (-) 값은 시간(t)에 따른 용출량이 감소하는 것을 의미한다.

Fig. 4와 5는 석탄 폐석과 광미에서 H₂SO₄를 pH 5.6으로 조절된 용액을 이용하여 용출되는 중금속에 대해

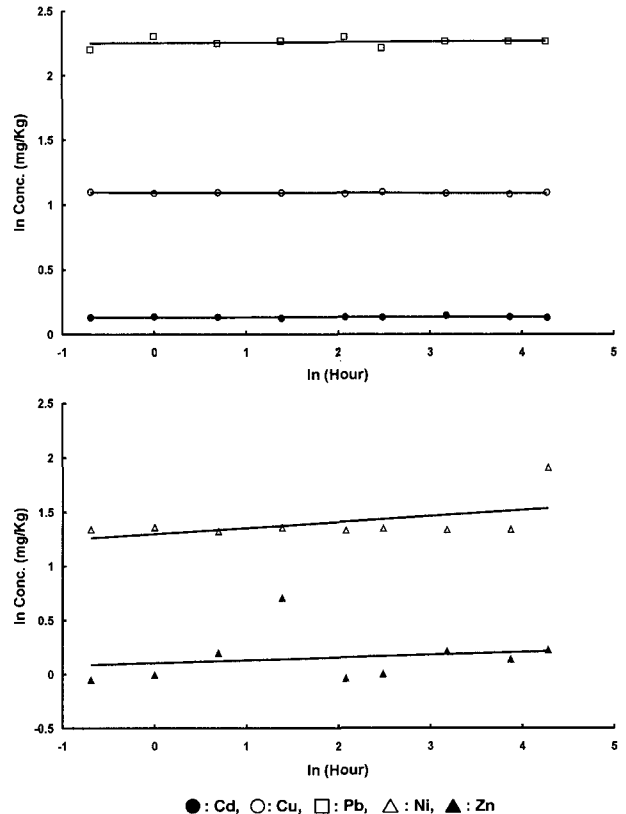


Fig. 3. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in tailing (pH 3.0, H₂SO₄).

Power function model에 적용한 그래프이다. 그래프에서 지수로그 값을 환산하여 반응시간에 따른 중금속 용출량을 살펴보면 폐석의과 광미에서 pH 3.0과 유사한 초기 반응인 30분까지 용출량이 급속히 증가하며, 그 이후 반응시간에 따른 용출량은 전 중금속속에서 초기농도와 비슷한 값으로 나타나 전 기간 동안 평형을 이루었다.

Fig. 3과 4에서 유도된 회귀방정식과 반응속도상수(b) 그리고 결정계수(r²)를 Table 4에 나타내었다. 각 중금속의 반응속도는 폐석에서 0.0078~0.1011, 광미에서는 0.0007~0.0422의 범위로 나타났으며, 각 중금속간에 큰 차이가 있었다. 중금속의 반응속도는 폐석에서는 Zn>Pb>Cu>Ni>Cd, 광미에서는 Zn>Cd>Cu>Ni>Pb의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

Fig. 6~7은 석탄 폐석과 광미에서 HCl을 pH 3.0과 5.6으로 조절된 용액을 이용하여 용출되는 중금속에 대해 Power function model에 적용한 그래프이다. 그래프에서 지수로그 값을 환산하여 반응시간에 따른 중금속 용출량을 살펴보면 pH 3.0과 5.6에서 폐석의 경우 Cd 농도는 각 0.1 mg/kg, Cu 농도는 각 0.9~1.1 mg/kg과 1.0 mg/kg,

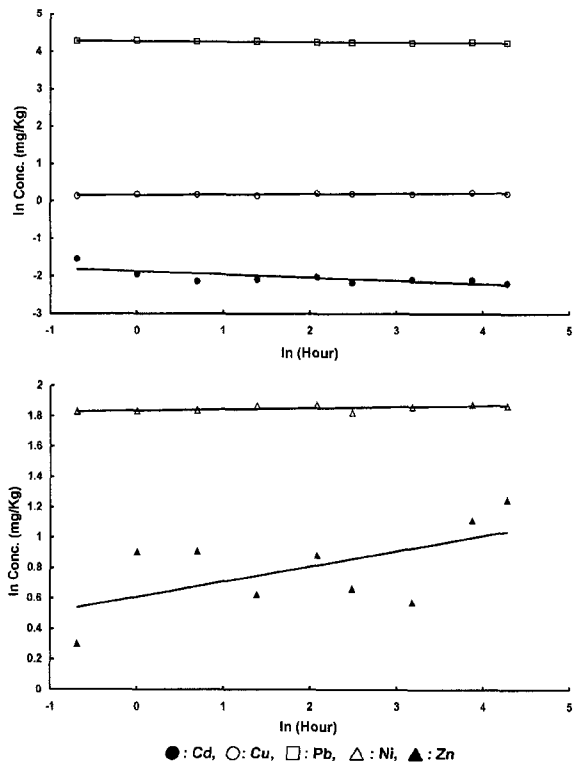


Fig. 4. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in coal wastes (pH 5.6, H₂SO₄).

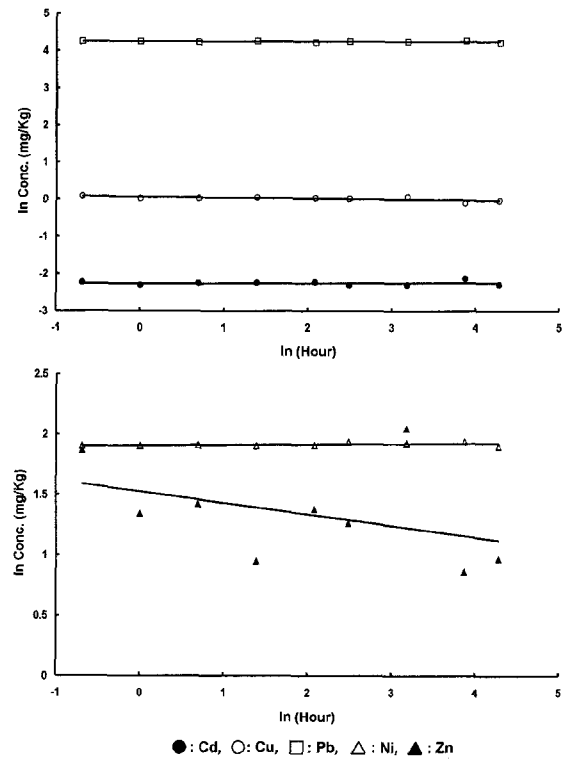


Fig. 6. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in coal wastes (pH 3.0, HCl).

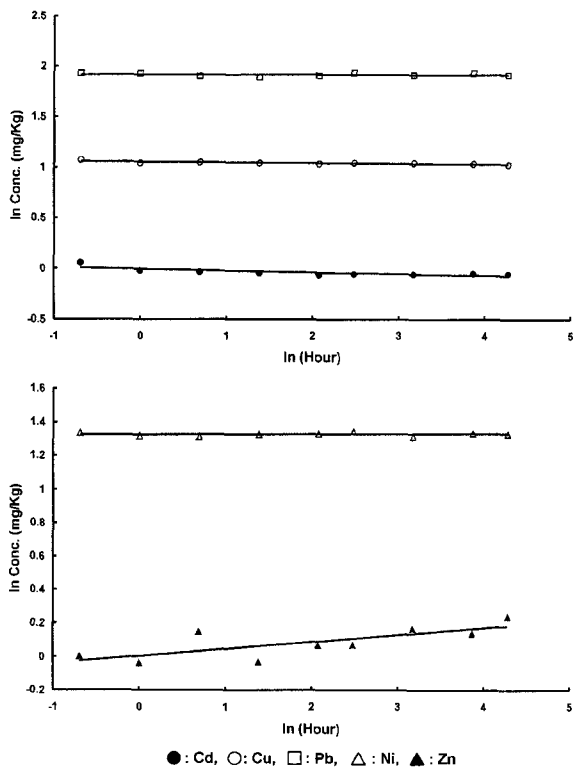


Fig. 5. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in tailing (pH 5.6, H₂SO₄).

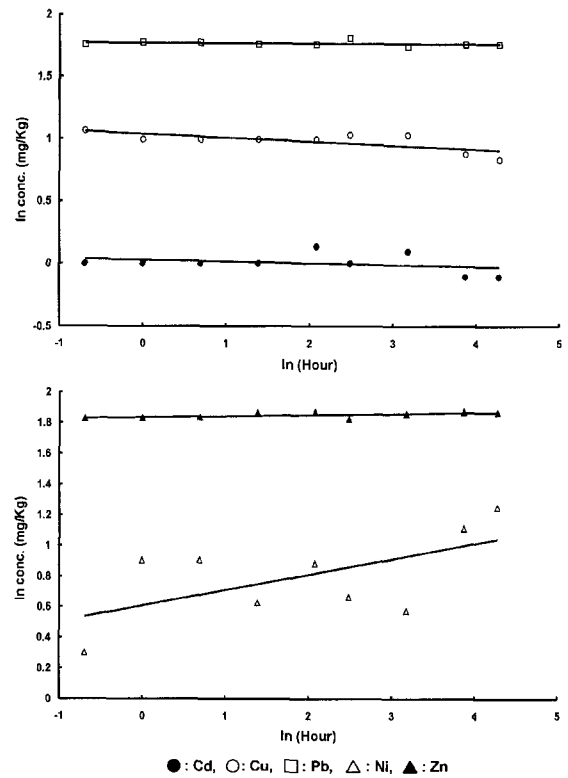


Fig. 7. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in tailing (pH 3.0, HCl).

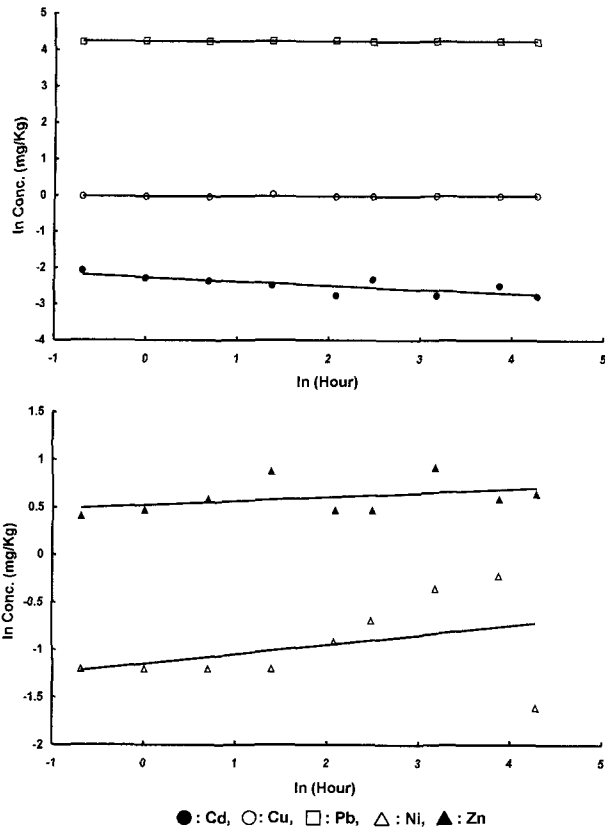


Fig. 8. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in coal wastes(pH 5.6, HCl).

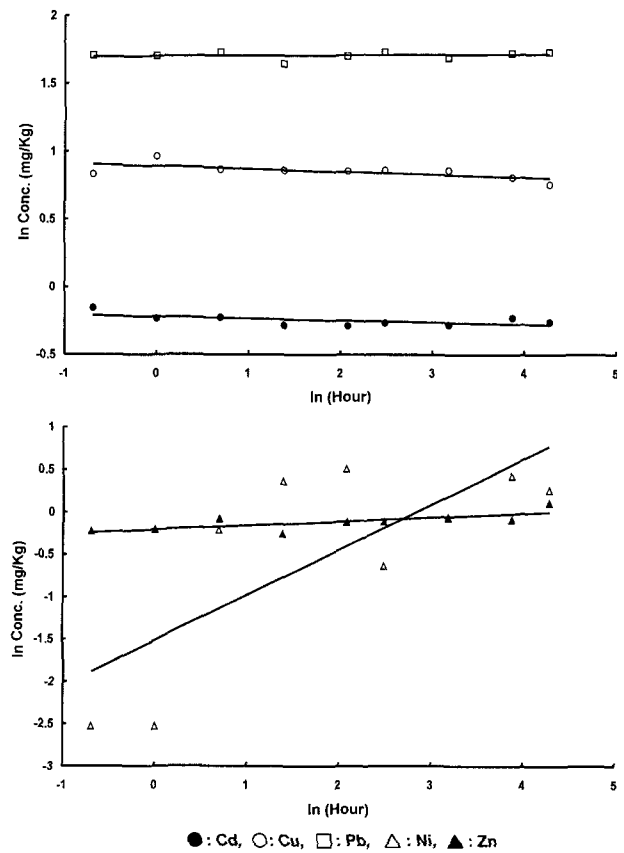


Fig. 9. Rate curves for the released Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in tailing (pH 5.6, HCl).

Pb 농도는 각 68.2~72.1 mg/kg과 67.6~70.6 mg/kg, Ni 농도는 각 6.7~7.0 mg/kg과 6.8~7.0 mg/kg, Zn 농도는 각 2.4~7.7 mg/kg과 1.6~3.7 mg/kg의 범위로 나타났으며, 광미의 경우 Cd 농도는 각 0.9~1.1 mg/kg과 0.8~0.9 mg/kg, Cu 농도는 각 2.3~2.9 mg/kg과 2.1~2.6 mg/kg, Pb 농도는 각 5.7~6.1 mg/kg과 5.2~5.7 mg/kg, Ni 농도는 각 0.2~0.8 mg/kg과 0.1~1.7 mg/kg, Zn 농도는 1.5~2.5 mg/kg 과 0.8~1.1 mg/kg의 범위로 나타났다. 초기 반응인 30분 까지 용출량은 급속히 증가하며, 그 이후 반응시간에 따른 용출량은 H₂SO₄를 이용한 용출액과는 달리 전 중금속속에서 초기의 용출 농도가 높게 나타난 반면 중기와 말기에서는 용출농도가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 6, 7, 8, 9에서 유도된 회귀방정식과 반응속도상수 (b) 그리고 결정계수(r²)를 Table 5와 6에 나타내었다. 각 중금속의 반응속도는 pH 3.0의 상태에서 폐석에서 0.0005~0.0946, 광미에서 0.0020~0.1011의 범위로 나타났으며, pH 5.6에서는 폐석이 0.0002~0.1127, 광미는 0.0041~0.5348으로 나타나 중금속에 따라 큰 차이가 있었다. 중금속의 반응속도는 pH 3.0일 때 폐석에서 Zn>Cd

>Cu>Ni>Pb, 광미에서는 Ni>Cu>Cd>Zn>Pb의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났고, pH 5.6일 때 폐석에서 Cd>Ni>Zn>Cu>Pb, 광미에서 Ni>Zn>Cu>Cd>Pb의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구는 광산폐기물에 대한 이화학적 특성 및 중금속의 존재형태를 조사하고, 그에 따른 중금속의 이동 가능성을 규명하였으며, 광폐재에 대한 pH와 반응시간에 따른 용출실험을 통해 중금속의 용출특성을 파악하기 위해 수행되었다.

1. 연구시료의 이화학적 특성에서는 광미보다는 석탄폐재가 강한 산성을 나타냈다.
2. 석탄 폐석 및 광미의 중금속 함량은 전지역에서 토양 및 지각의 평균함유량을 초과하여 중금속으로 오염되어 있으며, 특히 Cu가 두 시료에서 가장 높은 농도를 보였다.

3. 조사지역 내 시료의 존재형태는 납의 경우 불용성 형태가 주를 이루었으나, 카드뮴이나 구리는 이동성이 큰 adsorbed fraction과 carbonate fraction의 비율이 10% 내외로 강우나 바람에 의해서 쉽게 하천이나 주변 토양으로 이동될 수 있을 것으로 판단되었다.

4. 석탄 폐석에 존재하는 중금속의 존재형태를 살펴본 결과 자연상태에서 용출이 용이한 존재형태는 adsorbed, carbonate fraction으로 나타났고, 광미의 경우 유기물의 부식 정도가 oligohumic인 상태인 점으로 미루어 adsorbed, carbonate 및 organic fraction이 이동 가능성이 있는 부분으로 판단됐다 따라서 석탄폐석보다는 광미에서 이동이 가능한 부분비율이 높게 나타나 광미에 의한 토양 및 하천오염이 클 것으로 사료된다.

5. 석탄 폐석과 광미에서 H_2SO_4 를 pH 3.0으로 조절된 용액에서 중금속의 반응속도는 폐석에서 $Zn > Cu > Ni > Cd > Pb$, 광미는 $Ni > Zn > Pb > Cu > Cd$ 의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났으며, pH 5.6에서 중금속의 반응속도는 폐석에서는 $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$, 광미에서는 $Zn > Cd > Cu > Ni > Pb$ 의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

6. HCl을 pH 3.0과 5.6으로 조절된 용액에서의 중금속의 반응속도는 pH 3.0일 때 폐석에서 $Zn > Cd > Cu > Ni > Pb$, 광미에서는 $Ni > Cu > Cd > Zn > Pb$ 의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났고, pH 5.6일 때 폐석에서 $Cd > Ni > Zn > Cu > Pb$, 광미에서 $Ni > Zn > Cu > Cd > Pb$ 의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

7. pH와 반응시간에 따른 용출 실험결과 pH는 중금속의 농도에는 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이는 용출액의 이온강도에 의한 영향으로 사료된다.

8. 각 중금속의 반응속도상수를 비교한 결과 석탄폐석이 다소 높은 결과를 나타냈으며, 각 중금속에 따라 용출속도에서 큰 차이를 나타냈다. 따라서 광산폐기물에 존재하는 중금속은 폐기물 종류, 중금속의 종류 및 실험방법에 따라 용출 특성이 각기 다르게 나타날 것으로 판단되며, 자연 환경조건에 따라서도 용출 정도가 다를 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Forstner, U. and Salomon, W. Mobilization of metals from sediments, *Metals and Their compound in environment* (ed. by E, Merian), pp. 379-398 (1991).
2. Park, Y.A. "Designing and applicability of soil pollution indices for estimating quality of soil polluted with heavy metals and arsenic", *J. of KOSES* 1(1): 47-54 (1996).
3. Kim, O. J. Geological map of Korea (1:50,000), Geological survey of Korea, (1974).
4. Park, Y.A. "Distribution and transportation of fine-grained sediments on the intercontinental shelf off the Kuem river estuary", *Korea, J. of Geo. Soc. of Korea* 20(2), 154-168 (1984).
5. Shepard, F. P. "Nomenclature Based on sand-silt-clay ratios", *J. Sed. Pet.* 24, 151-158 (1954).
6. Hakanson, L. and Jansson, M. Principles of lake sedimentology. Springer -Verlag, Berlin, 316, (1983).
7. Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851 (1979).
8. Salomons, E.L. Mobilization of metals from sediments, *Metals and Their compound in environment* (ed. by E, Marin), 357, (1994).
9. Ministry of environment. Korea environmental information, (1999).
10. Bowen, H.J.M. Environmental chemistry of the elements, Academic press, London, (1979).
11. Istvan, P. and Jones Jr. Trace elements, CRC., Lucie Press, (1997).
12. Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. Geochemistry in Mineral Exploration : Academic Press, pp. 549-581 (1979).
13. Bear, F.E. Chemistry of the soil, (2nd ed); Reinhold Publishing Corp., New York, p. 246 (1964).
14. Kloke, A. Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, nickel in plants grown on contaminated soil: UN-ECE Symp, (1979).
15. Levinson, A.A. Introduction to exploration geochemistry: Applied Publishing Ltd., May Wood, p. 614 (1974).