

동래 납석광산 산성 광석배수의 중화실험: 중금속의 거동 특성 규명

염승준¹ · 윤성택^{1*} · 김주환¹ · 박맹언²

¹고려대학교 지구환경과학과, ²부경대학교 환경지질과학과

Neutralization of Acid Rock Drainage from the Dongrae Pyrophyllite Deposit: A Study on Behavior of Heavy Metals

Seung-Jun Youm¹, Seong-Taek Yun^{1*}, Ju-Hwan Kim¹ and Maeng-Eon Park²

¹Department of Earth and Environmental Sciences, Seoul 136-701, Korea University

²Department of Environmental Geosciences, Pukyong National University

ABSTRACT

In this study, we have investigated the geochemical behavior and fate of heavy metals in acid rock drainage (ARD). The ARD was collected from the area of the former Dongrae pyrophyllite mine. The Dongrae Creek waters were strongly acidic ($\text{pH} = 2.3\sim4.2$) and contained high concentrations of SO_4 , Al, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, and Cd, due to the influence of ARD generated from weathering of pyrite-rich pyrophyllite ores. However, the water quality gradually improved as the water flows downstream. In view of the change of mole fractions of dissolved Fe, Al and Mn, the generated ARD was initially both Fe- and Al-rich but progressively evolved to more Al-rich toward the confluence with the uncontaminated Suyoung River. As the ARD ($\text{pH} 2.3$) mixed with the uncontaminated waters ($\text{pH} 6.5$), the pH increased up to 4.2, which caused precipitation of SO_4 -rich Fe hydroxysulfate as a red-colored, massive ferricrete precipitate throughout the Dongrae Creek. Accompanying the precipitation of ferricrete, the Dongrae Creek water progressively changed to more Al-rich toward downstream sites. At the mouth of the Dongrae Creek, it ($\text{pH} 3.4$) mixed with the Suyoung River ($\text{pH} 6.9$), where pH increased to 5.7, causing precipitation of Al hydroxysulfate (white precipitates). Neutralization of the ARD-contaminated waters in the laboratory caused the successive formation of Fe precipitates at $\text{pH} < 3.5$ and Al precipitates at higher pH (4~6). Manganese compounds were precipitated at $\text{pH} > 6$. The removal of trace metals was dependent on the precipitation of these compounds, which acted as sorbents. The pHs for 50% sorption (pH_{50}) in Fe-rich and Al-rich waters were respectively 3.2 and 4.5 for Pb, 4.5 and 5.8 for Cu, 5.2 and 7.4 for Cd, and 5.8 and 7.0 for Zn. This indicates that the trace metals were sorbed preferentially with increasing pH in the general order of Pb, Cu, Cd, and Zn and that the sorption of trace metals in Al-rich water occurred at higher pH than those in Fe-rich water. The results of this study demonstrated that the partitioning of trace metals in ARD is not only a function of pH, but also depends on the chemical composition of the water.

Keywords : Dongrae pyrophyllite deposit, Acid rock drainage, Heavy metals, Neutralization, Sorption

요약문

동래 납석광산 지역의 산성광석배수(ARD)에 의해 오염된 동래천의 공간적 화학조성 변화와 중금속의 제거 과정을 중화실험을 통하여 조사하였다. 광산에 인접한 동래천은 강산성($\text{pH} 3.0\sim4.2$)이며 많은 양의 Al, Fe, SO_4 및 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd)을 포함하고 있다. 동래천의 화학조성은 산성배수의 침출지에서부터 수영강과의 합류지점까지 체계적으로 변화한다. 즉, 동래천으로 유입되는 침출수는 Al과 Fe가 풍부하나 하류로 갈수록 Al이 풍부한 조성으로 변한다. 침출수($\text{pH} 2.3$)는 오염되지 않은 동래천($\text{pH} 6.5$)과 소규모의 지류($\text{pH} 6.2$)와 혼합되면서 pH가 최대 4.2까지 증가한다. 이러한 낮은 pH 범위(<4.2)에서는 거의 모든 Fe가 침전되나 Al은 대부분 용존상태로 남게 되어 하류로 갈수록 Al이 풍부한 조성으로 변화하게 된다. 한편, Al이 풍부한 하류의 지표수는 유량이 큰 수영강($\text{pH} 6.9$)과 혼합되

*Corresponding author : styun@korea.ac.kr

원고접수일 : 2002. 9. 19 계재승인일 : 2002. 9. 26

면서 pH가 증가(5.7)하여 흰색의 Al 침전물을 형성시킨다. 침출수를 대상으로 한 중화실험 결과, pH 3.5 이하에서 Fe 침전물이, pH 4~6 범위에서 Al 침전물이, 그리고 pH 6.0 이상에서 Mn 침전물이 형성되었다. pH의 증가에 따른 이러한 Fe, Al 및 Mn의 단계적인 침전은 실제 동래천에서 관찰되는 침전물의 형성과 잘 일치하고 있다. 또한 pH 증가에 따른 Fe 및 Al 침전물에 의한 중금속의 흡착순서는 $Pb > Cu > Cd \geq Zn$ 이었으며, 50%의 흡착을 보이는 pH의 값 (pH_{50})은 Pb 3.2, Cu 4.5, Cd 5.2 및 Zn 5.8이었다. 이와 비교하기 위해서, Al이 풍부한 하류의 지표수를 대상으로 한 중화실험 결과, pH_{50} 의 값은 Pb 4.5, Cu 5.8, Cd 7.4 및 Zn 7.0으로서 침출수에 비해 높은 값을 보였다. 이와 같은 결과로부터, 광산배수에서의 중금속의 제거는 pH의 변화뿐만 아니라 하천수의 Fe 및 Al의 상대적인 양에 따라 결정됨을 알 수 있다.

주제어 : 동래납석광산, 산성광석배수, 중금속, 중화실험, 흡착

1. 서 론

적절한 처리 없이 방치되어 있는 휴·폐광산 지역에서는 다량의 중금속을 함유하는 산성광산배수가 형성되어 주변의 수계 및 토양을 오염시키고 있으며, 잠재적으로 동식물에 치명적 영향을 미칠 수 있다(Adriano, 1986; McBride, 1994). 그동안 국내에서는 금속광상 및 탄광 지역에서 발생하는 산성광산배수(AMD)에 의한 오염 연구가 많이 수행되어왔다(박천영 등, 2000; Yun *et al.*, 2001; Lee *et al.*, 2001). 국내 납석(pyrophyllite) 광산에서도 산성배수에 의한 오염이 보고되면서, 비금속광산 지역에서의 환경오염문제도 관심을 받게 되었다(박맹언, 1996; 차종문, 전용원, 1996; 박맹언, 김근수, 1998). 금속광산과는 달리, 비금속광산에서는 변질된 모암의 분포와 관련되어 넓은 지역에 걸쳐 산성광석배수(acid rock drainage; ARD)가 지속적으로 발생하며, 또한 모암의 낮은 pH 와 충능력으로 인해 강산성의 광석배수는 중화되지 않고 하천의 하류까지 높은 산도(acidity)를 유지한다. 따라서 금속광산에서 발생하는 산성배수에 비해 상대적으로 적은 양의 중금속을 포함한다 할지라도 광범위한 지역에 오염을 야기할 가능성이 있다.

자연수에서의 중금속의 농도는 혼합에 의한 희석작용 및 흡착, 공침에 의해서 조절된다. 현재까지 대부분의 중금속 흡착실험은 잘 조절된 계에서 순수한 성분을 가지는 합성 광물을 대상으로 수행되었다(Kinniburgh *et al.*, 1976; Dzombak and Morel, 1990). 하지만 자연환경의 복잡성 때문에 이러한 연구결과를 그대로 자연계에 적용하는 것은 상당히 제한적일 수밖에 없었다. 산성배수에 의해 오염된 물은 매우 다양한 화학조성을 가지는데 특히 Fe, Al 및 Mn과 같은 비보전성(non-conservative)인 원소를 다량 포함하고 있어 pH 증가에 따라 쉽게 침전물을 형성한다. 이를 침전물은 흡착제로 작용하여 중금속을 제거시킨다. Lee *et al.* (2002)은 금속광상의 산성배수를 대

상으로 한 중화실험을 통하여 흡착에 의한 중금속의 제거는 pH의 변화뿐만 아니라 침전물(흡착제로 작용)을 형성하는 산성배수의 화학조성(Fe, Al 및 Mn의 비율)에도 영향을 받는다고 하였다. 이러한 지식은 광산배수에 의해 오염된 수계에서의 중금속의 이동과 제거를 제대로 이해하는 데 있어 매우 중요하다.

동래 납석광산은 경상남도 양산군에 위치하며 부산시 경계와 북쪽으로 접하고 있다. 이로부터 발생한 산성광석 배수는 인접한 동래천을 오염시키고 있으며, 수영강과 합류한 후 최종적으로 부산시의 식수원인 회동저수지로 유입되고 있어 잠재적인 오염원으로 우려된다. 최근 박맹언 등(2000)은 수치반응모델링을 통하여 동래납석광산에서의 산성광석배수의 형성을 보고한 바 있으나, 수계에서의 중금속의 이동과 제거에 관한 지화학적 연구는 수행되지 않았다. 동래 납석광산에서 형성된 산성광석배수(ARD)는 모암변질대 내의 황철석의 산화와 그에 수반된 2차적인 모암성분의 용해에 의하여 다량의 Fe, Al 및 SO_4^{2-} 를 포함하고 있다. 또한 상류에서 하류로 갈수록 하천수의 화학조성이 변화하고 있어 비금속광산 산성배수의 화학적 진화 메커니즘과 중금속의 제거 특성을 연구할 수 있는 좋은 장소를 제공한다.

본 연구의 목적은 동래 납석광산에 인접한 동래천을 대상으로, (1) 비금속광산에서의 산성광석배수에 의한 수계 오염의 특성을 고찰하고, (2) 중화실험을 통하여 Fe 및 Al 침전물에 대한 중금속의 흡착과정을 정량적으로 밝힘으로써, (3) 중금속의 이동과 운명을 조절하는 물리화학적 작용에 대하여 규명하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 연구지역

동래 납석광산은 경상남도 동남부에 광역적으로 분포하는 납석광산 중 하나로서, 안산암질 암석의 열수변질작용

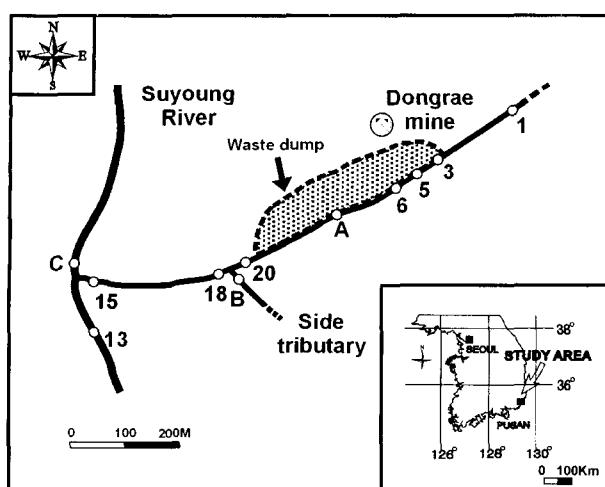


Fig. 1. Locality map showing sampling sites in the Dongrae Creek of the Dongrae mine area.

에 의해 형성된 혼합형 납석광산이다(대한광업진흥공사, 1987a, b; 상기남, 1992). 광산은 노천채굴에 의해 개발되었으며 현재는 가행되고 있지 않으나 광산 주변에 많은 폐석더미가 방치되어 있다(Fig. 1). 납석광산의 고품위 광화대 인접부에는 세립질의 황철석(최대 30%)이 산점상 또는 열곡 주변의 농집상으로 분포하는 청화광염대가 발달되어 있다(박맹언, 2000). 이러한 황철석의 산화작용으로 인해 발생한 산성배수는 매우 낮은 pH 값(2.3)을 보이며 많은 양의 Al, Fe, SO₄ 및 중금속(Pb, Cu, Zn, Cd)을 포함하고 있어 인접한 동래천을 오염시키고 있다. 동래천은 길이가 약 900 m 정도이며, 전 구간에 걸쳐 갈색의 침전물이 관찰되고 있다. 특히, 동래천에 인접하여 광산으로부터 약 400 m 정도까지 폐석더미가 적치되어 있으며, 이로부터 침출수가 동래천으로 직접 방출되고 있다. 이 구간(상류지역)의 동래천은 하천 유량이 적어 산성광석배수에 의한 영향을 직접 받고 있다. 폐석더미가 끝나는 지점부터는 소규모의 지류가 유입되어 하류로 갈수록 유량이 증가한다. 따라서 이 구간(하류지역)의 하천수의 수질은 주로 오염되지 않은 지류와의 혼합작용에 의해 영향을 받는다. 이후 동래천은 수영강과 합류하면서 유량이 급격히 증가하며, 이곳에서는 특징적으로 백색의 침전물을 형성시킨다. 이후 약 8 km를 더 이동하여 회동저수지로 유입된다.

2.2. 시료의 채취 및 분석

건기인 2001년 11월에 동래천의 지표수와 폐석더미로부터 직접 유출되는 침출수를 대상으로 양이온과 음이온

분석용 시료 각 30 ml를 채수하였다(Fig. 1). 또한 pH의 변화에 따른 Fe 및 Al 침전물의 형성과 침전물에 흡착되는 중금속의 거동을 알아보기 위한 중화실험용 시료로 침출수 및 수영강과 합류되기 전의 지표수를 각각 2리터씩 채수하였다("A" and "15" in Fig. 1). 채수된 시료는 간이 수동펌프를 이용하여 공극 크기 0.45 μm인 셀룰로오스 질산염 막 필터에 통과시켜 부유물질을 제거한 후에 Nalgene제 폴리에틸렌 용기에 담았다. 양이온 분석용 시료에 대해서는 양이온 흡착, 침전, 산화 및 미생물 성장을 방지하기 위하여 진한 질산을 첨가하였다. 시료의 운반 및 저장시 아이스박스와 냉장고를 이용하여 항상 4°C 상태를 유지하였다. 채수와 동시에 현장에서는 온도 및 pH (Orion제 model 290A pH meter; Ag/AgCl 전극), EC (Orion제 model 130 Conductivity meter) 등을 측정하였다. 알칼리도는 산중화적정법에 의하여 현장에서 측정한 후, 실험실에 돌아와 그램 적정법을 통하여 검증하였다.

주요 용존 이온의 화학분석은 고려대학교 전략광물자원 연구센터에서 수행하였다. 양이온은 ICP-AES(Perkin Elmer제 model XL3000)로, 음이온은 IC(Dionex제 model 120)로 분석하였다. 모든 분석치는 측정값의 정확성, 재현성과 최저측정한계를 고려한 QA/QC에서 분석되었다.

동래천의 하상에 형성된 갈색 침전물과 수영강과의 합류지점에 형성된 흰색 침전물은 플라스틱 삽을 이용하여 최상부 부분만을 채취하였으며, 비닐 용기에 담아서 실험실로 운반하였다. 실험실에서는 자연건조시킨후 HNO₃-HF-HClO₄ 혼합강산으로 완전 용해한 후 화학분석(ICP-AES)을 실시하였다. 또한 광물동정을 위하여 XRD 분석(MAC Science제 model MXP3A-HF)을 수행하였다.

2.3. 중화실험

실험실에서 침출수(pH 2.3)를 다시 한번 0.45 μm 셀룰로오스 질산염 막 필터로 여과한 후, 각각 200 ml씩 나누어서 총 8개의 250 ml 원심분리기용 용기에 담았다. pH의 변화에 따른 침전물 형성과 중금속 흡착 특성을 알아보기 위하여 각각의 용액에 NaOH를 첨가하여 pH를 8.6까지 증가시켰다. 조절된 pH는 2.3(침출수), 3.0, 3.7, 4.4, 5.0, 5.8, 6.3, 7.5 및 8.6이다. NaOH를 첨가한 후, 각 용액을 유리막대로 잘 혼합시키고, pH가 안정화될 때 까지(약 10일) 반응을 시켰다. 평형상태에 도달한 이후, 각 용액은 20분 동안 3000 rpm의 속도로 원심분리기를 이용하여 침전물과 잔류용액을 분리시켰다. 잔류용액은 다시 0.45 μm 셀룰로오스 질산염 막 필터로 여과하고 질산을 첨가한 후, ICP-AES를 이용하여 양이온 분석을 하였

고 음이온은 이온 크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 중화작용에 의해 형성된 침전물은 상온에서 건조시켰으며, 하상침전물과 같은 방법으로 화학분석과 광물동정을 하였다. 한편, 화학조성의 변화에 따른 침전물의 형성과 중금속 흡착의 변화양상을 알아보기 위하여 동래천의 지표수(시료 15)를 대상으로 침출수와 같은 방법으로 중화실험을 수행하였다. 조절된 pH는 각각 3.3, 4.2, 4.7, 5.2, 5.7, 6.5, 7.5이다.

3. 결과 및 토론

3.1. 지표수와 침전물의 화학성분

폐석더미로부터 유출되는 침출수는 매우 강한 산성(pH 2.3)이며 많은 양의 Fe(614 mg/L), Al(679 mg/L) 및 SO_4 (7920 mg/L)을 포함한다. 또한 다량의 중금속(Pb, 8000 $\mu\text{g}/\text{L}$; Cu, 2210 $\mu\text{g}/\text{L}$; Zn, 4420 $\mu\text{g}/\text{L}$; Cd, 54 $\mu\text{g}/\text{L}$)을 포함한다. 침출수에 의해 오염된 동래천의 지표수 역시 낮은 pH 값(3.0~4.2)을 가지며 비교적 많은 양의 중금속을 함유한다 (Pb, 94~911 $\mu\text{g}/\text{L}$; Cu, 7~181 $\mu\text{g}/\text{L}$; Zn, 39~1530 $\mu\text{g}/\text{L}$; Cd, 1~17 $\mu\text{g}/\text{L}$). 이는 침출수에 비해 수~수십배 낮은 농도이나, 환경부의 수질환경보전법(1996)에 의한 먹는 물 수질기준보다 수~수백배 높은 농도이다. 하지만 유량이 큰 수영강과의 합류 지점에서 대부분의 중금속은 그 농도가 검출한계 이하로 낮아져 광석배수에 의한 오염이 동래천 구간에 한정됨을 알 수 있다. 동래천의 pH와 화학성분의 농도변화는 우선적으로 폐석더미로부터의 침출수의 유입(상류지역)과 지류의 혼합(하류지역)에 의한 영향을 받는다. 동래천의 상류지역에서는 오염되지 않은 지표수(pH 6.2)가 폐석더미로부터 유출되는 강산성(pH 2.3)의 산성배수와 계속적으로 혼합되면서 pH가 3.0까지 낮아진다. 폐석더미가 끝나는 하류지역에서는 지류(pH 6.2)와의 혼합으로 pH가 3.4까지 증가한다. 이후 높은 pH 값(6.9)의 수영강과 혼합되어 pH는 5.6으로 급격하게 증가한다. 마찬가지로 용존 이온의 양도 폐석더미 구간을 통과하면서 그 양이 점차 증가하다가 지류와 만나는 곳에서부터는 하류로 갈수록 다시 낮아진다(Fig. 2). 한편, 화학조성의 변화는 침전물의 형성과 흡착에 의한 화학적 반응에 의해 조절된다. 즉, pH가 증가함에 따라 Fe 화합물이 침전되어 Fe, Al 및 Mn의 조성이 변화한다. 용해된 Fe, Al 및 Mn의 몰 비율로 볼 때, 화학조성은 침출수의 Al 및 Fe가 풍부한 조성(Al=68.2%, Fe=29.8% 및 Mn=2.0%)으로부터 동래천 하류(시료 15)의 Al이 풍부한 조성(Al=91.6%, Fe=1.6% 및 Mn=6.8%)으로 바뀐다. 중금속 중에서는 반

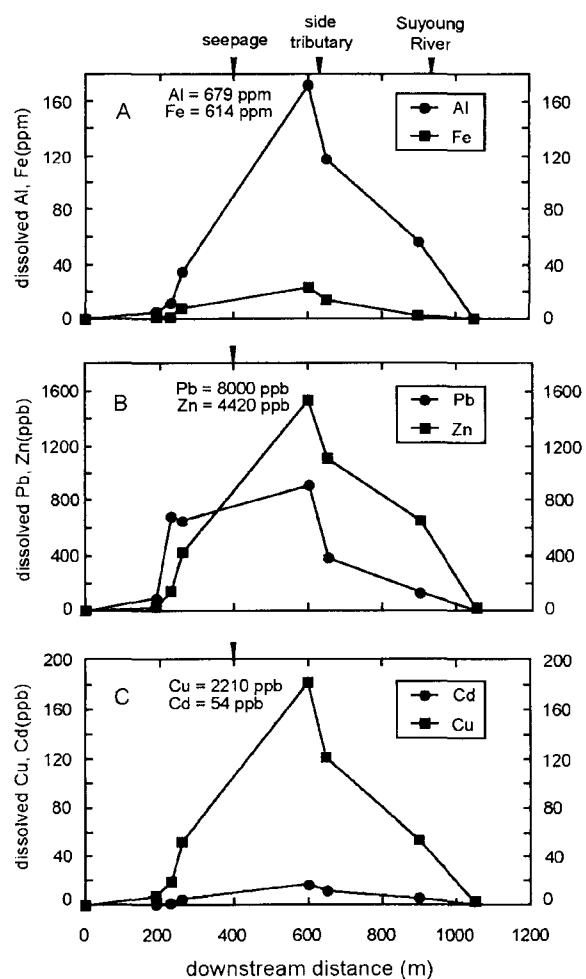


Fig. 2. Spatial variation of the concentrations of dissolved metals and sulfate in the Dongrae Creek waters (A for Al and Fe, B for Pb and Zn, and C for Cu and Cd). Waters of mine seepage (from waste dumps), side tributary, and Suyoung River inflow at 400, 620, and 920 m downstream from the Dongrae mine, respectively. Elemental compositions of mine seepage are also shown within each figure.

응성이 좋아(non-conservative) 쉽게 제거(흡착 또는 침전)되는 Pb가 큰 비율로 감소한다.

채취한 침전물에 대한 ICP 분석 결과, 갈색 침전물의 화학조성은 Fe(15.0 wt.%)와 Al(4.4 wt.%)로, 흰색 침전물은 Al(15.1 wt.%)와 Fe(5.2 wt.%)로서 각각 Fe 침전물과 Al 침전물이 우세함을 알 수 있다. XRD 분석 결과, 갈색 침전물은 비정질로서 특징적인 광물상을 확인할 수 없었다. 흰색 침전물은 $2\theta = 20^\circ$ 에서 미약한 peak를 보이는데, 이는 Al이 풍부한 산성배수로부터 형성되는 침전물에서 특징적으로 나타나는 비정질 또는 결정화가 잘 안된 Al 수산화물임을 지시한다(Brady *et al.*, 1986; Berger *et al.*, 2000).

3.2. 중화실험 결과

Al과 Fe가 풍부한 침출수의 pH를 증가시켰을 때, pH<3.5에서 Fe가 제일 먼저 침전하였으며, 그 다음으로 pH 3.5~5.0에서 Al이, 마지막으로 pH>6.0에서 Mn이 침전하였다(Fig. 3b, 3c, 3d). 이러한 제거순서는 Dzombak and Morel(1990)이 제시한 바와 같이, 각 원소의 제1기 수분해상수 값의 경향과 잘 일치한다(Fe^{3+} , $pK_i=2.2$; Al^{3+} , $pK_i=5.0$, Mn^{2+} , $pK_i=10.9$). pH 2~5 사이에서의 Mn의 농도 감소는 Fe와 Al 침전물에 흡착되거나 공침(coprecipitation)에 의한 것으로 생각된다. 또한 pH의 증가에 따른 침전물의 양은 각 pH에서 침전된 각 원소의 양과 잘 일치하며 거의 대부분이 pH 5 이하에서 형성된다(Fig. 3a). 즉, 이는 Fe와 Al이 감소하는 pH 범위와 잘 일치하는데, pH 3까지는 Fe 화합물이 침전되며, pH 3~5 사이에서는 Al 화합물이 주로 형성됨을 알 수 있다. Yu *et al.*(1999)은 schwertmannite [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$]와 ferrihydrite [$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$]의 용해도 값을 이들과 접하고 있는 용액의 H^+ , OH^- , Fe^{3+} 및 SO_4^{2-} 를 이용하여 추정하였다(schwertmannite, $\log K_s=10.5$; ferrihydrite, $\log K_f=4.3$).

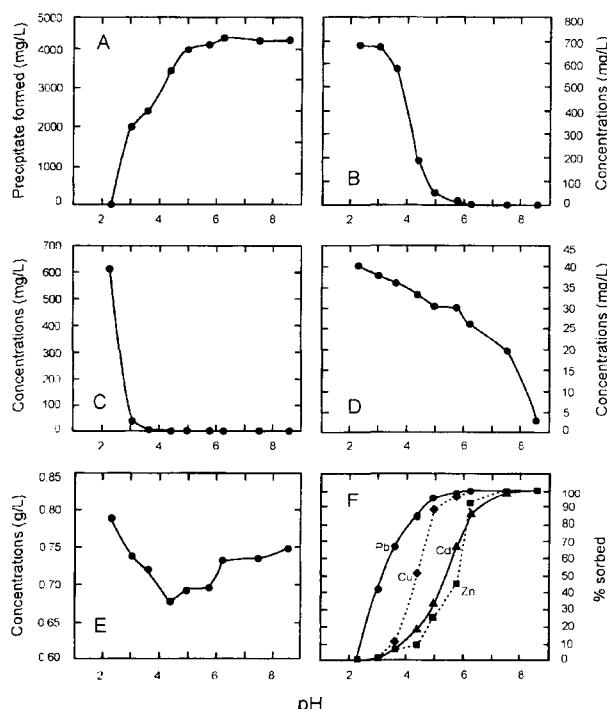


Fig. 3. Chemical analyses of batch solution from seepage sample (locality "A" in Fig. 1). A. Plot of the amount of precipitate formed in the batch solutions as a function of pH. B-E. Concentrations of dissolved Al (B), Fe (C), Mn (D), and SO_4 (E) remaining in the solutions. F. Sorption edges of heavy metals(Pb, Cu, Zn, Cd) to the precipitates formed by neutralization of solutions.

한편, 침출수의 중화실험에 의해 형성된 침전물들은 pH<3.6에서 schwertmannite의 안정영역에 도시된다(Fig. 4). 실제로 동래천의 지표수는 한 개(pH 4.2)를 제외하고는 모두 schwertmannite의 안정영역에 도시되어, schwertmannite가 pH 2.8~4.5 범위에서 광산배수로부터 침전되는 우세한 Fe 광물이라고 보고한 Bigham *et al.* (1996a, b)의 결과와 잘 일치한다. 하지만 XRD 분석 결과, 어떠한 광물도 확인할 수 없었다. SO_4 의 농도는 pH 4.5까지 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가하였다(Fig. 3e). 특징적으로 SO_4 가 감소하는 pH 범위는 Fe와 Al이 감소하는 범위와 잘 일치하며 이것은 Fe 및 Al hydroxysulfate의 형성(또는 침전물에 흡착)에 기인한 것으로 생각된다. 한편, pH>4.5에서는 열역학적으로 안정한 Al 침전물이 모두 비정질의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 영역에 도시된다(Fig. 5). Pb, Cu, Zn, Cd의 침전물에 의한 흡착제거율(%)은 침출수의 초기 농도와 pH를 조절한 각 용액의 농도 차이를 이용하여 구하였다(Fig. 3f). 흡착의 순서는 $\text{Pb}>\text{Cu}>\text{Cd}\geq\text{Zn}$ 으로 Dzombak and Morel(1990)과 Lee *et al.*(2002)의 결과와 잘 일치한다. Pb, Cu, Cd, Zn의 50%의 흡착을 보이는 pH 값(pH_{50})은 각각 3.2, 4.5, 5.2, 5.8로서, Pb가 제일 낮은 pH에서 제거된다. pH 3.7에서 Pb는 약 70%까지 흡착되나 나머지 중금속들의 흡착율은 10% 미만이다. 특히, Pb가 흡착되는 pH 범위는 Fe의 감소 범위와 일치하여, Pb의 흡착이 용액 내 Fe 침전물의 형성과 관련이 있음을 시사해준다. 주로 Al 화합물이 침전되는 pH 5.0에서는 Cu의 90% 이상이 흡착되나 Cd와 Zn는 30%정도 밖에 흡

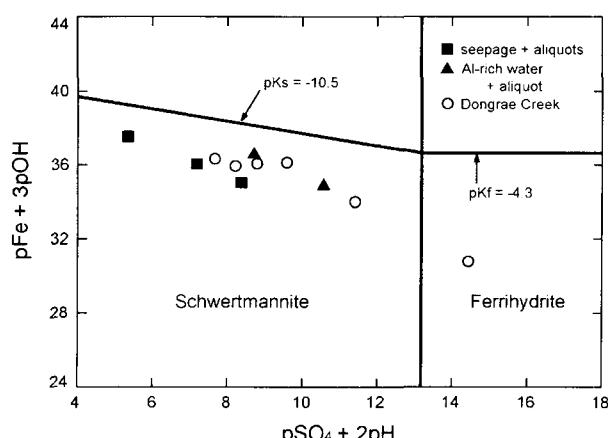


Fig. 4. Plot of $\text{pFe} + 3\text{pOH}$ versus $\text{pSO}_4 + 2\text{pH}$ for the Al-rich seepage water and their batch solutions, and Dongrae Creek water against solubility lines of schwertmannite and ferrihydrite, where p_i indicates the negative logarithms of the activity of an aqueous species (i). Solid lines are defined by $\log K_s=10.5$ for schwertmannite and $\log K_f=4.3$ for ferrihydrite (Yu *et al.*, 1999).

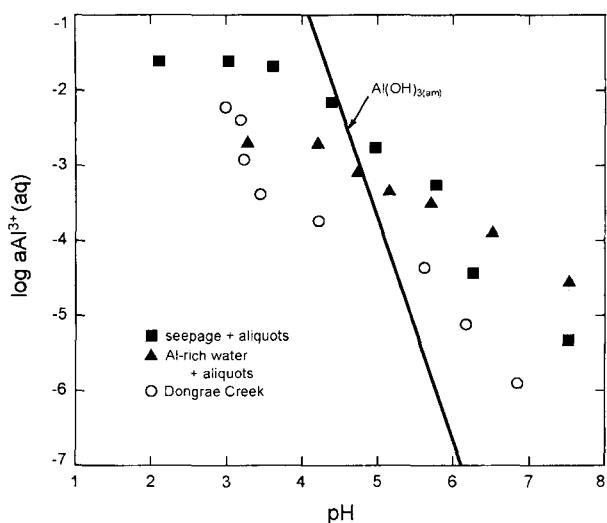


Fig. 5. Plot of $\log a\text{Al}^{3+}$ activity versus pH for the Al-rich seepage water and their batch solution, and Dongrae Creek water against the solubility lines of amorphous Al(OH)_3 , whose solubility product was calculated using free energy of formation listed in Faure (1998).

착되지 않는다. 또한, Cu, Pb, Zn은 pH 6.5에서 약 90%의 흡착을 보여주어 대부분 Al 침전물에 의해 제거됨을 지시해준다. pH 7.5 이상에서는 모든 중금속의 양이 무시할 수 있는 정도로 낮아지는데, 이는 Mn 화합물이 중요한 흡착제가 아님을 제시해준다.

Al이 풍부한 동래천 하류 지표수의 중화실험 결과, 침전물의 형성순서와 중금속의 흡착순서는 침출수의 경우와 비슷한 경향을 보였다. Fe는 pH 4.5에서 모두 감소하며, Al은 pH 4.5~6.5 범위에서 대부분 감소하나(Fig. 6b), Mn은 pH 7.5까지도 거의 변화가 없다. 대부분의 침전물은 pH 4.5~6.5 범위에서 형성되는데(Fig. 6a), 이는 Al이 감소되는 pH 범위이며, 따라서 침전물의 대부분이 Al 화합물임을 알 수 있다. 하지만 XRD 분석 결과, 중화실험에 의해 형성된 침전물들은 모두 비정질이었다. $\log a\text{Al}^{3+}$ 와 pH와의 관계에서 보면, Al^{3+} 의 농도는 pH>4.2에서 감소하기 시작한다(Fig. 5). 이것은 비정질 Al(OH)_3 의 형성조건에 비해 낮은 pH이며, 또한 Nordstrom and Alpers(1999)와 Lee et al.(2002)의 결과(pH>5)에 비해서도 낮은 pH 값이다. 이러한 결과는 보다 낮은 pH 조건 (<4.7)에서 gibbsite가 아닌 다른 광물상의 침전에 의해 Al^{3+} 의 농도가 감소했음을 지시한다. 침출수에서도 이와 비슷한 결과를 보여준다. Karathansis et al.(1988)은 산성의 SO_4^2- 가 풍부한 물에서는 jurbanite (AlOHSO_4)와 같은 Al-SO_4 화합물이 Al^{3+} 의 농도를 조절한다고 보고하였으며,

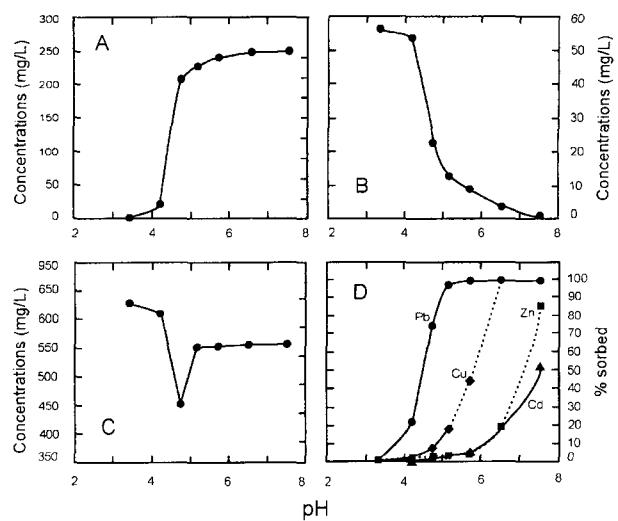


Fig. 6. Chemical analyses of batch solution from a Dongrae Creek water (sampling locality is “15” in Fig. 1). A. Plot of the amount of precipitate formed in the batch solutions as a function of pH. B-C. Concentrations of dissolved Al (B) and SO_4 (C) remaining in the solutions. D. Sorption edges of heavy metals (Pb, Cu, Zn, Cd) to the precipitates formed by neutralization of solutions.

Adams and Rawajfih(1977)은 적정실험을 통해 aluminum sulfate를 형성시킬 때 basaluminite $[\text{Al}_4(\text{SO}_4)_10 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 가 침전한다고 하였다. 또한 Nordstrom et al.(1984)은 광산배수에서 가장 일반적으로 형성될 수 있는 광물로서 basaluminite의 조성을 갖는 비정질의 Al hydroxysulfate를 제안하였다. 동래천의 지표수와 침출수는 산성이며 높은 SO_4 의 농도(626.0~7916.1 mg/L)를 갖기 때문에 pH<4.7에서는 Al-SO₄ 화합물(jurbanite 및 basaluminite)이 Al^{3+} 의 농도를 조절하였을 것이다. 이는 SO_4 의 농도가 pH 4.2에서 급격히 감소하다가 4.7에서 다시 증가하는 경향과 일치한다(Fig. 6c). 따라서, pH<4.7에서 Al hydroxysulfate가 형성되었을 것으로 생각된다. 침전물에 대한 중금속의 흡착순서를 Kinniburgh et al.(1976)의 실험결과와 비교하여 보면, Pb와 Cu의 순서가 바뀐 것을 제외하고는 잘 일치한다(Fig. 6d). 이는 용액 내 소량의 Fe로부터 형성된 침전물의 흡착에 의한 것으로 추정되며, 이 결과는 Lee et al.(2002)에 의해서도 보고되었다. 아울러, Pb, Cu, Cd, Zn의 pH₅₀은 각각 4.5, 5.8, 7.4, 7.0으로서 침출수의 경우와 비교하여 보면, 수소이온농도가 약 10배 이상 낮은 조건이다. 이와 같은 결과는 hydroxysulfate의 형성을 결정하는 용액내 성분들(Fe, Al, SO_4)의 농도와 비율의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. pH 6.5에서 Pb와 Cu는 거의 모두 흡착되나 Zn와 Cd는 pH 7.5에서도 모두 흡착

되지 않는데, 이는 Munk *et al.*(2002)의 Al 침전물의 중금속 흡착실험에서도 보고되었다. 이와 같은 결과는 침출수에 비해 침전물을 형성시킬 수 있는 원소(여기서는 Al)의 양이 적기 때문인 것으로 보인다.

3.3. 지표수의 화학조성 변화

지표수의 물리화학적 특성변화와 중화실험 결과를 이용하여 동래천에서의 화학조성의 변화 및 중금속의 거동을 고찰하였다.

동래천의 상류지역에서는 폐석더미로부터 강산성(pH 2.3)이며 높은 금속 함량을 가지는 침출수가 연속적으로 동래천(pH 6.5)으로 유입되고 있다. 침출수가 동래천에 유입되면 pH 증가(최대 4.2)로 인해 Fe(또는 Al) hydroxysulfate가 침전하게 된다. 하지만 폐석더미를 통과할 때는 계속적인 침출수의 유입에 따라 pH가 점진적으로 감소(pH 4.2→3.0)하면서 침전되는 Fe(또는 Al)의 양이 감소하게 되며, 따라서 본 구간의 하류로 갈수록 Fe와 Al의 농도가 증가하게 된다. 침출수를 대상으로 한 중화실험 결과를 보면 pH가 3에 근접할수록 Al은 거의 침전하지 않으며, 따라서 하류로 갈수록 Fe에 비해 Al의 농도가 상대적으로 급격히 증가한다(Fig. 2a). 즉, 이러한 낮은 pH 범위에서는 Fe가 hydroxysulfate로 침전되지만 Al은 침전되지 않기 때문에 하류로 갈수록 Fe에 비해 Al의 물 비율이 커지게 된다. 이러한 침전물들은 중금속의 흡착제(sorbents)로 작용하여 물로부터 중금속을 제거시킨다. 중화실험 결과에 의하면, 중금속들은 각 침전물에 대한 흡착 효율이 서로 다르며, 이는 침전물을 형성시키는 pH에 의해 결정됨을 알 수 있다. 침출수의 지속적인 유입뿐만 아니라 pH가 낮아질수록 중금속의 흡착율은 작아지며 또한 침전되는 흡착제의 양이 적어지기 때문에 하류로 갈수록 중금속의 농도가 증가한다(Fig. 2b, 2c). 한편, 이와 같이 낮은 pH 범위에서는 Pb와 Cu는 흡착되는 반면 Zn와 Cd는 거의 흡착되지 않는다(Fig. 3f). 이러한 실험 결과는 동래천 상류에서의 중금속 농도의 감소율과 비교적 잘 일치하고 있다. 즉, 침출수(시료 A)와 침출수에 의해 직접적으로 영향을 받는 지표수(시료 20)의 농도를 비교해 보면, Cu와 Pb는 동래천과의 혼합뿐만 아니라 흡착에 의해서 제거(약 10배의 감소)되는 반면, Zn와 Cd는 단순한 혼합에 의해서만 농도가 감소(약 3배 감소)한다.

동래천의 하류에서는 폐석더미가 끝나는 부분에서 지류(pH 6.2)가 유입되어 pH가 증가(3.0→3.4)하며, 혼합에 의한 희석으로 인하여 금속의 농도가 감소한다. 특히, Fe는 지류와의 혼합뿐만 아니라 미세한 pH의 증기에 수반된

침전물의 형성에 의해서 농도가 감소하게 된다. 오염되지 않은 지류의 유입에도 불구하고 pH가 크게 증가하지 않은 것은 Fe 침전물의 형성시 가수분해작용에 의해 새롭게 첨가되는 수소이온농도의 증가와 동래천의 하류까지 분포하는 변질된 안산암질암으로부터의 광석배수의 유입에 기인하는 것으로 사료된다. 앞서 기재한 동래천의 상류구간에서와 마찬가지로 이와 같은 pH 범위에서는 Fe는 거의 모두 침전되나 Al은 침전되지 못하고 물에 잔류하게 되며, 또한 이미 상류에서 Al이 풍부한 조성으로 바뀌었기 때문에 하류로 갈수록 Al이 보다 더 풍부한 조성으로 변하게 된다. 중금속의 농도 역시 지류의 유입으로 인한 혼합에 의하여 농도가 감소한다. 한편, 이러한 Al이 풍부한 지표수의 낮은 pH 범위에서는 Pb만이 Fe hydroxysulfate에 흡착되어 Cu, Zn 및 Cd(약 2~3배 감소)에 비하여 큰 비율로 감소(약 7배)하게 된다(Fig. 6b).

이후, 동래천은 하류(pH 3.4)에서 유량이 큰 수영강(pH 6.9)과 합류하면서 pH가 급격히 증가(pH 5.7)하며, 따라서 금속의 농도를 검출한계 이하로 감소시킨다. 한편, pH의 증가에 의하여 Fe 및 Al이 침전되지만, 상류에서의 Fe 침전으로 인하여 동래천의 하류에서는 이미 Al이 풍부한 조성으로 되었기 때문에 대부분 흰색의 Al 침전물(Al hydroxide)이 형성된다.

4. 결 론

동래천은 인접한 납석광산으로부터 유출되는 산성배수에 의해 심하게 오염되어 있다. 동래천은 상류에서 하류로 갈수록 Al 및 Fe가 풍부한 조성에서 Al이 풍부한 조성으로 변화한다. 용액내의 Fe, Al 및 Mn의 농도는 형성될 수 있는 침전물의 양을 결정하며, 또한 각 원소는 각기 다른 pH의 범위에서 침전물을 형성하므로, 용액 내 원소들의 물 비율은 중금속의 흡착에 있어 중요한 요소로 작용한다. 즉, Fe는 pH<4에서, Al은 pH 4~6에서 침전되어 물 내의 Fe, Al의 상대적인 양이 중금속을 제거하는 pH 범위를 결정하게 된다. 이번 실험의 결과, 중금속의 흡착은 Fe, Al, Mn 중에서 가장 많은 양으로 존재하는 원소가 침전되는 pH 범위에서 제거됨을 확인하였다. 즉, 동래천에서의 중금속은 대부분 pH가 3.0~3.4인 조건에서 형성된 Fe 침전물에 흡착되어 제거되었다. 이에 비하여, 동래천과 수영강과의 합류지점에서는 pH가 5.7인 조건에서 형성된 Al 침전물에 의해 중금속이 흡착 제거된다. 그러므로 중금속의 흡착에 영향을 주는 요인은 pH의 변화뿐만 아니라 침전물을 형성시킬 수 있는 용액의 화학조성

임을 알 수 있었다.

비금속광상(남석광산)은 금속광산에 비하여 황화광물의 양이 적기 때문에 광석배수에 포함되어 있는 중금속의 양이 상대적으로 적다. 하지만 모암의 산도(acidity)에 대한 완충능력이 작기 때문에 낮은 pH 값을 갖으며 또한 모암 분포와 관련된 비교적 넓은 지역에 걸쳐 영향을 미친다. 또한 이러한 낮은 pH는 중금속의 흡착효율을 낮추고 하천 전구간에 걸쳐 낮은 pH를 유지시키기 때문에 산성광석배수에 오염된 하천으로부터 보존성(conservative)인 중금속(Zn 및 Cd)을 제거하지 못하고 하류까지 이동시키게 된다. 또한 침전물을 형성시키는 원소(Fe 및 Al)의 함량이 적다면, 흡착제의 결핍으로 인하여 pH가 증가하여도 비보존성(non-conservative)인 Pb와 Cu 조차도 물로부터 제거되지 못할 수 있다. 따라서, 비금속광산 산성배수는 중금속의 함량이 비교적 낮다 하여도 모암의 특성에 따라 넓은 지역을 오염시킬 가능성이 있다.

사 사

이 논문은 윤성택에 대한 2002년 고려대학교 교내 연구비 및 BK21 사업단의 연구비 지원에 의하여 수행되었음을 밝히며 이에 감사드린다. 또한, 논문을 심사해주신 정명채 교수와 익명의 심사위원의 의견은 본 논문의 질적 향상에 많은 도움이 되었기에 감사드린다.

참 고 문 헌

1. 대한광업진흥공사, 광산시추조사보고, 10 (1987a).
2. 대한광업진흥공사, 비금속광물특성조사보고서 (고령토, 남석편) (1987b).
3. 박맹언, 남석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류지역, 한국토양환경학회 부산·경남지부 결성 및 토양환경 세미나, pp.10-117 (1996).
4. 박맹언, 김근수, 남석광산에서 발생하는 토양 및 수질오염 실태: 부산광역시 회동수원지 상류지역, 한국환경과학회지, 7, pp. 149-155 (1998).
5. 박맹언, 성규열, 고용권, 비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광석배수의 형성과 지질환경의 오염: 동래남석광산 산성광석배수의 형성에 관한 반응경로 모델링, 자원환경지질, 33, pp. 405-415 (2000).
6. 박천영, 정연중, 강지성, 화순 폐탄광지역 광석배수와 침전 및 증발잔류광물에 대한 지구화학적 및 광물학적 연구, 자원환경지질, 33, pp. 391-404 (2000).
7. 상기남, 영남지역 고령토-남석 광상의 성인 연구, 광산지질, 25, pp. 101-114 (1992).
8. 차종문, 전용원, 노화남석광산 일대 자연수의 지구화학과 산성광석폐수의 중화처리, 한국자원공학회지, 33, pp. 503-511 (1996).
9. 환경부, 수질환경보전법 (1996).
10. Adams, F., and Rawajfih, Z., Basaluminite and alunite: a possible cause of sulfate retention by acid soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, pp. 686-692 (1977).
11. Adriano, D. C., Trace Elements in the Terrestrial Environment, Springer, New York (1986).
12. Berger, A. C., Bethke, C. M., and Krumhansl, J. L., A process model natural attenuation in drainage from a historic mining district, Applied Geochem., 15, pp. 655-666 (2000).
13. Bigham, J. M., Schwertmann, U., and Pfaff, G., Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage, Applied Geochem., 11, pp. 845-849 (1996a).
14. Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L., and Wolf, M., Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters, Geochim. Cosmochim. Acta, 60, pp. 2111-2121 (1996b).
15. Brady, K. S., Bigham, J. M., Jaynes, W. F., and Logan, T. J., Influence of sulfate on Fe-oxide formation: comparisons with a stream receiving acid mine drainage, Clays and Clay Minerals, 34, pp. 266-274 (1986).
16. Dzombak, D. A., and Morel, F.M., Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferri Oxide, John Wiley and Sons (1990).
17. Karathanasis, A. D., Evangelou, V. P., and Thompson, Y. L., Aluminum and iron equilibria in soil solutions and surface waters of acid mine watersheds, J. Environ. Qual., 17, pp. 534-543 (1998).
18. Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L., and Syers, J. K., Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum, Soil Sci. Soc. Am. J., 40, pp. 796-799 (1976).
19. Lee, C. G., Chon, H. T., and Jung, M. C., Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea, Applied Geochem., 16, pp. 1377-1386 (2001).
20. Lee, G., Bigham, J. M., and Faure, G., Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee, Applied Geochem., 17, pp. 569-581 (2002).
21. McBride, M. B., Environmental Chemistry of Soils, Oxford University Press, New York (1994).
22. Munk, L., Faure, F., Pride, D. E., and Bigham, J. M., Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado, Applied Geochem., 17, pp. 421-430 (2002).
23. Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Robertson, C. E., and Hanshaw, B. B., The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: II. Field occurrences and identification of aluminum hydroxysulfate precipitates, Geol. Soc. Am. Program Abstr., 16 (1984).
24. Nordstrom, K. K., and Alpers, C. N., Geochemistry of acid

- mine waters. In Plumlee, G. S., Logsdon, M. J. (eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, Rev. Econ. Geol., 6A., Soc. Econ. Geol. Inc., Littleton, Colorado, pp. 133-160 (1999).
25. Yu, J. Y., Heo, B., Choi, I. K., Cho, J. P., and Chang, H. W., Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **63**, pp. 3407-3416 (1999).
26. Yun, S. T., Jung, H. B., and So, C. S., Transport, Fate and Speciation of Heavy Metals (Pb, Zn, Cu, Cd) in Mine Drainage: Geochemical Modeling and Anodic Stripping Voltammetric Analysis, *Environmental Technology*, **22**, pp. 749-770 (2001).