

## 연구논문

## 삼보 연-아연 광산 주변 불소 오염 농경지 안정화 효율 연구

오세중<sup>1,2</sup> · 여인홍<sup>1</sup> · 정아림<sup>1</sup> · 김정욱<sup>2</sup> · 권지철<sup>2</sup> · 전순원<sup>2</sup> · 박형민<sup>2</sup> · 박상현<sup>3</sup> · 정명채<sup>2\*</sup><sup>1</sup>(재)경기환경과학연구원, <sup>2</sup>세종대학교 지구자원시스템공학과, <sup>3</sup>(주)동명엔터프라이즈

## Evaluation on Stabilizers for Fluorine-contaminated Cultivated Land around the Sambo Pb-Zn Mine

Sejong Oh<sup>1,2</sup>, In Hong Yeo<sup>1</sup>, Ah Lim Jung<sup>1</sup>, Jeong Wook Kim<sup>2</sup>, Ji Cheol Kwon<sup>2</sup>, Soon Won Jeon<sup>2</sup>,  
Hyeong Min Park<sup>2</sup>, Sang Hyung Park<sup>3</sup> and Myung Chae Jung<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Gyeonggi Research Institute of Environmental Sciences, Gyeonggi, Korea<sup>2</sup>Department of Energy Resources & Geosystems Engineering, Sejong University, Seoul, Korea<sup>3</sup>Dongmyung Enterprise, Seoul, Korea

\*Corresponding Author. Myung Chae Jung, [jmc65@sejong.ac.kr](mailto:jmc65@sejong.ac.kr), Department of Energy Resources & Geosystems Engineering, Sejong University, Seoul, Korea

## Received

8 December 2023

## Final version Received

22 December 2023

## Accepted

27 December 2023

## Abstract

This study evaluated the selection of stabilizers and appropriate mixing ratios in fluorine-contaminated cultivated land around the Sambo mine. To select stabilizers and mixing ratios, incubation experiments were performed using calcium phosphate, calcium hydroxide, steel slag, and calcium phosphate + steel slag. The column experiment was conducted with 3% calcium hydroxide, 1% calcium phosphate, 2% calcium phosphate, and 2% steel slag. Consequently, calcium hydroxide and calcium phosphate showed high concentrations initially and then tended to stabilize after 15 days. The calcium phosphate and steel slag mixture initially decreased rapidly and then maintained a constant concentration. Owing to the long-term nature of the experiment, which was conducted for 41 days, the overall stabilizer level between 15 and 20 days was lower than that without treatment.

**Key words** : soil stabilization, fluoride-contamination, incubation experiment, column test, chemical extraction

## 요약

이 연구는 폐광산 주변 불소 오염 농경지를 대상으로 안정화제 선정과 적절한 혼합비율을 평가하고자 하였다. 최적의 안정화제 및 혼합비율을 선정하기 위해 인산칼슘, 수산화칼슘, 제강슬래그 및 인산칼슘+제강슬래그를 이용하여 배양실험을 수행하였다. 배양실험 결과를 토대로 수산화칼슘 3%, 인산칼슘 1%, 인산칼슘 2%와 제강슬래그 2% 혼합으로 컬럼실험을 진행한 결과, 수산화칼슘 및 인산칼슘 안정화제의 경우 모두 초기에 높은 불소농도를 보이다가 15일 이후 안정화되는 경향을 보였으며, 인산칼슘과 제강슬래그 혼합제는 초기에 불소 농도가 급격히 감소한 후 일정한 농도를 유지하여 안정화가 이루어졌음을 확인하였다.

**주요어** : 토양안정화, 불소오염, 배양실험, 컬럼시험, 화학적 용출법

## 서 론

폐금속광산 지역에서의 환경문제는 집중강우나 강풍 시 광산폐기물이 포함된 오염물질이 하류로 이동 또는 분산되어 농경지나 수계의 주요한 환경오염 원인이 되고 있으며, 이렇게 오염된 토양은 농작물에 영향을 미쳐 이를 섭취한 주민의 건강에 심각한 문제를 일으킬 수 있다(Jung and Jung, 2006). 특히 광산 주변에 적치되어 있는 광물찌꺼기의 오염물질이 집중호우 및 강풍에 의해 주변 하천과 지하수로 유입되어 광산주변의 농경지와 주거지의 환경오염을 일으키고 있을 뿐만 아니라 재배작물 중금속 오염 원인으로 작용하고 있는 실정이다. 따라서 휴폐광산 및 가행광산 인근 주변의 중금속 오염지역에 대한 효과적인 토양처리 기술개발이 필요한 실정이다(Palfy *et al.*, 1999; Singh and Pant, 2006).

불소는 인간에게 필수 미량원소이지만 긍정적 영향과 부정적 영향 모두 미칠 수 있는 원소이다(Chavoshi *et al.*, 2011). 인체에 필수적인 역할로 총치 예방이나 뼈의 건강을 위해 적정량 섭취를 권장하지만, 토양에 축적되거나 지하수로 유입되어 농작물이나 식수를 통해 장기간 불소를 인체에 섭취하게 되면 치아, 뼈, 연조직에 손상을 입히는 만성 중독이 발생할 수 있다(Lu *et al.*, 2016). 국내의 경우 불소가 높게 산출되는 것으로 알려져 있는 화강암류가 국토의 2/3를 차지하고 있어 지질학적 특성상 토양오염 우려기준의 초과 가능성이 매우 높은 것으로 보고되고 있다(Kim *et al.*, 2006). 반면에 인위적인 불소오염은 석탄화력 발전소, 벽돌 및 세라믹 제조, 인비료 생산, 제초제 및 살충제 등의 사용으로 발생된다.

오늘날 중금속 등으로 오염된 농경지를 복원하기 위한 기술은 다양하게 개발되고 있다(Lee *et al.*, 2003; Lee and Cho, 2009). 하지만 광범위한 중금속으로 오염된 농경지를 대상으로 오염원의 이동성 저감과 식물축적을 차단함으로써 토지 이용도를 향상시키는데 효과적인 안정화 공법에서 불소오염을 포함한 다양한 오염원의 거동특성을 반영한 효율적 연구는 미흡한 실정이다. Fan *et al.*(2022), Gan *et al.*(2021), Jeong *et al.*(2019) 및 Lee and Park(2019) 등의 연구결과에 따르면 중금속 등의 이동성 저감을 위해 칼슘 계열 석회석, 철 계열의 제강(서냉)슬래그가 경제적이고 효과적인 안정화제로 주로 적용되어 왔다. 이는 광범위한 지역에 적용 가능한 경제적으로 우수한 안정화제 인데, 최근 광산 및 인근 광물찌꺼기적치장에서 기인된 불소 오염토양에 대한 안정화제 개발 연구는 부족한 실정이다.

본 연구의 목적은 불소로 오염된 농경지 토양을 대상으로 불소의 존재형태 파악을 통해 최적의 안정화제 개발과 다양한 안정화제를 활용하여 불소이동성 저감률을 평가하

였다. 또한 현장 적용성을 고려한 안정화제를 선정하고, 오염토양에서 불소의 용출능을 저감시키는 실험을 수행함으로써 최적의 안정화제 도출과 위해성을 감소하는데 있다.

## 연구방법

### 연구대상 지역 및 지질

본 연구를 위해 검토된 지역은 과거 토양오염도 평가 결과 불소오염이 확인된 삼보 연-아연 광산 주변 농경지 지역으로, 행정구역상 경기도 화성시 봉담읍에 소재하고 있다. 삼보광산은 과거 금, 은, 납, 아연 및 중정석을 대상으로 한 광산이며, 주 생산 광종은 납, 아연 및 중정석이다. 연구대상 광산에 대한 지질학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 광산부근의 지질은 선캄브리아기의 경기편마암복합체에 속하는 흑운모 편암 및 규암이며, 광상은 편암 내 열극을 충전한 석영맥으로써 주로 석아연석, 중정석이 산출되고 소량의 방연석, 황동석 및 황철석 등이 수반된다(KMOE, 2007).

### 시료채취 지점 선정

연구대상 시료채취 지점 선정을 위해 Yoon *et al.*(2020)의 연구결과를 확인한 결과 광물찌꺼기 내 존재하는 불소의 함량이 984 mg/kg로 확인되었으며, 아연 역시 1,520 mg/kg으로 매우 높은 농도를 보이고 있다. 따라서 아연 오염 13개 지점, 비소 오염 1개 지점 및 광물찌꺼기 적치장 1개 지점에 대해 분석을 통해 최종 2개 필지(논토양, 밭토양)를 선정하여 연구를 수행하였다(Fig. 1).

### 시료채취 및 분석

토양 시료의 경우 농경지 및 광물찌꺼기 적치장에서 표토(0~15 cm) 및 심토(15~60 cm)를 대상으로 토양오염공정시험기준에 따라 채취하였다. 시료의 전처리에는 토양오염공정시험기준(KMOE, 2022)에 따라 전처리를 수행하였으며, UV(Shimadzu UV-1800)을 이용하여 분석을 수행하였다. 토양의 pH 및 토성은 토양 물리성 조사방법 및 분석법(NAAS, 2013)에 따라 수행하였고, 양이온교환용량(CEC)과 유기물함량은 RDA(2010) 방법으로 분석하였다.

**Table 1.** Geology and site description of the study area (KMOE, 2007)

Mine	Type of ore deposits	Major target elements	Main geology	Sources
Sambo	hydrothermal vein	Pb, Zn, Ba	gneiss, schist, granite	tailings

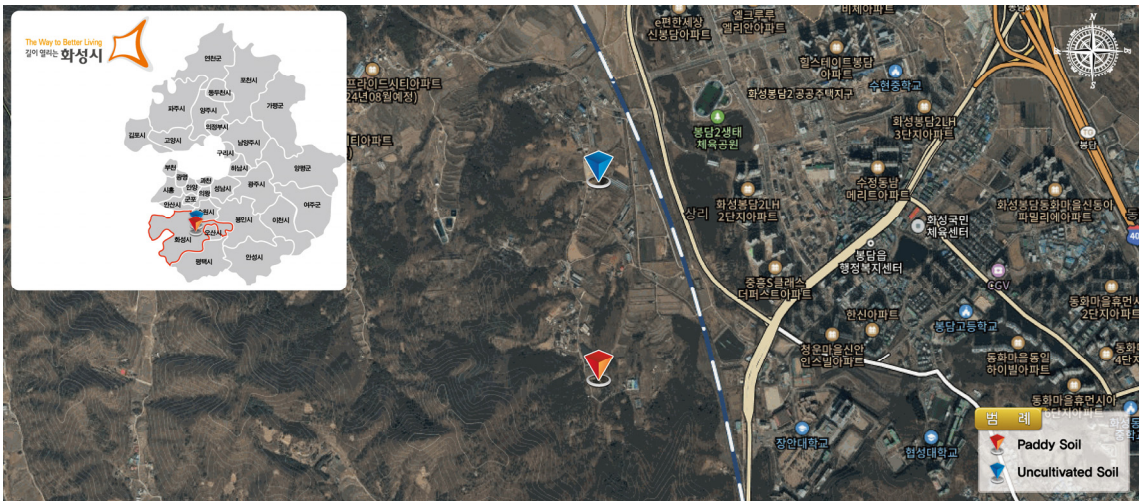


Fig. 1. Soil sampling point.

**토양 배양실험**

안정화제 종류별 불소의 용출 저감 효과를 규명하고, 최적의 안정화제 및 혼합 비율을 선정하기 위한 배양실험을 실시하였다. 채취한 토양 시료를 건조 시킨 후 10mesh 체로 체거름하여 통과한 토양시료(직경 2 mm 이하)를 대상으로 안정화제 종류, 혼합 비율을 다양하게 적용하였고, 안정화제도 토양과 동일한 2 mm 이하 입자를 사용하였다. 안정화제 제원은 Table 2에 정리하였고, 제강슬래그, 인산칼슘 및 수산화칼슘 모두 1%, 2%, 3% 및 5%의 비율로 실시하였다. 또한 수산화칼슘+제강슬래그 각각 2%, 인산칼슘+제강슬래그 각각 2% 혼합으로 실시하였다. 배양실험에 적용한 안정화제 비율을 Table 3에 나타내었다. 체거름한 시료를 반응용기에 안정화제 비율 조건별로 혼합하여 함수율 30~40%(w/w) 정도로 포화반죽상태로 준비하였다(24°C, 압조건에서 배양기에 보관). 시료채취는 초기, 1일, 3일, 7일 및 14일 등 총 5회로 구분하여 0.01M CaCl<sub>2</sub>로 용출하여 불소를 분석하였다.

**컬럼실험**

토양 배양실험을 통해서 안정화제 비율을 검토한 결과, 수산화칼슘(CH, Calcium hydroxide), Ca(OH)<sub>2</sub> 3%, 인산칼슘(CP, Calcium phosphate), Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 1% 및 인산칼슘 2%와 제강슬래그(SS, Steel slag) 2% 혼합(CP-SS)으로 총 3가지 방법을 선정하여 상향식 컬럼실험을 진행하였다. 배수 시스템 및 격자형의 하부 스크린이 설치된 직경 15 cm, 높이 1 m, 두께 1 cm의 아크릴 컬럼에 오염토와 안정화제를 혼합하여 41일 동안 수행하였다.

**Table 2.** Stabilizer specifications

Stabilizer	Specifications
Steel Slag	Hyoseok, ESSF Slag
Ca(OH) <sub>2</sub>	Samchun, 95%
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Samchun, 95%

**Table 3.** Conditions of stabilizers in the batch test

Stabilizer type	Stabilizer application conditions
Control	-
Steel Slag	1%, 2%, 3%, 5%
Ca(OH) <sub>2</sub>	1%, 2%, 3%, 5%
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1%, 2%, 3%, 5%
Ca(OH) <sub>2</sub> + steel slag	2%(Ca(OH) <sub>2</sub> ) + 2%(steel slag)
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + steel slag	2%(Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ) + 2%(steel slag)

**연구 결과 및 고찰**

**토양의 물리화학적 특성 및 불소함량**

토양의 물리·화학적 조건에 따라 불소의 화학적 형태의 변화가 일어나고 이러한 작용에 따라 불소의 식물로의 흡수·전이 양상이 달라질 수 있다(Senkondo, 2017). 따라서 토양 중 불소의 거동 특성을 평가하기 위해서 토양특성을 함께 고려하는 것이 필요하다. 대상지역 논토양과 밭토양의 pH, CEC, 유기물함량 및 토성 측정결과를 Table 4에 정리하였다. pH는 토양 중금속의 용해도와 화학종에 강한 영

향을 미치기 때문에 최종적으로 금속의 생물유효도에 중요한 역할을 한다(Zhao *et al.*, 2010). 조사지역 pH를 측정된 결과, 논토양은 6.7, 밭토양은 6.0으로 모두 약산성의 값을 보이고 있으며, 2020년도 환경부 토양측정망에 따르면 평균 6.5로 논토양은 비슷한 경향을 보인 반면 밭토양은 다소 낮은 경향을 보이고 있다(KMOE, 2020). CEC는 점토의 양과 종류, 유기물 함량 그리고 Fe, Al 및 Mn 산화물에 크게 의존하며, 일반적으로 CEC가 높은 토양에서는 토양에 의한 중금속의 흡착 능력이 높아지므로 많은 양의 금속들이 존재하여 생태위해도에 미치는 영향은 미약한 것으로 알려져 있다. 우리나라의 평균 CEC는 10 cmol/kg 정도로 알려져 있다(Yoo, 2000). 연구지역의 CEC는 밭토양에서 10.7 cmol/kg으로 평균과 비슷하지만 논토양은 132.7 cmol/kg으로 평균보다 13배 이상 높은 값을 보이고 있다. 결과적으로 논토양의 흡착능력이 상대적으로 우수한 것으로 평가된다. 유기물함량은 토양에서 이온교환성 형태의 중금속을 흡착하는데 중요한 역할을 한다. 논토양에서는 3.03%, 밭토양은 2.59%로 확인되었다. 또한 논토양과 밭토양의 점토 함량은 각각 22%, 11%로 측정되었으며, 토성에 의해 논토양은 양토(loam), 밭토양은 사양토(sandy loam)로 분류되었다.

논토양과 밭토양에 대한 불소의 함량을 Table 5에 정리하였다. 논토양에서 불소의 함량은 심토에서 토양오염 우려기준을 초과하였으며, 최고 농도는 442 mg/kg으로 조사되었다. 밭토양에서는 표토에서 425 mg/kg으로 조사되었으며, 국내의 자연함유량 평균 219 mg/kg으로 약 2배 정도

높은 함량을 보였다(KMOE, 2020). 일반적으로 토양 내 총 불소함량은 비료에 의한 축적(Bohn *et al.*, 1979) 또는 화강암류 및 화강편마암 등 광물상에 의해 증가하게 된다(Berger *et al.*, 2012). 다른 국가들의 불소함량을 비교한 결과 Fung *et al.*(1999)와 Wang and Wei(1995)가 제시한 중국 농경지 토양 최고 농도 각각 387 mg/kg 및 453 mg/kg으로 비슷한 값을 보이고 있으며, Burt *et al.*(2003)가 제시한 미국 농경지 430 mg/kg과 유사한 농도로 조사되었다.

#### 광물학적 조성 분석

광물찌꺼기 및 토양의 광물학적 조성과 종류를 판별하기 위해 XRD(X-ray Diffraction) 분석, SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) 분석 결과를 Table 6에 정리하였다. XRD을 이용하여 광물을 확인 결과 논토양 및 밭토양 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주요 광물로 확인되었으며, 그리고 CaF<sub>2</sub> 광물도 확인되었다. SEM-EDS을 이용한 원소 성분분석 결과 논 토양에서 불소 함량은 약 1.38%, 밭 토양은 약 1.42%로 조사되었다.

#### 배양실험 결과

##### 밭토양

불소 오염토양을 대상으로 3종의 안정화제(제강슬래그, 수산화칼슘(Ca(OH)<sub>2</sub>) 및 인산칼슘(Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 1, 2, 3 및 5%와 대조구의 농도를 적용한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 제강슬래그의 경우 모든 안정화제에서 대조구보다 높은 농도를 보이고 있는데 이는 음이온은 양이온을 띠는 금

**Table 4.** Physico-chemical properties of soils

	pH	CEC (cmol <sub>e</sub> /kg)	OM (%)	Size fraction (%)			Soil Texture
				Sand	Silt	Clay	
Paddy soil	6.7	132.7	3.03	50.0	28.0	22.0	Loam
Uncultivated soil	6.0	10.7	2.59	76.2	10.8	11.0	Sandy Loam

**Table 5.** Concentrations of F in paddy and uncultivated soils sampled (unit in mg/kg)

Element	Paddy Soil		Uncultivated soil	
	Surface soil	Subsurface soil	Surface soil	Subsurface soil
F	391	442	425	349

**Table 6.** Mineralogical composition of paddy and uncultivated soils sampled

Element	Paddy Soil			Uncultivated soil		
	Apparent Concentration	Chemical form	wt. %	Apparent Concentration	Chemical form	wt. %
F	1.23	CaF <sub>2</sub>	1.38	0.83	CaF <sub>2</sub>	1.42

속의 안정화와 다르게 용해 후 탈착되기 용해도가 높아지기 때문에 판단된다(Gago *et al.*, 2014). 수산화칼슘( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )도 제강슬래그와 동일하게 안정화제 첨가 시료가 대조구보다 높은 농도를 보이고 있는데 이는 pH 증가 시 불소의 용해도 증가와 토양과 안정화제가 반응하기 때문으로 판단된다(Lim *et al.*, 2018). 수산화칼슘 2%+제강슬래그 2%와 인산칼슘 2%+제강슬래그 2%를 혼합한 경우에는 시간이 지날수록 다소 감소하는 경향을 보였지만 안정화 효

율은 낮은 것으로 나타났다. 인산칼슘( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )의 경우 다른 안정화제보다 효율이 높은 것으로 평가되었으며, 특히 1% 첨가할 경우 가장 높은 효율을 보이고 있다. Van den Hoek *et al.*(1980)과 Rodríguez-Lorenzo *et al.*(2003)의 발표에 의하면 불소가 존재할 때, 불화인회석으로 반응하는 속도가 형석으로 형성되는 속도에 비해 빠른 것으로 보고 되었으며, 이러한 이유로 인해 인산칼슘에 의한 안정화가 다른 칼슘제보다 높은 것으로 판단된다.

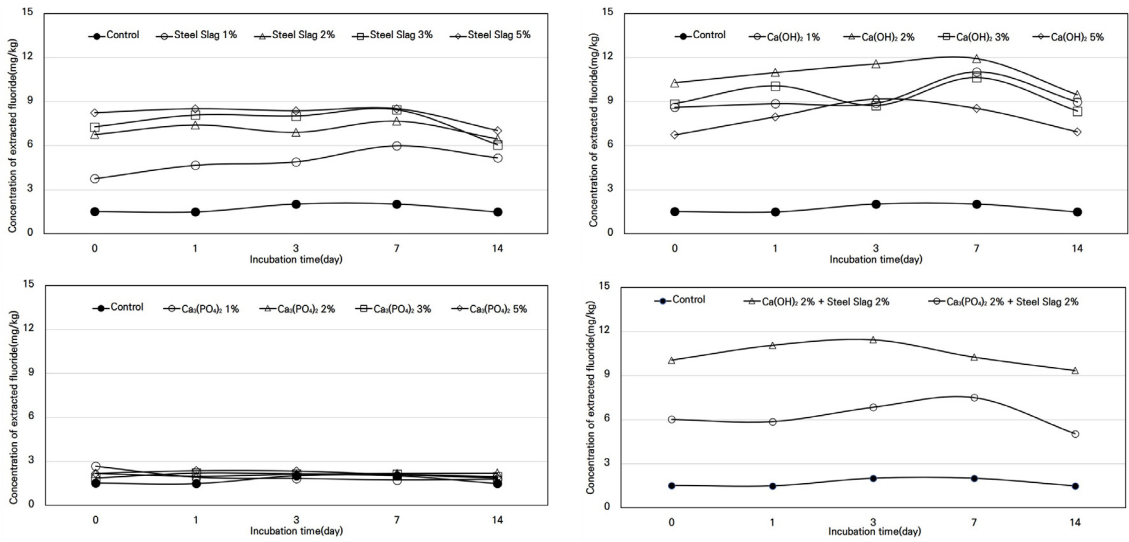


Fig. 2. Fluoride concentrations in the uncultivated soil incubated by various stabilizers

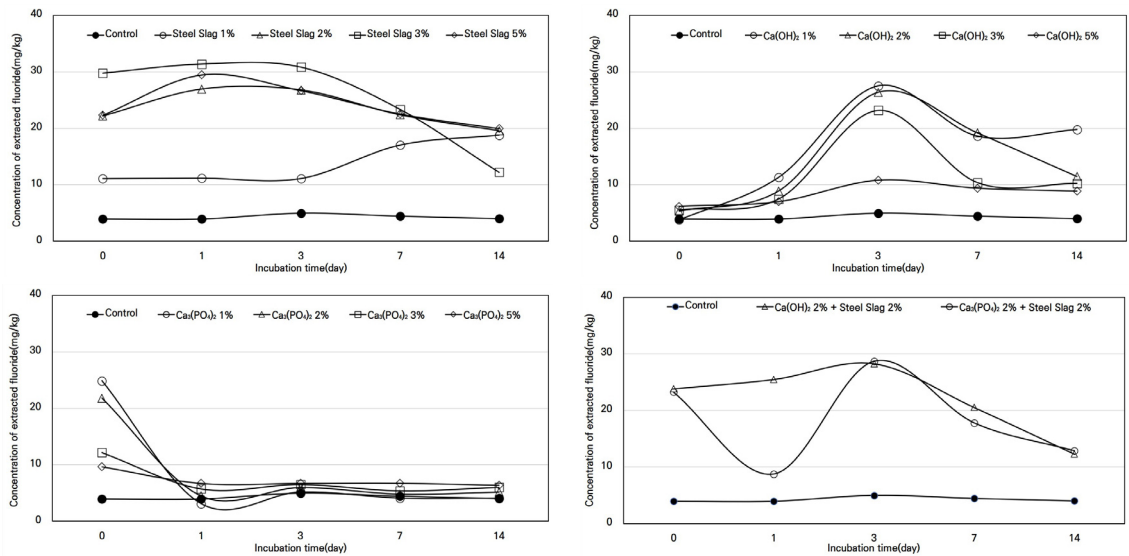


Fig. 3. Fluoride concentrations in the paddy soil incubated by various stabilizers

### 논토양

논토양을 대상으로 발토양과 동일한 조건으로 배양실험 결과를 아래에 Fig. 3에 도시하였다. 제강슬래그의 경우 대조구에서 가장 낮은 농도를 보이고 있으며, 3%를 첨가 시 60%의 농도 감소를 보이고 있다. 1%는 시간이 지날수록 다소 증가하는 경향을 보이고 있으며, 나머지는 10% 이내의 감소 효율을 보였다. 수산화칼슘의 경우 3일까지는 농도가 증가하였으며, 이후 소폭의 저감 효과가 나타났다. 인산칼슘에서는 초기에 안정화 효과가 매우 높게 확인되었고, 특히 1%, 2%에서 80% 이상의 감소를 보이고 있었다. 안정화제를 혼합한 경우 인산칼슘과 제강슬래그를 각각 2% 혼합한 경우, 초기에 감소하다가 다시 증가한 경향을 보였는데 불소의 용해도가 증가했기 때문으로 판단된다. 탄산칼슘과 제강슬래그 각각 2% 혼합한 경우, 50% 이상의 감소 효율을 보였다. 다만, 논토양이 발토양에 비해 안정화 효율이 상대적으로 높게 나타났는데, 이는 논토양이 CEC값이 10배 이상, 점토함량도 2배 이상 높은 값을 보여 발토양에 비해 흡착이 강하기 때문으로 판단된다.

### 컬럼시험 결과

#### pH

일반적으로 토양 pH의 변화에 따라 표면전하가 변하며 이는 이온들의 이동성 및 용출성에 영향을 준다(Kaasalainen

and Yli-Halla, 2003). 특히 불소는 전기음성도가 크고 반응성이 높아 다른 이온들과 쉽게 결합하며, 또한 수산화기와 비슷한 전하의 이온반경을 가짐에 따라 높은 pH조건에서 수용액의 수산화기와 입자표면에서 서로 쉽게 치환된다(Choo *et al.*, 2008). 41일 동안 진행된 각 토양 컬럼에서 채취한 침출수의 pH 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 발토양 대조구 pH는 최초 6.19에서 6.58까지 41일 동안 소폭 증가하는 경향을 보였으며, 논토양에서는 처음 6.82에서 6.57로 다소 감소하다가 비교적 일정하게 유지되는 경향이 나타났다. 수산화칼슘 처리 컬럼에서 발토양과 논토양 모두 초기에는 pH 12 이상으로 나타났으며, 시간이 지날수록 감소하여 각각 pH 8 정도에서 안정화되었다. 인산칼슘 처리 컬럼에서 발토양과 논토양의 초기 pH는 7 전후의 중성이었고 이후에도 지속적으로 중성의 pH값을 유지하였다. 인산칼슘과 제강슬래그 혼합 처리된 컬럼에서 발토양은 초기 pH 8.21로 염기성을 보였으며, 시간이 지날수록 감소하여 40일 이후 6.74값으로 측정되었으며, 논토양에서는 초기 pH 7.54에서 시간이 지날수록 큰 변화 없이 유사한 pH값을 나타냈다.

### 컬럼 유출수 분석결과

컬럼 하부로부터 배출된 유출수의 불소 농도와 누적 농도 값의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 발토양 대조구 경우,

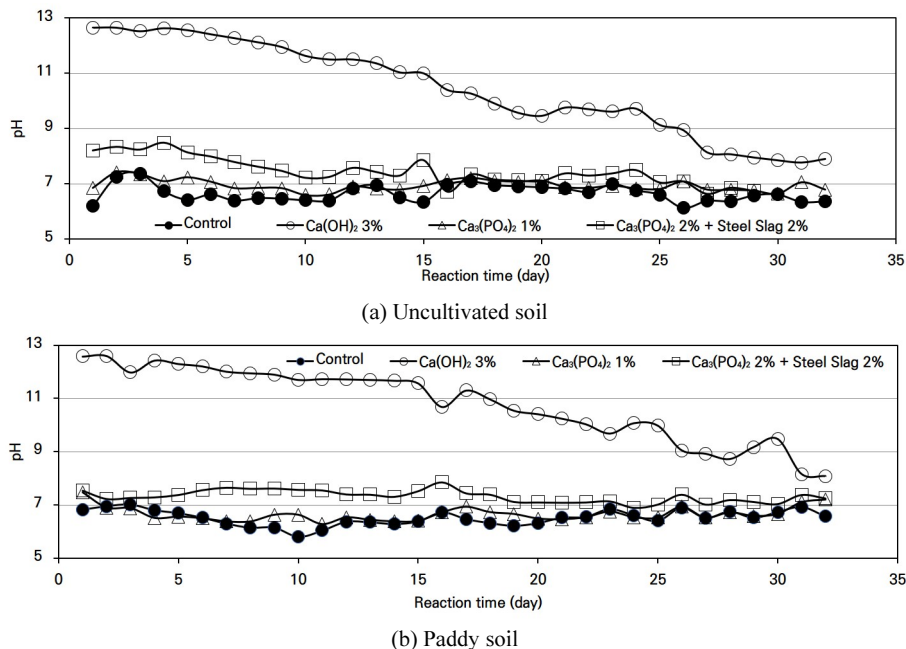
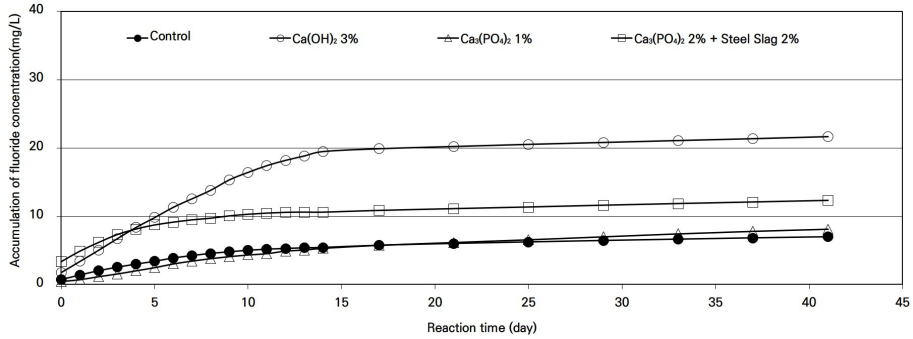
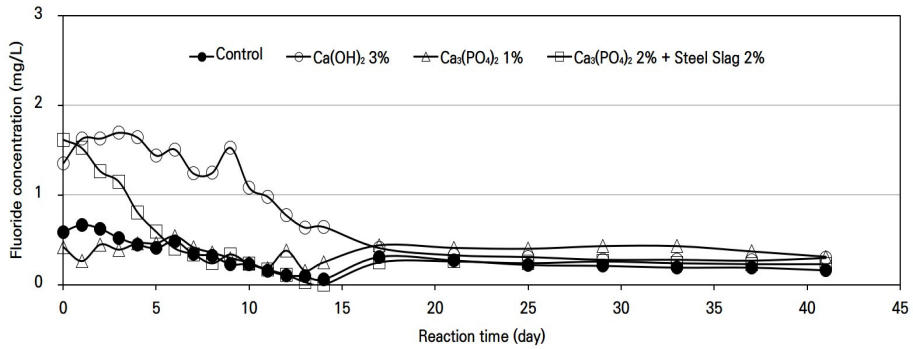
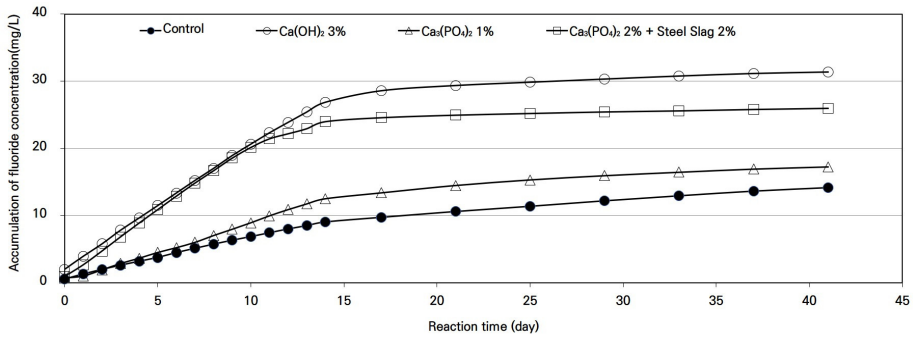
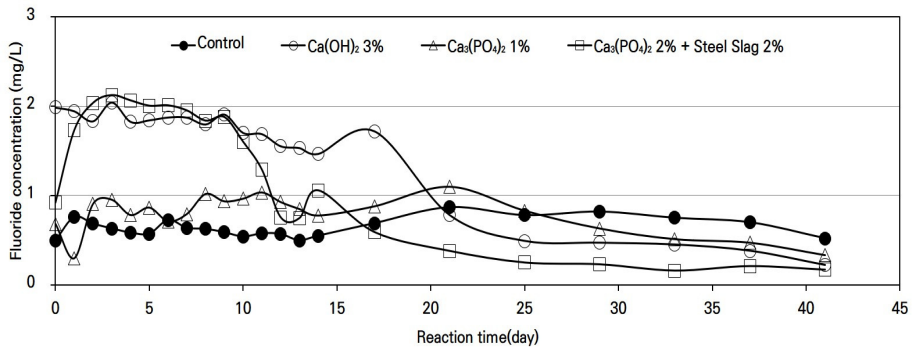


Fig. 4. Variations of pH in the column experiment.



(a) Uncultivated soil



(b) Paddy soil

Fig. 5. Variation of F concentrations in the column experiment.

불소 농도는 초기에는 0.587 mg/L이나 점차 감소하여 40 일 이후에는 0.160 mg/L로 낮아졌으며, 이는 용해 가능한 불소의 지속적인 용출로 인한 감소와 토양의 완충능력에 의한 결과로 판단된다. 수산화칼슘으로 처리된 경우, 초기 1.356 mg/L의 값을 보였으며, 15일 이후부터는 0.410 mg/L 값을 나타내었다. 인산칼슘으로 처리된 경우, 초기농도 0.420 mg/L에서 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 15일에 0.247 mg/L로 감소한 후 다소 상승되었지만 전반적으로 안정화된 경향을 보였다. 인산칼슘 2%와 제강슬래그 2%를 혼합 처리한 경우, 3일 이후 급격한 농도 감소를 보였다가 이후 일정하게 유지하는 경향을 보였다. 모든 시료에서 초기에 높은 농도를 보이다가 안정화된 경향을 보였다.

논토양의 경우, 대조구 컬럼에서 초기농도는 0.495 mg/L로 검출되었으며, 이후 큰 변화 없이 유지하는 경향을 보였다. 수산화칼슘 처리 컬럼의 경우, 초기에는 1.986 mg/L 농도로 검출되었으며, 지속적으로 감소하는 경향을 보인 후 25일부터 일정한 농도 0.490 mg/L를 나타내었다. 인산칼슘으로 처리된 경우, 초기에 급격한 농도 증가를 보이다가 서서히 감소하는 경향을 보였으며, 인산칼슘과 제강슬래그를 혼합한 경우, 초기에는 지속적으로 농도가 상승하다가 10일 급격한 농도 감소를 보인 후 일정하게 유지되었다. 전반적으로 초기에 다량의 불소가 용출되는 경향을 보였는데 이는 용출 가능한 불소의 대부분이 먼저 용출되고 이후에 안정화제에 의해 불소가 수산화물에 흡착되면서 감소하는 것으로 판단된다.

## 결 론

광산 주변 불소로 논토양과 밭토양의 적합한 안정화제의 개발을 위해 배양실험과 컬럼실험을 수행하였으며, 토양 내 불소의 존재형태를 규명하였으며 연구결과는 다음과 같다.

- 1) 토양시료의 불소함량은 논토양 심토에서 442 mg/kg, 밭토양은 표토에서 425 mg/kg으로 토양환경보전법에 제시된 불소의 토양오염우려기준(400 mg/kg)을 초과하였으며, 이는 국내의 토양 중 불소 자연함유량 평균값에 비해 2배 이상 높은 함량을 보였다.
- 2) 최적 안정화제 및 혼합 비율을 선정하기 위해 인산칼슘, 수산화칼슘, 제강슬래그 및 혼합한 안정화제를 적용하여 배양실험을 실시한 결과, 수산화칼슘 3%, 인산칼슘 1% 및 인산칼슘 2% + 제강슬래그 2% 총 3가지 안정화제를 선정하였다.
- 3) 컬럼시험 수행 결과 pH는 대조구에서는 약산성을 보이고 있었으며, 수산화칼슘은 초기 pH 12에서 이후 8 정도에서 안정화 되었다. 이외의 안정화제 처리에서는 대부분 중성을 유지하였다. 컬럼 유출수 분석결과,

수산화칼슘 경우 논토양과 밭토양 모두 초기에 높은 농도를 보이다가 지속적으로 감소한 후 15일 이후부터는 안정화되는 경향을 보였다. 인산칼슘 처리에서도 유사한 경향을 보였으며, 안정화제를 혼합한 경우에는 초기에 급격히 감소한 후 안정화가 확인되었다. 컬럼실험을 통한 안정화의 효율을 비교하면 수산화칼슘으로 처리한 경우 안정화 효율은 높지만 토양의 pH가 8이상을 유지하고 있어 현장에 적용하기는 어렵기 때문에 상대적으로 안정화 효율도 높고 적절한 pH를 유지하는 인산칼슘+제강슬래그로 적용하는 것이 적절한 것으로 평가된다.

## 사 사

이 연구는 한국광해광업공단의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

- Berger, T., Peltola, P., Drake, H., and Astom, M., 2012. Impact of a fluorine-rich granite intrusion on levels and distribution of fluoride in a small boreal catchment, *Journal Aquatic Geochemistry*, 18, p.77-94.
- Bohn, L.H., Brianz, L.M., and George, A.O., 1979. Soil Chemistry, *A Wiley-Interscience Publication*, p.149-286.
- Burt, R., Wilson, M.A., Mays, M.D., and Lee, C.W., 2003. Major and trace elements of selected pedons in the USA, *Journal of Environmental Quality*, 32, p.2109-2121.
- Chavoshi, E., Afyuni, M., Hajabbasi, M.A., Khoshgoftarmanesh, A.H., Abbaspour, K.C., Shariatmadari, H., and Mirghafari, N., 2011. Health risk assessment of fluoride exposure in soil, plants, and water at Isfahan, Iran, *Human and Ecological Risk Assessment*, 17, p.414-430.
- Choo, C.H., Kim, J.T., Kim, N.W., and Jeong, G.C., 2008. Geochemical aspects of groundwater in granite area and the origin of fluoride with emphasis on water-rock interaction, *Journal of Engineering Geology*, 18(1), p.103-115.
- Fan, C., Yin, N., Cai, X., Du, X., Wang, P., Liu, X., Li, Y., Chang, X., Du, H., Ma, J., and Cui, Y., 2022. Stabilization of fluorine-contaminated soil in aluminum smelting site with biochar loaded iron-lanthanide and aluminum-lanthanide bimetallic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 426, 128072.
- Fung, K.F., Zhang, Z.Q., Wong, J.W.C., and Wong, M.H., 1999. Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion *Environmental Pollution*, 104, p.197-205.



- Gago, C., Romar, A., Fernandez-Marcos, M.L., and Alvarez, E., 2014. Fluoride sorption and desorption on soils located in the surroundings of an aluminium smelter in Galicia(NW Spain), *Environmental Earth Sciences*, 72(10), p.4105-4114.
- Gan, C.D., Jia, Y.B., and Yang, J.Y., 2021. Remediation of fluoride contaminated soil with nano-hydroxyapatite amendment: Response of soil fluoride bioavailability and microbial communities, *Journal of Hazardous Materials*, 405, 124694.
- Jeong, S.K., Kim, D.Y., and Yoon, H.O., 2019. Stabilization of fluorine in soil using calcium hydroxide and its potential human health risk, *Environmental Engineering Research*, 24(4), p.654-661.
- Jung, M.C. and Jung, M.Y., 2006. Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea, *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, 43(5), p.383-394.
- Kaasalainen, M. and Yli-Halla, M., 2003. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils, *Environmental Pollution*, 126, p.225-233.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Kim, S.Y., Kwon, J.S., and Koh, Y.K., 2006. Hydrogeochemical evolution related to high fluoride concentrations in deep bedrock groundwaters, *Economic and Environmental Geology*, 39(1), p.27-38.
- Korea Ministry of Environment (KMOE), 2007. *Detailed survey for soil and water contamination in abandoned metal mines in Korea*, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea
- Korea Ministry of Environment (KMOE), 2020. *Soil Monitoring System and Soil Pollution Survey in 2020*, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea
- Korea Ministry of Environment (KMOE), 2022. *Soil Environment Conservation Act*, Korea Ministry of Environment, Sejong-city, South Korea
- Lee, J.I. and Park, S.J., 2019. Adsorption characteristics of calcined oyster shell for the removal of fluoride, *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, 41(12), p.695-702.
- Lee, M.H., Choi, J.C., and Kim, J.W., 2003. Distribution and remediation design of heavy metal contamination in farm-land soils and river deposits in the vicinity of the Goro abandoned mine, *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 36(2), p.89-101.
- Lee, S.H. and Cho, J.H., 2009. In-situ stabilization of heavy metal contaminated farmland soils near abandoned mine, using various stabilizing agents:column test study, *Journal of Soil Groundwater Environ*, 14(4), p.45-53.
- Lim, G.H., Lee, H.G., Kim, H.S., Noh, H.J., Ko, H.W., Kim, J.I., Jo, H.J., and Kim, H.K., 2018. Evaluation of fluoride distribution, fate and transport characteristics in soils, *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 23(6), p.90-103.
- Lu, J., Qiu, H., Lin, H., Yuan, Y., Chen, Z., and Zhao, R., 2016. Source apportionment of fluorine pollution in regional shallow groundwater at You'xi County southeast China. *Chemosphere*, 158, p.50-55.
- National Institute of Agricultural Sciences (NAAS), 2013. *Soil physical property investigation and analysis methods*. Wanju-gun, Jeollbuk do, South Korea.
- Palfy, P., Vircikova, E., and Molnar, L., 1999. Processing of arsenic waste by precipitation and solidification, *Waste Management*, 19(1), p.55-59.
- Rodriguez-Lorenzo, L.M., Hart, J.N., and Gross, K.A., 2003. Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite, *Biomaterials*, 24(21), p.3777-3785.
- Rural Development Administration (RDA), 2010. *Methods of Soil Chemical Analysis*, Jeonbuk, South Korea.
- Senkondo, Y.H., 2017. Immobilization of fluoride in soils through soil properties-a review, *Journal of Experimental Agriculture International*, 19(1), p.1-8.
- Singh, T.S. and Pant, K.K., 2006. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials, *Journal of Hazardous Materials*, 131, p.29-36.
- Van den Hoek, W.G.M., Feenstra, T.P., and De Bruyn, P.L., 1980. Influence of fluoride on the formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 84(24), p.3312-3317.
- Wang, Y. and Wei, F.S., 1995. *Chemistry of elements in the pedosphere environment*, China, Environmental Science Press, Beijing, China, p.129-144.
- Yoo, S.H., 2000. *Soil Dictionary*, SNU PRESS, South Korea.
- Yoon, K.W., Jung, M.C., Kim, J.W., Jeon, S.W., Han, S.H., Lee, J.S., Ji, W.H., and Kwon, O.H., 2020. Environmental assessment of water quality affected by mine drainage from tailings dam in the sambo Pb-Zn mine, *Journal of the Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers*, 57(1), p.12-23.
- Zhao, K.L., Liu, X.M., Xu, J.M., and Selim, H.M., 2010. Heavy metal contaminations in a oil-rice system:identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy fields, *Journal of Hazardous Materials*, 181, p.778-787.



**오 세 종**

2002년 한구그방송통신대학교 컴퓨터공학 공학사

현재 (재)경기환경과학연구원 이사  
(E-mail; hcloud1@nate.com)



**여 인 홍**

2023년 광운대학교 환경공학과 박사

현재 재단법인 경기환경과학연구원 원장  
(E-mail; whielegan@hanmail.net)



**정 아 름**

2019년 경북대학교 화학과 박사

현재 재단법인 경기환경과학연구원 과장  
(E-mail; arjeong524@gmail.com)



**김 정 욱**

2012년 세종대학교 지구환경과학과 박사

현재 세종대학교 공과대학 지구자원시스템공과 수석연구원  
(E-mail; woogypower@sejong.ac.kr)



**권 지 철**

2012년 세종대학교 지구환경과학과 박사

현재 세종대학교 공과대학 지구자원시스템공과 수석연구원  
(E-mail; jckwon@sejong.ac.kr)



**전 순 원**

2015년 세종대학교 지구환경과학과 박사

현재 세종대학교 공과대학 지구자원시스템공과 책임연구원  
(E-mail; ssoonw@hanmail.net)



**박 형 민**

2021년 세명대학교 공과대학 바이오환경공학 공학사

현재 세종대학교 공과대학 에너지자원공학과 박사과정  
(E-mail; phm950612@gmail.com)



**박 상 현**

2016년 강릉원주대학교 화학과 석사

현재 (주)동명엔터프라이즈 선임매니저  
(E-mail; shsh1020@dm-ent.co.kr)



**정 명 채**

1995년 런던대학교 임페리얼대학 ICET  
PhD

현재 세종대학교 공과대학 지구자원시스템공과 교수  
(E-mail; [jmc65@sejong.ac.kr](mailto:jmc65@sejong.ac.kr))

---