

## 프랑스 A-71 고속도로변에 설치된 침전조에서 채취된 간극수와 퇴적물에 함유된 Pb, Zn, Mn 및 Cd의 지화학적 행동 및 오염에 관한 연구

이 평 구\*

### The Geochemical Behaviour and Environmental Pollution of Pb, Zn, Mn and Cd in Interstitial Waters and Sediments from a Retention Pond along the A-71 Highway, France

Lee Pyeong-Koo\*

**ABSTRACT** : Retention ponds have been dug along some of the motorways in France to minimize environmental pollution by keeping pollutants from spreading over the surrounding area. In order to study heavy metal pollution and diagenetic behaviour of sediments, eight core samples were collected from the bottom of a retention pond located along the A-71 motorway in Sologne. The metal concentrations in interstitial waters and extractable metal concentrations in sediment layers using sequential chemical extraction method were determined. The depth distributions of Pb, Zn and Cd concentrations in interstitial water and particulate sediments were studied, and distribution coefficients (KD) were also determined to investigate the environmental mobility of these elements. In addition, the index of geoaccumulation and the Fe-normalized enrichment factor were calculated to differentiate the natural accumulation from the anthropogenic pollution. The vertical concentration profiles of heavy metals in core sediments indicate that surface enrichments (0-2 cm) of Pb, Zn, Cd and organic carbon were always observed at each core sample, due to the early diagenesis. However, the major factor contributing to the accumulation of Cd at the sediment surface is attributed to the dissolution of Cd from polluted roadside soil during periods of rainstorms and its subsequent redeposition on the sediment surface after being carried to the retention pond. A comparison of the KD values indicates that a decrease in the KD values for Pb and Zn was observed with depth while KD values for Cd increase. According to the KD values, the relative mobility of studied metals was determined as following :  $Mn > Zn > Cd > Pb$ , for the upper layer, and  $Mn > Cd > Zn > Pb$ , for the lower layers.

## 서 론

산업혁명 이후, 급속한 경제발전으로 인한 산업화의 부정적인 영향은 자연환경에 편중되어 농집되는 중금속원소에 의한 환경오염문제이다. 고속도로변 혹은 대도시지역 도로변의 토양과 먼지는 자동차 배기가스, 휘발유 및 각종 윤활유 등의 유기물질과 중금속 (Pb, Zn, Cd)오염에 노출되어 있다 (Lee *et al.*, 1997).

프랑스 A-71고속도로변에 간이정화시설을 설치한 것은

빗물에 의해 씻겨 이동되는 오염물질을 배수로를 통해 간이정화시설에 유입되게 함으로써 오염물질이 주변환경으로 확산되는 것을 방지할 목적이었다. 간이정화시설에 유입된 부유물질들은 이온화된 상태로 존재하는 미량금속 원소를 물리화학적 반응을 통해 제거하는 자정능력을 갖고 있지만 흡착된 미량원소들은 영원히 부착되어 있는 것이 아니라 수계의 물리화학적 환경의 변화 (즉 pH, 산화 환원환경의 변화, 물의 화학적성분의 변화, ligand type 등)를 통해 탈착 혹은 용해되어 다시 수계에 순환되기 때문에 지표수 및 지하수의 오염원이 된다 (Davis, Leckie, 1978; Sigg *et al.*, 1987; Carignan, Tessier, 1988). 그러므로, 오염된 토양을 방지할 경우 수질을 악화시키는 중

\* 한국자원연구소 환경지질연구부 (Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-350, Korea)

요한 원인이 된다.

퇴적물의 표면부에서 일반적으로 관찰되는 미량금속의 표면농집현상 (surface enrichment)은 해수환경 뿐만이 아니라 담수환경의 퇴적물에서도 널리 알려져 있다 (Filipek, Owen, 1979; Williams, 1992). 이런 미량금속의 표면농집은 퇴적물과 물과의 접촉부 (sediment-water interface)에서 일어나는 화학적 및 생화학적 반응 (chemical & biochemical reactions)과 관련된 것으로 알려져 있다 (Lu, Chen, 1977). 금속성분을 풍부히 함유한 세립질 퇴적물이 퇴적된 이후 유기물질의 산화작용과 산화광물의 환원작용을 수반하는 초기속성작용 (early diagenesis)에 기인하여 결합하였던 미량금속성분이 간극수에 용출되어 흡착 또는 침전작용을 통하여 퇴적물과 물과의 접촉부에 농집되는 것으로도 알려져 있다 (Emerson *et al.*, 1984; Lapp, Balzer, 1993).

한편, 산업혁명 이후 산업활동의 급격한 증가에 기인된 각종 금속성분의 편중현상은 수계 및 토양과 퇴적물을 오염시키는 또다른 중요한 원인이 되고 있다. 이에 따라, 최근 자동차용 휘발류에 노킹 (knocking) 현상을 방지하기 위해 첨가하였던 tetraethyl- & tetramethyllead의 첨가를 억제한 무연휘발류 사용이 증가하면서 대도시 주변 호수 퇴적물과 빙하층에 함유된 납의 함량이 감소되고 있는 것으로 알려져 있다 (Salomons, Forstner, 1984). 그러나, 이들 결과는 호수 및 해안퇴적물과 같이 세립질입자가 농집되거나 혹은 초기속성작용의 결과 파생되는 자연적인 표면농집 (natural accumulation)이 우세한 것과 인간에 의한 오염과의 구분을 하지 않았다 (Cornwell, 1986). 특히 이런 현상은 연구대상 지역이 퇴적암지역, 특히 세일층인 경우 더욱 구분이 어려워지며 시추코아 표면부와 하부시추퇴적물과 금속함량 차이가 크지 않을수록 문제시 되어 진다. 본 연구에서는 간이정화시설에서 채취한 미고결퇴적물과 간극수의 Pb, Zn, Cd, Mn 및 Fe 함량을 퇴적물의 깊이에 따라 분석하여 자동차통행량의 증가에 따른 간이정화시설내 퇴적물의 중금속오염상태를 밝히고 초기속성작용이 중금속의 표면농집에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 또한, geoaccumulation indices 및 enrichment factor를 이용하여 각 미고결퇴적물의 중금속함량을 오염되지 않은 Sologne soil과 비교하여 각 원소별 오염정도를 정량화하였다. 연구대상 간이정화시설 부근의 Sologne soil은 제 4기 지층으로 사질, 사질점토 및 점토층이 교호된 전형적인 Sologne Formation에 해당된다 (Lee *et al.*, 1997). 한편, sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)와 apparent distribution coefficient ( $K_D$ )를 이용하여 퇴적된 이후 퇴적물에서 일어나

는 각 미량금속원소의 상대적인 이동도 (relative mobility)를 설정하였다.

## 시료채취 및 화학분석

### 시료채취

프랑스 오를레앙 (Orleans) 남쪽 20 km지점인 "Les Ardilleres" 지역의 A-71고속도로 양옆에 설치된 간이정화시설을 연구대상으로 선정하였으며 간이정화시설의 깊이는 최대 90 cm, 넓이 500 m<sup>2</sup>, 부피 460 m<sup>3</sup>이고 하루 평균 108 L/min의 지표수가 유입되고 있다 (Fig. 1). 연구기간동안 (1993/10-1995/12)에 퇴적된 퇴적물의 총량은 13톤이고 하루 약 16 kg의 퇴적물이 유입되고 있다 (이평구, 1997).

시추는 PVC pipe (길이 30 cm, 내경 4.6 cm)를 이용하여 간이정화시설 밑바닥에 2차체에 걸쳐 4개의 traps 사이에 4개의 시추를 실시하여 총 8개의 미고결퇴적물을 채취하였다 (Fig. 1). 채취된 시추퇴적물은 봉한 뒤 실험실에서 약 -50°C로 급속냉각한 뒤 시추코아의 상태에 따라 5~9개로 절단하였다. 간극수를 채취하기 위하여 시추코아는 절단 뒤 실내온도에서 녹였으며 원심분리기를 이용하여 퇴적물과 간극수로 분리하였고 0.45 μm의 Nucleopore filter로 여과하였다. pH값을 측정된 뒤 즉시 질산용액으로 산처리하여 냉장고에 보관하였다. 이때 분리된 간극수의 중금속함량은 콜로이드상태로 존재하는 입자들이 존재할 수 있기 때문에 본 논문에서는 소위 "apparent dissolved fraction"이라 하였다 (Buffle *et al.*, 1995).

### 화학분석

토양과 퇴적물에 함유된 중금속은 여러 고체입자와 수반되어 있다. 예를 들어, 중금속의 존재상태는 광물표면에

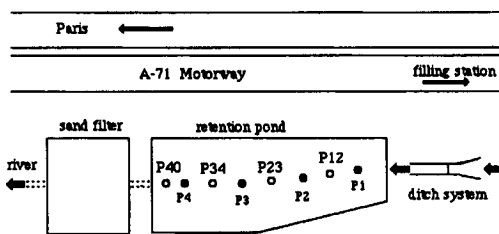


Fig. 1. Location of core samples investigated in the retention pond.

흡착, 광물형태로 침전, 탄산염광물, 산화광물, 혹은 황화광물 등과 공동 침전, 퇴적물중 유기물과 결합, 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다. 그러므로, 퇴적물중에 존재하는 중금속의 지화학적 존재상태 (geochemical speciation)를 알기위한 분석방법으로 많은 sequential chemical extraction methods가 제시되었다 (Tessier *et al.*, 1979; Kersten, Forstner, 1986). 그러나 어떤 방법도 선택적인 용해 (selectivity)와 재흡착 (readsorption)의 문제점을 극복하지 못하였다 (Kheboian, Bauer, 1987; Tipping *et al.*, 1985; Rapin *et al.*, 1986; Belzile *et al.*, 1989). 중금속은 비정질 또는 입자표면에 콜로이드 상태로도 존재할 수 있으며 퇴적물중에 함유된 중금속은 일반적으로 매우 함량이 낮기 때문에 선택적으로 화학처리하여 퇴적물 중에 존재하는 중금속의 지화학적인 존재상태를 정확히 규명하기는 어렵다.

본 연구에서는 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물, 미고결퇴적물, Sologne soil에 대한 체계적인 연구와 각 시료에서의 중금속의 지화학적인 존재상태를 비교할 목적으로 1g의 시료를 취하여 sequential extraction methods (Tessier *et al.*, 1979)를 이용하여 분석하였으며 분석방법을 요약하면 다음과 같다.

- fraction FI: "exchangeable"; 1M MgCl<sub>2</sub>, pH7,
- fraction FII: "bound to carbonate", 1M CH<sub>3</sub>COONa, HOAc로 pH5 조절, 5시간,
- fraction FIII: "bound to amorphous Fe, Mn hydroxides", 0.04M NH<sub>2</sub>OH·HCl+25% HOAc, pH2, 96°C, 6시간,
- fraction FIV: "bound to organic matters and sulfides", 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+0.02M HNO<sub>3</sub>, 85°C, 5시간, 3.2 M NH<sub>4</sub>OAc+20% HNO<sub>3</sub>, 30분,
- fraction FV: "residual", HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>, 증발, 6N HCl, 30분.

전함량분석은 sequential extraction methods로 분석한 결과 (fraction FI에서 fraction FV의 총 합계)와 비교하기 위해 fraction FV와 같은 방법으로 분석하였다. 전함량분석결과와 sequential extraction methods의 합계와의 오차범위는 약 10%였다 (Lee, 1996).

### 실험기기

퇴적물과 토양의 총 탄소함량과 유기탄소함량은 LECO CS225를 이용하여 분석하였으며 유기탄소함량은 시료를 염산으로 처리하여 탄산염광물을 제거한 뒤 분석

하였다. 시료의 광물학적 성분은 PHILIPS PW/1050 diffractometer (Cu K $\alpha$ )를 이용하여 규명하였다. 토양, 퇴적물 및 지표수의 중금속함량은 polarized Zeeman background correction device가 장치된 Atomic Absorption Spectrophotometer (HITACHI Z-8100)를 이용하였다. 간극수와 퇴적물의 중금속함량을 측정할 때 납과 카드뮴은 graphite furnace로 분석하였으며 아연, 망간 및 철은 air-acetylene flame 방식으로 분석하였다. 납과 카드뮴의 analytical sensitivity는 각각 2 ppb, 0.2 ppb이고 아연, 망간 및 철은 각각 5 ppb, 20 ppb, 50 ppb이다. 사용된 시약은 analytical grade (Prolabo 또는 Merck) 였고, AAS 분석시 사용된 Pb, Zn, Cd, Fe, Mn의 standard metal solution은 1,000 ppm stock solution (Merck)을 희석하여 사용하였다. 탈이온수를 얻기 위해 Milli-Q Millipore system (Type 1)을 전 분석과정에 사용하였다.

## 결 과

### 광물학적 결과

미고결퇴적물의 구성광물은 부유퇴적물 (이평구, 1997)과 동일하며 주로 점토광물과 석영으로 구성되었으며 부성분광물로 장석이 있다. 점토광물은 kaolinite, montmorillonite, illite 등이다. 시추코아 표면부 (0~2 cm) 퇴적물에서만 방해석이 XRD로 관찰되었으나 이외 철망간수산화광물은 관찰되지 않았다.

### 유기물질

퇴적물의 유기물질함량을 깊이에 따라 Table 1에 정리하였다. 퇴적물의 유기물질 함량과 질소함량은 깊이에 따라 점진적으로 감소하며 이 결과는 유기물질의 산화작용

**Table 1.** Summary of mean contents of organic and inorganic carbon, total N and total S in 8 core sediments from a retention pond.

Depth	Particulate organic carbon (%)	Total inorganic carbon (%)	Total nitrogen (%)	Total sulfur (%)
0~2 cm	2.5	0.22	0.49	0.18
2~4 cm	2.0	?	0.37	0.22
4~6 cm	1.3	<0.01	0.36	0.28
6~8 cm	1.2	<0.01	0.22	0.12
8~12 cm	0.8	<0.01	0.12	0.06
12~16 cm	0.6	<0.01	0.04	0.01
>16 cm	0.3	<0.01	0.01	0.01

**Table 2.** Average of dissolved trace metal concentrations in interstitial water of core samples.

Depth	pH	Pb (nmole/L)	Zn (nmole/L)	Cd (nmole/L)	Mn (μmole/L)	Fe (μmole/L)
P12 (2)*						
Overlying water	7.5	14.3	229	1.6	1.0	1.2
0-2cm	6.3	31.1	382	2.6	85.8	148.4
2-4cm	7.4	14.9	566	2.5	25.2	55.7
4-6cm	7.2	14.3	229	1.1	18.8	46.5
6-8cm	7.2	3.2	566	1.2	12.6	23.8
8-12cm	7.2	0.9	489	1.1	11.8	27.5
12-16cm	7.4	0.2	275	0.5	10.1	15.9
P23 (2)*, P34 (2)* and P40 (2)*						
Overlying water	7.5	15.9	469	5.4	3.5	1.0
0-2cm	7.1	10.1	449	1.2	17.6	50.0
2-4cm	7.2	8.2	301	1.1	17.0	47.6
4-6cm	7.2	2.6	234	0.4	13.7	38.3
6-8cm	7.1	2.5	199	0.3	11.5	46.5
8-12cm	7.1	4.7	234	0.7	11.5	49.3
12-16cm	7.2	3.6	199	0.5	12.7	42.3

\* number of samples

과 관련되어 있다. 퇴적물층의 유황함량은 시추코아 표면에서부터 6cm까지 증가하며 그후 다시 감소하는 경향이 관찰되었다. 이런 결과는 초기속성작용과 관련된 유기물질의 산화작용의 결과이다 (Henrichs, 1993).

#### 간극수의 중금속함량

퇴적물에서 추출된 간극수의 용해된 미량금속 함량과 pH값을 Table 2에 정리하였다. 간극수의 pH값은 시추코아의 깊이에 따라 변화가 크지 않지만 시추코아 표면부(0~2 cm)에서 채취된 간극수의 pH값은 overlying water의 pH값보다 약간 낮은 경향이 있다. 일반적으로 간극수의 모든 금속함량은 시료채취 위치에 상관없이 퇴적물의 깊이에 따라 감소하는 경향이 있다.

퇴적물 P23, P34, P40 (Fig. 1)의 경우 퇴적물의 표면부(0~2 cm)에서 채취된 간극수의 중금속함량이 overlying water의 것보다 낮으며 중금속은 하부로 확산(downward diffusion)이 일어날 것으로 예상된다. 간이정화시설의 입구에서 채취된 퇴적물 P12시료(침전조의 입구)의 경우, 퇴적물의 표면부에서 채취된 간극수의 중금속함량이 overlying water의 것보다 높으며 이에 따라 수계의 산성화가 진행되면 간극수의 중금속원소가 overlying water로 확산될 것으로 보인다. 이와 유사한 결과가 캐나다의 산성화된 호수에 대한 퇴적물의 연구결과에서 관찰되었다 (Tessier *et al.*, 1985, 1989). 이 연구결과에 의하면, 퇴적물은 수계에 용해된 미량원소를 제거하

는 정화능력이 있지만 산성화된 환경에서는 수계를 오염시키는 중금속오염원이 되고 있다고 하였다.

퇴적물 표면부의 간극수중 철과 망간의 함량은 overlying water에 비해 매우 높은 데 이는 퇴적물과 물과의 접촉부에서 침전된 철, 망간산화물의 용해 때문인 것으로 사료된다.

#### 미고결퇴적물의 중금속함량변화

##### 전함량분석

시추코아의 깊이에 따른 퇴적물의 전함량분석결과를 부유퇴적물과 Sologne soil과 비교하여 Table 3에 정리하였다.

퇴적물의 표면부(0~2 cm)에서 납, 아연 및 카드뮴함량의 표면농집현상이 관찰되었으며 (Fig. 2) 시추표면부(0~2 cm)의 납과 아연함량은 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물과 거의 동일하다 (Table 3). 반면에, 부유퇴적물과 Sologne soil의 카드뮴함량과 비교하면 퇴적물의 표면부의 카드뮴함량이 매우 높으며 A-71고속도로변 오염된 토양의 평균 카드뮴함량(약 2.70 μg/g)보다도 높다 (Lee *et al.*, 1997). 퇴적물의 깊이에 따른 납의 전함량 분포양상은 철과 매우 유사한 반면에 아연의 분포양상은 퇴적물의 깊이에 따라 점진적으로 감소하며 망간과 유기물질 함량의 분포양상은 아연과 매우 유사하다 (Fig. 2). 시추표면부 이하(2~16 cm)에서의 카드뮴함량은 0.03~

**Table 3.** Mean concentrations of trace metals and TOC in core sediments from different depth in comparison with those in settling particles and soils of Sologne, France.

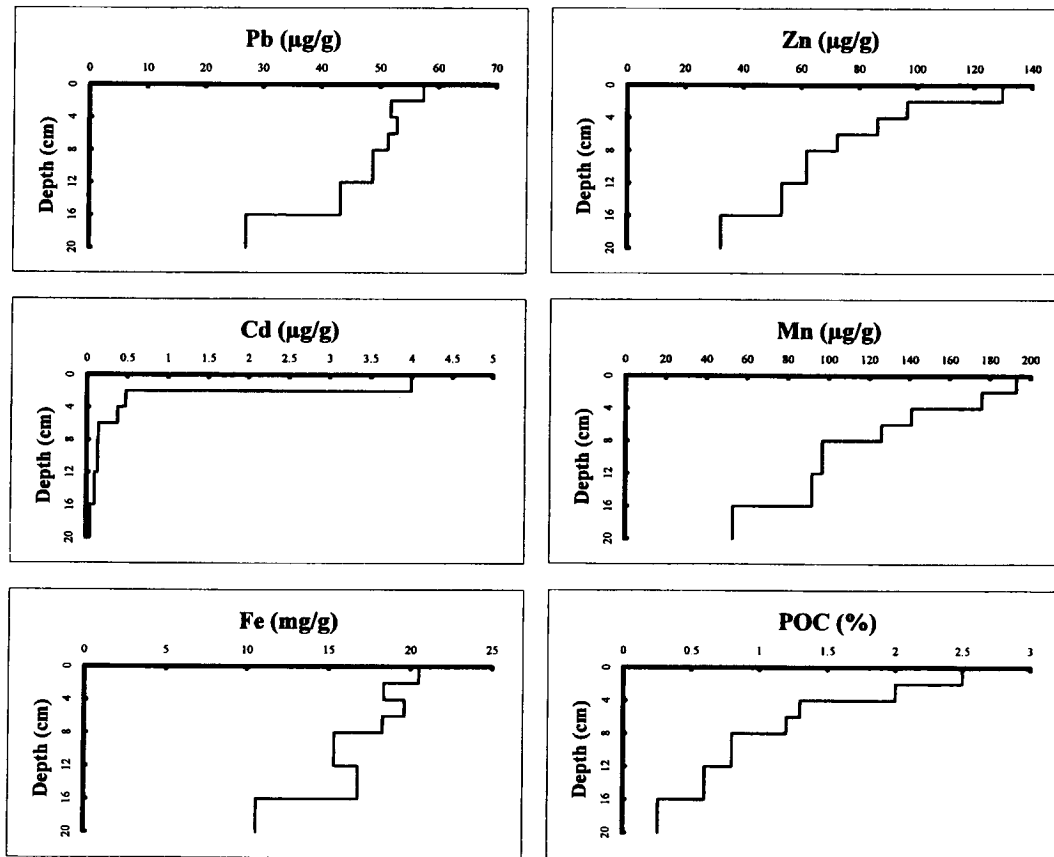
Element	Soil of Sologne (12)*	Settling particles (32)*	core sediments (8)*						
			0-2 cm	2-4 cm	4-6 cm	6-8 cm	8-12 cm	12-16 cm	>16 cm
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	24	55	57	52	53	51	48	42	24
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	34	141	130	96	86	72	62	48	29
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	0.05	0.39	3.99	0.74	0.47	0.17	0.14	0.09	0.04
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	75	682	192	176	141	126	101	84	45
Fe ( $\text{mg/g}$ )	7.9	20.97	20.49	18.34	19.60	18.27	15.31	16.60	10.58
TOC (%)	0.56	3.87	2.53	2.04	1.62	1.15	0.84	0.62	0.08

\* number of samples

0.79  $\mu\text{g/g}$ 으로 급격히 낮아졌으며 변화폭이 비교적 적다.

한편, Table 3에서와 같이, 모든 금속함량은 16cm이하 퇴적물 시료에서 갑자기 낮아지는 경향이 있으며 Sologne soil의 금속함량과 유사하다. 위의 결과를 근거로 시추심도 16 cm 이하부터는 Sologne soil인 것으로 추정된다. 그러므로, 간이정화시설이 설치된 후 연간 약 1.6 cm

의 퇴적물이 퇴적된 것으로 사료된다. 이 추정값은 간이정화시설에 설치된 traps을 이용하여 회수한 부유퇴적물의 양을 근거로 계산된 퇴적속도 (0.5 cm/년)보다 매우 큰 값이다 (Lee *et al.*, 1997). 이는 간이정화시설에 연결된 배수로를 시멘트로 건설하지 않고 땅을 파서 만들었기 때문에 고속도로 건설 초기에 유입된 퇴적물의 양이 매우

**Fig. 2.** Depth profiles of the average metal concentrations (Pb, Zn, Cd, Mn and Fe) and particulate organic carbon content for core samples (P23, P34 and P40).

많았기 때문인 것으로 추정된다.

### Sequential extraction 결과

각 시추코아 퇴적물의 중금속함량의 지화학적 존재상태를 규명하기 위해 sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)를 이용하여 분석하였으며 결과를 Table 4에 요약하였다.

#### 납

시추코아 퇴적물에 함유된 납은 일반적으로 규산염광물로 대표되는 fraction FV가 중요한 납의 운반자 역할을 하고 있으며 전체 납함량의 약 35~60%를 차지한다. 납을 운반하는 fraction FIII의 역할은 두 번째로 중요하며 (전체 납함량의 20~44%) 그 나머지는 fractions FII (전체 납함량의 14%)와 FIV에 비교적 같은 비율로 분포한다.

같은기간 고속도로변에서 채취한 오염된 토양 (roadside soil)에서 관찰된 fraction FII의 함량분포비율이 전체 납함량의 34% (Lee, Touray, 1997)로 매우 높았던 것에 비해서 크게 낮아졌다.

#### 아연

아연의 주요 운반자는 납과 같이 fraction FV이며 전체 아연함량의 30~65%를 차지한다. Fraction FIII가 전체 아연함량의 13~47%를 차지함으로써 fraction FV 다음으로 중요하며 fraction FII는 전체 아연함량의 5~27%를 차지한다. 한편, 전체 아연함량 중 fractions FII와 FIII에 수반된 아연은 깊이에 따라 감소하며 깊이에 따른 전체 아연함량의 차이도 이에 기인한다.

#### 카드뮴

퇴적물 표면부 (0~2 cm)의 경우, 카드뮴의 대부분은

Table 4. Mean concentrations of trace metals, Mn and Fe within different fractions of core sediment samples.

Element	Fractions	0~2 cm	2~4 cm	4~6 cm	6~8 cm	8~12 cm	12~16 cm	>16 cm
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	F I	1.4	1.0	1.2	1.3	1.4	1.6	1.4
	F II	8.3	7.2	7.6	5.7	7.2	5.6	3.7
	F III	22.2	18.3	17.4	16.8	15.2	13.8	6.9
	F IV	2.3	2.1	1.6	1.8	3.2	2.5	2.3
	F V	23.2	23.2	25.1	25.8	21.8	19.8	12.8
	sum	57.4	51.8	52.9	51.4	48.8	43.3	27.1
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	F I	3.3	2.4	2.1	1.1	1.0	1.1	0.7
	F II	30.5	20.7	16.6	11.4	8.5	4.2	2.4
	F III	45.4	30.2	22.7	19.0	12.9	11.3	5.8
	F IV	5.5	4.5	4.2	3.5	3.2	2.7	1.8
	F V	45	38.7	40.7	37.3	36.2	33.9	21.6
	sum	129.7	96.5	86.3	72.3	61.8	53.2	32.3
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	F I	1.50	0.10	0.06	0.01	0.01	0.01	<0.01
	F II	1.89	0.22	0.23	0.08	0.08	0.05	0.02
	F III	0.55	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01
	F IV	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F V	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	sum	3.99	0.48	0.38	0.15	0.14	0.10	0.05
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	F I	71	71	53	44	35	21	13
	F II	52	44	31	28	20	22	11
	F III	33	26	20	20	13	19	10
	F IV	8	8	8	7	4	5	2
	F V	29	27	29	27	25	25	17
	sum	193	176	141	126	97	92	53
Fe (mg/g)	F I	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	F II	0.40	0.27	0.31	0.15	0.24	0.17	0.09
	F III	4.42	3.87	3.48	3.23	3.10	3.18	1.92
	F IV	0.02	0.02	0.03	0.01	0.26	0.18	0.12
	F V	15.65	14.19	15.79	14.89	11.75	13.27	8.45
	sum	20.49	18.35	19.61	18.28	15.35	16.80	10.58

fraction FII (전체 카드뮴의 25~68%)와 FI (전체 함량의 21~52%)에 수반된다. 그러므로, 전체 카드뮴의 82~90%가 MgCl<sub>2</sub>와 NaOAc로 추출이 가능한 카드뮴으로서 고화되지 않은 퇴적물에서는 fractions FI와 FII가 카드뮴을 운반하는데 있어 매우 중요한 역할을 담당하고 있다는 것을 지시한다.

**망간**

일반적으로 망간은 Fractions FI (전체 망간함량의 33~55%), FII (전체 망간함량의 18~31%) 및 FIII (전체 망간함량의 12~18%)과 수반되며 이들 fractions에서 산출되는 망간함량은 시추코아 깊이에 따라 감소하는 경향이 있는 반면에 규산염광물과 수반되는 망간의 함량은 변화가 없어 깊이에 따라 fraction FV의 비중이 점진적으로 높아진다 (전체 망간함량의 약 5%에서 18%로 증가함).

**철**

퇴적물의 깊이에 상관없이 철은 대부분 규산염광물 (fraction FV)과 수반되어 산출된다 (전체함량의 76.4~81.5%). 퇴적물 표면에 철함량이 미약하게 농집된 것이 관찰되는데 이는 fraction FIII에서 철함량이 증가된 때문이다.

**토 의**

**미량원소의 상대적인 이동성**

Harrison *et al.* (1981)은 일반적으로 sequential extraction method의 extraction sequence의 순서에 따라 금속의 mobility가 감소한다고 하였다. 그러므로 Table 4의 결과를 근거로 하면 망간과 카드뮴이 가장 이동성이 높다 : Mn>Cd>Zn>Pb>Fe.

한편, 간극수에 용해된 금속함량과 퇴적물의 금속함량과의 관계를 distribution coefficient [ $K_D$  (L/g)]로 표현할 수 있다.

$$K_D = [M]_s / [M]_l \text{ (L/g)}$$

여기서,  $[M]_s$ 와  $[M]_l$ 은 각각 퇴적물 (mole/g)과 간극수 (mole/L)의 금속함량을 나타낸다. 그러나, "dissolved species"에는 콜로이드를 포함하고 있으므로  $K_D$ 는 "apparent distribution coefficient"라고 정의해야만 한다. 또한, 0.45  $\mu$ m Nuclepore filter로 여과된 간극수에 상당량의 콜로이드성 철성분이 존재할 것을 고려하여 철에 대한  $K_D$  값은 계산되지 않았다 (Buffle *et al.*,

**Table 5.** The mean of  $K_D$  (L/g) values in core samples from a retention pond

Depth	Pb	Zn	Cd	Mn
0~2 cm	1.42	0.70	1.31	-0.87
2~4 cm	1.44	0.62	0.66	-0.77
4~6 cm	1.97	0.76	1.02	-0.77
6~8 cm	2.10	0.62	0.59	-0.71
8~12 cm	1.96	0.55	0.20	-0.82
12~16 cm	2.30	0.55	0.36	-0.85

1995).

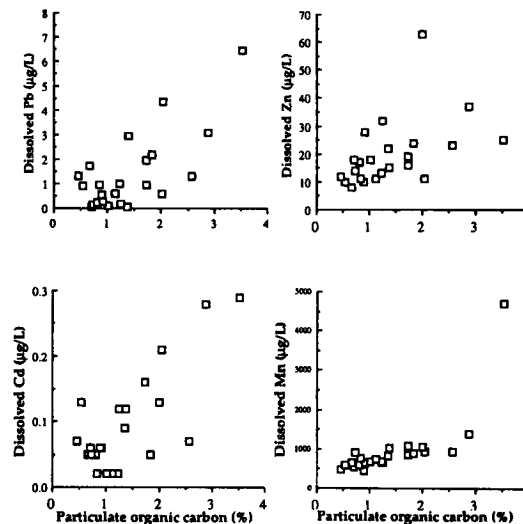
채취된 퇴적물에 대해 계산된 평균  $K_D$  값은 Table 5에 정리하였다. 망간의  $K_D$  값이 가장 변화폭이 적은 데 이는 퇴적물과 간극수와의 평형이 빠른 것을 의미하며 납과 같이  $K_D$  값의 범위가 넓은 것은 퇴적물과 간극수사이의 평형이 매우 느리거나 부분적인 평형에 의해서 조절되는 혼합된 상태를 의미하는 것으로 생각된다.

시추 깊이에 따라 아연과 카드뮴의 평균  $K_D$  값은 감소하는 경향이 있는 반면에 납의 평균  $K_D$  값은 증가한다. 깊이에 따른 상대적인 이동도는 다음과 같다.

0~6 cm : Mn>Zn>Cd>Pb,  
6~16 cm : Mn>Cd>Zn>Pb

**납과 아연의 표면농집**

미고결퇴적물의 납과 아연함량은 시추코아 상부에서



**Fig. 3.** Correlations between particulate organic carbon content in sediments (%) and dissolved Pb, Zn, Cd and Mn ( $\mu$ g/g) in interstitial waters.

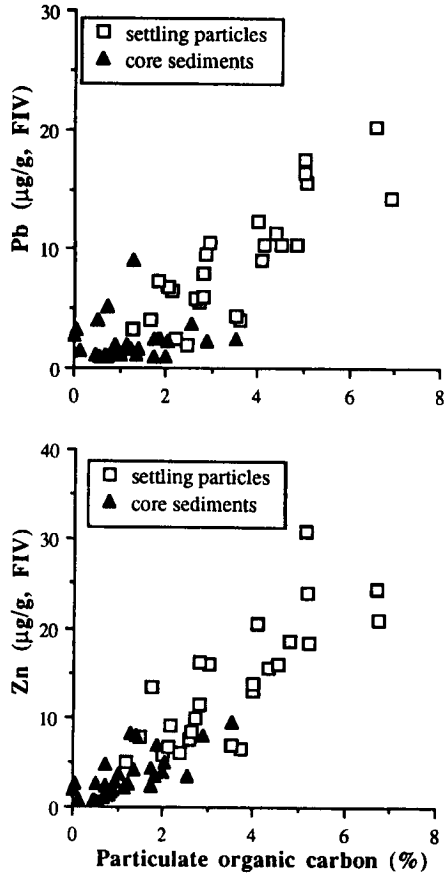


Fig. 4. Correlations of Pb and Zn in the fraction FIV with particulate organic carbon content (%) in the settling particles and core sediments.

하부로 갈수록 감소하는 표면농집현상이 관찰되었다 (Table 3). 이는 초기속성작용으로 유기물질의 산화작용과 이어 일어난 산화광물의 환원작용으로 이온화된 금속 원소가 간극수를 통하여 퇴적층의 표면부로 확산되어 표면부 (0~2 cm)에 이동농집된 결과로 해석된다 (Emerson *et al.*, 1984; Lapp, Balzer, 1993). 퇴적물의 유기물질, 질소 및 유황의 함량을 분석한 결과를 보면 퇴적물과 수반된 유기탄소와 질소함량은 시추깊이에 따라 점진적으로 감소하는 경향이 뚜렷하게 관찰되었으며 (Table 1) 유기탄소 함량과 간극수중의 용해된 미량금속 (납, 아연, 카드뮴 및 망간) 함량과의 상관관계는 양의 상관관계가 존재한다 (Fig. 3). 또한, 유기물과 수반된 금속을 선택적으로 용해시킨 fraction FIV에서 용해된 납과 아연함량을 퇴적물의 유기물질의 함량을 비교한 결과, 이들 사이에 양의 좋은 상관관계를 갖고 있다 (Fig. 4). 이런 결과는 부유퇴적물이 퇴적된 후 유기물질의 산화작용으로 인해 금속이온이 간극수에 용해되는 것을 지시한다.

한편, 해수 및 담수환경에서 채취한 간극수와 퇴적물의 미량금속 함량연구에 의하면, 퇴적물의 하부에서 접촉부 방향으로 이동된 3가철 ( $Fe^{3+}$ )이 수계를 통해 이동된 산소에 의해 퇴적물과 물과의 접촉부 (sediment-water interface)에서 산화되어 2가철 ( $Fe^{2+}$ )로 침전되는 것으로 알려져 있다 (Gobeil *et al.*, 1987; Lapp, Balzer, 1993). 연구대상 시추코아 퇴적물을 sequential extraction method (Tessier *et al.*, 1979)로 분석한 성분의 수직분포를 보면 (Fig. 5), fraction FIII과 수반된 미량 중금속과 망간의 표면농집 현상이 뚜렷하다. 즉, 아연, 납 및 카드뮴

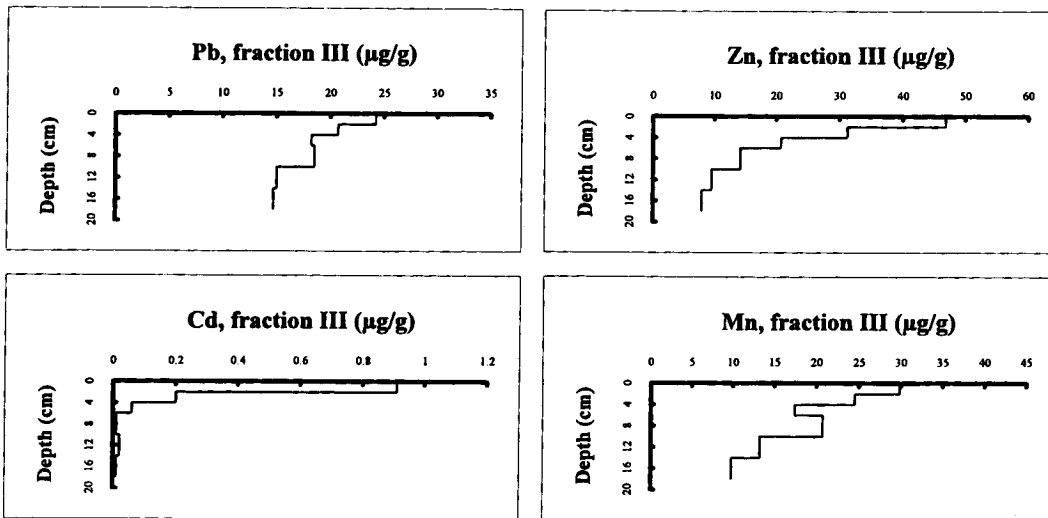


Fig. 5. Depth profiles of the average metal concentrations (Pb, Zn, Cd and Mn) in the fraction FIII.



등의 중금속원소의 표면농집현상은 non-detrital fraction인 fractions FII 및 FIII와 수반된 함량의 증가에 기인된 것이다 (Fig. 5). 한편, Fig. 6에서와 같이 FIII에서 용출된 납과 철은 매우 좋은 정의 상관관계가 관찰되며 fractions FII와 FIII에서 용해된 아연과 망간함량 사이에도 매우 좋은 정의 상관관계를 갖고 있다. 이 결과는 유기물질의 산화작용과 더불어 철과 망간 산화광물의 환원작용이 퇴적물과 함께 퇴적된 미량금속의 재이동 및 분산작용에 커다란 영향을 미치고 있다는 것을 지시한다. 한편, 이 결과는 납과 철, 아연과 망간 사이에는 서로 다른 친화력이 있는 것을 지시한다 (Li, 1982; Bertin, Bourg, 1995). 이는 퇴적층의 일정 깊이에서 철과 망간산화광물의 환원작용으로 이온화된 철과 망간이 미량 중금속원소와 함께 퇴적층의 표면부로 간극수를 통해 확산이동되어 퇴적물과 물의 접촉부에서 (수)산화광물로 침전되고, 그

결과 침전된 산화광물에 의해 간극수중 중금속성분이 흡착되거나 (Jenne, 1968) 혹은 수산화광물로 공동침전되어 중금속이 표면농집된 것으로 추정된다.

#### 카드뮴의 표면농집

카드뮴의 수직분포 양상은 납과 아연과 달리 시추코아 표면부에서 채취한 퇴적물의 카드뮴 함량이 간이정화시설에서 채취한 부유퇴적물보다 10배정도 높으며 (Table 3) sequential extraction method로 분석한 결과 (Table 4)에 의하면 fractions FII와 FI에서 카드뮴함량이 크게 증가된 것에 기인하였다. 이를 설명하기 위해 다음 3가지 가설을 설정하였다.

1. 최근에 간이정화시설에 유입되는 부유퇴적물의 카드뮴함량이 급격히 증가된 경우
2. 초기속성작용으로 인해 부유퇴적물에서 용해된 카드뮴이 간극수를 통해 퇴적물의 상부로 이동되어 농집된 경우
3. 약산성을 띄는 산성비와 접촉한 고속도로변 오염된 토양 (이평구, 1997)에서 용해된 카드뮴이 빗물과 함께 이온화된 상태로 간이정화시설에 유입되어 부유퇴적물에 흡착되어 침전된 경우 등이 있다.

연구기간 동안 (1993. 10~1995. 12) 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물의 카드뮴 함량은 항상 1 ppm이하로 변화의 폭이 크지 않기 (0.14~0.9  $\mu\text{g/g}$ ; Lee, 1996) 때문에 첫 번째 가정은 고려에서 제외될 수 있다. 두 번째 가정의 경우, 유기물질과 수반된 카드뮴 함량 (Fraction FIV)이 차지하는 비율은 전체함량에 비해 불과 1~7%로서 (이평구, 1997) 유기물은 카드뮴을 이동시키는 주요운반자의 역할을 하지 못하므로 산화철광물과 점토광물 표면에 비교적 결합력이 약한 형태로 흡착되거나 탄산염광물에 결합된 형태로 농집되었을 것으로 추정되며 그 결과 fractions FI와 FII에 수반되는 카드뮴함량이 전체의 약 60~85%를 차지한다. 그러나, 두 번째 가정인 초기속성작용을 통한 자연적인 농집현상만으로 시추코아 표면부 (0~2 cm) 퇴적물 (평균 3.99  $\mu\text{g/g}$ )과 부유퇴적물 (평균 0.39  $\mu\text{g/g}$ )의 카드뮴 함량차이를 설명하기 불충분하므로 카드뮴을 이동시키는 다른 요인으로 세 번째 가설이 필요하였다.

따라서, 오염된 도로변 토양의 카드뮴이 약산성을 띄는 비와의 접촉에 의해 용해되어 이온화된 상태로 빗물과 함께 간이정화시설에 유입되었을 가능성이 매우 높다. 그러나, 연구기간동안 채취된 지표수시료의 카드뮴함량을 분석한 결과에 의하면 카드뮴함량이 매우 낮고 (평균 0.73  $\mu\text{g/L}$ ) 함량의 변화가 크지 않은 것으로 나타났다 (이평

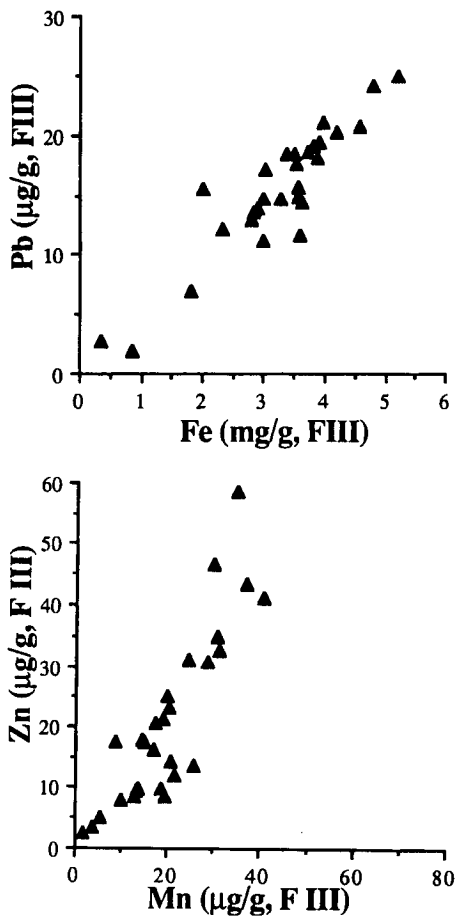


Fig. 6. Correlations between Pb/Fe and Zn/Mn in the fraction F III.

구, 1997). 이 시료들은 비교적 건기에 채취된 시료였기 때문에 우기에 빗물에 의해 유입된 카드뮴함량을 대표하는 것이 아니다. Lee, Touray (1997)의 결과에 의하면, 납은 pH 6.5와 pH 5에서 단지 1%이하 만이 용해되고 아연은 각각 6%와 37%가 용출된 반면에 카드뮴은 같은 pH에서 각각 12.7%와 70%가 용해되어 이온화 되었다. 따라서, 카드뮴에 오염된 도로변 토양은 약산성 빗물에 용해되어 빗물과 함께 간이정화시설에 유입된 후 부유물질에 의해 흡착되어 퇴적된 것으로 추정된다. 또한 이 결과를 통해 오염원인 도로변 토양이 카드뮴보다는 납과 아연에 심하게 오염되었음에도 불구하고 (이평구, 1997) 간이정화시설에 퇴적된 퇴적물은 납과 아연에 오염되지 않고 카드뮴만이 오염된 것을 설명할 수 있다. 실제로, 연구대상 A-71고속도로변 오염된 토양의 카드뮴 함량은 평균 2.70 µg/g이었으며 전체 카드뮴함량의 약 52%가 결합력이 약한 fraction FI와 FII에서 용해되어 있으므로 약한 산성용액에서도 쉽게 이온화되어질 것으로 추정된다 (Harrison *et al.*, 1981). 영국의 고속도로에서 채취된 빗물의 pH값은 2.6~8.04였다 (Harrison, Wilson, 1985; Bellinger *et al.*, 1982).

**미고결퇴적물의 오염 평가**

퇴적물에서 관찰된 납, 아연 및 카드뮴의 표면농집 현상이 부유퇴적물로 유입된 후 속성작용을 통해 농집된 자연농집인지 혹은 고속도로의 자동차통행에 의해 야기된 인위적인 오염인지를 검토하기 위해 index of geoaccumulation와 enrichment factor를 이용하였다.

Index of geoaccumulation : Index of geoaccumulation (Igeo)은 Muller (1979)에 의해 제시되었으며 해안퇴적물의 오염정도를 평가하기 위해 많이 이용되었다 (Kemp *et al.*, 1976). Igeo는 다음과 같이 정의된다.

$$I_{geo} = \log_2 [(M)_{sample} / 1.5 \times (M)_{background}]$$

여기서 (M)sample은 도로변 토양과 부유퇴적물의 금속함량이며 (M)background는 Sologne soil를 이용하였다 (이평구, 1997). 값 1.5는 이 Sologne soil의 lithologic variation에 대한 보정을 위한 임의의 상수이다.

**Enrichment factor**

Enrichment factor의 계산은 퇴적물의 입도와 점토광물의 함량에 의해 야기되는 미량금속 함량의 변화를 보정하기 위해 사용되어 왔으며 보통 퇴적물의 Al과 Fe와 같은 conservative element를 이용하여 계산한다 (Kemp

*et al.*, 1976; Helz, 1976). 본 연구에서 enrichment factor (EF)를 계산하기 위해 각시료의 금속함량을 Fe함량으로 표준화 한 뒤 Sologne soil로 보정하였다.

$$EF = [M/Fe]_{sample} / [M/Fe]_{background}$$

이때, 보정에 사용된 철의 값은 비교적 오염에 영향을 적게 받아야 한다. 만일 EF>1이면 Sologne soil에 비해 오염된 것을 의미하며, EF<1이면 비오염된 것을 의미한다.

시추코아 각 위치별 퇴적물에서 계산된 index of geoaccumulation와 enrichment factor 값을 Table 6에 요약 정리하였으며 오염된 도로변 토양과 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물의 평균값과 비교하였다.

납과 아연에 대한 Igeo값은 시추코아 각 깊이에서 모두 1이하로 class 1에 해당되며 이는 납과 아연에 의해 오염되지 않은 것을 지시한다. 그러나, 카드뮴의 경우, 시추코아 표면부 (0~2 cm)의 퇴적물에 대한 Igeo값은 5.4로 very strongly polluted (class 6)로 구분되어 간이정화시설에서 채취된 부유퇴적물 (class 3) 보다도 심하게 오염되어 있으며 시추 깊이 약 6 cm까지 오염이 진행되어 있다 (Table 6).

Enrichment Factor 값을 검토해보면, Table 6과 같이 부유퇴적물과 퇴적물의 중금속원소는 Sologne soil에 비해 함량이 높은 것이 사실이나 Pb, Zn함량의 증가가 Fe함량의 증가와 같은 속도로 진행되었다는 것을 의미한다. 반면에 Cd의 경우 0~2 cm 구간 퇴적물의 평균 EF 값은 16.8로 Pb, Zn과는 달리 간이정화시설의 퇴적물의 Cd오염은 간이정화시설의 설치후 상당히 진행되었다는 것을 의미한다. 그러므로, Igeo와 EF값을 근거로 보면, 납과 아연의 표면농집현상이 고속도로에서 자동차

**Table 6.** Mean values of enrichment factors (EF) and indices of geoaccumulation (Igeo) in core sediments with depth in comparison with those found in roadside soil and settling particles.

Sample	Pb		Zn		Cd	
	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF
roadside soil	5.1	11.8	5.6	16.9	4.9	8.8
settling particles	0.6	0.6	1.5	1.2	2.2	1.9
0~2 cm	0.7	0.5	1.3	0.9	5.4	16.8
2~4 cm	0.5	0.5	0.9	0.7	3.1	3.4
4~6 cm	0.5	0.5	0.8	0.6	2.3	1.6
6~8 cm	0.5	0.6	0.4	0.6	1.1	0.7
8~12 cm	0.4	0.7	0.2	0.6	0.8	0.8
12~16 cm	0.3	0.6	<0.1	0.5	0.4	0.6
<16 cm	-0.6	0.5	-0.8	0.5	-0.8	0.7

통행에 기인된 오염이라기보다는 초기속성작용을 통한 자연적인 농집현상에 기인된 것이다. 한편, 카드뮴의 표면농집현상은 자연적인 농집현상만으로 설명할 수 없으며 자동차 통행에 따른 인위적인 오염에 기인된 것의 미한다.

고속도로에서 자동차사고 등에 의해 야기될 수 있는 간이정화시설내 지표수의 물리화학적 변화 (특히, pH변화)에 따른 환경변화는 Cd를 이온화시킴으로서 지표수 및 강물의 오염을 야기시킬 것으로 예상된다. 그러므로 퇴적물은 폐수중에 용해된 중금속을 자체적으로 정화할 수 있는 자정능력이 있지만 수계의 환경이 변화함에 따라 2차적인 중금속오염원이 될 수 있다 (Lee, Touray, 1997).

### 요약 및 결론

간이정화시설에 퇴적된 부유퇴적물이 퇴적된 이후 미량금속원소의 지화학적 행동을 조사하고 상대적인 이동도를 결정하기 위해 2차례에 걸쳐 모두 8개의 시추공에서 퇴적물과 간극수 시료를 채취하였다.

각 깊이별 간극수와 퇴적물의 납, 아연, 카드뮴, 망간 및 철함량을 분석한 결과, 속성작용동안 이들 금속원소들은 서로 다른 지화학적 행동을 보인다. 시추코아 퇴적물의 아연함량은 퇴적물의 깊이에 따라 점이적으로 감소하며 망간과 유기물질의 함량변화와 매우 유사하다. 퇴적물 중 납과 철함량은 일정 깊이까지 변화가 크지 않으며 깊이 16cm 이후 갑자기 감소한다. 납과 철 및 아연과 망간은 서로 특별한 친화력을 보이고 있다.

시추코아 표면부 (0~2 cm)의 납, 아연 및 카드뮴함량이 다른 깊이에 비해 매우 높은 표면농집현상이 관찰되었다. 납과 아연은 퇴적물이 퇴적된 후 초기속성작용에 의해 유기물질의 산화작용과 철망간 (수)산화광물의 환원작용을 통해 이온화된 후 간극수를 통해 퇴적물과 물과의 접촉부로 이동되어 농집되었다. 카드뮴의 농집현상은 단지 속성작용 만으로는 설명이 불충분하며 약산성의 산성비에 의해 용해된 카드뮴이 이온화된 상태로 빗물과 함께 간이정화시설에 유입되어 부유퇴적물에 의해 흡착되어 침전제거된 것으로 생각된다. 이 결과는 index of geoaccumulation와 enrichment factor를 이용하여 분석한 결과와 일치한다. 그러므로, 연구대상 간이정화시설의 오염은 카드뮴만이 심각하게 진행되어 있으며 퇴적물의 카드뮴오염은 간이정화시설의 물리화학적 변화 (pH, Eh, 온도 및 산화환원환경)에 따라 퇴적층의 상부층에 오염된 카드뮴이 용해되어 하천으로 유입되는 지표수를 오염시킬 수 있는 잠재적인 오염원이다.

### 사 사

원고의 미비점을 세심하게 검토해 주신 한국자원연구소의 오민수 박사님께 깊이 감사드립니다.

### 참고문헌

- 이평구 (1997) 프랑스 A-71고속도로변 토양과 부유퇴적물의 중금속 거동 및 오염연구, 토양환경, 2권, p. 21-34.
- Bellinger, E.G., Jones, A.D. and Tinker, J. (1982) The character and dispersal of motorway runoff water. *Wat. Pollut. Control.* v. 81, p. 372-390.
- Belzile, N., Lecomte, P. and Tessier, A. (1989) Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, p. 1015-1020.
- Bertin, C. and Bourg, A.C.M. (1995) Trends in the heavy metal content (Cd, Pb, Zn) of river sediments in the drainage basin of smelting activities. *Wat. Res.*, v. 29, p. 1729-1736.
- Buffle, J., Filella, M., Stoll, S. and Zhang, J. (1995) Nature and Behaviour of Colloids in Surface Waters. EUG Strasbourg, France Abstract, p. 247.
- Carignan, R. and Tessier, A. (1988) The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 52, p. 1179-1188.
- Cornwell, J.C. (1986) Diagenetic Trace-Metal Profiles in Arctic Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 299-302.
- Davis, J.A. and Leckie, J.O. (1978) Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, v. 12, p. 1309-1315.
- Emerson, S., Jahnke, R. and Heggie, O. (1984) Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *J. Mar. Res.*, v. 42, p. 709-730.
- Filipek, L.H. and Owen, R.M. (1979) Geochemical associations and grain size partitioning of heavy metals in lacustrine sediments. *Chem. Geol.*, v. 26, p. 105-117.
- Gobeil, C., Siverberg, N., Sundby, B. and Cossa, O. (1987) Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 589-596.
- Harrison, R.M., Laxen, D.P. and Wilson, S.J. (1981) Chemical Associations of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc in Street Dusts and Roadside Soils. *Environ. Sci. Technol.*, v. 15, p. 1378-1383.
- Harrison, R.M. and Wilson, S.J. (1985) The chemical composition of highway drainage waters; 1. Major ions and selected trace metals. *Sci. Total Environ.*, v. 43, p. 63-77.
- Helz, G.R. (1976) Trace element inventory for the northern Chesapeake Bay with emphasis on the influence of man. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 527-538.
- Henrichs, S.M. (1993) Early Diagenesis of Organic Matter: The Dynamics (Rates) of Cycling of Organic Compounds. In Engel MH and Macko SA (eds.) *Organic Geochemistry: Principles and Applications*. Plenum Press, New York and London, p. 101-144.
- Jenne, E.A. (1968) Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and

- Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In R.A. Baker (ed.), *Trace Inorganic in Water*, Adv. Chem. Ser. No. 73 American Chemical Society, p. 337-387
- Kemp, A.L.W., Thomas, R.L., Dell, C.I. and Jaquet, J.-M. (1976) Cultural Impact on the Geochemistry of sediment in Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, v. 33, p. 440-462.
- Kersten, M. and Forstner, U. (1986) Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediment, *Water Sci. Technol.*, v. 18, p. 121-130.
- Kheboian, C. and Bauer, C.F. (1987) Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. *Anal. Chem.*, v. 59, p. 1417-1423.
- Lapp, B. and Balzer, W. (1993) Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 57, p. 4639-4652.
- Lee, P.K. (1996) Doctoral thesis, Univ. of Orleans, France, 284p.
- Lee, P.K., Baillif, P., Touray, J.C. and Ildefonse, J.P. (1997) Heavy Metal Contamination of Settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Sologne, France. *Sci. Total Environ.*, v. 201, p. 1-15.
- Lee, P.K. and Touray, J.C. (1997) Characteristics of Motorway Soil and Effects of pH and Time on its Leaching Behavior. *Water Research* (in press).
- Li, Y.H. (1982) Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 1053-1060.
- Lu, J.C.S. and Chen, K.Y. (1977) Migration of Trace metals in Interfaces of Seawater and Polluted Surficial sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 11, p. 174-182.
- Muller, G. (1979) Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971, *Umschau*, v. 79, p. 778-783.
- Rapin, F., Tessier, A., Campell, P.G.C. and Carignan, R. (1986) Potential Artifacts in the Determination of Metal Partitioning in sediment by a Sequential Extraction Procedure, *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 836-840.
- Salomons, W. and Forstner, U. (1984) *Metals in hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin, New York, 349p.
- Sigg, L., Sturm, M. and Kistler, D. (1987) Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. *Limnol. Oceanogr.*, v. 32, p. 112-130.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B. and Rapin, F. (1989) Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 1511-1522.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments: Possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 49, p. 183-194.
- Tipping, E., Hetherington, N.B. and Hilton, J. (1985) Artifacts in the Use of Selective Chemical Extraction To Determine Distributions of Metals between Oxides of Manganese and Iron. *Anal. Chem.*, v. 57, p. 1944-1946.
- Williams, T.M. (1992) Diagenetic Metal Profiles in Recent Sediments of a Scottish Freshwater Loch. *Environ. Geol. Water Sci.*, v. 20, p. 117-123.

---

1997년 7월 9일 원고접수