

## 온산공업지역 산성 토양 프로파일 내에서의 점토광물의 생성과 중금속 이온의 거동에 관한 광물학적 연구

### Mineralogical Study on the Clay Formation and Heavy Metal Speciation in the Acidified Soil Profile of the Onsan Industrial Area

이상수 (Sang Soo Lee) · 김수진 (Soo Jin Kim)

서울대학교 지구환경과학부  
(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약 :** 이 논문은 온산공업단지 내 화강암의 풍화 및 토양화 과정, 그리고 토양 내 중금속 오염과 토양 광물 간의 관계에 관한 연구이다. 프로파일 연구를 위해 각 깊이별로 토양시료를 채취하여 각 샘플에 대한 실험 분석을 실시하였다. X선 회절분석 결과 주 구성 점토광물은 캐올린 광물과 베타클라이트, 그리고 미량의 일라이트이다. 포름아마이드 처리를 통해 프로파일 내 토양 중의 캐올린 광물의 종류에 대해 분석한 결과 프로파일 하부에 존재하는 캐올린 광물은 대부분 할로이사이트 임이 밝혀졌으며, 지표면으로 갈수록 상대적으로 캐올리나이트에 대한 할로이사이트의 양이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 상부로 갈수록 할로이사이트에서 캐올리나이트로의 전환이 이루어지고 있음을 의미한다. 110°C, 300°C, 550°C 열처리를 한 결과 X선 회절분석 그래프 상의 10 Å에서 14 Å 사이의 피크가 분화된 형태를 보여주는 것이 관찰된다. 이는 시료상에 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트가 존재함을 지시한다. 이것은 구연산나트륨 처리실험을 통해 베타클라이트 층간 불순 알루미늄 이온을 추출하여 원형상으로 전환시킴으로써 열처리시 14 Å 피크가 다시 10 Å으로 변화하는 것을 관찰함으로써 재확인하였다. 토양의 수소이온농도 분포 양상이 하부에서 3.9, 상부에서 3.6으로 상부로 갈수록 산성화경향이 심해지는 경향을 보여주는데, 이는 산성화된 토양에서 안정적으로 나타나는 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트의 존재를 뒷받침하고 있다. 토양 내 중금속 이온의 존재양상에 대한 연구를 위해 연속추출실험을 실시하였다. 그 결과 상대적으로 많은 양의 중금속 이온이 프로파일의 상부의 철/망간 산화물과 유기물에 흡착되어 있으며 점토광물에는 적은 양만이 흡착되어 있는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는 대부분의 중금속 오염물질이 상부 토양에 농집되어 있고 점토광물에는 낮은 중금속 함량을 보여주는 것은 산성화된 토양을 이루고 있는 주 점토광물인 캐올린광물과 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트가 낮은 흡착능력을 가지고 있기 때문인 것으로 판단한다.

**주요어 :** 산성 토양, 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트, 중금속 흡착

**ABSTRACT :** The present study is focused on the granite weathering and soil formation, and the heavy metal contamination in soils in the Onsan industrial area. For profile study, soil sampling was conducted on each depth and experimental analyses have been conducted on those samples. X-ray diffraction analyses show that clay minerals consist mainly of kaolin minerals, vermiculite, and minor illite. Most of kaolin minerals in the lower part of the profile consist of halloysite as confirmed by formamide intercalation, but the content of halloysite decreases gradually toward the surface since it has been transformed to kaolinite in the upper part of the profile. Thermal treatment by heating at 110°C, 300°C, and 550°C shows a diffuse and broad peak the between 10 and 14 Å region in X-ray diffractograms. This suggests the possible existence of the hydroxy-Al

interlayered vermiculite. Na-citrate extraction method reconfirms this result showing transition of 14 Å peak to 10 Å by removing the interlayer materials and restoring the vermiculite to its original state. The occurrence of hydroxy-Al interlayered vermiculite is also supported by soil pH distribution from 3.9 in the lower part to 3.6 in the upper part of the profile. Sequential extraction experiment was conducted to investigate the states of heavy metals in soils. The experiment shows that relatively high amounts of heavy metals are concentrated in the upper part of the profile and that most of them are bound to Fe/Mn oxides and organic matters while less concentration in clay minerals. The result indicates that most of heavy metal pollutants are concentrated in the surface soil and that the low concentrations of heavy metals in clays are mainly due to the low adsorption capacities of clay minerals such as kaolin minerals and hydroxy-Al interlayered vermiculite in acidified soil condition.

**Key words** : acidified soil, hydroxy-Al interlayered vermiculite, heavy metal concentration

## · 서 언

최근 중공업의 발전과 함께 환경오염에 대한 문제가 심각한 사회문제로 대두되면서 대기오염, 수질오염, 토양오염 등 환경에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 환경에 관한 연구는 환경오염을 유발하는 오염물질에 대한 연구 뿐 아니라 실제 오염된 매질에 관한 연구, 이미 오염된 지역에 대한 환경정화 문제에 이르기까지 그 연구범위가 매우 다양하다. 그러나, 기존의 환경오염에 대한 연구는 주로 대기오염이나 수질오염에 대한 것으로 토양오염에 관한 것은 상대적으로 그 비중이 크게 여겨지지 않아 온 것이 사실이다. 또한, 토양오염에 관한 내용을 다뤘던 기존의 연구도 토양을 오염시키는 오염원 자체에 대해서만 초점을 맞추어 왔을 뿐 실제로 토양 중에 존재하는 오염물질의 상태나, 실제 토양을 이루고 있는 물질과의 상호작용 관계 등, 토양오염에 대한 본질적인 문제에는 접근하지 못하였다. 이에 본 연구는 온산공업지역 주변의 토양을 이용하여 토양오염의 실태를 조사하고, 중공업 단지 주변 토양에서의 토양을 구성하는 물질과 오염물질의 분포와의 관계를 밝히고자 하는데 연구의 중점을 두고 실행되었다.

일반적으로 토양은 기존광물의 잔류물, 점토광물, 철 또는 망간 산화물, 유기물, 그리고 비정질 등 크게 다섯 가지로 구성되어 있다. 이중 점토광물은 기존광물의 풍화에 의해 형성되며, 넓은 비표면적과 높은 이온치환 능력을 가지고 있기 때문에 산화물이나 유기물과 함께 토양 내에서 일어나는 여러 가지 화학반응과

같은 자연현상에 깊이 관여하는 것으로 알려져 있다. 특히 이들은 토양수의 이동경로가 되는 입자 경계면이나 절리면 등을 채우고 있기 때문에 직접적으로 토양수와 접촉하면서 이온교환 현상 등을 통해 토양수의 성질을 변화시키며, 아울러, 토양을 구성하는 물질 자신도 변화하면서, 토양 자체의 성질까지 변화시키게 된다.

본 연구는 암석의 풍화와 토양화 과정에서 발생하는 광물의 변화 및 화학 성분의 변화에 관해 연구함으로써 토양을 구성하는 물질을 알아내고 토양 내에 존재하는 중금속 이온의 존재 상태를 연구함으로써, 최종적인 토양 구성 물질과 중금속 오염원 간의 관계를 알아보고 환경의 변화와 오염물질의 유입이 실제 토양에 미치는 영향과 토양물질에 의해 환경이 어떻게 변화, 조절되는가를 알아내는 것을 그 목적으로 하였다.

## 일반지질

온산지역의 지질조사는 국립지질조사소의 박양대와 윤형대(1968)에 의해 수행되었다(Fig. 1). 이 지역 기반암층은 울산층으로 구성되어 있으며 본역의 서부 지역에 넓게 분포되어 있다. 이 층은 주로 셰일과 세립질 사암으로 구성되어 있으며, 일부 화성암체와의 접촉부에서는 저변성작용을 받은 혼펠스도 관찰된다. 그 후 본역의 동부에 위치하는 대정리 화강섬록암이 부분적으로 울산층을 관입하였으며 주요 구성광물은 석영, 사장석, 정장석, 흑운모 등이고, 부수적으로 각섬석을 함유하고 있다. 이 일대 남부지역에는 기존의 울산층과 대정리 각섬석 화강암을 관입

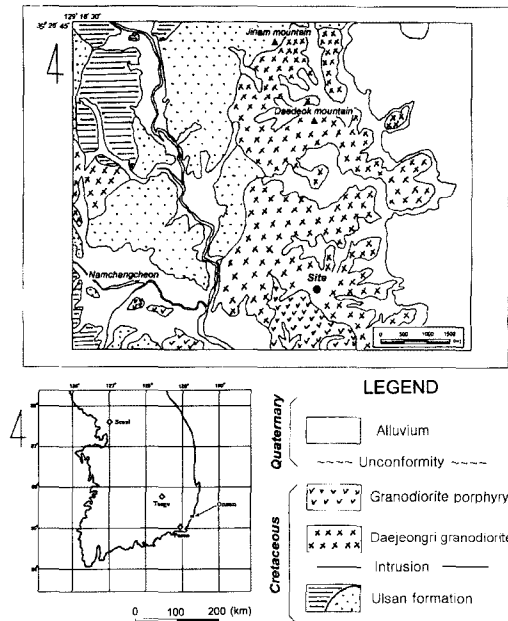


Fig. 1. Geological and location maps of the Onsan industrial area.

한 화강섬록반암이 관찰된다. 이 화강섬록반암은 노두상에서 주로 회색 또는 분홍색을 띠며 자형의 장식 반정을 함유하고 있다.

#### 시료 채취 및 연구방법

총 네 차례의 야외조사를 통해 이 지역 일대의 화강섬록암의 풍화 및 토양화 현상 연구에 필요한 시료를 채취하였다. 연구 대상은 주로 토양 프로파일이었으며, 토양분대의 발달이 양호한 프로파일을 선택하여 토양구성물질과 중금속 오염에 관한 연구를 수행하였다. 본 연구에 이용된 프로파일은 본역 남동부에 위치하며 (Fig. 1), 프로파일의 깊이는 140 cm에 달한다. 연구의 편의를 위해 각 토양의 색, 조직, 그리고 물성의 차이에 의거 각각 A, B, C 등 세 분대로 구분하여 연구를 실시하였다. A 분대는 프로파일의 최상부에 해당하며 풍화에 의해 토양 내부의 금속이온이 용탈되어서 대부분 옅은 갈색을 띠고 있다. A 분대의 최상부의 경우 유기물의 활동으로 인해 일부 검은색 혹은 암갈색을 띠고 있다. B 분대는 상부인 A 분대로부터 용탈된 금속이온과 점토광물의 부화로 인해 전반적으로 붉은 빛을 띠며, 점토광물 및 산화물

의 존재로 인해 상대적으로 A 분대나 C 분대보다 높은 점성을 보인다. 프로파일의 최하부인 C 분대는 전반적으로 옅은 황갈색을 띠며 상부층인 A, B 분대가 기존의 암석구조가 거의 모두 파괴된 형태를 보여주는 것에 비해 상대적으로 기반암인 화강암의 조직을 어느 정도 유지하고 있는 특징을 보여준다.

각각의 분대에서 깊이에 따라 일정량(5 kg 내외)의 토양시료를 채취하였으며, 이 시료를 이용하여 연구에 필요한 여러 가지 실험을 수행하였다. 먼저, 암석의 풍화현상과 토양화 과정에서 일어나는 광물의 변화를 연구하기 위해서 X선회절분석, 전자현미분석, 광학현미경, 주사전자현미경 관찰을 수행하였으며, 토양 깊이에 따른 화학 성분의 변화를 연구하기 위해 X선형광분석(XRF)을 실시하였다. 그리고, 세부적인 점토광물의 감정을 위하여 포름아마이드 처리와 구연산나트륨 처리를 수행하였으며, 토양내 유기물 함량을 연구하기 위하여 연소손실량(LOI)을 측정하였다. 그리고, 토양 속의 중금속 이온의 존재상태를 연구하기 위하여 연속 추출 실험 (Tessier *et al.*, 1979)을 수행하였다.

#### 결과 및 고찰

##### 풍화에 의한 광물 및 화학구성의 변화

X선회절분석과 현미경 관찰, 그리고 전자현미분석을 실시한 결과 본 프로파일 내 토양은 주로 석영, 사장석, 정장석과 약간의 흑운모와 각섬석으로 구성되어 있음이 밝혀졌다(Fig. 2). X선회절분석 결과를 토대로 Siroquant program을 이용하여 Rietveld method (Mumme *et al.*, 1996; Shim *et al.*, 1996)로 토양 각 깊이별 주요광물 조성의 변화를 정량적으로 조사한 결과 토양 상부로 갈수록 사장석의 비율이 줄어들고 상대적으로 석영과 정장석의 비가 증가하는 경향이 관찰되었다(Table 1, Fig. 3-A). 이는 일반적으로 사장석이 풍화에 약하기 때문에 석영이나 정장석보다 상대적으로 더 빠르게 풍화되면서 나타나게 되는 결과로 생각된다. 세 주요광물 중 가장 풍화에 강한 광물인 석영의 양을 기준으로 하여 사장석의 함량 변화를 계산한 결과 풍화에 의한 사장석의 질량 감소는 토양 프로파일 내 최상부층의 경우 80~85%에 달하는

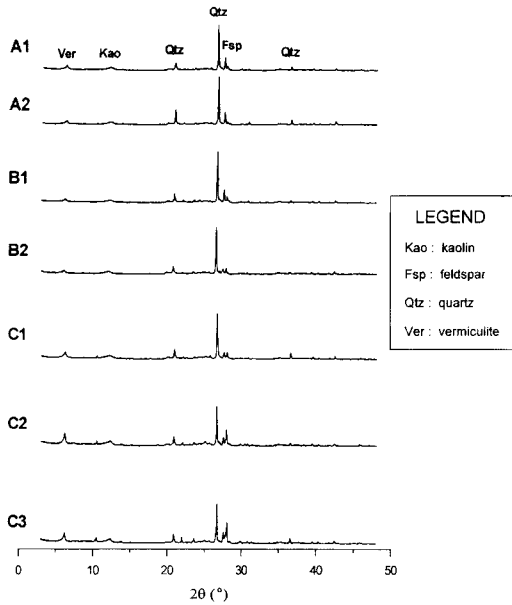


Fig. 2. X-ray diffractograms of bulk soil samples in the weathering profile in the Onsan area.

Table 1. Quantitative mineralogical analyses of soils from the Onsan industrial area. (unit : wt.%)

Horizons		Quartz	Plagioclase	K-feldspar
A	A1	46.7 (±1.5)	11.0 (±0.8)	26.5 (+1.9)
	A2	44.0 (±2.2)	14.2 (+1.5)	25.4 (±2.5)
B	B1	43.1 (±1.3)	16.0 (+0.7)	25.2 (±1.6)
	B2	44.2 (±1.4)	17.0 (±0.8)	18.2 (±1.8)
C	C1	37.1 (±1.3)	19.0 (±0.9)	15.1 (±1.9)
	C2	29.3 (±0.9)	29.2 (+1.0)	13.9 (±1.7)
	C3	24.7 (+0.8)	35.6 (±1.2)	15.7 (±1.5)

것으로 조사되었다(Fig. 3-B).

X선형광분석법을 이용하여 깊이에 따른 토양 내 주요 화학성분 변화를 조사한 결과는 Table 2와 같다. 분석 결과에 의하면 칼슘, 마그네슘, 나트륨의 비율이 토양 상부로 갈수록 감소하는 경향이 관찰되는데, 이는 토양을 구성하는 광물 중 사장석과 각섬석이 다른 구성광물에 비해 상대적으로 풍화에 약하기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다. 또한, 깊이 30~50 cm의 B 분대 내에서 금속이온인 알루미늄과 철 이온의 부화가 관찰되는데, 이는 상부인 A 분대에서 풍화에 의해 용출되어 나온 금속이온이 그 하부층인 B 분대 내에 농집되어 나타나는 현상인 것으로 생각된다(Fig. 4).

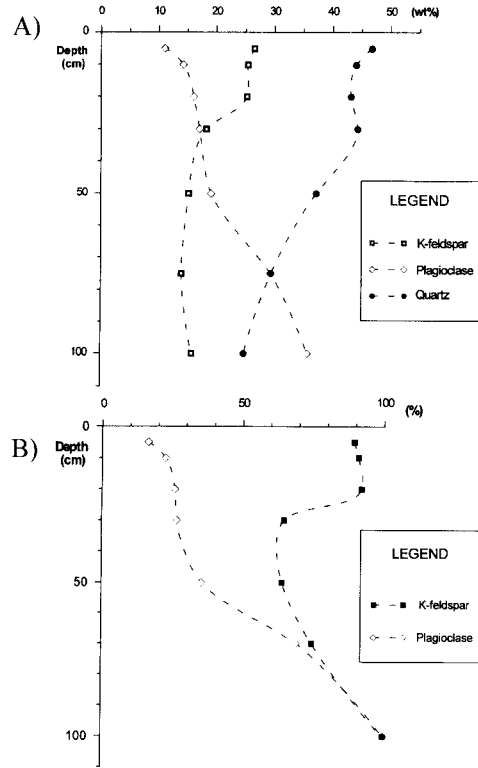


Fig. 3. A) Quantitative variations of the major minerals in the weathering profile, B) Percentile changes of plagioclase and K-feldspar calibrated on the assumption that quartz is constant in the whole profile.

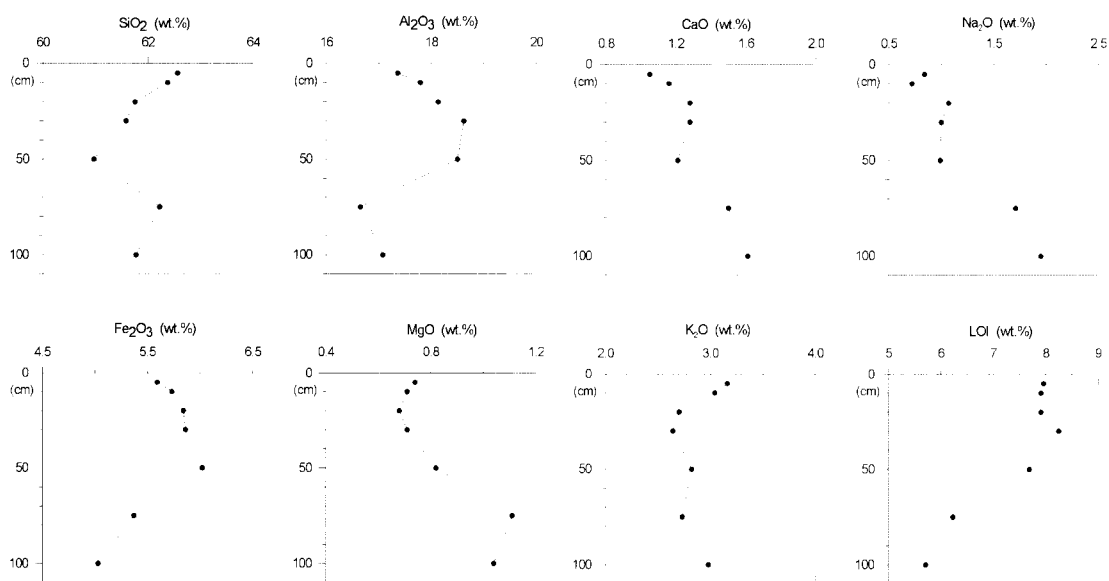
풍화에 의한 점토광물의 생성과 산성화의 영향

프로파일에서 채취한 토양시료를 침전법을 이용하여 2 μm 이하 크기의 점토 부분을 분리해 낸 후 이를 X선회절분석을 한 결과, 풍화에 의해 형성된 점토광물은 대부분 캐올린 광물과 베티콜라이트이며 소량의 일라이트도 포함되어 있는 것으로 밝혀졌다(Fig. 5).

이 중 캐올린 광물을 감정하기 위하여 포름아마이드 처리를 한 결과 토양 하부의 캐올린 광물의 경우 거의 대부분이 포름아마이드에 의해 수화되어 7Å 피크가 10Å으로 이동하는 현상이 나타나지만 토양 상부로 갈수록 이러한 경향이 적어지면서 최상부층인 A 분대에서는 거의 대부분이 포름아마이드에 의한 수화현상이 일어나지 않고 기존의 7Å 피크를 유지하는 것을 확인하였다(Fig. 6). 이는 토양 하부의 캐올린

**Table 2.** XRF analyses of bulk samples in the soil profile of the onsan industrial area. (unit : wt.%)

Horizons		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total
A	A1	62.56	17.36	5.59	0.56	0.09	1.05	0.74	3.16	0.84	0.08	7.96	99.99
	A2	62.37	17.79	5.73	0.56	0.10	1.16	0.71	3.04	0.72	0.06	7.91	100.15
B	B1	61.75	18.13	5.84	0.62	0.08	1.28	0.68	2.70	1.07	0.05	7.91	100.31
	B2	61.58	18.62	5.86	0.65	0.08	1.28	0.71	2.64	1.00	0.05	8.25	100.72
C	C1	60.97	18.50	6.02	0.57	0.08	1.21	0.82	2.82	0.99	0.05	7.69	99.72
	C2	62.22	16.65	5.37	0.56	0.10	1.50	1.11	2.73	1.71	0.04	6.23	98.22
	C3	61.77	17.08	5.03	0.48	0.09	1.61	1.04	2.98	1.95	0.03	5.71	97.74



**Fig. 4.** Compositional variations of bulk soil samples analyzed by XRF (wt.%)

광물은 대부분 할로사이트로 구성되어 있지만, 상부로 갈수록 캐올리나이트화가 진행되면서 최상부는 거의 대부분 캐올리나이트로 구성되어 있음을 의미한다.

A 및 B 분대의 토양 중에 함유된 점토광물을 110°C, 300°C, 550°C의 온도로 가열 실험을 실시하여 각각에 대한 XRD 피크 양상의 변화를 조사한 결과, 14Å의 버미큘라이트 001 피크의 경우 그 강도가 감소하면서 10~14Å의 넓은 영역에 걸쳐 분산화된 피크 형태를 보이는 현상이 관찰되었다(Fig. 7). 이러한 양상은 토양 중에 버미큘라이트의 층상 구조 내에 치환성이 낮은 알루미늄수산화 중합체가 채워짐으로써 형성되는 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트(hydroxy-Al interlayered vermiculite)에서 특징적으로 나타나는 현상으로 보고되고 있다(Ka-

poor, 1972; Wilson, 1975; Proust *et al.*, 1986; Wilson, 1987). 0.3M의 구연산나트륨 용액을 이용하여 층간 알루미늄 이온을 추출해 낸 후 XRD 피크 양상 변화를 관찰한 결과 기존의 14 Å 피크가 거의 모두 10Å으로 변하는 양상을 보여주었다. 이로써 토양 상부에 존재하는 버미큘라이트는 대부분 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트임이 확인되었다. 이러한 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트는 산성화된 토양 내에 많이 존재하는 것으로 보고되고 있으며 (Barnhisel and Bertsch, 1989), 특히 수산화알루미늄 혼합층 정도는 토양의 수소이온 농도에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다. Frink(1965)는 증류수 상에서 측정하였을 때, 수소이온 농도가 4.3 이상 정도의 산성토양에서 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트가 안정한 것으로 보고

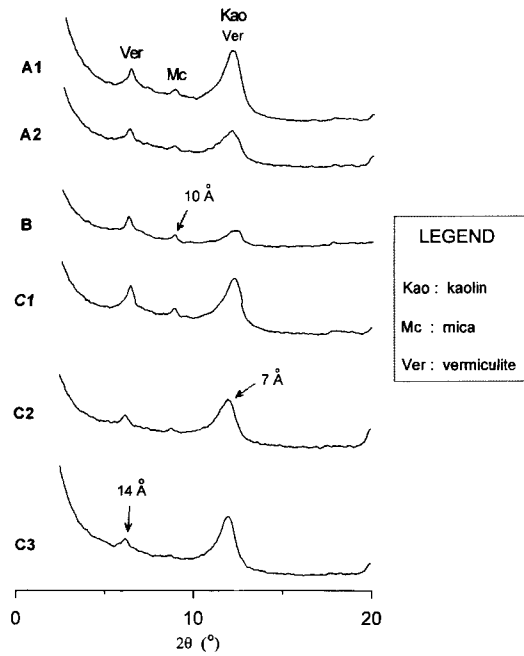


Fig. 5. X-ray diffractograms of clay fractions in the soil profile in the Onsan area.

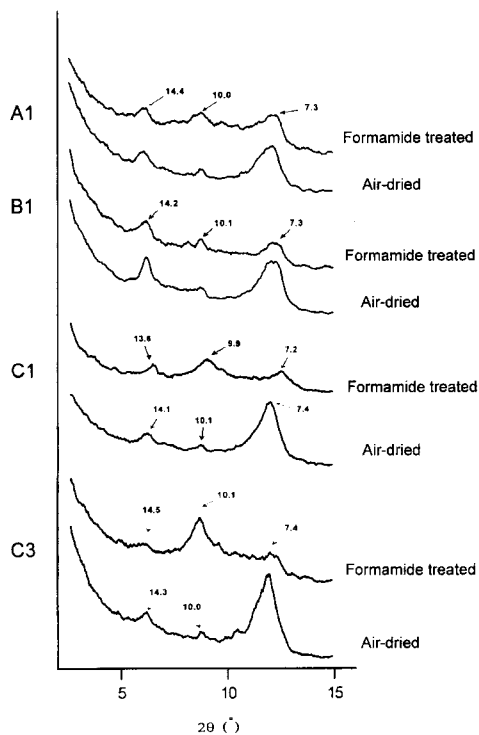


Fig. 6. X-ray diffractograms of the clay fractions after formamide treatment.

하였으며, Rich (1968)는 약 4.6~5.8 범위의 수소이온 농도에서 안정하게 존재한다고 주장하였다. 한편, 국내에서는 Wada and Kakuto (1989)가 수소이온 농도 3.8(염화칼륨용액)인 토양에서 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트를 보고한 바가 있다. 실제 온산 프로파일 토양의 수소이온 농도 변화를 염화칼륨 용액을 이용하여 측정된 결과 그 값은 하부에서 상부로 갈수록 3.83에서 3.57로 낮아지는 경향을 보여준다(Fig. 8). 특히 최상부인 A, B 분대에서는 그 값이 심하게 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이는 상부에서의 산성물질 유입에 의해 토양 상부에서 산성화가 진행되고 있음을 지시한다. 이러한 토양 수소이온 농도 측정 결과는 토양 상부가 산성화됨으로써 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트가 선택적으로 형성될 수 있는 환경이 조성되었음을 의미한다. 특히, 이 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트는 점토광물 층간을 치환성이 매우 낮은 수산화 알루미늄기가 채우고 있어서 상대적으로 다른 점토광물에 비해 이온 치환성과 흡착능력이 낮은 광물로 알려져 있다(Frink, 1965). 또한, 생명체에 해로운 물질인 알루미늄기를 광물 층간에 가지고 있어서 광물 자체로도 잠재적인 위험성을 가지고 있다. 실제 구연산나트륨 용액을 이용하여 층간 이온을 추출한 결과 상당량의 알루미늄 이온이 추출되었으며(Table 3), 이는 실제 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트의 존재와 잠재적 위험성이 있는 알루미늄 이온의 추출 가능성을 시사한다.

#### 깊이에 따른 중금속 이온의 변화

프로파일 내 토양 중의 중금속 이온의 분포와 존재상태를 알기 위하여 연속 추출법을 사용하여 연구하였다. 실험은 추출 대상 금속이온의 결합력에 따라 크게 다섯 단계로 구분하여 실시하였으며, 추출된 금속이온 중 Ti, Cu, Cd, Pb 등 네 원소를 대상으로 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS)를 이용하여 존재량을 측정하였다. 각 단계별로 측정된 원소들의 분석결과는 Table 4와 같다.

제1단계에서는 증류수를 이용하여 중금속 이온을 추출하였다. 그 결과 다른 단계에서의 추출량에 비해 매우 적은 양의 금속이온 만이 추

온산공업지역 산성 토양 프로파일 내에서의 점토광물의 생성과 중금속 이온의 거동에 관한 광물학적 연구

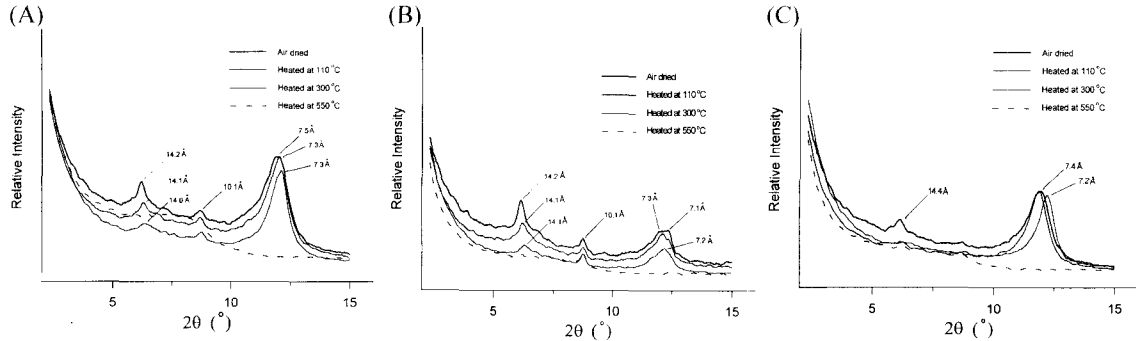


Fig. 7. X-ray diffractograms of clay fractions after air drying and heat treatment at 110°C, 300°C, and 550°C. A) A horizon, B) B horizon, C) C horizon.

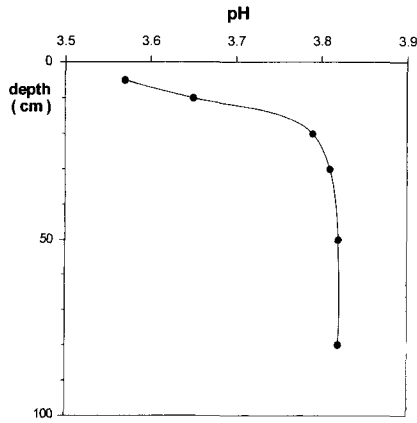


Fig. 8. pH variations in the soil profile in the onsan area.

출된 것으로 관찰되었다(Fig. 9-A). 이 단계에서 추출된 이온은 토양 중에 존재하는 염이나 토양수 내에 존재하던 용질들과 같은 상태로 존재하고 있던 이온들로서, 토양 내에서 가장 약하게 결합되어 있는 이온들로 해석된다. 이온의 깊이별 분포를 보면 네 원소 모두 지표와 가까운 최상부층에 가장 많은 양으로 농집되어 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 이들 이온 대부분

이 대기로부터 토양 내로 공급된 것임을 시사한다.

제2단계의 염화마그네슘 용액을 이용하여 추출한 경우에는 Ti를 제외한 모든 원소가 토양의 최상부층인 A 분대와 B 분대에 농집되어 있는 경향을 보여준다(Fig. 9-B). 분석된 네 중금속 원소 중에서 Pb가 다른 원소에 비해 많은 양으로 추출되는 현상을 볼 수 있다. Cu의 경우 최상부층인 A 분대에만 농집되어 있는 결과를 보여주는데 이는 제1단계에서와 마찬가지로, 대부분의 Cu 이온이 지표 위에서 공급되었으며, 상대적으로 토양 내 유동이 적어 상부에만 농집되어 있는 것으로 분석된다. 이 단계에서 추출된 이온들은 대부분 점토광물의 표면이나 층간에 흡착되어 있는 이온들로서, 깊이별 이온의 농도 분포 변화는 실제 토양 내의 점토광물의 함량 변화와 유사한 경향성을 보여준다. 즉, 대부분의 이온이 토양 상부인 A, B 분대, 특히 B 분대에 많이 농집되어 있다는 것은 상대적으로 B 분대가 점토광물의 함량이 높기 때문에 나타나게 되는 결과로 해석된다.

제3단계에서는 아세트산나트륨 용액을 이용하여 금속이온을 추출하였다. 이 단계에서 추출

Table 3. Chemical analyses of the supernatant solutions after Na-citrate extraction of soils from the Onsan industrial area. (unit : ppm)

Elements	Al		Fe		K		Ca		Mg	
	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	avg. (S.D.)	
A1	75.36 (0.72)	20.32 (0.08)	14.38 (0.02)	4.99 (0.02)	0.83 (0.02)					
B1	87.68 (0.43)	16.16 (0.11)	10.98 (0.01)	3.97 (0.02)	0.78 (0.02)					
C1	66.72 (0.43)	12.88 (0.18)	12.58 (0.01)	4.14 (0.03)	2.43 (0.02)					
C3	47.04 (0.62)	8.26 (0.22)	6.78 (0.00)	3.44 (0.02)	0.88 (0.02)					

(avg. : average; S.D. : standard deviation)

**Table 4.** Heavy metal contents of soil samples in the weathering profile which were measured by sequential extraction procedure. (unit : ppb)

Fractions	Profile samples	Cd	Cu	Pb	Ti
Fraction 1 (extracted by distilled water)	A1	21.3	42.5	63.8	95.6
	B1	11.8	< 0.1	11.8	47.2
	C1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	C3	< 0.1	< 0.1	11.9	< 0.1
Fraction 2 (extracted by 1M MgCl <sub>2</sub> )	A1	43.3	368.5	1648.4	228.7
	B1	21.9	< 0.1	2076.6	305.2
	C1	25.8	< 0.1	1421.9	338.0
	C3	11.1	< 0.1	255.3	277.6
Fraction 3 (extracted by 1M CH <sub>3</sub> COONa)	A1	< 0.1	73.0	85.0	12.2
	B1	< 0.1	< 0.1	226.7	12.0
	C1	< 0.1	< 0.1	173.3	26.7
	C3	< 0.1	< 0.1	51.5	27.6
Fraction 4 (extracted by 0.1M NH <sub>4</sub> OH · HCl)	A1	717.1	9441.6	22250.3	< 0.1
	B1	746.6	< 0.1	17055.3	< 0.1
	C1	863.5	< 0.1	16433.8	< 0.1
	C3	1002.7	< 0.1	6575.5	< 0.1
Fraction 5 (extracted by 0.02M HNO <sub>3</sub> and 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	A1	893.1	4215.0	6993.1	178878.5
	B1	364.1	2357.8	11391.5	89348.5
	C1	124.5	1179.8	7132.2	72998.0
	C3	61.2	1749.9	1774.5	87481.2

된 이온들은 대부분 탄산염 상태로 존재하는 이온이다. 분석 결과를 보면 다른 단계에 비해 상대적으로 매우 적은 양이 추출된 것으로 조사되었다(Fig. 9-C). 이는 이곳 토양의 기원암이 화강암이기 때문에 기본적으로 탄산염 물질을 거의 함유하고 있지 않았기 때문인 것으로 추정된다. 뿐만 아니라 토양의 수소이온 농도가 너무 낮기 때문에 토양화 이후에도 다른 탄산염 광물의 형성이 어려웠을 것으로 보인다.

제4단계에서는 수산화아민염소산 용액을 이용하여 금속이온을 추출하였다. 그 결과 Pb와 Cd가 토양 모든 깊이에서 높은 농도로 검출되었으며 Cu의 경우 다른 단계에서와 마찬가지로 최상부층에만 상대적으로 많은 양으로 농집되어 있었다(Fig. 9-D). 특징적으로 Ti의 경우 이 단계에서 전혀 검출되지 않았다. 이 단계에서 추출된 이온의 경우 대부분 산화물에 흡착되어 있는 것으로 추정되며, 이 단계에서 추출된 이온의 양이 상대적으로 다른 단계에서보다 많은 것은 다른 토양 구성물질보다 산화물의 경우 더 많은 양의 금속이온을 흡착하고 있다는 것을 의미한다.

마지막 제5단계에서 과산화수소 용액을 이용하여 추출한 경우, 분석한 네 원소 모두 상당히 많은 양이 추출되었다(Fig. 9-E). 이러한 결과는 토양 내 이온의 상당비율이 토양 유기물에 의해 흡착되어 있음을 의미한다. 특히 Ti의 경우 토양 내 포함된 중금속 함량의 거의 대부분이 이 단계에서 추출된 것으로 나타났으며, 이는 토양 내 Ti의 흡착이 대부분 유기물에 의해 일어난다고 있음을 시사한다. 일반적으로 이 단계에서 추출된 대부분의 원소가 토양 상부로 갈수록 그 양이 점차로 증가하는 경향을 보여주는 것은 중금속이 토양 상부에서 유입되었을 뿐만 아니라 토양 상부로 갈수록 유기물 비율이 높아지기 때문에 나타나는 경향인 것으로 해석된다.

연속추출실험의 각 단계에서 나타난 결과들을 종합해 보면 산화물 상태나 유기물 상태로 흡착되어 있는 중금속 이온의 비율이 다른 상태로 존재하는 것보다 상대적으로 높다는 사실을 알 수 있다. 이에 비해 점토광물의 경우는 그 흡착 비율이 상대적으로 낮은 것을 볼 수 있다. 화강암 기원의 토양 중에서 중금속 흡착에 참여하는 물질이 크게 점토광물, 산화물, 그리고 유기물 등 세 가지라고 볼 때, 이러한 결과는 점토광물이 다른 두 물질에 비해 상대적으로 흡착능력이 떨어진다는 것을 의미한다.

이러한 결과가 나오게 된 이유는 크게 두 가지로 해석된다. 첫째로는 지표로부터 산성물질이 유입되면서 산화물이나 유기물보다는 상대적으로 결합력이 약한 점토광물에 흡착되어 있는 금속이온들이 탈착되었기 때문이다. 그리고 토양을 구성하는 점토광물 자체가 이온 치환능력이 상대적으로 낮은 광물로 구성되어 있기 때문에, 실제 토양 내 점토광물에 의한 중금속 이온의 흡착능력이 떨어지기 때문이다. 전술한 바와 같이 토양을 구성하는 점토광물은 크게 수산화알루미늄 혼합층 버미큘라이트와 캐올린 광물로서 두 광물종 모두 다른 점토광물에 비해 이온 교환 및 흡착능력이 낮은 것으로 보고되어 있다. 따라서, 토양 내로 중금속 이온이 유입되더라도 일차적으로 점토광물이 흡착 역할을 수행해 내지 못하기 때문에 대부분의 이온들은 상대적으로 결합력이 강한 산화물이나 유기물과 결합할 뿐 나머지는 토양 내에서 걸러지지 못하고 모두 지하수 속으로 흘러 들어가게 되었을 것으로 추측된다.



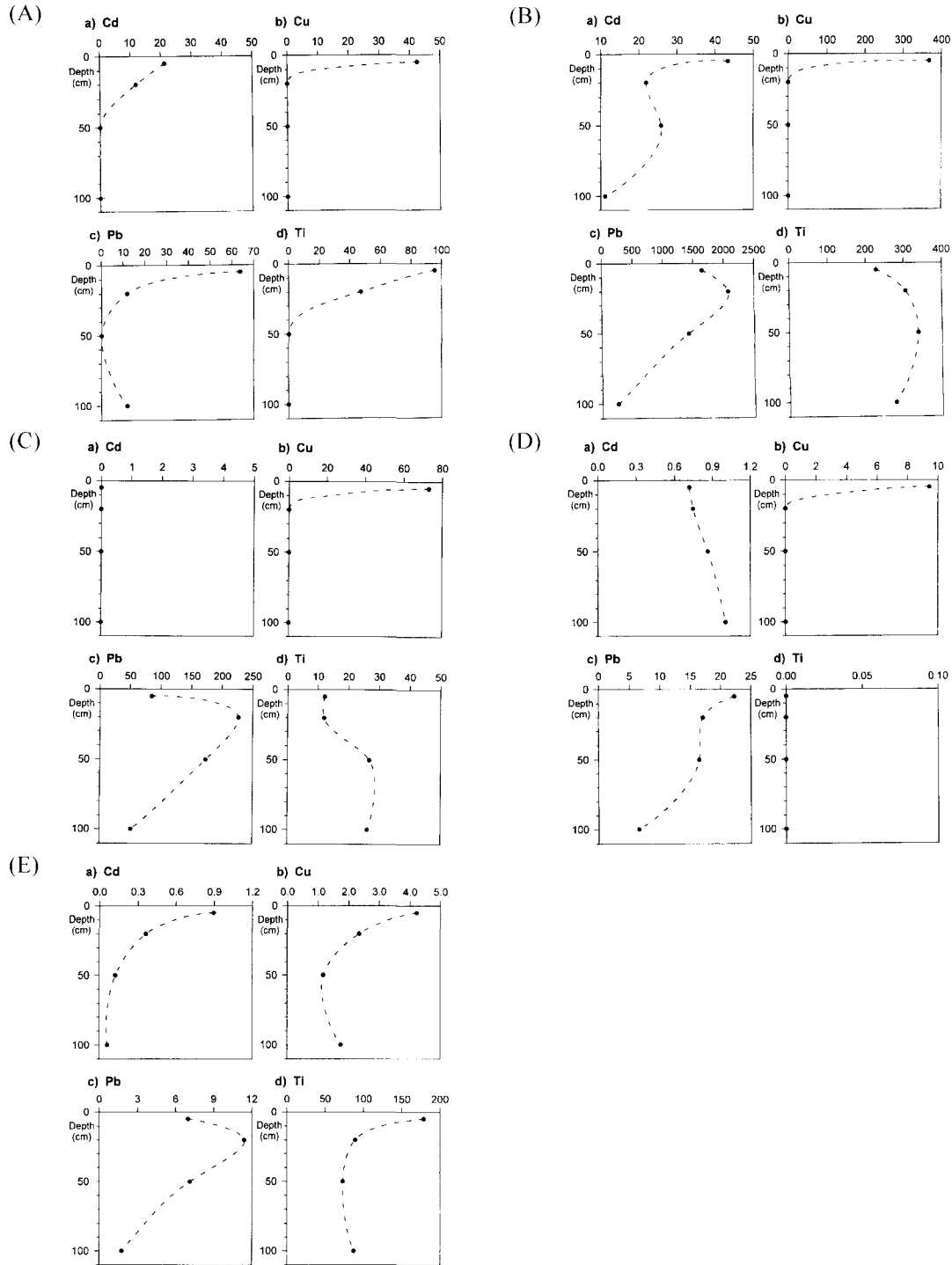


Fig. 9. Heavy metal variations with depth in the soil profile which were measured by sequential extraction procedure. A) Easily-soluble phases (step 1), B) Exchangeable phases (step 2), C) Carbonate phases (step 3), D) Phases bound to Fe/Mn oxide (step 4), E) Phases bound to organic matter (step5).

따라서, 온산중공업단지 부근 토양에 있어서 중금속 오염물질의 유입과 함께 필연적으로 생성된 산성비에 의한 산성물질의 공급은 토양의 산성화를 촉진시켰으며 이러한 산성화의 영향으로 토양의 성질, 특히 토양을 구성하는 점토광물의 성질이 변화되면서 점토광물 자체의 흡착반응능력이 떨어져서 그 결과 중금속 오염물질들이 점토광물에 흡착되지 못하고 단지 지표층의 산화물 및 유기물에 주로 농집된 것으로 보인다.

### 결 언

온산중공업단지 내 토양 프로파일을 선정하여 화강암의 풍화와 그 풍화에 의한 토양의 형성, 그리고 연속추출실험을 통하여 토양 내 중금속 이온의 거동과 함께 산성화된 토양에 있어서 토양 구성광물과 중금속 이온과의 관계에 대한 연구를 실시하였다. 연구 결과 화강암을 구성하는 주요광물인 석영, 사장석, 정장석 중 사장석이 가장 풍화에 약하며 이로 인해 사장석의 주요성분인 나트륨과 칼슘의 양이 토양 프로파일 상부로 갈수록 점차적으로 감소하는 경향을 보여주었다. 화강암의 풍화에 의해 형성되는 점토광물은 캐올린 광물과 베타클라이트이며, 캐올린 광물의 경우 최상부층으로 갈수록 할로이사이트에 비해 캐올리나이트의 양이 증가하는 경향이 관찰된다. 온산지역 토양의 수소이온 농도는 상부로 갈수록 급격히 감소하는 경향을 보여주며, 이러한 산성화의 결과로 토양 내에 존재하는 베타클라이트는 대부분이 치환성이 낮은 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트로 변화하였음이 확인되었다. 연속추출실험 결과 토양 내에 존재하는 중금속 이온들은 주로 철/망간 산화물이나 유기물 내에 흡착되어 있는 것으로 밝혀졌다. 이에 비해 상대적으로 점토광물에 흡착되어 있는 이온들의 비율이 낮은 것은 온산지역 토양 중에 존재하는 점토광물이 주로 치환성이 낮은 캐올린 광물이나 수산화알루미늄 혼합층 베타클라이트로 구성되어 있기 때문이며, 이는 토양의 산성화가 토양 내 이온의 용탈 현상을 일으킬 뿐만 아니라, 토양을 구성하는 점토광물을 치환능력이 낮은 광물종으로 선택적으로 변화시킴으로써 전반적인 토양의 흡착

능력을 떨어뜨렸기 때문인 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- 박양대, 윤형대 (1968) 1:50,000 방어진 지질도폭 및 설명서. 국립지질조사소.
- Barnhisel, R.I. and Bertsch, P.M. (1989) Chlorites and hydroxy interlayered vermiculite and smectite. In: Dixon, J. B. and Weed, S. B., Minerals in soil environments, 2nd Ed., Soil Science Society of America, 729-788.
- Frink, C.R. (1965) Characterization of aluminum interlayers in soil clays. Proceeding - Journal of Soil Science of America, 29, 379-382.
- Kapoor, B.S. (1972) Weathering of micaceous clays in some Norwegian podzols. Clay Minerals, 9, 383-394.
- Mumme, W.G., Tsambourakis, G., Madsen, I.C., and Hill, R.J. (1996) Improved petrological modal analyses from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld Method. Part II. Selected sedimentary rocks, Journal of Sedimentary Research, 66, 132-138.
- Proust, D., Eymer, J.P., and Beaufort, D. (1986) Supergene vermiculitization of magnesian chlorite: Iron and magnesium removal processes. Clay and Clay Minerals, 34, 572-580.
- Rich, C.I. (1968) Hydroxy interlayers in expansible layer silicates. Clay and Clay minerals, 16, 15-30.
- Shim, S.H., Kim, S.J., and Ahn, J.H. (1996) Quantitative analysis of alkali feldspar minerals using Rietveld refinement of X-ray diffraction data. American Mineralogist, 81, 1133-1140.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Blsson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 51, 844-851.
- Wada, K. and Kakuto, Y. (1989) Chloritized vermiculite in a Korean ultisol studied by ultramicrotomy and transmission electron microscopy. Clay and Clay Minerals, 37, 263-268.
- Wilson, M.J. (1975) Chemical weathering of some primary rock-forming minerals. Soil Science, 119, 349-355.
- Wilson, M.J. (1987) A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blakie, London, 75-76.

2001년 7월 20일 원고접수, 2002년 1월 10일 게재승인.