

실내 microcosm 실험에 의한 시흥광산 및 덕음광산 주변 오염 농토양내 중금속의 지구화학적 거동 연구

김정현¹ · 문희수^{1*} · 안주성¹ · 김재곤² · 송윤구¹

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²농업기반공사

Geochemical Behavior of Metals in the Contaminated Paddy Soils around Siheung and Deokeum Mines through Laboratory Microcosm Experiments

Jung-Hyun Kim¹, Hi-Soo Moon^{1*}, Joo Sung Ahn¹, Jae-Gon Kim² and Yungoo Song¹

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Korea Agricultural & Rural Infrastructure Corporation, Anyang 430-600, Korea

Seasonal variations in vertical distributions of metals were investigated in the contaminated paddy soils around Siheung Cu-Pb-Zn and Deokeum Au-Ag mines. Geochemical behavior of metals was also evaluated with respect to redox changes during the cultivation of rice. Two microcosms simulating the rice-growing paddy field were set up in the laboratory. The raw paddy soils from two sites showed differences in mineralogy, metal concentrations and geochemical parameters, and it is suggested that high proportions of exchangeable fractions in metals may give high dissolution rates at Deokeum. In both microcosms of Siheung and Deokeum, redox differences between surface and subsurface of paddy soils were maintained during the flooded period of 18 weeks. Siheung soil had neutral to alkaline pH conditions, while strongly acidic conditions and high Eh values were found at the surface soil of Deokeum. The concentrations of dissolved Fe and Mn were higher in the subsurface pore waters than in interface and upper waters from both microcosms, indicating reductive dissolution under reducing conditions. On the contrary, dissolved Pb and Zn had high concentrations at the surface under oxidizing conditions. From the Siheung microcosm, release of dissolved metals into upper waters was decreased, presumably by the trap effect of Fe- and Mn-rich layers at the interface. However, in the Deokeum microcosm, significant amounts of Pb and Zn were released into upper water despite the relatively lower contents in raw paddy soil, and seasonal variations in the chemical fractionation of metals were observed between flooded and drained conditions. Under acidic conditions, rice may uptake high amounts of metals from the surface of paddy soils during the flooded periods, and increases of exchangeable phases may also increase the bioavailability of heavy metals in the drained conditions.

Key words : paddy soils, heavy metals, abandoned mines, microcosm, redox environment

본 연구는 시흥 동연아연 및 나주 덕음 금은 폐광산 주변 오염 농토양을 대상으로 시기별 중금속의 수직적 분포 및 함량변화를 실내 microcosm 실험을 통하여 조사하였으며 산화환원 환경 변화에 따른 중금속의 지구화학적 거동 양상을 평가하고자 하였다. 두 지역의 원 농토양은 광물학적 구성, 중금속 함량 및 pH와 같은 지구화학적 특성이 차이를 나타내었으며 특히 덕음에서 상대적으로 낮은 중금속 함량에 비해 높은 교환성 형태의 비율로 중금속 용출이 높을 것으로 예상되었다. 18주의 침수기간동안 microcosm 토양 상하부는 산화환원 환경 차이를 유지하였으며 pH의 경우 시흥의 상하부 토양 및 덕음의 하부 토양에서는 중성-알칼리성을 유지하였으나 덕음 상부는 3.2-3.8의 강산성을 나타내었다. 용존 Fe, Mn은 상부에 비해 하부에서 높은 농도를 보여 환원성 용해현상에 의한 용출거동을 나타내었다. Pb 및 Zn는 산화환원인 상부에서 그 용출이 높게 나타나며 pH가 높은 시흥의 경우 상층수/토양 경계면에 철 및 망간이 풍부한 층이 형성되고 중금속의 이동을 억제하는 트랩역할을 하여 용출정도가 낮았다. 반면 pH가 낮은 덕음에서는 원 토양의 상대적으로 낮은 중금속 함량에 비해 그 용출정도가 높았으며 침수 및 배수의 시기별 화학적 존재 형태의 변

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

화도 나타났다. 강산성의 논토양에서는 침수기에 토양 상층부에서 비작물의 중금속 흡수도가 증가할 수 있으며 배수 후에는 교환성 형태의 증가로 역시 그 흡수도가 높아질 것으로 예상된다.

주요어 : 논토양, 중금속, 폐광산, microcosm, 산화환원 환경

1. 서 론

중금속의 분산과 이동은 주변지질 특성과 환경 조건에 따라 영향을 받는데, 산성 산화환원환경에서 이동성이 커지고 중성 환원환경에서는 다른 원소들과 착물을 형성하여 침전되거나 유기물 등에 흡착되어 이동성이 제한된다(Fortescue, 1980). 중금속 원소의 이동성과 식물의 흡수 정도는 토양내 이들 원소의 총함량보다는 화학적 존재 형태에 의존하며(Alloway, 1995), 지질 매체의 구성광물 및 pH 등의 지구화학적 특성에 영향을 받는다. 이러한 이유로 국외에서는 중금속으로 오염된 침수토양이나 퇴적물을 대상으로 산화환원 환경 변화에 따른 중금속의 거동 양상(Bachmann *et al.*, 2001)과 화학적 결합 형태 변화(Kiratli and Ergin, 1996; Tingzong *et al.*, 1997; Horst, 1997; Nancy *et al.*, 2001) 등을 파악하는 연구가 진행되어져 왔다. 국내에서도 중금속들의 이동 경로 및 화학적 형태에 대해 연구(김종욱 등, 1999)와 식물로의 흡수정도를 평가하여 동물, 인간에게 미치는 영향을 예측하는 연구(이재영 등, 1996; 이진수 등, 1997)가 진행되었다. 반면 폐광산 주변 논토양의 수직적 분포에 대한 현장 연구(정구복 등, 2001)가 이루어지기도 하였으나 다양한 매질을 대상으로 시기별 산화환원 환경 변화에 따른 중금속의 지구화학적 특성 변화에 대한 연구는 미진한 실정이다.

논토양은 일반 토양과는 다르게 비의 생육기간 동안 침수되고 추수기에는 다시 배수되어 침수기 토양 상부 층간과 침수/배수 전체기간에 걸쳐 토양의 산화환원 환경이 변화하게 되며 이에 따른 중금속의 지구화학적 거동이 다르게 나타날 수 있다. 이에 대한 평가를 위해서는 현장에서 조사 및 연구가 이루어져야 하지만 실제 경작이 이루어지고 있는 논토양에서 주기적인 토양 및 공극수의 시료채취에 어려움이 따르고 기후, 경작활동 등 다양한 요인에 의해 영향을 받게 되므로 그 결과 해석에도 무리가 있을 수 있다.

따라서 본 연구는 광산폐기물로 오염된 논토양내 중금속 원소들의 시기별, 심도별 산화환원 환경차이에 따른 지구화학적 거동양상을 실내모사 실험을 통해 평가해 보고자 하였다. 이를 위해 광산폐기물에 의한 논토

양 오염이 보고된 대표적인 폐광산지역으로 광명 시흥동연아연 광산과 나주 덕음 금은 광산 지역을 선정하였다. 이 두 지역 광산폐기물(광미)의 중금속 총함량과 pH와 같은 지구화학적 특성이 상이한 것으로 나타나(황호송과 전효택, 1995; 이창신 등, 1997) 오염 논토양에서의 중금속 거동 또한 상이하게 나타날 것으로 예상되었다. 실내실험을 위해 두 지역의 오염된 논토양을 채취하여 광물학적, 지구화학적 특성을 분석하고 논의 침수와 배수를 모사하는 실내 microcosm을 구성하였다. 또한 주기적으로 microcosm의 상층수, 공극수 및 토양 시료를 채취하여 물리화학적 특성 및 중금속 원소의 함량과 화학적 형태를 분석하였다. 이러한 연구를 통해 비작물의 뿌리 부근 심도에서 중금속 흡수 경향을 예측하고 이후 환경복원을 위한 기초자료를 제공할 수 있을 것이다.

2. 연구지역 및 실험방법

2.1. 연구지역

시흥광산은 경기도 광명시 가학동에 위치하며 주변 지역의 지질은 선캄브리아기의 결정 편암계인 연천계의 변성 퇴적암류로 이루어져 있다. 광산은 석회규산염 암내에 발달한 열수 교대 광상으로 판상, 괴상, 파이프상이며 산출되는 주요 광석광물은 방연석, 심아연석, 황동석, 황철석 등으로 녹염석, 석류석 등의 스키른 광물이 수반되고 맥석광물로는 석영, 방해석 등이 있다(대한광업진흥공사, 1968). 1900년부터 소규모의 Cu를 채굴하기 시작하여 1960년에 시흥광산으로 발족하면서 Cu, Pb, Zn를 생산하였으며 1973년에 폐광하기까지 하루 약 250톤의 원광석과 정광 16톤을 생산하는 국내 굴지의 비철금속 광산이었다(국립광업연구소, 1970). 이 지역에 대한 황호송과 전효택(1995)의 환경지구화학적 연구에 의해 주요오염원은 광미와 선광장 토양으로 나타났으며 폐광 이후에도 주변 논과 하천으로 유입되어 심각한 중금속 오염양상이 보고되었다. 이후 1998년 광미야적장의 광미를 제거하고 그 자리에 소각장을 건설하는 폐광 복원작업이 이루어졌으나 잔류 광산 폐기물과 이전에 토양으로 유입된 광미에 의해 지속적인 지하수 및 토양 오염이 예상되고 있다(정예진과 이상훈,

2001). 연구지역의 토양명은 옥천 양토(loam)로서 표토가 회갈색 혹은 암회갈색의 양토와 미사질양토이며 심층은 회색 또는 농암회색의 미사질양토, 식양토이다. 이 지역의 토양을 목(order)-아목(suborder)-대군(great subgroup)-속(family)-통(series)-지형 조건으로 분류하면 Inceptisols-Aquepts-Haplaquepts Aeric-Fluventic Haplaquepts-Fine loamy, acid, mixed, mesic-옥천통-곡간지에 속한다(농촌진흥청, 1977).

덕읍광산은 전라남도 나주시 공산면 신곡리에 위치하며 중생대 백악기 말의 유문암과 이를 관입한 석영 반암 및 화강암 등의 화성암류로 구성되어 있다(이윤종 등, 1971). 광산은 유문암 및 흑운모화강암 내에 발달된 열극을 충전하거나 광염시킨 열수광상이며 산출되는 광석광물로는 황철석, 황동석, 유비철석, 섬아연석, 방연석, electrum, 휘은석 등(윤정환 등, 1988)과 자연은, 유은석, 농홍은석, canfieldite, tetrahedrite 등과 2차광물인 휘동석 및 covellite 등(양동윤과 지정만, 1986)이다. 1938년부터 1942년까지 약 226 kg의 금을 생산하였고 1961년부터 1973년까지는 연평균 약 53 kg의 금과 921 kg의 은을 생산하였으나 현재는 폐광으로 길이 500 m, 폭 30 m, 높이 15 m 규모의 폐석과 제련 공정에서 남은 645,160 m³의 규모의 광미가 그대로 방치되어 있다(한국자원연구소, 1996). 이 지역에 대한 환경지구화학적 연구는 이창신 등(1997), 박영석과 김진(2000), Kim *et al.* (2002) 등에 의해 최근에도 이루어지고 있으며 방치된 광산폐기물에 의한 주변 경작지 및 농작물의 중금속 오염이 보고되고 있다. 이 지역의 토양명은 전북 미사질 양토(silt loam)이며 표토는 회갈색, 암회갈색의 미사질양토 혹은 미사질식양토, 심토는 암회색, 회색, 회갈색의 미사질식양토 및 미사질양토이다. 토양분류상으로는 Inceptisols-Aquepts-Haplaquepts Aeric-Fluventic Haplaquepts-Fine silty, mixed, nonacid, mesic-전북통-하해혼성평탄지에 속한다(농촌진흥청, 1973).

2.2. 시료채취 및 특성분석

농토양시료는 시흥지역과 덕읍지역에서 2000년 11월에 광미 유입이 확인된 논을 대상으로 모종삼을 이용하여 표토로부터 약 20~30 cm 깊이까지 채취하였다. 현장에서 시료는 표준토양색도(Munsell's soil color chart)에 따른 구분으로 암회색(very dark gray, N-3)을 띠었고 실내에서 자연 건조시킨 후 시흥의 토양은 회적색(pale red, 2.5Y 6/2), 덕읍은 황동색(very pale brown, 10YR 7/4)을 띠었다. 막자와 유발을 이용해

몽ଚ辰된 부분을 분리시키고 2 mm이하로 체질하여 이후 특성분석 및 microcosm 실험에 이용하였다.

농토양 시료의 입도분석을 위해 탄산염, 유기물, 철산화물을 제거한 후 습식체질과 퇴적법으로 모래, 실트, 점토 입도로 분리하였다(Jackson, 1985). 구성광물 분석을 위해서는 원시료와 점토입도에 대해 XRD 분석(MXP 18A RINT-2500)을 실시하였으며 Cu-K α 타겟, 40 kV/30 mA, 단계별주사방법(step-scanning, 0.02 $^{\circ}$ /sec)으로 측정하였다. 물리화학적 특성으로 pH(중류수 및 0.1N KCl; Rump and Krist, 1988), 탄산칼슘등합량(calcium carbonate equivalent; Loeppert *et al.*, 1984), 양이온교환능(cation exchange capacity; USDA, 1996), 유기탄소 함량(total organic carbon; Nelson and Sommers, 1982) 등을 분석하였다. 중금속 원소의 총합량 분석을 위해 왕수분석(Ure, 1995)을 적용하였으며, 국내 토양환경보전법에 의한 토양오염평가 방법(환경부, 1996)을 이용, 0.1N HCl 추출함량도 분석하였다. 중금속 원소의 화학적 형태 분석을 위한 연속추출법은 BCR 분석법(Thomas *et al.*, 1994)과 Tessier *et al.* (1979)의 분석법을 응용하여 실시하였으며 교환성형태(1M MgCl₂), 탄산염결합 형태(0.16M CH₃COOH), 환원성 형태(0.1M NH₂OH·HCl), 산화성 형태(30% H₂O₂ 및 1M CH₃COONH₄), 잔류상(aqua regia)으로 구분하였다. 각 분석에서 추출된 용액에 대한 Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, Cu의 정량은 AAS(atomic absorption spectrometer; Shimadzu AA-6701F)를 이용하여 실시하였다.

2.3. microcosm 실험

농토양에 대한 실내 microcosm 모사 실험은 각각 광산 광미와 침수토양에 적용한 바 있는 Simms *et al.* (2000)과 Ritvo *et al.* (2001)의 연구방법을 응용하여 실시하였다. 이 연구의 microcosm은 직경 30 cm, 높이

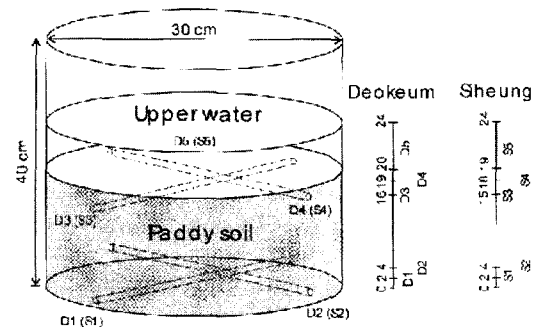


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment microcosm showing sampling positions (D1-D5 and S1-S5).

40 cm의 원통형 아크릴 칼럼에 18~20 cm 높이로 논토양(12.1 kg)을 채우고 상부 4~6 cm의 수심을 유지하게 증류수(10L)를 채워 구성하였다(Fig. 1). 이렇게 채운 토양과 증류수를 잘 섞어 가라앉힌 후 토양 높이는 시흥 19 cm, 덕음 20 cm이었으며 토양층 내에 심도별로 표면에 많은 구멍(0.1 cm 크기)과 여과지로 감싼 직경 1 cm, 길이 25 cm의 원형 유리관을 설치하였다. 칼럼 외벽에서 이 유리관으로 주사기를 연결하여 유리관내에 포집된 공극수를 채취할 수 있도록 하였다. 실험기간 동안 microcosm의 외형적 변화를 관찰하였으며 토양층의 색상변화는 표준토양색도(Munsell's soil color chart)에 따라 기록하였다.

microcosm은 18주 기간동안 침수되었으며 이후 배수하고 27주까지 건조시켰다. 침수기간동안 매주 상층수와 심도별 공극수를 20 ml씩 채취하였으며 채취 후 증류수 500 ml를 채워 상부 수심을 유지하도록 하였다. 토양시료 채취는 침수 후 7주, 배수 직후인 18주 그리고 건조 후인 27주에 이루어졌으며 토양층에 직경 5 cm의 케이싱을 설치하고 핸드오거를 이용하여 심도별로 채취하였다. 시료채취 후 산소유입을 막기 위해 케이싱내 질소를 투입하고 입구를 밀봉하였다.

시흥 및 덕음 microcosm에서 채취한 상층수와 공극수 시료에 대해 Eh(TOA RM-12P) 및 pH(Metrohm 704 pH meter)를 측정하였고 Fe, Mn, Pb, Zn는 ICP-AES(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; Jobin Yvon 138 Ultrac)로, SO_4^{2-} 은 IC (ion chromatography; Dionex 80)를 사용하였으며 S^{2-} 는 Methylene Blue법(Greenberg *et al.*, 1992)을 이용하여 분석하였다. 토양시료는 동결건조하고 중금속 원소에 대한 연속추출분석을 실시하였다. 연속추출법은 원논토양 시료에 적용한 방법과 동일하다. 토양층 상부에 2차적으로 생성된 물질은 배수직후(18주)에 채취하여 SEM(JEOL JSM-5610LV)/EDS(OXFORD ISIS-300) 분석을 실시하였다.

3. 연구결과

3.1. 원논토양

논토양에 대한 입도분석, pH, CCE, CEC, TOC 및 중금속 원소들의 함량을 Table 1에 제시하였다. 입도분석 결과 시흥은 모래의 함량이 60.1%로 사양토(sandy loam)에 속하고 덕음은 실트 68.3%, 점토 15.7%로서 미사질 양토(silt loam)에 속한다. 토양 pH는 증류수 및 0.1N KCl 측정값이 유사하며 시흥의 경우 약알칼리성이고 덕음은 산성을 나타낸다. CCE는 시흥에서 상대적으로 높은 값을 나타내고 CEC는 덕음에서 높은 값을 보였으며 TOC는 큰 차이없이 덕음이 다소 높다. 논토양내 Fe, Mn 및 중금속 원소의 총합량은 시흥이 덕음에 비해 높게 나타나며 두 지역 모두 광미에 의해 오염된 논토양으로서 시흥지역 광미의 상대적으로 높은 함량을 반영하고 있다(황호승과 전효택, 1995). 0.1N HCl 추출함량은 시흥의 경우 Pb, Zn, Cd, 덕음의 경우 Zn, Cd이 총합량에 비해 90%이상의 추출율을 나타낸다.

원시료에 대한 X-선 회절분석 결과(Fig. 2), 시흥 논토양의 구성광물은 석영, 장석, 고령토, 녹니석, 운모, 방해석, 백운석이며 덕음은 석영, 장석, 고령토, 운모가 나타난다. 점토입도에 대한 X-선 회절분석 결과 시흥은 550°C 열처리시 붕괴되는 7Å의 피크는 고령토이고 10Å과 14Å에서 나타나는 피크는 각각 운모와 녹니석으로 판단한다. 덕음은 300°C 열처리시 붕괴하는 14Å의 질석과 550°C 열처리시 붕괴되는 7Å의 고령토 및 10Å의 운모가 우세하게 나타났다.

Fe, Mn 및 중금속 원소들의 화학적 형태 분석(Fig. 3)에서 Fe의 경우 두 지역 모두 90% 이상이 잔류상으로 존재하였다. Mn은 시흥에서는 마찬가지로 잔류상이 59%로서 우세하게 나타나며 교환성 형태와 탄산염 형태가 각각 21%, 17%를 차지했다. 반면 덕음에서는 교환성 형태가 65%로 가장 높게 나타났다. Pb 및 Zn

Table 1. Physico-chemical properties and metal concentrations of the raw paddy soils from Siheung and Deokeum.

	particle size distribution (%)			pH		CCE (%)	CEC (cmol _c /kg)	TOC (%)				
	sand	silt	clay	DIW	0.1N KCl							
Siheung	60.1	34.2	5.7	7.30	7.17	4.70	5.00	0.25				
Deokeum	16.0	68.3	15.7	4.27	4.24	0.40	12.4	0.31				
	aqua regia-extractable contents (mg/kg)						0.1N HCl-extractable contents (mg/kg)					
	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Cd	Cu
Siheung	42,850	900	1,520	2,770	23	550	6,070	270	1,150	2,480	20	160
Deokeum	24,470	450	300	640	5.2	35	2,440	240	20	465	4.6	16

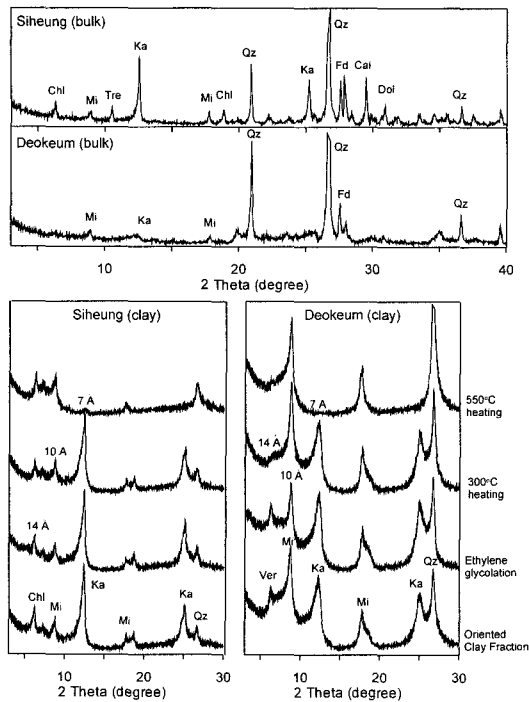


Fig. 2. XRD patterns for the bulk samples, and the oriented and treated (ethylene glycol and thermal) clay fractions of paddy soils from Siheung and Deokeum. Chl: chlorite, Mi: mica, Tre: tremolite, Ka: kaolinite, Qz: quartz, Fd: feldspar, Cal: calcite, Dol: dolomite.

의 경우 시흥에서 탄산염 결합 형태가, 덕읍에서는 교환성 형태가 상대적으로 우세하게 나타났다. Cd와 Cu는 두 지역 모두 각각 교환성 형태와 산화성 형태가 높게 나타나고 있다. 대체적으로 pH가 높은 시흥에서는 중금속 원소들의 탄산염 결합 형태가 우세하며 반면 pH가 낮은 덕읍에서는 교환성 형태가 높게 나타나고 있다.

3.2. microcosm

침수기간 동안 microcosm의 외형적 변화로서 토양층의 높이가 시흥에서는 침수 후 2주째 18 cm, 9주에 17.5 cm, 18주 배수직전에 17 cm로 점차 감소하였다. 반면 덕읍에서는 2주 후 21 cm로 증가하였다가 이후 19 cm로 유지되었다. 또한 덕읍 토양층 상부에 2주 후 등색(reddish yellow, 5YR 6/8)의 침전물이 나타나기 시작하여 배수직전 수 mm 두께로 형성되었다. 10주에는 이 침전물 위에 점액질상의 명황갈색(yellow, 10YR 7/6) 생성물이 나타나기 시작하여 이후 토양층 상부를 뒤덮고 있었다. 시흥에서도 5주에 명갈색(strong brown, 7.5YR 5/6)의 침전물이 토양 상부에 형성되고 이후 수

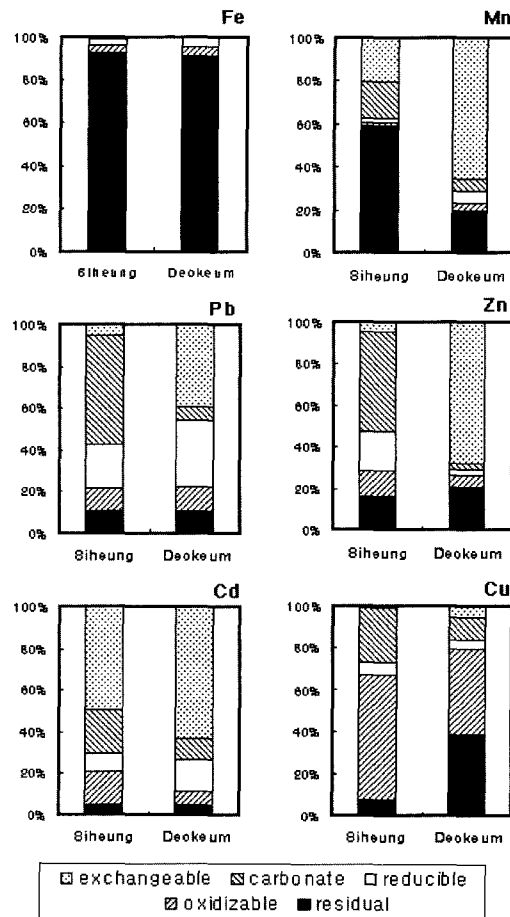


Fig. 3. Fractionation patterns of metals in paddy soils from Siheung and Deokeum.

mm 두께로 두터워졌으나 점액질상의 물질은 나타나지 않았다. 배수 후 27주에는 microcosm의 농토양이 시흥은 회적색(pale red, 2.5Y 6/2), 덕읍은 황등색(very pale brown, 10YR 7/4)을 나타내며 건조되었다.

상층수 및 공극수 : 침수기간 동안의 상층수/공극수의 분석결과를 침수 후 초기(2주~6주), 중기(8주~12주), 후기(13주~18주)로 나누어 그 평균값으로 시기별, 심도별 변화를 알아보았다(Fig. 4). Eh는 시흥과 덕읍 모두 하부 공극수에 비해 토양/상층수 경계부 공극수와 상층수에서 높은 Eh를 나타내며 침수 전반에 걸쳐 상하부 차이를 유지했다. 특히 덕읍의 경우 하부 45.0~152.8 mV, 상부 661.8~728.6 mV로 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. pH는 시흥의 경우 상하부가 알칼리 조건으로 상부가 좀더 높은 pH를 나타내었다. 덕읍은 시흥과는 반대로 상부에서 3.22~3.75로 하부에 비해 더 낮은 강

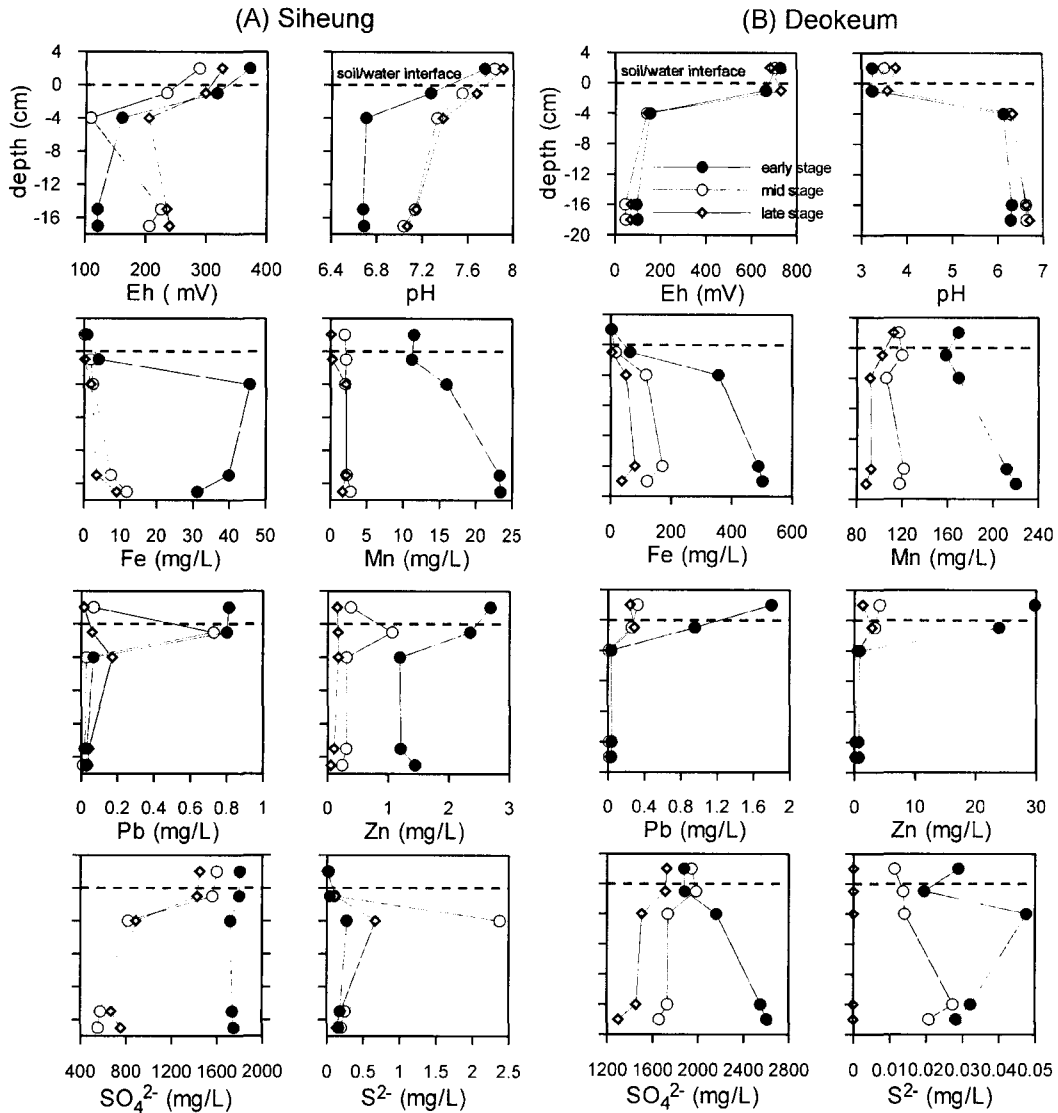


Fig. 4. Depth profiles of Eh, pH, Fe, Mn, Pb, Zn, SO_4^{2-} and S^{2-} at early, mid and late stages during the flooded periods of microcosm experiments.

산성을 보였다.

Fe과 Mn은 서로 유사한 거동을 나타내며 시흥과 덕음 모두 상부에 비해 하부에서 더 높은 용출을 보였다. 또한 덕음의 하부 용출이 시흥에 비해 Fe은 최대 11배, Mn은 최대 9.4배로 많았다. 시흥과 덕음 모두 침수 초기, 후기로 갈수록 하부 용출이 크게 감소하여 상하부의 차이가 감소하여 나타났다. Mn은 Fe에 비해 상부에서도 침수 초기 상당량의 용출이 일어났다(시흥 11.5 mg/l, 덕음 169.4 mg/l).

Pb와 Zn는 Fe 및 Mn과 반대로 상부에서 더 많은

용출이 일어났다. 시흥의 경우 최대 Pb 0.81 mg/l, Zn 2.7 mg/l, 덕음의 경우 Pb 1.8 mg/l, Zn 29.7 mg/l으로, 덕음이 Pb는 2.2배, Zn은 11배 많은 용출을 보인다. 시흥의 경우 상부의 경계면 공극수와 상층수의 Pb 및 Zn 농도는 초기에 거의 비슷하게 나타나지만 중기로 가면서 경계면 공극수의 농도는 초기 용출량과 유사한 값을 보이나 상층수의 농도는 급격하게 감소하여 나타났다. 덕음에서는 침수 초기 상층수의 농도가 경계면 공극수보다 월등히 높게 나타나며 중기 이후에도 서로 유사한 농도로 유지하고 있다. 하부의 경우 미미한 차

이이긴 하나 시흥이 최대 Pb 0.17 mg/l, Zn 1.4 mg/l로 덕읍에 비해 더 높은 용출을 나타내고 있다.

SO₄²⁻은 시흥의 경우 초기에는 상부와 하부가 거의 차이를 나타내지 않다가 중기, 후기로 갈수록 최대값은 상부 1,490 mg/l, 하부 900 mg/l로 뚜렷한 차이를 나타냈다. 덕읍은 초기에 오히려 하부에서 최대 2,740 mg/l로 더 높은 용출을 나타내다 중기에 가서야 하부의 용출이 급감하면서 상부에서 더 많은 용출을 보였다. 시흥, 덕읍 지역 모두 S²⁻은 대부분 극히 낮은 농도로 나타났으며 각 지점에서 그 변동이 심하였다. 시흥은 침수 초기보다 중기에 그 농도가 높으며 하부 공극수에서 최대 2.4 mg/l까지 나타났고 이때 채취된 시료에서 황냄새를 맡을 수 있었다. 덕읍은 그 농도가 상대적으로 낮고 초기에 하부 공극수에서 0.05 mg/l의 최대값을 보이며 이후 전체적으로 감소하여 후기에 분석한 계치(0.002 mg/l) 이하로 검출되지 않았다.

토양 : microcosm의 토양내 중금속의 시기별, 심도별

절대량과 화학적 형태 변화는 Fig. 5와 같다. 토양층 하부 심도 4개 지점의 시료에 대한 분석결과, 절대량과 화학적 형태가 큰 변화없이 유사하게 나타나 이 결과를 평균하여 하부층(subsurface)으로 표시하고 토양/상층수 경계면(interface) 결과와 비교하였다(Fig. 5). 실험기간 중 7주와 18주는 상대적으로 환원 환경으로 특히 18주는 환원이 더욱 진행된 상태이며 27주는 상대적으로 산화환경이라 할 수 있다.

Fe은 두 지역 모두 그 함량이 경계면에서 원시료에 비해 증가하여 하부에서보다 높게 나타난다. 특히 덕읍 7주의 경계면에서 함량이 3.5%까지 증가하였으며 환원성 형태가 뚜렷이 나타나 철산화물 생성을 지시한다. 시흥에서도 하부에 비해 경계면에서 환원성 형태가 증가하여 나타나고 있으며 상부의 산화환경에서 철산화물이 형성됨을 보여준다. 시기별 화학적 형태 변화는 두 지역 모두 잔류상이 90% 이상을 차지하여 뚜렷한 변화를 찾기 어렵다.

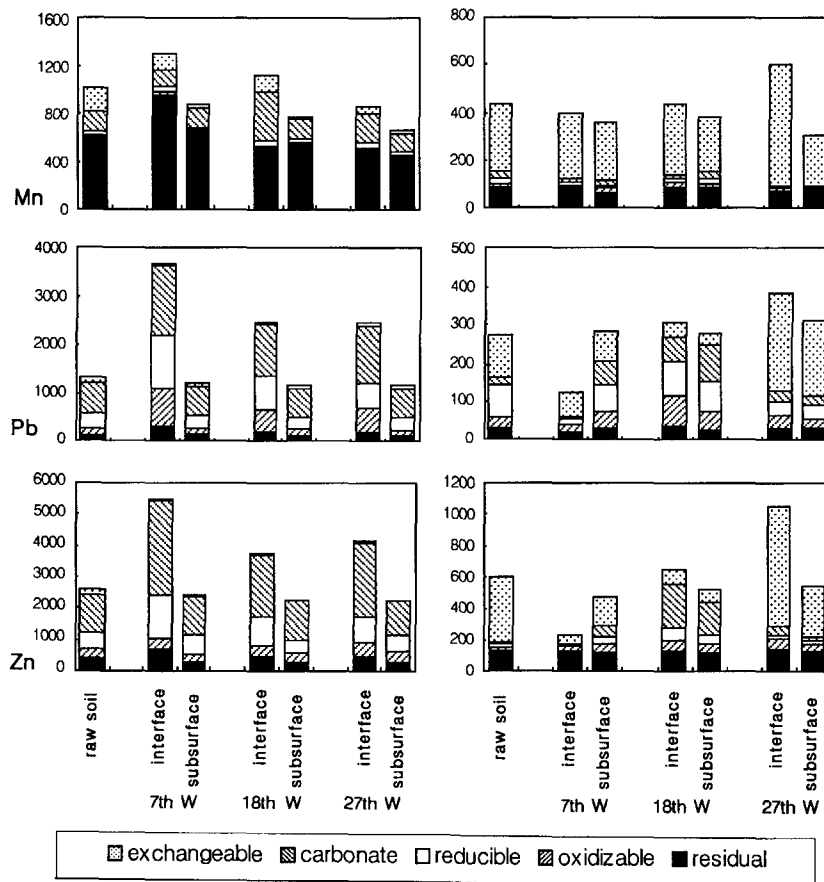


Fig. 5. Sequentially extracted Fe, Mn, Pb and Zn (mg/kg) in raw paddy soils and microcosm soils.

Mn의 경우 시흥에서는 Fe와 마찬가지로 경계면에서 원시료에 비해 함량이 증가하여(1,220 mg/kg) 나타나지만 덕음에서는 27주에 가서야 경계부의 함량이 크게 증가한다(600 mg/kg). 화학적 형태는 시흥 하부에서 교환성 형태가 감소하여 나타나며 경계면에서는 탄산염 결합형태가 증가하여 나타난다. 덕음의 경우 교환성 형태가 우세하게 나타나며 27주에 절대함량 증가와 함께 교환성형태가 84.3%로 많은 부분을 차지한다.

Pb와 Zn의 함량 변화는 시흥의 경우 Fe 및 Mn과 마찬가지로 경계면에서 7주부터 크게 증가하여 나타나며 이후 점차 감소하고 있다. 반면 덕음에서는 반대로 경계면에서 원시료에 비해 크게 감소하고 18주에 원시료와 유사한 함량을, 27주에는 보다 높은 함량으로 증가하여 나타난다. 화학적 형태 변화는 시흥에서 Pb 및 Zn가 경계면에서 주로 탄산염 결합 형태와 환원성 형태가 원시료에 비해 증가한 양상을 보여주며 하부에서는 원시료와 유사한 형태분포를 보이고 시기적으로도 큰 변화가 없다. 덕음의 경우 하부에서 침수기간인 7주와 18주에 원시료에 비해 교환성 형태는 감소하고 탄산염 결합 및 산화성 형태가 증가하고 있으며 이는 18주에 더 뚜렷하다. 27주에는 하부도 산화환경으로 변화되며 교환성형태가 크게 증가한다. 경계면에서는 7

주에 원시료에 비해 절대함량 감소와 함께 잔류상을 제외한 형태가 감소하고 18주에 함량이 증가하면서 탄산염 결합 형태와 환원성 형태가 나타난다. 27주에는 하부와 마찬가지로 교환성 형태가 크게 증가한다.

토양/상층수 경계면에 2차적으로 형성된 물질에는 비정질 또는 결정도가 낮은 철산화물이 다량 분포하는 것으로 판단되며 SEM/EDS 분석에서 철산화물이 광물 입자 표면에 침전된 형태나 구상 집합체 형태로 주로 관찰되었다. 특히 덕음에서 형성된 침전물에서 이와같은 양상을 쉽게 관찰할 수 있었으며 구상의 집합체에 대한 X-ray 스펙트럼에서 Fe와 O가 뚜렷이 분석되고 소량의 S, Si, Al 등도 분포하는 것으로 나타났다(Fig. 6A). 덕음 상부층의 점액질 물질은 미생물학적인 반응산물로 추정되며 침전물과 방사상의 섬유질 물질이 뒤섞인 상태로 나타났다. 여기에서는 긴 막대 형태가 주로 관찰되고 EDS 분석결과 Fe, S 및 O가 주로 분포하는 것으로 나타났다(Fig. 6B).

4. 토 의

4.1. 연구지역의 지구화학적 특성차이

시흥 및 덕음 광산 지역 농토양의 지구화학적 특성

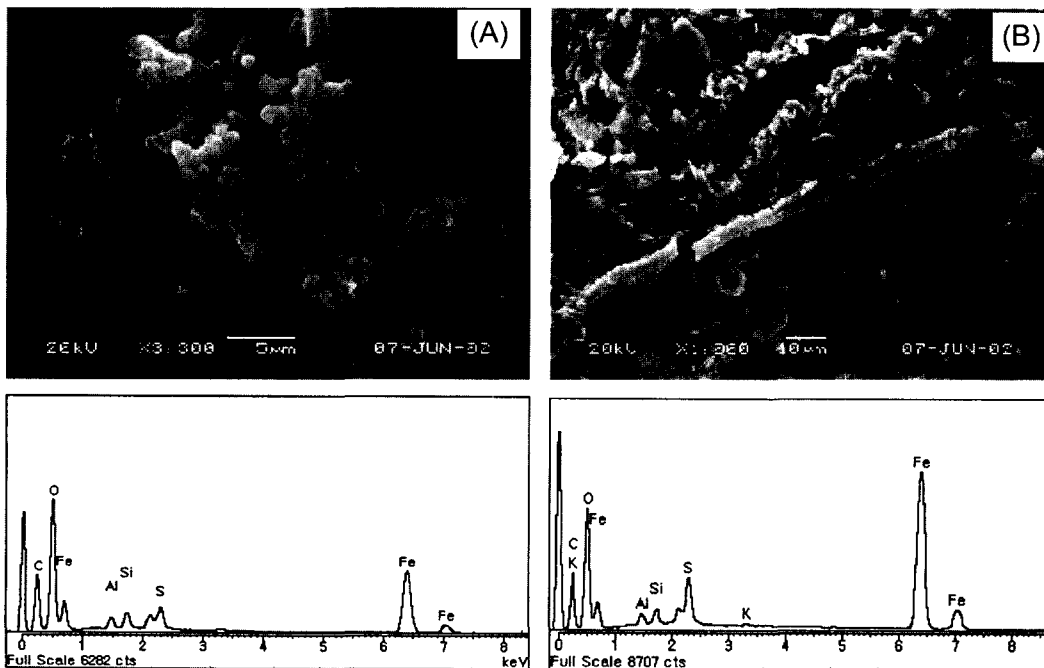
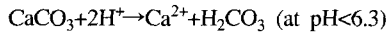
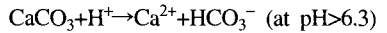


Fig. 6. Scanning electron micro-photographs and X-ray spectrums of the surface materials from the Deokeum microcosm. (A) in Fe-rich precipitated layer, (B) in glutinous material.

중 pH가 뚜렷한 차이를 보이며 시흥지역에서 덕음보다 높게 나타난다. 두 지역 모두 황화광물을 함유하는 광미에 의해 오염된 토양이므로 황화광물의 산화에 의한 산성 pH 형성이 예상되지만 시흥지역에서는 토양 내 탄산염광물의 용해과정에서 수소이온을 소모하여 pH를 상승시킨 것으로 판단한다(Blowes *et al.*, 1998).



X선 회절분석 결과 시흥지역 농토양에서 방해석 및 백운석이 확인되었으며 탄산칼슘등함량(CCE)도 상대적으로 높게 나타나 이를 뒷받침한다.

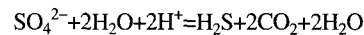
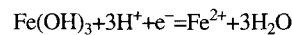
토양의 입도분포 및 광물조성에서도 차이를 보이므로 인해 침수기간 동안 microcosm의 토양층 높이 변화에 차이가 나타나고 있다. 덕음에서 토양층 높이의 증가는 보다 많은 점토 함량과 질석을 포함한 점토의 팽창성에 기인한 것이다.

중금속 함량은 두 지역 모두 일반토양내 함량(Sposito, 1989)을 초과하여 나타나며 시흥지역에서 Pb, Zn, Cd, Cu에 의한 오염이, 덕음에서는 Pb, Zn, Cd에 의한 오염이 나타나고 있다. 시흥지역의 상대적으로 높은 함량은 광미의 직접적 유입에 의한 오염을 반영하며 광미내 중금속을 함유하는 황화광물의 함량이 덕음보다 시흥지역에서 높게 나타난 결과와 일치한다(황호송과 전효택, 1995; 이창신 등, 1997). 중금속의 화학적 형태 분석결과에서 산화성 형태에 비해 시흥에서는 탄산염 결합형태가, 덕음에서는 교환성형태가 우세하게 나타나고 있으며 이는 황화물 형태로 유입된 중금속이 지속적인 풍화작용으로 이미 많은 산화영향을 받았으며 토양의 pH 등 지구화학적 조건에 따라 화학적 형태가 변환된 것으로 판단한다. 시흥의 높은 절대 함량에 비해 교환성 형태의 함량이 높은 덕음에서 중금속의 용출이 높게 나타날 수 있다.

4.2. 농토양내 중금속 거동

침수기간동안 시흥과 덕음 microcosm의 상부와 하부는 뚜렷한 산화환원 및 pH 환경 차이를 보여주었다. 침수전반에 걸쳐 시흥의 상부와 하부, 덕음의 하부는 자연수 영역에 속하지만 덕음의 상부는 Eh가 577~763 mV, pH가 3.1~3.9로 광산수의 영역에 속한다. 두 지역 모두 광미의 유입에 의해 황화철과 같은 황화광물의 산화와 2차적으로 생성된 황산염 광물의 용해과정으로 산성 pH가 형성될 수 있지만 시흥의 경우 탄산염 광물의 용해에 따른 완충작용으로 약알칼리성 pH

를 유지하고 있다. 덕음 하부는 중성 pH를 나타내며 이는 환원환경에서 황화광물이 안정함을 지시한다. 반면 시흥의 경우 산화환원인 상부보다 환원환원인 하부에서 다소 낮은 pH가 나타나며 증가이후 증가하여 상부와의 차이가 감소하고 있다. 이는 침수초기 하부토양내 용존 이산화탄소의 농축에 의해 pH가 상대적으로 감소된 것으로 판단하며 점진적인 3가철 수산화물과 황산염의 환원반응으로 인해 pH가 상승될 수 있다(Bachmann *et al.*, 2001). 침수 증가에서의 S²⁻ 농도 증가가 이러한 황산염 환원반응을 지시한다.



두 지역 모두 침수기간 동안 상대적으로 상부는 산화환경, 하부는 환원환경을 이루고 있으며 덕음에서 상하부간 pH 차이가 더 크게 나타나며 Eh도 뚜렷한 차이를 보인다.

침수기간 동안 Fe은 하부에서 주로 환원성 용해 현상으로 용출되고 있으며 상부로 확산(diffusion) 이동된 2가 철이 토양/상층수 경계면의 산화환원환경에서 철산화물 형태로 침전되는 것으로 판단한다. 경계면 침전물에 대한 SEM/EDS 분석에서도 확인이 되었으며 7주 및 18주에 채취한 토양시료에서 경계면에서의 철 농도가 크게 증가하고 환원성 형태가 뚜렷이 나타나 이를 뒷받침하고 있다. 침수 초기 이후 하부 용출량의 감소는 보다 안정한 형태인 탄산염 결합 형태 및 황화물 형태의 전환을 의미한다. 특히 덕음 microcosm에서 경계면 Fe의 농도 증가가 7주에 뚜렷이 나타나며 점액질 물질이 형성된 것을 볼 때 미생물 작용에 의해 철산화물 생성이 촉진된 것으로 판단한다. 일반적으로 산성광산 배수와 같은 산성 pH 조건에서 철산화 박테리아(*Thiobacillus ferrooxidans* 등)가 2가 철의 산화를 촉진시키고 철수산화물(ferrihydrite) 형성에 기여하는 것으로 알려져 있다(Kasama and Murakami, 2001). 또한 안윤희 등(1999)의 연구에서 폐광산 유출수 수로와 집수지의 황색 및 적갈색 침전물인 바이오매트에서 튜브상 및 구상의 박테리아성 물질을 확인하였고 이들 박테리아가 주로 침철석 및 적철석으로 구성되는 산화철로의 광물화 작용을 일으키는 것으로 보고한 바 있다. 본 연구에서도 pH가 높은 시흥보다는 산성 pH 조건인 덕음에서 이와 같은 미생물 작용이 예상되며 경계면에 형성된 점액질 물질은 산성광산배수에서 관찰되는 바이오매트의 특성과도 일치하고 있다(안윤희 등, 1999). 토양 상층부에 형성된 철산화물 층은 미량 양이온 및

음이온에 대한 흡착력이 높으며(Alloway, 1995) 중금속 원소의 상층수로의 이동을 제어하는 트랩역할을 수행할 수 있다. Holmstrom and Ohlander (2001)의 연구에서도 침수된 광미의 상부층에서 철/망간 산화물이 풍부한 층이 형성되고 여기에 중금속 원소들을 흡착 또는 공침전으로 상부확산을 억제하는 것으로 나타난 바 있다.

Mn의 경우 용존 Mn^{2+} 는 Fe^{2+} 과 유사하게 거동하여 침수토양에서 환원되어 확산되고 상부에서는 산화되어 Mn(IV) 산화물 형태로 침전되지만 침수 초기 경계면 공극수 및 상층수에서도 상당량이 용출되고 있으며 이는 Fe^{2+} 에 비해 Mn^{2+} 의 산화정도가 지연되어 나타남을 의미한다(Ponnamperuma, 1972). 특히 시흥에 비해 pH가 낮은 덕음에서는 침수 초기 이후에도 경계면 공극수 및 상층수에서 100 mg/l 이상의 농도가 나타나며 경계면 토양에서도 뚜렷한 함량 증가를 보이지 않고 있어 뚜렷한 Mn 산화물 층을 형성하지 않았음을 제시한다.

Pb 및 Zn는 Fe, Mn과 반대의 거동을 보이며 산화 환경인 상부에서 황화물 형태 및 교환성 형태의 용해로 용출현상이 나타나는 것으로 판단한다. 특히 산성 pH 조건인 덕음에서 원토양내 총함량은 시흥보다 낮았지만 잔류상 이외 형태의 용출로 더 높은 함량이 나타나고 있다. 또한 시흥에서는 침수 초기 상층수의 농도가 경계면 공극수에 비해 유사하거나 다소 높은 함량으로 나타났으나 초기 이후에는 크게 감소하여 나타나며 경계면 토양시료내 함량도 7주부터 증가하여 나타난다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 경계면에 형성된 철 및 망간 산화물 층에 Pb와 Zn가 흡착되거나 공침전되어 상층수로의 이동이 제한된 것으로 예상된다. 화학적 형태 분석에서 탄산염 결합 형태와 환원성 형태가 뚜렷이 증가하여 pH가 높은 환경에서 철/망간 산화물에 흡착된 중금속이 탄산염 결합 형태로의 전환이 일어남을 제시한다. 시흥 하부 토양에서 침수 초기 Zn가 1.0 mg/l 이상의 농도로 나타나며 이는 원토양내 환원성 형태로 존재하던 Zn의 용출로 판단한다. 시기적으로 시흥 하부 토양에서 27주 토양 전체가 산화환경으로 변환되어도 화학적 형태의 변화는 나타나지 않고 있다. 반면 덕음에서는 상층수의 농도가 경계면 공극수에 비해 높게 나타나며 경계면 토양내 함량도 크게 감소하여 Pb 및 Zn의 용출이 제어되지 않고 있음을 보여준다. 초기 이후에도 경계면 공극수와 상층수의 농도가 유사하게 나타나며 토양 상부층에 형성된 철산화물 층의 트랩역할이 낮거나 지연되어 나타나고 있는 것으로

추정한다. 이는 낮은 pH 환경에서는 Pb 및 Zn의 이동도가 증가하여 철산화물과의 결합이 쉽게 일어나지 않기 때문이다(Alloway, 1995). 침수기간 동안 토양 하부에서의 화학적 형태 변화(7주 및 18주)에서 교환성 형태는 감소하고 탄산염 결합 및 산화성 형태가 증가하고 있어 하부의 중성 pH 환경에서 화학적 형태의 변화가 발생함을 보여준다. 이후 27주에는 토양층 하부도 산화환경으로 전환되며 pH 감소가 예상되며 상하부층 모두 교환성 형태가 크게 증가하여 나타난다. Pb 및 Zn와 같은 중금속 원소는 산화환원 환경 변화에 민감한 원소가 아니지만 이와 같이 pH 조건의 변화가 크게 나타나는 환경에서는 산화환원 환경 변화에 따른 화학적 형태의 변화가 나타날 수 있음을 보여준다(Gambrell, 1994).

침수 초기 시흥 및 덕음의 황산염 농도는 상하부층 모두 높은 용출 현상을 보이며 이는 microcosm에서 황화물의 산화뿐만 아니라 이미 2차적으로 생성된 황산염 광물 또는 철산화물에 흡착된 황산염의 용해현상도 크게 일어나고 있음을 의미한다. 일반적으로 황화 광물의 산화과정에서 황산염은 2차적인 황산염 광물(자로사이트, 석고 등)을 형성하거나 비정질 철수산화물 표면에 흡착된 형태로 존재할 수 있으며(Rose and Elliot, 2000), 본 연구지역의 논토양에도 광미 유입 이후 지속적인 풍화작용으로 다량의 황산염이 이미 용출되어 위와 같은 형태로 존재할 것으로 예상된다. 덕음 지역의 상부에서 하부에 비교한 농도 감소는 침수초기부터 상부층에 생성된 철산화물에 황산염 이온이 다량 흡착된 것으로 판단한다. 침수 초기 이후의 토양 하부의 황산염 이온 농도 감소는 황산염 환원반응을 지시하며 S^{2-} 의 농도 증가로 나타난다. 높은 SO_4^{2-} 의 함량에 비해 S^{2-} 의 용출 정도가 매우 낮게 나타나는데 일반적으로 SO_4^{2-} 가 S^{2-} 로 환원된다면 용존상태로 측정될 수 있는 S^{2-} 농도는 0.1 mg/l 이상 되기가 힘든 것으로 알려져 있으며(Ponnamperuma, 1972), 생성된 S^{2-} 가 철 및 중금속 원소와 결합하여 바로 침전하기 때문이다. 덕음 하부 토양에서 Pb 및 Zn의 산화성 형태가 원토양에 비해 다소 증가하였으며 이러한 이유로 덕음의 S^{2-} 의 농도가 시흥에 비해 더욱 낮은 것으로 예상된다.

4.3. 비작물의 흡수경향 예측

일반적으로 식물의 중금속 흡수도는 토양내 절대함량보다는 토양의 물리화학적 특성과 이에 따른 중금속의 화학적 형태에 의존한다. 토양의 물리적 특성은 광

물조성, 입도분포, 점토함량, 토양공극수 함량 등에 의해 차이가 나며 화학적 특성은 pH, Eh, 유기물 함량 및 탄산염과 황화물과 같은 무기화합물의 함량 등으로 차이가 난다. 각각의 요인에 따른 비작물의 중금속 흡수 경향은 현장특성과 함께 다양하게 나타나지만, 산성 pH 조건과 산화환경일 경우 중금속의 용해도가 높아지며 식물 흡수도가 향상됨이 보고된 바 있다(Giblin *et al.*, 1989; Khalid *et al.*, 1981).

토양내 중금속의 화학적 형태는 공극수에 용존된 형태와 다양한 연속추출분석에 따라 토양 고형물질내에 교환성 형태, 탄산염 결합형태, 환원성 형태, 산화성 형태 및 잔류상등으로 분류되어진다. 공극수내에 용존된 형태는 직접적으로 비작물로의 흡수가 가장 용이하며, 교환성 형태는 단순 정전기적 결합 또는 이온교환 형태 등으로 흡착된 형태로 결합이 약하여 쉽게 물에 용해된 형태가 될 수 있어 또한 흡수도가 높다. 탄산염 결합 형태는 pH에 민감하여 알칼리인 경우 난용해성이나 산성 pH일 경우에는 용해도가 커질 수 있다. 환원성 형태는 주로 Fe, Mn 산화물과 결합된 형태로서 산화환경에서는 중금속과의 강한 결합으로 중금속의 이동을 억제하지만 비작물의 생육기간과 같은 환원환경에서 용출성이 높아진다. 산화성 형태는 유기물 및 황화물과 결합된 형태로서, 토양 상부의 산화 조건보다 하부의 환원 조건에서 더 강하게 결합된 난용해성이 된다. 잔류상은 기원 광물의 결정 구조내에 결합된 난용해성이다(Gambrell, 1994).

알칼리 pH를 갖는 시흥의 경우 Pb, Zn의 토양내 절대량은 비오염 토양 평균함량을 초과하였고 침수기간동안 Pb, Zn의 경우 초기에 상층수에서 높은 농도로 용출되었다. 그러나 중기 토양/상층수경계면에 철, 망간 산화물의 형성으로 상층수로의 중금속 이동이 급감하였고 후기에는 상하부 전체에서 대부분 0.1 mg/l 이하 수준으로 용출되었다. 화학적 형태 역시 원시료인 탄산염 결합 형태가 대부분을 차지하며 침수·배수 전체기간에 걸쳐 상하부 모두 뚜렷한 화학적 형태 변화를 보이지 않았다. 따라서 시흥지역에서는 침수 초기 Pb와 Zn의 높은 농도는 어린 모의 생장에 영향을 줄 수 있으나 이후 침수 후기와 배수기에는 그 흡수정도가 낮을 것으로 예상된다.

상부에서 낮은 pH를 나타내는 덕음은 Pb, Zn의 토양내 절대량은 시흥에 비해 상대적으로 낮은 함량이지만 침수기간동안 상층수로 용출된 함량은 시흥에 비해 높게 나타났다. 화학적 형태는 많은 부분을 차지하던 교환성 형태가 침수기간 동안에 중성 내지 알칼리 pH

를 보이는 하부에서는 난용해성인 탄산염 결합 형태가 되지만 건조 후에는 다시 교환성 형태가 크게 증가한다. 따라서 덕음지역에서는 침수기간동안 특히 상층수 및 토양 직하부 공극수에 용존된 중금속이 비작물의 생장에 영향을 미칠 것으로 예상되며 이후 배수기에도 중금속 흡수정도가 높게 나타날 수 있다.

5. 결 론

농도양내 중금속의 지구화학적 거동을 조사하기 위한 실내 microcosm 실험에서 시흥 및 덕음 지역의 농도양은 침수기간 동안 토양 상하부 층간에 뚜렷한 산화환원 환경 차이를 보였다. Fe 및 Mn은 두 지역 모두 토양 하부 환원환경에서 높은 용출양상을 보이며 환원성 용해 현상을 나타내었다. 토양 상부층에서 그 농도는 크게 감소하고 철산화물이 풍부한 침전물 층을 형성하였으며 덕음지역에서 뚜렷하게 나타나 미생물작용이 예상된다. Pb 및 Zn의 경우 토양 상부 산화환경에서 용출이 높게 나타나며 pH가 높은 시흥은 높은 중금속 함량을 갖고 있으나 상대적으로 용출정도가 낮고 침수·배수 전체기간에 걸쳐 중금속의 화학적 형태 변화는 일어나지 않았다. pH가 낮은 덕음의 경우 상대적으로 낮은 중금속 함량을 갖고 있으나 그 용출정도가 높으며 토양 상부의 철산화물 층의 트랩역할이 낮거나 지연되어 중금속의 용출이 지속적으로 일어났다. 또한 침수기 하부 토양에서는 탄산염 결합 및 산화성 형태가 증가하고 배수 후에는 상하부 층 모두 교환성 형태가 크게 증가하여 나타나 시기별로 존재 형태가 변화하였다.

오염 수준은 상대적으로 낮다하더라도 강산성의 농도양은 침수기에 토양 상층부에서 비작물의 중금속 흡수도가 증가할 수 있으며 배수 후에는 교환성 형태의 증가로 역시 그 흡수도가 높아질 것이다. 환경복원 차원에서 오염 수준과는 관계없이 pH를 높이는 것이 오염된 농도양의 복원에 매우 중요하다 하겠다. 또한 산성비나 경작으로 인한 토양의 산성화가 진행될 경우 덕음에 비해 중금속의 절대량이 높은 시흥은 잠재적 오염 가능성이 높아 심각한 문제를 일으킬 수 있다. 덕음의 경우 낮은 pH로 인해 산화 환경에서 중금속 원소의 용출이 쉽게 일어나고 있어 어떠한 광해방지 조치가 되어 있지 않는 현상에서 비작물의 피해가 예측된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호:

R01-2000-000-00057-0) 연구비와 교육부 지원 BK 21 환경지질연구사업팀의 지원에 의해 이루어졌다.

참고문헌

- 국립광업연구소 (1970) 한국 광업의 추세에 관한 조사 연구. 3호, p. 172-175.
- 김종욱, 문희수, 송윤구, 유장한 (1999) 구봉광산 일대 광미, 하상퇴적물 및 주변 토양에서의 중금속원소의 존재 형태. 자원환경지질, 32권, 3호, p. 261-271.
- 농촌진흥청 (1973) 나주군, 봉탄도폭, 한국정밀토양도(1:25,000)-21. 농촌진흥청 농업기술연구소.
- 농촌진흥청 (1977) 안양시 및 시흥군, 소사도폭, 한국정밀토양도(1:25,000)-35. 농촌진흥청 농업기술연구소.
- 대한광업진흥공사 (1968) 한국의 광상. 1호, p. 40-41.
- 박영석, 김진 (2000) 덕음광산 선광광미와 주변토양의 중금속에 대한 수평·수직적인 분산에 관한 연구. 자원환경지질, 33권, 2호, p. 91-100.
- 안윤희, 황진연, 김근수 (1999) 일광광산 폐갱 유출수에 의해 형성된 바이오매트의 생광물학적 연구. 한국광물학회지, 12권, 1호, p. 32-42.
- 양동윤, 지정만 (1986) 덕음광산 은광물의 입도와 조직. 광산지질, 19호, p. 227-237.
- 윤정환, 전용원, 전효택 (1988) 한국 서남부의 덕음과 전주일금은광상에 대한 암석지구화학적 연구. 광산지질, 21권, 4호, p. 389-400.
- 이윤중, 권영일, 이인기 (1971) 한국지질도 망운도폭. 과학기술처, 국립지질조사도, 25p.
- 이재영, 이인호, 이순영 (1996) 금속 폐광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지화학적 연구-달성 및 경산광산. 자원환경지질, 29권, p. 597-613.
- 이진수, 전효택, 김경웅 (1997) 보은지역 흑색셰일 분포지역에서의 암석-토양-식물계내 잠재적 독성원소들의 분산과 이동. 자원환경지질, 30권, 6호, p. 587-601.
- 이창신, 박영석, 박천영, 정연중, (1997) 덕음광산 주변 토양에서의 중금속 함량에 관한 연구. 한국자원공학회지, 34권, p. 388-404.
- 정구복, 김원일, 박광래, 윤순강 (2001) 폐금속광산 주변 농토양 중 중금속의 수직분포 특성. 한국환경농학회지, 20권, 4호, p. 297-302.
- 정예진, 이상훈 (2001) 폐광산 복구지역 잔류광미로 인한 주변 지하수·토양 오염가능성-시흥광산 사례. 자원환경지질, 34권, 5호, p. 461-470.
- 한국자원연구소 (1996) 광산지역 광해조사 및 대책연구. 연구보고서 KR-96(C)-41, 374p.
- 환경부 (1996) 토양환경보전업무 편람. 358p.
- 황호승, 전효택 (1995) 시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속 원소들의 분산 및 존재형태와 흡착처리. 자원환경지질, 28권, 5호, p. 455-467.
- Alloway, B.J. (1995) Heavy metals in soils. 2nd(ed.), Chapman & Hall, Glasgow, 368p.
- Bachmann, T.M., Friese, K. and Zachmann D.W. (2001) Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. J. Geochem. Explor., v. 73, p. 75-86.
- Blowes, D.W., Jambor, J.L., Hanton-Fong, C.J., Lortie, L. and Gould W.D. (1998) Geochemical, mineralogical and microbiological characterization of a sulphide-bearing carbonate-rich gold-mine tailings impoundment, Joutel, Quebec. Appl. Geochem., v. 13, p. 687-705.
- Fortescue, J.A.C.F. (1980) Environmental geochemistry. Springer-Verlag, New York, 387p.
- Gambrell, R.P. (1994) Trace and toxic metals in wetlands-a review. J. Environ. Qual., v. 23, p. 883-891.
- Giblin, A.E., Luther G.W. and Valiela. (1986) Trace metal solubility in salt marsh sediments contaminated with sewage sludge. Estuar. Coast. Shelf Sci., v. 23, p. 477-498.
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.D. (1992) Standard methods for the analysis of water and wastewater, 18th edition. American Public Health Association, Washington, DC, p. 4-123-4-128.
- Holmstrom, H. and Ohlander, B. (2001) Layers in Fe- and Mn-oxyhydroxides formed at the tailings-pond water interface, a possible trap for trace metals in flooded mine tailings. J. Geochem. Explor., v. 74, p. 189-203.
- Horst M.F. (1997) Heavy metal distribution in sediments and ecological risk assesment: the role of diagenetic processes in reducing metal toxicity in bottom sediments. Environ. Poll., v. 97, p. 317-325.
- Jackson, M.L. (1985) Soil chemical analysis-Advanced course. 2nd(ed.), Madison, p. 100-113.
- Kasama, T. and Murakami, T. (2001) The effect of microorganisms on Fe precipitation rates at neutral pH. Chem. Geol., v. 180, p. 117-128.
- Khalid, R.A., Gambrell, R.P. and Patrick, W.H.Jr. (1981) Chemical availability of cadmium in Mississippi river sediment. J. Environ. Qual., v. 10, p. 523-529.
- Kim, J.Y., Kim, K.W. and Lee, J.S. (2002) Assessment of arsenic and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. Environ. Geochem. Health, v. 24, p. 215-227.
- Kiralti, N. and Ergin, M. (1996) Partitioning of heavy metals in surface Black Sea sediments. Appl. Geochem., v. 11, p. 775-788.
- Loeppert, R.H., Hallmark, C.T. and Koshy M.M. (1984) Routine procedure for rapid determination of soil carbonates. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 48, p. 1030-1033.
- Nancy L.D., Catherine J.S., Gabriel M. Filippelli and Maria M. (2001) Chemical fractionation of metals in wetland sediments: Indiana Dunes National Lakeshore. Environ. Sci. Technol., v. 35, p. 3608-3615.
- Ponnamperuma, F.N. (1972) The chemistry of submerged soils. In Brady, N.C.(ed.) Advances in agronomy. Academic Press, p. 29-96.
- Ritvo G., Dixon, J.B., Speed, M.F. and Lawrence, A.L. (2001) Sulfide profile determination in a waterlogged soil microcosm by in situ filtration. Wetlands, v. 21, p. 59-65.
- Rose, S. and Elliott, W.C. (2000) The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. Appl. Geochem., v. 15, p. 27-34.
- Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil, VCH Verlagsgesellschaft, 190p.
- Simms, P.H., Yanful, E.K., St-Arnaud, L. and Aube, B. (2000) A laboratory evaluation of metal release and transport in flooded pre-oxidized mine tailings. Appl. Geochem., v. 15, p. 1245-1263.
- Sposito, G. (1989) The chemistry of soils. Oxford University Press, 277p.

- 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.
- Thomas, R.P., Ure, A.M., Davidson, C.M., Littlejohn, D., Rauret, G., Rubio, R. and Lopez-Sanchez J.F. (1994) Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta.*, v. 286, p. 423-429.
- Tingzong Guo, Delaune, R.D. and Patrick, W.H. (1997) The effect of sediment redox chemistry on solubility/chemically active forms of selected metals in bottom sediment receiving produced water discharge. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 4, p. 165-175.
- Ure, A.M. (1995) Methods of analysis for heavy metals in soils. In Alloway, B.J.(ed.) *Heavy metal in soils*. 2nd (ed.), Chapman & Hall, Glasgow, 368p.
- USDA (1996) Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigation Rep. 42. USDA-NRCS. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

2002년 9월 3일 원고접수, 2002년 12월 6일 게재승인.