

## 토양의 물리화학적 특성, 중금속 함량, 대자율 간의 상호관계 연구

### Relationship between Physicochemical Properties, Heavy Metal Contents and Magnetic Susceptibility of Soils

전 철 민(Chul-Min Chon)\* · 박 정 식(Jeong Sik Park) · 김 재 곤(Jae Gon Kim) · 이 윤 수(Youn-Soo Lee)

한국지질자원연구원 지구환경연구본부

(Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

요약 : 비오염토양, 폐광산 주변토양, 산업단지 주변토양을 채취하여 X-선 회절분석, pH, 전기전도도, 양이온교환능력, 작열감량, 산화철·산화망간 함량, 중금속 함량 및 중금속 존재형태와 토양대자율의 상관관계를 파악하였다. 시료의 X-선회절분석 정량분석결과 비오염지역 토양에서는 모암에 따라 다양한 광물이 분포하고 있지만, 적철석과 자철석은 거의 관찰되지 않았다. 폐광산 주변토양은 폐광석, 광물찌꺼기 등의 영향으로 적철석이 많이 확인되었고, 일부 시료에서는 자철석도 존재하였다. 산업단지 주변시료에서는 방해석과 철백운석 등의 탄산염 광물들이 대부분의 시료에서 확인되었다. 중금속의 존재형태를 파악하기 위한 연속추출 실험 결과, 폐광산 주변지역 토양시료에서 철, 망간, 중금속 원소들은 reducible, oxidizable, residual 단계별 추출 형태로 80% 이상, 산업단지 주변시료에서는 50% 이상 존재하였다. 산업단지 주변시료의 경우, 탄산염 광물의 영향으로 carbonate 형태가 높게 나타났다. 왕수로 추출된 철, 망간, 비소, 아연 함량은 산화철/산화망간 형태를 지시하는 dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) 용출 함량과 매우 밀접한 정적 상관관계를 보여주었다. 철과 비소는 각각 왕수추출함량의 54%, 58%가 산화철/산화망간 형태와 함께 거동하는 것으로 나타났다. 대자율은  $0.005 \sim 2.131 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 의 범위로서, 시료 내에 적철석, 자철석 등 산화철 광물이 존재할 경우 대자율이 높게 측정되었다. 토양 내 중금속 함량과 대자율의 상관관계를 살펴본 결과 철( $r=0.608$ ,  $p<0.01$ ), 망간( $r=0.615$ ,  $p<0.01$ )과 유의한 정적 상관관계를 보였으며, 카드뮴( $r=0.544$ ,  $p<0.05$ ), 크롬( $r=0.714$ ,  $p<0.01$ ), 니켈( $r=0.645$ ,  $p<0.05$ ), 납( $r=0.703$ ,  $p<0.01$ ), 아연( $r=0.496$ ,  $p<0.01$ ) 등의 중금속 원소와도 유의한 정적 상관관계를 보였다. 철, 망간 및 중금속원소들 간의 상관관계를 살펴본 결과, 왕수로 용출된 철, 망간 함량과 카드뮴, 크롬, 구리, 니켈, 아연 등의 중금속 함량이 정적 상관관계를 보이고 있다. 또한 산화철 및 산화망간 함량은 비소 및 니켈 함량과 밀접한 상관성이 있는 것으로 나타났다. 이는 비소와 니켈은 산화철, 산화망간에 흡착되어 함께 거동함을 암시한다.

주요어 : 대자율, 자성광물, 중금속, 산화철, 산화망간

**ABSTRACT** : This paper deals with magnetic susceptibility, mineralogy, soil properties (pH, EC, CEC, loss on ignition), iron and manganese oxides, the content and partitioning of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), and their mutual relationship in the soil samples of an unpolluted, abandoned mine

\*교신저자: femini@kigam.re.kr

area, and industrial complex area. The various minerals derived from weathered bedrock were identified by X-ray diffraction in the unpolluted soil samples, except for the magnetic minerals. XRD analysis also revealed the existence of hematite and magnetite related to mine tailings and waste rocks in the abandoned mine area samples. The industrial complex area samples had carbonate minerals, such as calcite and dolomite, that might be due to anthropogenic deposition. The sum of the reducible, oxidizable, and residual fractions was over 80% for the abandoned mine area samples and over 50% for the industrial complex area samples using the sequential extraction method. The industrial complex area samples had a relatively high carbonate fraction that was associated with carbonate minerals. The content of aqua regia-extractable Fe, Mn, As, and Zn had a high positive correlation with the content of the dithionite-citrate-bicarbonate (DCB)-extractable method related to Fe/Mn oxide phases. The 54% and 58% of aqua regia-extractable Fe and As content, respectively, acted together with the concentrations of the DCB-extractable phases. Magnetic susceptibility values of total samples ranged from 0.005 to  $2.131 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ . The samples including iron oxide minerals, such as hematite and magnetite, had a high magnetic susceptibility. The magnetic susceptibility showed a significant correlation with the heavy metals, Cd ( $r=0.544$ ,  $p<0.05$ ), Cr ( $r=0.714$ ,  $p<0.01$ ), Ni ( $r=0.645$ ,  $p<0.05$ ), Pb ( $r=0.703$ ,  $p<0.01$ ), and Zn ( $r=0.496$ ,  $p<0.01$ ), as well as Fe ( $r=0.608$ ,  $p<0.01$ ) and Mn ( $r=0.615$ ,  $p<0.01$ ). The aqua regia-extractable Fe and Mn content had a significant positive correlation with Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn. However, the DCB-extractable Fe and Mn content had a significant positive correlation with As and Ni, indicating that the heavy metals were associated with Fe and Mn oxide minerals.

**Key words** : Magnetic susceptibility, magnetic mineral, heavy metal, iron oxide, manganese oxide

## 서 론

토양 내 중금속은 모암의 자연적 풍화에 의한 농집 및 산업의 발전에 따른 인간의 활동에 의해 배출되어 농집되면서 오염이 심화되고 있다. 염기성 암석의 풍화, 광산개발 및 제련활동, 산업활동 등의 원인으로 토양 오염이 증가되고 있는 추세이다 (Nriagu and Paeyna, 1988). 이들 중금속은 토양 내 점토광물, 유기물 및 산화광물에 흡착 또는 공침되어 다양한 형태로 존재하게 된다. 이들 중금속의 존재형태는 연속추출을 통해 살펴볼 수 있다. 2차광물인 산화철, 산화망간은 비표면적이 크고, 중금속에 대한 화학적 친화도가 높아 오염토양 중금속의 60% 이상이 reducible 형태(산화철/산화망간 형태) 이상의 결합력을 지니며 흡착, 또는 공침된 형태로 존재한다. 모암의 자연적 풍화에 의해 토양에 농집된 중금속은 적철석, 자철석, 규산염광물에 흡착하거나 풍화과정에서 용출된 뒤, 이들 광물과 공침되어 존재하는 것으로 알려져 있다(안주성 외, 2006). 이처럼 중금속은 적철석, 자철석 등의 철 산화물 및 망간 산화물과 함께 거동하면서 토양 내 대자율에 영향을 미치고 있는 것으로 알려져 있기 때문에 최근 대자율을 이용한 중금속 오염과 관련된 연구들이 많이 진행되고 있고, 대자율과 중금속이 서로 상

관성이 높은 것으로 보고되고 있다(Chan *et al.*, 1997; Petrovsky *et al.*, 1998; Bityukova *et al.*, 1999; Petrovsky *et al.*, 2001; Chan *et al.*, 2001; Hanesch and Scholger, 2002; Schmidt *et al.*, 2005).

대자율은 암석, 토양 및 광물이 갖는 주요 물성 중 하나로 지질학, 고고학, 자원공학, 물리학 등의 광범위한 분야에서 이용되고 있다(이윤수 외, 2001). 대자율은 토양 및 암석 내 구성광물의 자기적 특성에 따라 결정된다. 광물의 자기적 특성은 원자핵을 돌고 있는 전자들의 스핀방향에 따른 자기 모멘트 차이에 의해 나타나며, 반자성(diamagnetic), 상자성(paramagnetic), 강자성(ferromagnetic), 반강자성(antiferromagnetic), 페리자성(ferrimagnetic), 초상자성(superparamagnetic)으로 구분된다(Dearing, 1999). 반자성은 전자의 스핀이 모두 임의의 방향을 향하고 있고, 외부 자기장에 반하는 방향으로 자성을 나타낸다. 따라서 반자성 물질은 음의 매우 작은 대자율 값을 갖는다( $\sim -0.01 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). 상자성은 전자의 스핀방향이 불규칙하여 스핀의 배열이 없어 자화를 나타내지 않는 상태이다. 외부자기장에 따라 자기장의 방향과 동일한 방향으로 약하게 자화된다. 그러나 반자성과 마찬가지로 자기장이 제거되면 전자스핀들이 다시 무질서 해져 매우 작은 양의 대자율 값을 갖게 된다( $\sim 0.01 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \sim 0.1 \times$

$10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ ). 강자성은 물질을 이루는 전자의 스핀이 모두 같은 방향으로 정렬되어 있기 때문에 외부 자기장이 없는 상태에서도 자화되는 성질이 있다. 반강자성은 전자의 스핀과 반대방향으로 원자들이 정렬되어 있고, 자기적 성질은 상자성체와 유사한 것으로 알려져 있다. 페리자성은 반강자성과 강자성의 중간적 성질로 한쪽의 스핀 배열 방향이 다른 한쪽 보다 많거나 크기가 커 자성을 띠지만 강자성 보다는 크기가 작다. 초상자성은 비강자성 물질 내에 강자성 입자들이 고립된 상태로 존재하는 물질이다. 또한 물질의 입도가  $0.03 \mu\text{m}$  이하의 미립질 강자성 입자들도 초상자성의 성질을 지닌다(Hunt *et al.*, 1995; Dearing *et al.*, 1996; Svoboda, 2004).

토양의 대자울은 토양 구성광물의 자기적 특성을 반영한다. 특히, 강자성 광물인 자철석의 함량에 의해 그 크기가 크게 좌우된다(홍세선, 2004). 예를 들어 자철석 0.01%가 일반적인 토양에 존재할 경우 토양 전체대자울의 85%가 자철석에 의해 발생하게 된다(Dearing, 1999; Magiera *et al.*, 2006). 토양 내 자성광물은 자연적(암석기원, 토양기원) 요인과 인위적(산업분진 등) 요인에 따라 다양하게 나타난다. 자연적 요인으로는 모암 내 존재하는 함철광물의 풍화에 의해 토양 내 철산화물(적철석, 자철석 등)이 집적되어 대자울에 영향을 줄 수 있다. 함철광물이 적은 산성화성암에 비해 염기성 광물이 많은 염기성화산류는 풍화에 의해 적철석, 침철석 등 자성광물을 토양에 많이 집적시키기 때문에 토양 대자울이 더 높게 나타난다(Allan, 1988; Wiriyakitnateekul *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2007a). 또한 이차광물인 자철석, 마그헤마이트(maghemite) 등은 토양 내에서의 화학작용 및 미생물의 작용에 의해서 토양 내 집적될 수 있는 것으로 알려져 있다(Thompson and Oldfield, 1986). 인위적 요인을 살펴보면 산업화가 발달하면서 화석연료 분진 및 산업시설 등으로 인해 토양 내 미세한 철산화물이 집적되어 비 산업지역보다 대자울이 높게 나타난다(Strzyszczyk *et al.*, 1994; Heller *et al.*, 1998; Magiera *et al.*, 2002). 그러나 아직까지 대자울과 중금속의 상관관계는 아직 명확히 밝혀지지 않고 있다(Strzyszczyk and Magiera, 1998; Hoffmann *et al.*, 1999; Spiteri *et al.*, 2005). 따라서 본 연구에서는 다양한 중금속 함량을 포함하고 있는 비오염토양, 폐광산주변토양, 산업단지 주변토양을 채취하여 토양의 물리화학적 특성, 광물 조성, 산화철과 산화망간 함량 및 중금속 함량과 대자울의 상관관계를 파악하고자 하였다.

## 연구방법

다양한 중금속 함량을 지닌 토양을 채취하기 위하여 폐금속광산 정밀조사보고서(환경부, 2002)에 의해 중금속 오염이 보고되어 있는 폐금속광산을 중심으로 10점의 표토 시료를 채취하였고, 비오염 지역의 농경지 및 인근 야산 토양을 중심으로 10점의 시료를 채취하였다. 또한 울산 O공단 및 대전 D공단 주변에서 화단 토양 및 도로퇴적물을 10점 채취하여 총 30점의 시료를 확보하였다. 채취한 시료는  $60^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조한 뒤 2 mm 표준망채로 채질하여 보관하였다. 토양 pH는 전기전도도(electric conductivity, EC)는 토양 4 g과 증류수 40 mL (1:10)를 반응시키고 6시간 동안 진탕시킨 후 상등액의 pH와 EC를 pH EC meter (D-25, Horiba. Ltd.)로 측정하였다. 양이온교환능(cation exchange capacity, CEC)은 고농도의 양이온(Ca)으로 먼저 처리하여 기존 토양에 흡착된 이온을 제거한 후 다른 고농도의 양이온(Mg)을 흡착시켜 처음 흡착된 양이온의 양을 측정하여 토양이 가지는 CEC를 측정하였다(Jackson, 1956). 작열감량분석(loss on ignition, LOI)은 시료의 모관수를 제외시킨 온도( $105^\circ\text{C}$ )의 무게에서  $550^\circ\text{C}$ 로 가열하여 얻은 무게의 차이로 계산하였다.

토양시료의 광물조성을 알아보기 위하여 건조된 시료를 200 mesh 이하 입도로 분쇄하였으며, X-선 회절분석기(X'pert MPD, Phillips Co.)를 이용하여  $3\sim 65^\circ$ ,  $2\theta$  구간에서  $0.02^\circ$  step 간격으로 step당 1초의 조건으로 분석을 수행하였다. 광물조성의 정량분석을 위해 내부표준물질로 20 wt.%의 강옥(corundum,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )을 첨가하여 X-선회절분석을 실시하였으며 SIROQUANT 3.0 프로그램을 이용하였다.

Dithonite-citrate-bicarbonate (DCB) 용액을 추출 용액으로 사용하여 토양의 철, 망간 산화물 및 중금속 함량을 분석하였다(Mehra and Jackson, 1960). DCB 추출 상등액은 ICP-AES를 이용하여 Fe, Mn, As, Cd, Cu, Pb, Zn의 함량을 측정하였다. 측정된 Fe, Mn의 함량을 이용하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ 의 함량 백분율을 계산하였다.

토양 내 존재하는 중금속의 양을 파악하기 위해 0.1 N HCl, 1 N HCl, 왕수를 이용하여 중금속을 추출하여 분석하였다. 시료 5 g과 25 mL의 0.1 N HCl 용액을 넣고 1시간 동안 교반시킨 후 원심분리하여 상등액을  $0.45 \mu\text{m}$  맴블레인 필터로 거른 뒤 농질산을 2~3방울 첨가하여 보관하였다. 1 N HCl

추출은 시료 5 g과 25 mL의 1 N HCl 용액을 넣고 30분간 교반시킨 후 원심분리하여 상등액을 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 거른 뒤 농질산을 2~3방울 첨가하여 보관하였다. 왕수 추출은 시료 1.5 g에 왕수 14 mL (HCl 10.5 mL + HNO<sub>3</sub> 3.5 mL)를 넣어 16시간 동안 방치한 후, 온도 90°C에서 2시간 동안 가열한 후 상온에서 냉각한 다음 원심분리하여 상등액을 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 거른 뒤 보관하였다. 각 추출 방법별 상등액을 ICP-AES를 이용하여 분석하였다.

토양 내 중금속 존재형태를 알기 위해 다양한 연속추출법이 제시되어 있다(Tessier *et al.*, 1979; Dold, 2003; Ahn *et al.*, 2003). 본 연구에서는 폐광산 주변 중금속과 산업단지 주변 중금속의 존재형태를 파악하기 위해 시료 1 g을 취하여 Ahn *et al.* (2003) 이 제시한 연속추출법을 이용하였다.

토양의 대자율을 측정하기 위해 토양을 10 cm<sup>3</sup>의 이방성이 최소화된 아크릴 재질의 시료용기에 가득 담아 무게를 측정 후 대자율 측정기(MS2 susceptibility meter, Bartington Instruments Ltd., UK)를 이용하였다. 대자율은 저주파수(low frequency, 465 Hz) 영역과 고주파수(high frequency, 4650 Hz) 영역에서 측정될 수 있다. 일반적인 대자율 값은 저주파수 영역에서 측정된 값을 이야기한다. 따라서 저주파수 영역에서 3회 반복 측정된 값을 평균하여 저주파수 중량대자율(low frequency mass specific susceptibility,  $X_{lf}$ )을 측정하였다. 보통 고주파수와 저주파수 영역의 측정값은 시료의 입도와 수분함량에 따라 차이가 나기 때문에 주파수 의존 대자율 퍼센트(percentage frequency dependent susceptibility,  $X_{fd}\%$ )를 활용하여 시료의 입도를 파악할 수 있고, 0.03  $\mu\text{m}$  이하 입도의 강자성 물질인 초상자성 물질의 존재 여부를 확인할 수 있다. 따라서  $X_{fd}\%$ 를 계산하기 위하여 고주파수 영역에서 3회 반복 측정된 값을 평균하여 고주파수 중량대자율(high frequency mass specific susceptibility,  $X_{hf}$ )을 계산하였다. 저주파수 대자율과 고주파수 대자율을 이용하여  $X_{fd}\%$ 를 식 (1)을 이용하여 계산 할 수 있다.

$$X_{fd}\% = \frac{X_{lf} - X_{hf}}{X_{lf}} \times 100 \quad (1)$$

## 연구결과 및 토의

### 시료의 화학적 특성 및 광물 조성

비오염토양과 폐광산주변 토양은 주로 산성이며, 산업단지주변시료는 중성을 나타내었다(표 1). 양이온교환능력, 작열감량, 산화철과 산화망간 함량은 시료에 따라 다양하게 나타난다.

비오염토양의 경우 pH가 평균 5.9 ± 1.0으로 약산성을 보이며, EC는 31.1 ± 21.6  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 나타났다. 양이온교환능력과 작열감량은 각각 5.23 ± 4.14  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , 4.39 ± 3.84%로 우리나라 밭토양의 평균함량과 유사한 값을 보여주었다(김계훈 외, 2006). 산화철과 산화망간의 함량은 각각 1.4%, 0.05%로 나타났다. 폐광산주변토양은 평균 pH가 5.4 ± 1.4로 비오염토양보다 낮고, EC는 153.3 ± 219.4  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 로 비오염토양에 비해 높게 나타났다. 이는 폐광산주변의 폐광석 및 광물찌꺼기 내 황화광물이 풍화되면서 발생한 수소이온이 토양의 pH가 낮추어 Ca, Mg, Na 등의 이온이 용해되면서 EC가 높아진 것으로 판단된다(김계훈 외, 2006). CEC와 작열감량은 각각 9.05 ± 10.4  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , 3.7 ± 1.84%로 비오염토양과 유사한 값을 나타내었다. US-1 시료의 경우 양이온교환능력이 37.8  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ 으로 다른 토양에 비해 매우 높게 나타나는데, 이는 시료 내 포함된 사문석의 풍화과정에서 발생한 몬모릴로나이트 등의 점토광물에 의해 높게 관찰된 것으로 판단된다(표 2). 산화철, 산화망간의 평균함량은 4.1 ± 3.5%, 0.11 ± 0.11%로 비오염토양에 비해 높게 나타났다. 산업단지주변시료의 평균 pH는 7.2 ± 0.5로 중성을 보이며, EC는 84.6 ± 74.9  $\mu\text{S cm}^{-1}$ 으로 나타났다. 양이온교환능력, 작열감량은 각각 4.63 ± 2.10  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , 3.48 ± 1.72%로 비오염토양보다 낮은 값을 보인다. 산화철, 산화망간의 함량은 1.9 ± 2.2%, 0.04 ± 0.04%로 비오염토양과 유사한 값을 보인다.

토양 내 주 구성광물 및 그 함량은 표 2에 나타내었다. 염기성 암석이 모암인 US-1과 US-2 시료, 석탄광 주변토양인 ST-1, 도로절취사면 토양인 GN-1을 제외한 대부분의 시료에서 석영, 장석류, 운모류 등 1차 광물과 질석, 카올린 등의 점토광물이 대부분 시료에서 나타나며, 모암과 토양의 종류에 따라 함량에 차이가 난다. 비오염지역 시료 중 GN-1의 경우 도로 건설현장 성토사면 토양으로 주변 모암의 절토사면의 토양을 성토제로 사용하여 모암인 안산암과 함께 포함되어 있던 황철석 등이 포함되

**Table 1.** Physiochemical characteristics of the soil samples

	Sample	pH	EC ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	CEC ( $\text{cmol}_e \text{ kg}^{-1}$ )	LOI <sup>a)</sup>	Fe-oxide <sup>b)</sup>	Mn-oxide <sup>b)</sup>
					-----%-----		
Unpolluted soil	DJ-1	4.7	26.4	2.81	3.07	0.2	0.01
	DJ-2	4.8	15.0	3.22	2.84	0.4	0.01
	ST-1	7.2	52.0	4.88	14.3	2.5	0.04
	HY-1	7.3	19.4	3.83	3.69	2.6	0.05
	EG-1	6.2	82.7	3.70	6.04	0.3	0.00
	SD-1	5.4	11.0	2.73	2.11	1.0	0.04
	GN-1	5.2	32.4	15.9	6.04	2.5	0.07
	GT-1	5.3	15.4	3.23	2.78	2.3	0.17
	NS-1	6.4	25.5	8.72	1.60	2.0	0.10
	HS-1	6.6	31.1	3.25	1.44	0.5	0.01
	Mean	5.9	31.1	5.23	4.39	1.6	0.05
Stdev <sup>c)</sup>	1.0	21.6	4.14	3.84	1.0	0.05	
Abandoned mine area soil	US-1	5.8	16.6	37.8	4.38	4.8	0.26
	US-2	5.5	10.4	7.60	7.34	10.6	0.16
	SAD-1	7.5	40.6	8.68	3.67	1.8	0.02
	SAD-2	6.3	563.0	7.69	0.608	0.8	0.05
	JIK-1	6.6	58.1	7.06	3.48	6.6	0.34
	SD-2	3.3	141.6	1.89	2.24	3.0	0.01
	HJ-1	6.4	12.0	3.47	2.41	1.8	0.04
	KR-1	4.8	51.3	8.55	5.53	1.2	0.10
	GP-1	3.1	563.0	2.91	3.67	8.8	0.01
	GP-2	4.7	76.2	4.90	3.71	1.7	0.09
	Mean	5.4	153.3	9.05	3.70	4.1	0.11
Stdev	1.4	219.4	10.4	1.84	3.5	0.11	
Industrial complex soil & roadside sediment	OS-1	6.5	57.2	2.45	2.52	0.8	0.02
	OS-2	6.5	73.2	1.67	0.959	0.8	0.01
	OS-3	6.7	89.6	3.73	2.71	1.2	0.03
	OS-4	7.1	89.8	6.51	2.11	0.7	0.03
	OS-5	6.9	291.0	6.52	3.55	2.3	0.09
	DH-1	7.4	55.4	4.23	4.70	2.0	0.04
	DH-2	7.6	34.4	2.93	2.22	1.4	0.01
	DH-3	7.8	67.1	4.77	3.78	1.1	0.02
	DH-4	7.8	49.0	8.50	6.23	0.9	0.02
	DH-5	7.8	40.0	5.01	5.97	8.1	0.11
	Mean	7.2	84.6	4.63	3.48	1.9	0.04
Stdev	0.5	74.9	2.10	1.72	2.2	0.04	

<sup>a)</sup> Loss on ignition; <sup>b)</sup> Extracted by DCB; <sup>c)</sup> Standard deviation

어 있고, 황화광물의 풍화에 의해 형성된 적철석이 소량 관찰되었다. 폐광산주변오염토양의 US-1, US-2, SAD-2, JIK-1, KR-1의 시료에서는 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 활석과 같은 점토광물의 함량이 높으며 다량의 적철석 및 자철석을 함유하고 있는

것이 특징이다. 모암 내 함유된 합철광물 및 폐광석 내 포함된 금속광물들이 풍화 및 변질 작용을 받으면서 형성된 자철석, 적철석이 주변 토양에 함유된 것으로 판단된다. 산업단지주변시료의 경우 대부분 석영, 장석류, 운모류가 주를 이루고, 방해석, 철백

**Table 2.** Mineralogical composition of the soil samples determined with SIROQUANT 3.0

Sample	Mineralogy <sup>a)</sup> (wt.%)															Parent rock <sup>b)</sup>	
	Q	F	M	V	K	Mo	Chl	Ca	Ank	T	Pp	Pyr	Am	Py	Hm		Mt
Unpolluted soil	DJ-1	33.1	40.8	4.7	1.6	13.4											Gr
	DJ-2	55.8	45.5	3.5	1.7	18.4											Gr
	ST-1	43.2		7.0	1.7	12.0					17.1						Co
	HY-1	61.7	13.1	5.2	0.8	8.1				4.1							Co
	EG-1	70.1	33.8	2.3	1.6	15.2											Gr
	SD-1	76.5	23.9	10.8	3.3	7.4											Gn
	GN-1	12.4	18.0			30.4	0.6		3.1				5.6	1.4	3.4		An
	GT-1	66.2	11.8	7.5		13.6											Phy
	NS-1	34.7	42.7	4.7	2.5	8.6	0.5		1.1								Gr
	HS-1	65.5	35.5	4.8		8.3											Rs
Abandoned mine area soil	US-1	3.3			13.0	10.1	10.0				18.5		51.8		6.2	4.0	Am
	US-2	43.0				38.2									10.4		Mar
	SAD-1	50.9	15.1	7.5	2.8	30.5											Gr
	SAD-2	48.0	9.6			8.3		7.2				19.9	10.9		4.0		Gr
	JIK-1	39.7	13.8	5.7	2.1	7.4						16.3	4.9		4.9		Gr
	SD-2	69.7	28.0		1.8	6.3											Gn
	HJ-1	65.7	20.3	4.1	2.4	8.0											Gn
	KR-1	39.9	31.8	2.3				18.0	4.2						4.0		Gr
	GP-1	57.7	35.6	7.5		6.8											Phy
	GP-2	45.7	32.9	2.5	2.2	20.0											Phy
Industrial complex soils & roadside sediment	OS-1	51.1	44.5	4.5		3.9			5.0								
	OS-2	53.5	47.5	2.4		4.1		2.1	1.6								
	OS-3	41.0	51.0	2.4		4.8		3.2	2.0							2.8	
	OS-4	50.4	50.3	3.4	1.5	4.5		3.9	6.5								
	OS-5	29.0	37.2	2.9		6.1		2.9								3.3	
	DH-1	41.8	31.2	2.8	1.0	6.2		2.5								2.7	
	DH-2	77.9	40.9	2.0	0.4	1.0		0.7									
	DH-3	46.2	35.3	2.7		3.2		5.5									
	DH-4	80.4	24.9	2.2		1.7											
DH-5	56.2	29.1	2.5												3.9		

a) Q: Quartz; F: Feldspar; M: Mica; V: Vermiculite; K: Kaolinite; Mo: Montmorillonite; Chl: Chlorite; Ca: Calcite; Ank: Ankerite; T: Talc; Pp: Pyrophyllite; Pyr: Pyroxene; Am: Amphibole; Py: Pyrite; Hm: Hematite; Mt: Magnetite

b) Gr: Granite; Co: Coal, Gn: Gniess, An: Andesite; Phy: Phyllite; Am: Amphibole; Mar: Marble

운석 등의 탄산염 광물들이 대부분의 시료에서 관찰되었다. 탄산염 광물들은 주변지역의 시멘트, 콘 크리트에 의한 분진이 토양에 퇴적된 것으로서 상

대적으로 높은 토양 pH의 원인이 되는 것으로 판단된다. 운모, 질석, 카올리나이트, 몬모릴로나이트, 활석, 납석, 녹니석 등 점토광물의 함량을 비교하여

**Table 3.** The mean heavy metal concentration of the soil samples determined with different extraction methods

Extraction method		Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Remark	
		mg kg <sup>-1</sup>										
0.1 N HCl	average	73.2	81.1	n.d.	n.d.	n.d.	9.3	n.d.	8.4	13.4	unpolluted soil	
	stdev	64.1	121				0		0.1	17.2		
1 N HCl	mean	1082	102	n.d.	n.d.	n.d.	12.8	n.d.	30.6	24.2		
	Stdev	1323	148				10.4		12.9	22.5		
aqua regia	mean	25316	503	n.d.	n.d.	37.0	56.2	24.8	55.8	91.6		
	Stdev	14787	393			6.1	16.8	0	38.8	51.2		
DCB	mean	10039	311	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	44.6		
	Stdev	7194	326							0		
0.1 N HCl	mean	325	67.0	293	5.6	n.d.	19.1	65.6	20.4	142		abandoned mine area soil
	Stdev	489	84.9	413	3.1	n.d.	22.6	0	20.9	282		
1 N HCl	mean	3332	197	1683	8.7	6.2	31.9	195	86.2	203		
	Stdev	4063	332	3685	3.0	0	39.3	0	115	399		
aqua regia	mean	58295	1622	2624	42.5	236	237	748	485	839		
	Stdev	25085	1934	5034	15.5	338	329	1524	782	1472		
DCB	mean	28764	677	1806	n.d.	164	n.d.	537	n.d.	225		
	Stdev	24289	718	3128		9.6		623		259		
0.1 N HCl	mean	613	99.2	10.8	11.8	n.d.	402	12.4	262	463	industrial complex soil & roadside sediment	
	Stdev	508	58.5	13.9	5.5		709	11.0	260	371		
1 N HCl	mean	5862	299	62.8	16.8	16.1	834	27.0	404	787		
	Stdev	3224	196	41.4	7.5	9.4	1253	21.9	354	563		
aqua regia	mean	67439	1039	233	55.9	180	2645	102	1209	2546		
	Stdev	31499	776	157	30.2	96.3	3838	66.5	1273	2254		
DCB	mean	13535	244	40.8	n.d.	19.8	n.d.	50.7	n.d.	508		
	Stdev	15610	225	21.0		8.8		24.5		435		

Note: n.d. = not detected.

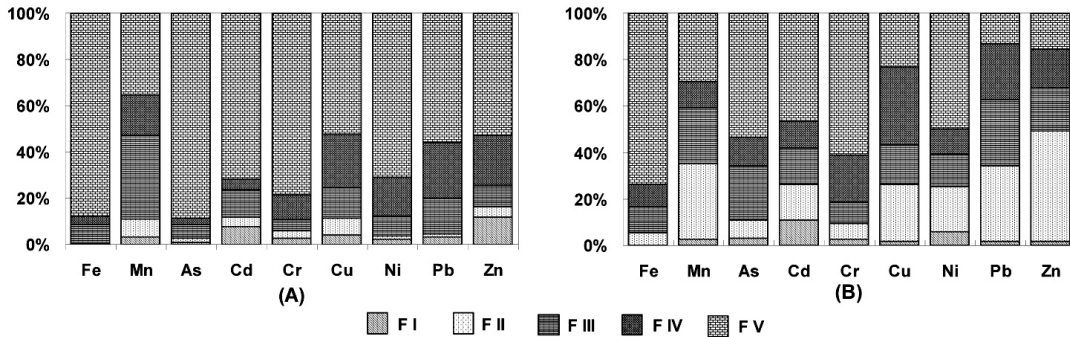
보편 산업단지주변시료에서 10% 미만(2.5~9.9%)으로 비오염토양, 폐광산주변토양에서의 20% 이상의 함량에 비해 낮은 함량을 보이고 있다.

### 토양 내 중금속 함량

토양 내 중금속의 추출방법별 함량의 평균값을 표 3에 나타내었다. 2010년 이전까지 우리나라에서는 카드뮴, 구리, 납은 0.1 N HCl 용출법, 비소는 1 N HCl 용출법, 니켈, 아연은 왕수를 이용한 용출법을 사용하며, 토양의 용도에 따라 그 기준치를 달리 하여 적용하였다. 2010년 토양환경보존법의 개정으로 현재 위의 모든 원소에 대하여 왕수 추출법을 사용하도록 개정되었으나 연구가 진행될 당시의 토양환경보존법을 적용하여 분석조건 및 기준치를 인용 및 기술하였다. 밭, 임야 등의 경우 ‘가’지역 기준치를 적용하고, 공장지역이나 도로 등의 경우에는 ‘나’지역의 기준치를 적용한다. 본 연구에서는

비오염지역토양 및 폐광산주변토양에는 ‘가’지역 기준을 산업단지주변시료에 대해서는 ‘나’지역 기준을 적용하여 비교 하였다. 따라서 각 중금속에 맞는 용출법과 그에 따른 기준을 살펴보면 비오염지역 토양에서는 토양오염우려기준치 이하의 함량이 검출되었다. 비오염지역토양의 왕수추출에서 크롬, 구리, 니켈, 납, 아연이 검출되었지만 토양오염우려 기준치를 초과하지 않았다.

폐광산주변토양에서 1 N HCl을 이용해 용출된 비소의 함량은 평균 293±3685 mg kg<sup>-1</sup>로 토양오염우려기준(6 mg kg<sup>-1</sup>)을 크게 초과하고 있으며, 대책기준(15 mg kg<sup>-1</sup>)을 19배 초과하여 검출되었다. 산업지역주변시료의 비소 함량은 평균 62.8±41.4 mg kg<sup>-1</sup>으로 토양오염우려기준(20 mg kg<sup>-1</sup>) 및 토양오염대책기준(50mg kg<sup>-1</sup>)을 초과하였다. 폐광산주변 지역의 비소 오염도가 높게 나타난 것은 폐광석 및 광물찌꺼기 내에 존재하는 유비철석(AsFeS) 내에 존재하는 비소가 용출되어 토양에 농집되었기 때문



**Fig. 1.** The percentage distribution of each metal fraction by sequential extraction method (Ahn *et al.*, 2002). (A) Abandoned mine area soils. (B) Industrial complex soils and road side sediments. FI : exchangeable; FII : carbonate; FIII : reducible; FIV : oxidizable; FV : residual.

으로 판단된다. 산업지역주변시료의 경우 산업단지 내 비소화합물 사용 등으로 발생한 비산 비소가 토양에 축적되면서 오염된 것으로 판단되나 그 양은 폐광산주변토양보다는 낮은 함량을 보인다.

0.1 N HCl을 이용해 추출된 폐광산주변토양 내 카드뮴, 구리, 납의 평균 함량은 각각  $5.6 \pm 3.1 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $19.1 \pm 22.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $20.4 \pm 20.9 \text{ mg kg}^{-1}$ 로서, 카드뮴이 토양오염대책기준( $4 \text{ mg kg}^{-1}$ )을 초과하여 검출되고 있으며 구리, 납은 토양오염우려기준(구리  $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , 납  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ )을 초과하지 않았다. 산업단지주변시료의 경우 카드뮴, 구리, 납의 평균 함량은 각각  $11.8 \pm 5.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $402 \pm 709 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $261 \pm 260 \text{ mg kg}^{-1}$ 로서, 카드뮴, 구리가 토양오염우려기준(카드뮴  $12 \text{ mg kg}^{-1}$ , 구리  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ )을 초과하고 있으며 납의 경우는 토양오염우려기준( $400 \text{ mg kg}^{-1}$ )에 근접한 양이 검출되었다. 폐광산주변토양 구리, 납의 경우 오염기준치를 넘지 않고 있지만, 왕수추출의 함량은 상대적으로 높다. 폐광산주변토양의 경우 비소와 같이 폐광석, 광물찌꺼기 내 존재하는 금속광물의 풍화, 용탈 등에 의해 토양에 중금속이 유입되어 농집된 것으로 판단되며, 산업단지의 경우 합금속도료의 사용, 화석연료의 분진, 자동차 배출물 등으로 인해 발생한 중금속이 주변 지역 토양에 유입된 것으로 판단된다.

왕수를 이용해 추출하는 중금속 함량에서 폐광산주변토양을 살펴보면 니켈( $748 \pm 1524 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 아연( $839 \pm 1472 \text{ mg kg}^{-1}$ )이 검출되었다. 아연은 토양오염우려기준을 초과하고, Ni는 토양오염 대책기준을 초과하여 검출되었다. 산업단지 주변시료는 니켈( $292 \pm 66.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), 아연( $1159 \pm 2254 \text{ mg kg}^{-1}$ )

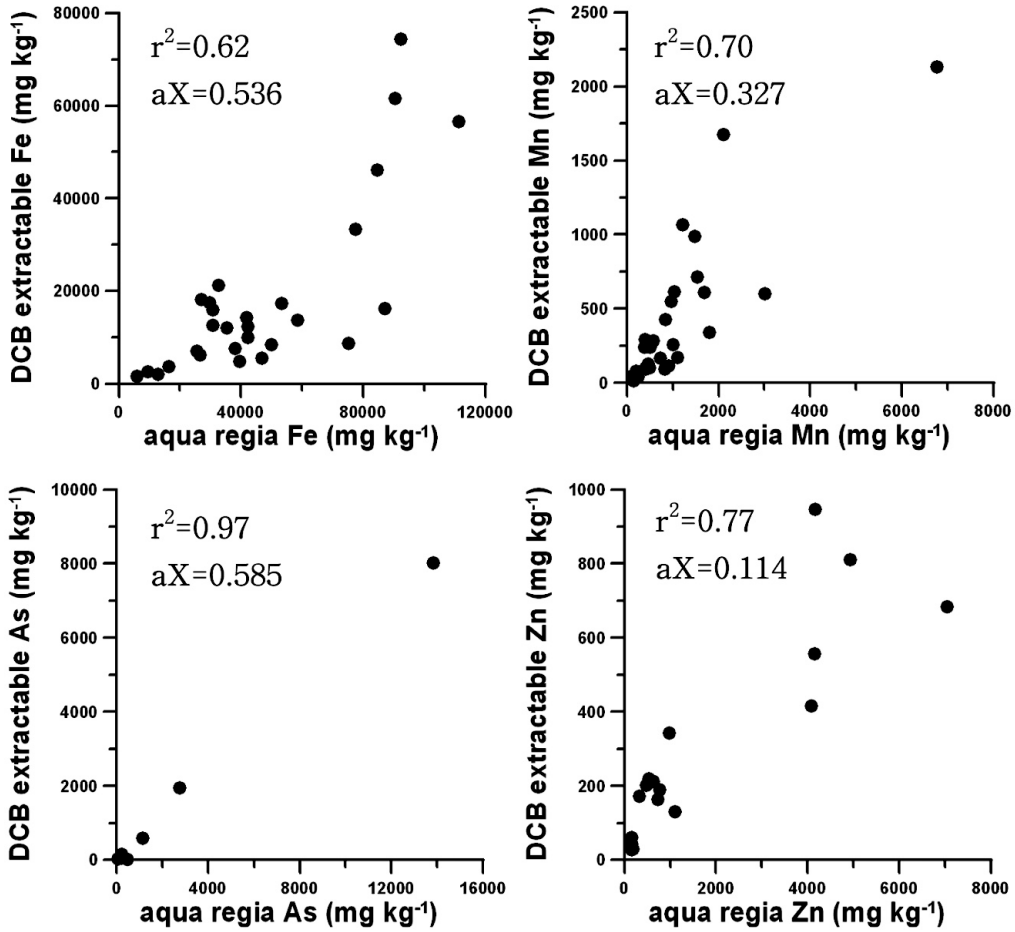
으로 토양오염우려기준을 초과하여 검출되었다. 폐광산주변토양의 니켈의 경우 염기성화성암 내 존재하는 광물에 치환된 원소들이 풍화 등에 의하여 토양에 농집되거나 폐광석, 광물찌꺼기 내 존재하는 광물의 철 등을 치환하여 존재하는 니켈이 용탈된 것으로 판단되며, 아연은 섬아연석 등의 광물에 의해 오염된 것으로 판단된다. 산업단지주변지역시료의 경우에는 화석연료의 분진 및 산업시설의 부식 등에 의해 오염된 것으로 판단된다.

이처럼 다양한 중금속이 오염된 폐광산주변토양과 산업단지주변지역의 오염원인을 전체적으로 비교하여 보면 폐광산주변토양의 경우 광업활동에 의한 오염과 염기성 모암의 풍화에 의해 자연적으로 농집된 특징을 지닌 반면, 산업단지주변지역에서는 화석연료의 사용, 산업활동, 산업부산물의 방치 등에 의해 오염된 것으로 판단된다.

#### 토양 내 중금속 존재형태

토양 내에 함유된 중금속의 존재형태는 광물 표면에 흡착, 탄산염광물, 산화광물 및 황화광물 등과 침전, 유기물과의 결합, 기타 규산염광물의 입자격자 사이에 수반된 상태로 존재하는 것이 일반적이다(정명채, 1994). 연속추출법은 토양의 여러 구성 광물과 수반되는 금속원소의 상대적인 결합세기와 물리화학적 환경의 변화에 따라 발생할 수 있는 잠재적인 화학반응에 관한 정보를 제공하고, 또한 산화/환원 환경의 변화 시 발생할 수 있는 중금속의 상대적인 이동도에 관한 정보를 제공한다. 폐광산주변토양과 산업단지주변지역의 토양을 연속추출법을





**Fig. 2.** Relationships between the aqua regia and DCB extractable metals.  $r^2$  is the square of correlation coefficient between the concentration of the aqua regia and DCB extractable metals.  $aX$  is the slope of the correlation.

이용하여 중금속 존재형태별 농도를 파악하고, 백분율로 계산된 존재형태를 평균값을 이용하여 중금속 별로 존재형태를 파악하였다(그림 1).

중금속의 전체적인 존재형태를 폐광산주변토양과 산업단지주변시료로 구분하여 비교하여 보면 폐광산 주변토양의 경우 reducible형태, oxidizable형태, residual형태가 80% 이상을 차지하고 있으며 대부분 residual형태가 가장 우세하게 나타나고 있다. oxidizable형태는 폐광석 및 광물찌꺼기 등에 포함되어 있는 황화광물과 함께 존재하는 중금속 형태로 비교적 안정한 형태로 분류된다. 또한 폐광산주변토양은 대부분 산성을 띄고 있어 carbonate형태가 모든 중금속에서 10% 미만으로 낮게 검출되었다.

그러나 산업단지주변시료의 경우 carbonate형태가 철, 비소, 크롬을 제외한 모든 중금속에서 나타나고 있다. 이는 토양 pH가 중성을 나타내고, 방해석, 철 백운석 등의 탄산염 광물들이 토양 내 존재하면서 이들 중금속의 형태에 영향을 미친 것으로 판단된다. 시료채취지역 및 중금속의 종류에 따라 차이는 있지만 모든 중금속은 reducible, oxidizable, residual 형태인 III~V 단계에 50% 이상이 존재하는 것으로 파악된다. 이에 따라 대부분의 중금속이 reducible 형태 이상의 결합력을 지니며 토양 내에 존재하는 것으로 파악된다.

연속추출법의 reducible형태의 경우 비정질의 산화철/산화망간 형태를 주로 추출하는 방법이다. 따

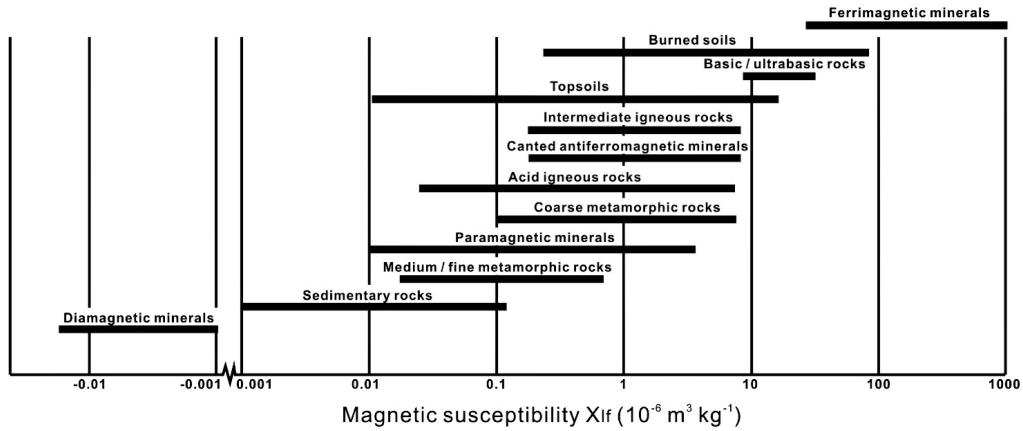


Fig. 3. Typical ranges of magnetic susceptibility values measured for environmental materials and minerals (Dearing, 1999).

라서 결정질 산화철, 산화망간과 함께 거동하는 원소들은 이 단계에서 추출되지 못하고 residual 형태로 분류되는 경우가 많다. 이를 보완하기 위해 DCB 추출법을 활용하여 산화철, 산화망간과 산화철, 산화망간의 용해에 따른 중금속 용출량을 파악하여, 왕수추출법의 중금속 함량과 비교하였다. 왕수추출법의 중금속은 연속추출 I~V단계까지의 총량을 나타내고, DCB 추출법은 산화철, 산화망간의 총량과 이들이 용해됨에 따라 용출된 중금속을 파악할 수 있다. 비소, 아연 외의 중금속은 DCB 추출법에서 검출되지 않았으며, 왕수추출과 DCB 추출의 철, 망간, 중금속의 상관관계를 살펴보면 철( $r^2=0.62$ ,  $aX=0.536$ ), 망간( $r^2=0.70$ ,  $aX=0.327$ ), 비소( $r^2=0.97$ ,  $aX=0.585$ ), 아연( $r^2=0.77$ ,  $aX=0.114$ )에서 높은 상관관계( $r^2$ )를 보여주었다(그림 2). 또한 시료 내 왕수추출 철 함량의 54%, 망간함량의 33%가 산화철, 산화망간의 형태로 존재하고 있는 것으로 판단된다. 산화철, 산화망간 용해에 따라 용출된 중금속 원소의 함량을 살펴보면 비소와 아연이 높은 상관관계를 보이며 나타나고 있다. 비소의 경우 58% 이상이 산화철/산화망간 형태가 용해됨에 따라 용출되었다.

앞선 연속추출 결과와 비교하면 비소의 경우 폐광산주변토양에서는 reducible 형태가 10% 미만으로 나타났고 산업단지주변시료에서도 23.5% 정도의 reducible 형태가 확인되었지만, DCB 추출실험결과 비소의 58%가 산화철/산화망간형태로 거동하고 있는 것으로 판단되었다. 이는 시료 내 존재하는 대부분의 비소가 reducible 형태의 산화철/산화망간으로

존재하지 않고 결정질 산화철/산화망간형태로 존재하고 있음을 의미한다. 아연의 경우 왕수추출 아연의 함량과 DCB 추출 아연의 함량이 높은 상관관계를 보임에도 불구하고 추세선의 기울기가 0.114로 나타나 약 11% 정도의 아연이 산화철 산화망간의 형태로 거동하고 있는 것으로 보인다. 이를 아연의 연속추출결과를 비교하여 보면 폐광산주변토양에서는 oxidizable 형태와 exchangeable 형태가 일부 나타나고, 산업단지주변시료에서는 carbonate 형태, oxidizable 형태가 reducible 형태보다 우세하게 나타남을 알 수 있다. 이는 DCB 추출법의 특징에 따른 carbonate 형태와 oxidizable 형태의 아연이 함께 검출되지 않으면서 낮게 나타난 것으로 판단된다. 카드뮴, 구리, 크롬, 납, 니켈의 경우 DCB 추출에서 검출되지 않거나 일부 시료에서만 나타났다. 이는 DCB 추출에 의해 용해되지 못한 결정도가 높은 적철석, 자철석 등과 거동하거나 residual 형태로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 산화철/산화망간 형태와 함께 거동하는 중금속의 종류 및 함량은 더 많을 것으로 판단된다.

#### 토양 대자율의 분포 특성

그림 3은 Dearing (1999)이 제시한 암석의 종류 및 토양의 종류에 따른 대자율 분포를 나타낸 것이다. 퇴적암의 경우 대부분  $0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$  이하에 분포를 하고 대부분의 암석 및 토양의 경우  $0.01 \sim 10 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 에 대자율이 분포하게 된다. 표 4에서 시료의 대자율을 살펴보면  $0.001 \sim 2.1 \times 10^{-6}$

**Table 4.** Magnetic susceptibility values of the soil samples.

Sample	X <sub>lf</sub> <sup>a)</sup> 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	X <sub>fd</sub> <sup>b)</sup> (%)	Remark	Sample	X <sub>lf</sub> 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	X <sub>fd</sub> (%)	Remark	Sample	X <sub>lf</sub> 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	X <sub>fd</sub> (%)	Remark
DJ-1	0.005	3.1	U.S. <sup>d)</sup>	US-1	0.653	1.1	A.M.S. <sup>e)</sup>	OS-1	0.742	0.6	U.R. <sup>f)</sup>
DJ-2	0.006	3.1		US-2	0.445	3.9		OS-2	0.725	1.0	
ST-1	0.072	3.6		SAD-1	0.013	3.0		OS-3	0.831	0.9	
HY-1	0.022	2.0		SAD-2	0.177	0.2		OS-4	0.378	1.4	
EG-1	0.011	0.0		JIK-1	0.165	2.2		OS-5	2.131	1.2	
SD-1	0.025	2.3		SD-2	0.035	4.2		DH-1	1.795	0.6	
GN-1	0.372	1.7		HJ-1	0.068	2.1		DH-2	0.730	0.7	
GT-1	0.080	4.6		KR-1	0.106	2.0		DH-3	0.358	1.7	
NS-1	0.053	3.2		GP-1	0.025	4.4		DH-4	0.242	1.9	
HS-1	0.136	1.4		GP-2	0.051	4.0		DH-5	1.828	1.0	
Mean	0.078	2.2	Mean	0.174	3.0	Mean	0.976	1.1			
Stdev <sup>c)</sup>	0.111	1.4	Stdev	0.211	1.3	Stdev	0.684	0.4			

a) low frequency magnetic susceptibility; b) percentage frequency dependent susceptibility; c) standard deviation; d) unpolluted soil; e) abandoned mine area soil; f) industrial complex soils and roadside sediment

m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>에 넓게 분포하지만, 일반적인 표토의 대자율 범위에서 크게 벗어나지 않고 있음을 확인할 수 있다.

비오염 지역 토양은 0.005~0.136 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>을 나타낸다. GN-1 시료의 경우 적철석의 함량이 높아 대자율이 0.372 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>로 높게 나타난 것으로 판단된다. 폐광산주변토양의 경우 0.013~0.653 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>의 범위로 비오염토양보다 높은 값을 나타내고 있다. US-1, US-2 토양의 경우 토양 내 적철석의 함량이 높게 관찰되며, US-1의 경우는 강자성 광물인 자철석이 관찰되어 대자율 값이 평균값보다 높은 0.653 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>의 값을 보이는 것으로 판단된다. US-2의 경우는 자철석은 확인되지 않았지만 10.6%의 높은 적철석 함량을 보임에 따라 0.445 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>의 대자율 값이 나타난 것으로 판단된다. 산업단지 및 도로퇴적물의 경우는 0.242~2.131 × 10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>의 범위로 비오염토양, 폐광산주변토양에 비해 매우 높은 값을 나타낸다(표 4). 산업단지 내 대부분의 토양의 XRD 분석결과 자철석, 적철석 등 자성광물이 관찰되었으며, 그 외의 시료에서도 XRD 분석에서 검출되지 않은 미량의 자철석 등의 자성광물이 함유되어 있어 대자율이 높게 측정된 것으로 판단된다.

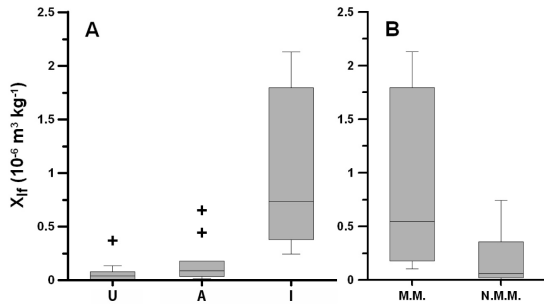
비오염토양 및 폐광산주변토양시료가 산업단지 및 도로퇴적물에 비해 X<sub>fd</sub> %가 높은 이유는 토양 내 점토광물 등의 입도가 낮은 물질의 영향을 받은 것으로 판단된다(표 4). 또한 본 연구의 시료에는 초

상자성 광물이 존재하지 않는 것으로 판단된다(Deering, 1999). 적철석, 자철석을 함유하고 있는 토양이 상대적으로 높은 대자율 값을 나타내고 있다(그림 4). 토양 내 석영, 장석 등 반자성 광물의 함량은 음의 대자율 값을 지녀 전체 토양대자율에서 음의 값을 지닐 수 있으나 양의 대자율 값에 비해 값이 매우 작아 전체 대자율에는 영향을 미치지 못한다. 적철석, 자철석 등의 함철 광물은 높은 대자율이 토양 대자율에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다. Magiera *et al.* (2006)에 따르면 적철석과 자철석은 대자율 값이 매우 큰 차이를 보인다. 따라서 토양의 대자율은 산화철 광물의 종류와 그 함량에 따라 변화되는 것으로 판단된다.

토양 내 철, 망간 및 중금속 원소와 대자율의 상관관계

토양 대자율과 토양 내 중금속 함량의 상관성을 알아보기 위해 대자율과 중금속원소의 함량 간의 상관분석을 실시하였다. 상관분석은 상용통계프로그램인 SPSS 10.0 프로그램을 이용하였다.

왕수로 추출한 중금속 함량과 대자율의 상관성을 분석한 결과, 대자율과 철(r=0.608, p<0.01), 망간(r=0.615, p<0.01), 크롬(r=0.714, p<0.01), 카드뮴(r=0.544, p<0.05), 니켈(r=0.645, p<0.05), 납(r=0.703, p<0.01), 아연(r=0.496, p<0.01) 함량은 비교적 높은 정(+)의 상관관계를 보여주었다. 그



**Fig. 4.** Plots showing the distribution of magnetic susceptibility. (A) Classification according to soil sample origin. (B) Classification according to mineralogy. U: unpolluted soils, A: abandoned mine soils, I: industrial complex soils and road side sediments, M.M.: samples including magnetic minerals, N.M.M.: samples not including magnetic minerals.

러나 왕수 추출된 비소와 구리의 함량은 대자율과 의미있는 상관관계가 없었다. 카드뮴, 크롬, 니켈, 납, 아연의 경우 전이금속속에 속하는 자기모멘트가 높은 원소에 속한다. 따라서 토양에서 전체적인 자기모멘트를 증가시켜 전체 대자율에 영향을 주기 때문에 대자율과 높은 상관성을 나타낸 것으로 판단된다. 비소의 경우 자기 모멘트가 상대적으로 작은 원소에 속하기 때문에 상관성이 낮게 분석된 것으로 판단된다. 그러나 구리의 경우 대자율과 상관성이 높다고 보고된 기존의 연구들과 불일치한 결과를 보여주었다. 구리는 단일원소 광물일 경우 자기모멘트가 높은 원소에 속하지만, 구리계열의 광물 또는 화합물로 존재할 경우 상자성을 띄어 대자율이 낮은 것으로 알려져 있다(Lu *et al.*, 2007b; Svoboda, 2004). 따라서 자기모멘트를 높이지 못하고 광물 또는 화합물을 이루어 상자성의 성질이 나타남으로 인해 대자율과 상관성이 낮게 나타날 수 있다.

대자율에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단되는 원소인 철과 망간은 전이금속속 원소와 치환되어 광물을 이루기도 한다. 그러나 대자율은 자기모멘트가 큰 원소에 의해 주로 결정되는 특성이 있기 때문에 자기모멘트가 큰 철과 망간을 소량의 다른 원소가 치환하여도 철과 망간에 의한 대자율 발생 효과에 영향이 작다. 따라서 철, 망간과 함께 거동하는 중금속 원소들을 파악함에 따라 대자율과 중금속의 관계를 간접적으로 인지할 수 있다고 판단된다.

왕수추출 철과 중금속원소 함량 간의 상관성을

살펴보면 카드뮴( $r=0.761$ ,  $p<0.05$ ), 크롬( $r=0.660$ ,  $p<0.01$ ), 구리( $r=0.553$ ,  $p<0.01$ )가 상관성이 높게 나타나고 있다. 또한 왕수추출 망간과 상관성이 높은 원소는 크롬( $r=0.594$ ,  $p<0.05$ ), 니켈( $r=0.847$ ,  $p<0.01$ ), 아연( $r=0.485$ ,  $p<0.01$ ) 등이다. 즉, 비소와 납을 제외한 카드뮴, 크롬, 구리, 니켈, 아연이 철, 망간과 함께 거동하는 것으로 나타났다. 산화철, 산화망간은 중금속 흡착력이 높아 다양한 중금속을 흡착하여 토양 내 존재하고 있는 것으로 알려져 있다. 산화철 및 산화망간과 중금속 원소 함량 간의 상관관계 분석 결과, 산화철과 비소( $r=0.533$ ,  $p<0.05$ ), 니켈( $r=0.579$ ,  $p<0.05$ )의 상관성이 높게 나타나고, 산화망간 또한 비소( $r=0.713$ ,  $p<0.05$ ), 니켈( $r=0.744$ ,  $p<0.05$ )과 상관성이 높게 나타난다. 이는 비소와 니켈은 산화철, 산화망간 형태에 흡착되어 함께 거동함을 암시한다. 따라서 토양 내 중금속은 대자율과 높은 정의 상관관계를 보이며 토양 내 존재하며, 철, 망간을 치환하여 존재하거나 산화철, 산화망간과 흡착 또는 공침되어 존재하는 것으로 판단된다.

#### 산화철, 산화망간과 대자율의 관계

그림 5는 산화철, 산화망간의 함량과 대자율 값을 비교한 그림으로 크게 세 그룹으로 분류하여 분석하였다. I 그룹은 산화철 함량이 낮음에도 불구하고 높은 대자율 값을 나타내고 있다. 주로 산업단지 주변시료가 속하며, 자철석이 확인된 OS-3, OS-5, DH-1의 시료에서 대자율이 0.831~2.13 범위의 대자율을 보이며, DCB 추출에 의한 산화철, 산화망간의 함량은 각각 1.2~2.3%, 0.03~0.09%로 낮은 함량을 보인다. 이는 산화철, 산화망간의 함량이 낮음에도 불구하고 산화철이 자철석과 같은 강자성 광물로 존재함에 따라 대자율이 높게 나타난 것으로 판단된다. II 그룹은 산화철 함량이 증가함에 따라 대자율이 증가하고 경향을 보인다. GN-1, US-1, DH-5의 시료가 이에 속하며, GN-1시료에서는 적철석이 확인되었고, US-1시료에서는 적철석과 함께 자철석이 확인되었으며, DH-5 시료에서는 자철석이 확인되었다. DCB 추출에 의한 산화철, 산화망간의 함량은 각각 2.5~8.1%, 0.07~0.26로 나타났다. 이는 산화철이 반강자성의 성질을 지녀 산화철 함량이 증가함에 따라 대자율이 상승 하는 것으로 판단된다. III 그룹은 산화철 함량이 높음에도 불구하고 대자율 값은 낮게 나타난다. 이는 산화철이 비정

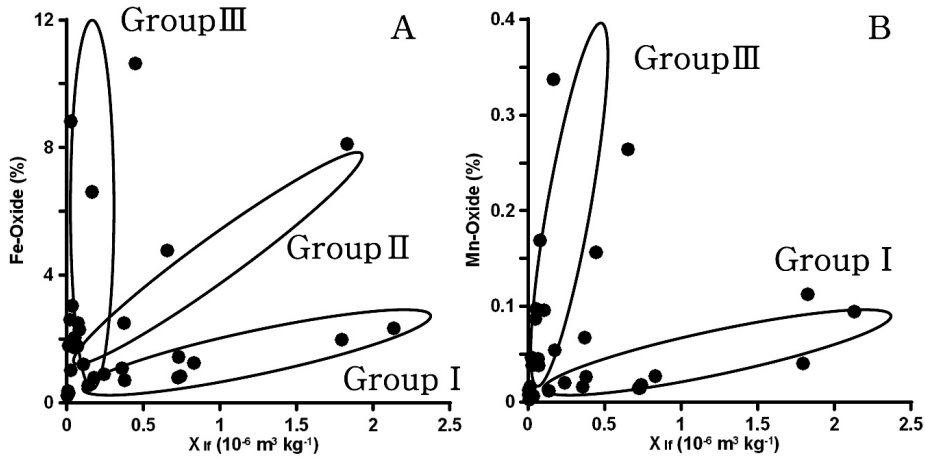


Fig. 5. The magnetic susceptibility and the contents of Fe-oxide (A) and Mn-oxide (B) in the soil samples.

Table 5. Correlation coefficients between magnetic susceptibility and selected elements

	M.S. <sup>a)</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	MnO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	Aqua regia extractable elements													
				Al	Fe	Mn	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn				
M.S.	1.000																
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.184	1.000															
MnO <sub>2</sub>	0.106	<b>0.524**</b>	1.000														
Al	-0.211	-0.162	0.101	1.000													
Fe	<b>0.608**</b>	<b>0.616**</b>	<b>0.393*</b>	-0.088	1.000												
Mn	<b>0.615**</b>	0.203	<b>0.435*</b>	0.229	<b>0.528**</b>	1.000											
As	-0.106	<b>0.533*</b>	<b>0.713*</b>	-0.058	0.476	-0.092	1.000										
Cd	<b>0.544*</b>	-0.339	-0.375	-0.117	<b>0.761*</b>	0.211	-0.031	1.000									
Cr	<b>0.714**</b>	0.379	0.358	-0.395	<b>0.660**</b>	<b>0.594*</b>	0.611	0.159	1.000								
Cu	0.199	-0.196	-0.187	-0.176	<b>0.553**</b>	0.079	-0.028	0.552	0.286	1.000							
Ni	<b>0.645*</b>	<b>0.579*</b>	<b>0.744*</b>	0.108	0.656	<b>0.847**</b>	0.366	0.276	0.584	-0.133	1.000						
Pb	<b>0.703**</b>	-0.207	-0.201	-0.113	0.330	0.360	-0.198	0.687	0.643*	0.407	0.663	1.000					
Zn	<b>0.496**</b>	-0.107	0.016	0.124	0.340	<b>0.485**</b>	-0.205	-0.023	0.278	0.173	0.112	0.396	1.000				

\* Significant at p=0.05, \*\* Significant at p=0.01, <sup>a)</sup> M.S.: Magnetic susceptibility, <sup>b)</sup> DCB extractable

질 또는 상자성 광물의 형태로 존재함에 따라 그 양에 비해 대자율이 낮게 측정된 것으로 판단된다. 산화망간과 대자율의 관계도 산화철과 유사한 형태를 보이고 있다. 이는 산화철, 산화망간이 유사한 거동을 보임에 따라 산화철에 의한 대자율 상승과 유사한 경향을 보인 것으로 판단된다. 따라서 기본적으로 토양의 대자율을 결정하는 것은 토양 산화철의 함량이지만, 그 토양 내 산화철 광물의 종류

및 물리적 특성에 따라 대자율의 변화 양상이 다르게 나타날 수 있음을 보여준다.

### 결론

시료의 화학적 특성 분석결과 비오염지역토양은 pH, EC, CEC, 작열감량은 우리나라 일반적 토양과 유사한 값이었으나, 폐광산주변토양은 평균 pH 5.4

로 산성이며 EC는 비오염지역토양보다 높은 값으로 나타났다. 산업단지주변시료 pH는 평균 7에 가까운 중성이었으며 CEC 및 작열감량은 낮게 나타났다.

시료의 XRD 정량분석결과 비오염지역토양에서는 모암에 따라 다양한 광물이 분포하고 있지만, 적철석과 자철석은 거의 관찰되지 않았다. 폐광산주변토양은 폐광석, 광물찌꺼기 등의 영향으로 적철석이 많이 확인되었고, 일부시료에서는 자철석도 존재하였다. 산업단지주변시료에서는 방해석과 철백운석 등의 탄산염 광물들이 대부분의 시료에서 확인되었는데 이는 콘크리트 분진 등이 토양에 집적되어 나타난 것으로 판단된다.

폐광산주변토양 및 산업단지주변시료 내 대부분의 중금속이 토양오염우려기준치를 초과하여 검출되었다. 중금속의 존재형태를 파악하기 위한 연속추출 실험 결과, 폐광산주변지역에서 철, 망간, 중금속 원소들은 reducible, oxidizable, residual 형태로 80% 이상, 산업단지주변시료에서는 50% 이상 존재하였다. 산업단지주변시료의 경우 탄산염 광물의 영향으로 carbonate형태가 높게 나타났다. 시료 내 철, 망간, 비소, 아연의 경우 DCB추출과 왕수추출함량이 높은 상관관계를 나타내었으며, 철과 비소는 각각 왕수추출함량의 54%, 58%가 산화철, 산화망간과 함께 거동하는 것으로 나타났다.

대자율은  $0.005 \sim 2.131 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ 의 범위로서, 시료 내에 적철석, 자철석 등 산화철 광물이 존재할 경우 대자율이 높게 측정되었다. 토양 내 중금속 함량과 대자율의 상관관계를 살펴본 결과 철( $r=0.608$ ,  $p<0.01$ ), 망간( $r=0.615$ ,  $p<0.01$ )과 유의한 정의 상관관계를 보였으며, 카드뮴( $r=0.544$ ,  $p<0.05$ ), 크롬( $r=0.714$ ,  $p<0.01$ ), 니켈( $r=0.645$ ,  $p<0.05$ ), 납( $r=0.703$ ,  $p<0.01$ ), 아연( $r=0.496$ ,  $p<0.01$ ) 등의 중금속 원소와도 유의한 정의 상관관계를 보였다. 철, 망간 및 중금속원소들 간의 상관관계를 살펴본 결과 왕수로 용출된 철, 망간 함량과 카드뮴, 크롬, 구리, 니켈, 아연 등의 중금속 함량이 정의 상관관계를 보이고 있다. 또한 산화철 및 산화망간 함량은 비소 및 니켈 함량과 밀접한 상관성이 있는 것으로 나타났다. 이는 비소와 니켈은 산화철, 산화망간에 흡착되어 함께 거동함을 암시한다. 따라서 토양 내 중금속은 대자율과 높은 정의 상관관계를 보이며 토양 내 존재하며, 철, 망간을 치환하여 존재하거나 산화철, 산화망간과 흡착 또는 공침되어

존재하는 것으로 판단된다.

## 사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 주요 사업인 ‘급경사지 및 휴폐광산 지역의 재해예방기술개발’ 과제와 환경부 토양·지하수 오염방지기술개발사업인 ‘고구배 자력분리를 이용한 중금속 오염토양복원기술 개발’ 과제의 지원을 받아 수행되었습니다. 논문의 심사를 맡아 세심한 원고 검토를 해주신 세종대학교 정명채 교수님과 충남대학교 유용재 교수님께 감사드립니다.

## 참고문헌

- 김계훈 외 13인 (2006) 토양학. 향문사, 서울, 471p.
- 안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화광미내 고상 비소의 광물학적, 화학적 특성 및 용출 가능성 평가. *자원환경지질*, 36, 27-38.
- 안주성, 전철민, 김구영, 고경석, 박기화 (2006) 제주도 일부 화산회토양의 지화학적 특성 및 중금속원소 분포. *한국지구시스템공학회지*, 43, 602-614.
- 이윤수, 도성재, 박용희, 서광수, 김주용 (2001) 한반도 서부의 역사시대의 유적지로부터 구한 고고지자기 연구 : 한반도 시험적 고영년변화 곡선에의 적용. *지질학회지*, 37, 115-132.
- 이평구, 김성환, 소철섭 (2001) 서울시 우수관퇴적물의 중금속 오염평가 및 연속추출방법을 이용한 중금속 유통도 평가. *지질학회지*, 37, 629-652.
- 정명재 (1994) 토양중의 중금속 연속추출방법과 사례연구. *자원환경지질*, 27, 469-477.
- 홍세선 (2004) 국내 중생대 화강암의 대자율 특성과 화학조성. *한국암석학회지*, 13, 16-33.
- 환경부 (2002) 토양오염정밀조사보고서. 환경부.
- Ahn, J.S., Kim, J.-H., Kim, J.G., Song, Y., and Moon, H.-S. (2003) Laboratory investigation of the geochemical behavior of metals in paddy soils contaminated with mine tailings. *Water, Air, And Soil pollution*, 150, 23-42.
- Allan, J.E.M., Coey, J.M.D., Resende, M., and Fabris, J.D. (1988) Magnetic properties of iron-rich oxisols. *Phys. Chem. Minerals*, 15, 470-475.
- Bitjukova, L., Scholger, R., and Birke, M. (1999) Magnetic susceptibility as indicator of environmental pollution of soils in Tallin. *Phys. Chem. Earth*, 24, 829-835.
- Chan, L.S., Ng, S.L., Davis, A.M., Yim, W.W.S., and Yeung, C.H. (2001) Magnetic properties and Heavy-metal Contents of contaminated seabed sediments of Penny's Bay, Hong Kong. *Environmental Geology*, 42,

- 857-870.
- Chan, L.S., Yeong, C.H., and Yim, W.W.S. (1997) Correlation between magnetic susceptibility and distribution of heavy metals in contaminated sea-floor sediments of Hong Kong Harbour. *Environmental Geology*, 36, 77-86.
- Dearing, J.A. (1999) *Environmental Magnetic Susceptibility : Using the Bartington MS2 System*. Chi Publishing, Kenilworth, U.K., 54p.
- Dearing, J.A., Dann, R.J.L., Lees, J.A., Loveland, J., and Maher, B.A. (1996) Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophys. J. Int.*, 124, 228-240.
- Dold, B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Journal of Geochemical Exploration*, 80, 55-68.
- Hanesch, M. and Scholger, R. (2002) Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. *Environmental Geology*, 42, 857-870.
- Heller, F., Strzyszcz, Z., and Magiera, T. (1998) Magnetic record of industrial pollution on forest soils of upper silesia (Poland). *J. Geophys. Res.*, 103, 17767-17774.
- Hoffmann, V., Knab, M., and Appel, E. (1999) Magnetic susceptibility mapping of roadside pollution. *Journal of Geochemical Exploration*, 66, 313-326.
- Hunt, C.P., Moskowitz, B.M., and Banerjee, S.K. (1995) *Magnetic properties of rocks and minerals. A handbook of physical constants* AGU Reference Shelf 3, 189-204.
- Jackson, M.L. (1956) *Soil Chemical Analysis - Advanced Course*. Pub. by the author, Dept. Soils, Univ. Wisconsin, Madison, WI, USA.
- Lee, B.D., Sears, S.K., Graham, R.C., Amrhein, C., and Vali, H. (2003) Secondary mineral genesis from chlorite and serpentine in an ultramafic soil toposequence. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 1309-1317.
- Lu, S.G., Xue, Q.F., Zhu, L., and Yu, J.Y. (2007a) Mineral magnetic properties of a weathering sequence of soils derived from basalt in Eastern China. *Catena*, 73, 23-33.
- Lu, S.G., Bai, S.Q., and Xue, Q.F. (2007b) Magnetic properties as indicators of heavy metals pollution in urban topsoils : a case study from the city of Luoyang, China. *Geophys. J. Int.*, 171, 568-580.
- Magiera, T., Lis, J., Nawrocki, J., and Strzyszcz, Z. (2002) *Magnetic Susceptibility of Soils in Poland*. PGI, Warszawa.
- Magiera, T., Strzyszcz, Z., Kapicka, A., and Petrovsky, E. (2006) Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. *Geoderma*, 130, 299-311.
- Mehra O.P. and Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with bicarbonate, *Clays Clay Miner.*, 7, 317-327.
- Nriagu, J.O. and Paeyna, J.M. (1988) Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. *Nature*, 333, 134-139.
- Petrovsky, E., Kapicka, A., Jordanova, N., and Boruvka, L. (2001) Magnetic properties of alluvial soils contaminated with lead, zinc and cadmium. *Journal of Applied Geophysics*, 48, 127-136.
- Petrovsky, E., Kapicka, A., Jordanova, N., Knab, M., and Hoffmann, V. (1998) Low-field magnetic susceptibility: a proxy method of estimating increased pollution of different environmental systems. *Environmental Geology*, 39, 312-318.
- Schmidt, A., Yarnold, R., Hill, M., and Ashmore, M. (2005) Magnetic susceptibility as proxy for heavy metal pollution: a site study. *Journal of Geochemical Exploration*, 85, 109-117.
- Spiteri, C., Kalinski V., Rosler W., Hoffmann V., Appel E., and MAGPROX team (2005) Magnetic screening of a pollution hotspot in the Lausitz area, Eastern Germany: correlation analysis between magnetic proxies and heavy metal contamination in soils. *Environ. Geol.*, 49, 1-9.3.
- Strzyszcz, Z. and Magiera, T. (1998) Magnetic susceptibility and Heavy Metals Contamination in soils of southern Poland. *Phys. Chem. Earth*, 23, 1127-1131.
- Strzyszcz, Z., Magiera, T., and Bzowski, Z. (1994) Magnetic susceptibility as an indicator of soils contamination in some regions of Poland. *Soil Sci. Am.*, 85-93 (Suppl. XLIV).
- Svoboda, J. (2004) *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. Springer Science, New York, 642p.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal. *Anal. Chem.*, 51, 884-850.
- Thompson, R. and Oldfield, F. (1986) *Environmental Magnetism*. Allen and Unwin, London, 227p.
- Wiriyaakittateekul, W., Suddhirprakarn, A., Kheorunernome, I., Smirk, M.N., and Gilkes, R.J. (2007) Iron oxides in tropical soils on various parent materials. *Clay Minerals*, 42, 437-451.

접수일(2010년 10월 5일), 수정일(1차 : 2010년 10월 25일), 게재확정일(2010년 12월 8일)