

달성폐광산 주변 식물의 중금속 오염에 대한 지화학적 연구

이재영* · 이인호* · 김석기*

Geochemical Study on Heavy Metal Pollution of Plants at Dalseong Abandoned Mine

Jae Yeong Lee*, In Ho Lee* and Suk Ki Kim*

ABSTRACT : The environments in the vicinity of the Dalseong mine has been much contaminated by heavy metals related to Cu-W ore deposit, which is of hydrothermal pipe type mineralized by quartz monzonite in the andesitic rocks. Chalcopyrite and wolframite are major ore minerals and sphalerite, galena and others are associated. To investigate the contamination of heavy metals in plants, samples of plants and soils were analysed by ICP for Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd and Cr. Most of ore-related heavy metals are anomalously high in plants and soils, which were contaminated by the development of Taehan Tungsten Mining Company. The mine produced 48,704 tons (M/T) of 4 wt.% Cu and 1,620 tons (S/T) of 70 wt.% of WO_3 during active mining activity from 1961 to 1971 but was closed in 1975. Wild plants growing at the mine area may be used to remove heavy metals from soils, which cause contaminations of plants, stream waters and groundwaters in the vicinity of the mine.

서 언

달성광산은 1938년에 금·은·동·황화철광산으로 등록되어 1954년부터 대한중석에 의하여 흑중석이 채굴되고 1971년까지 갱도 하8번까지 굴진되었다. 그리고 1961~1971년사이 11년간의 생산실적은 WO_3 (70 wt.%); 1,620 (S/T), Cu (4 wt.%); 48,704 (M/T)나 되었으나 (광진, 1972) 1975년 7월에 휴광, 1994년 6월에 폐광되었다. 그 후 1995년에 지표에 노출된 공동이 매립되고 현재는 광해방지작업이 실시되고 있으나 광산 주변의 토양은 이미 광상과 관련된 유해 중금속으로 심히 오염되어 (이재영 등, 1993; 이재영, 1995; 권광수 등, 1995; 이재영 등, 1996; 김석기, 1997) 인근 주민의 생활환경과 각종 농작물에 적지않은 피해를 주고 있으므로 광산의 침출수는 원천적으로 차단하고 오염된 토양은 깨끗한 새 흙으로 교체하는 등 이에 대한 대책연구가 필요하다.

그런데 오염된 토양은 넓은 면적에 걸쳐 교체하기 힘들고 또한 토양속에 묻혀 있는 폐석으로부터는 계속 중금속이 침출되어 나올 수 있으므로 이를 해결하기 위하여는 광산지역에 자생하고 있는 생활력이 강한 야생식

물을 이용하는 연구를 실시 해 볼 필요가 있다. 이러한 생각에서 최근에 실시된 본 광산주변의 토양과 식물의 중금속 오염에 대한 한 지화학적 연구 (이재영 등, 1996)에 의하면 칩과 썩은 오염된 토양에서도 잘 자라고 있으며 중금속의 집적량이 매우 높은 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 연구에서는 칩과 썩은 토양에서도 잘 자라고 중금속의 집적량이 높은 야생식물 (억새, 짚레)을 찾아내고 이를 중금속을 제거하는데 이용할 수 있을 뿐만 아니라 지화학탐사에도 이용할 수 있는지를 검토하였다.

지질 및 광상개요

달성광산일대는 안산암질암, 안산반암 및 석영안산암질 각력암과 이를 차례로 관입한 화강반암과 석영몬조니암으로 되어 있으며, 중생 내지 산성 암맥은 여러 곳에서 안산암질암을 관입하고 있다 (Fig. 1). 광산주변에 넓게 분포하는 안산암질암은 대체로 암녹색-암갈색을 띄우나 관입한 석영몬조니암에 의하여 프로펠라이트화, 건운모화 및 규화된 곳에서는 회백색을 띤다. 프로펠라이트화는 안산암질암이 유화수소, 유화알카리 및 탄산알카리 등을 많이 포함하는 열수용액으로 변질될 때 일어나는데, 본 역의 안산암질암은 광상 부근만이 아니라 상당히 넓은 범위

* 경북대학교 자연과학대학 지질학과 (Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

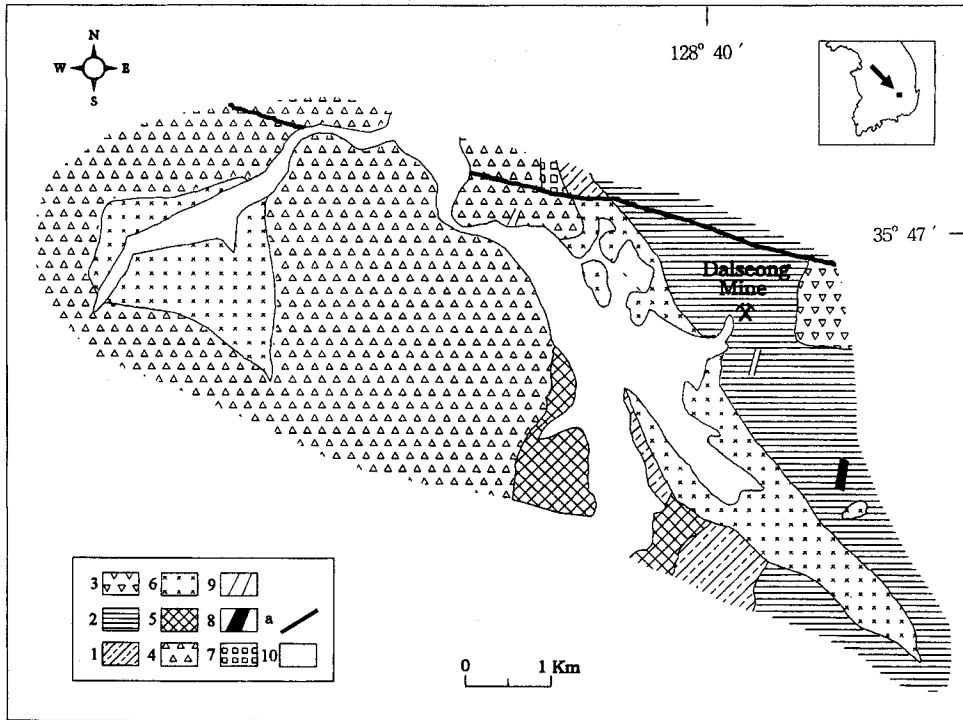


Fig. 1. Geological map of Dalseong Mine area. 1; Jain formation, 2; Andesitic rocks, 3; Andesite porphyry, 4; Intrusive dacite breccia, 5; Granite porphyry, 6; Quartz monzonite, 7; Felsites, 8; Intermediate dyke, 9; Acidic dyke, 10; Alluvium, a; Fault.

에 걸쳐서 변질되어 있으며, 미립의 황철석으로 광염되어 있다. 석영몬조니암은 모달조성에 의하면 화강암영역에 해당한다 (이재영 등, 1996; 김석기, 1997).

광상은 석영몬조니암의 관입으로 파쇄된 안산암질암내의 각력간을 충전한 파이프형 열수광상으로 주광석광물은 흑중석과 황동석이나 이 외에 미량의 휘창연석, 휘수연석, 회중석이 수반되며, 갭내의 안산암질 모암은 프로필라이트화로 황철석과 유비철석의 미정으로 많이 광염되어 있다 (김옥준, 박희인, 1962; 원종관, 김기태, 1965). 광화작용과 관련된 단층은 N40°E, 70°NW-60°SE 및 N60°-70°W, 70°SW-70°NE가 지배적이며, 절리는 N-S계, E-W계 및 NW계로 구분된다. 파이프상 광체의 수평단면은 타원형으로 상부에서는 약 100×50 m 이나 하부로 가면서 250 m×120 m로 커진다. N40°E의 단층은 본 광체의 장축방향과 그리고 N70°W의 단층은 광체의 단축방향과 거의 일치된다 (김선억, 1982).

시료의 채취, 처리 및 분석

달성폐광산은 구개구 앞쪽 오염된 토양은 1997년 여름 현지답사 당시 불도저로 제거하고 새 흙으로 메우는 광해

방지작업이 진행되고 있고 시료채취지점의 지형은 작업이 완료된 이후에는 원 지형도와는 다른 모양으로 되어 있을 것이므로 시료채취지점은 간략한 시료채취도 (Fig. 2)에 표시하였다. 시료는 광산의 구개구 앞쪽 (서쪽) 약 400 m 떨어진 지점을 기점으로 하여 점점 먼 방향으로 채취하였으며 역새와 절레의 분포와 토양의 채취가능 조건에 따라 간격은 약 100~150 m로 하였다. 시료의 처리와 분석방법은 다음과 같다.

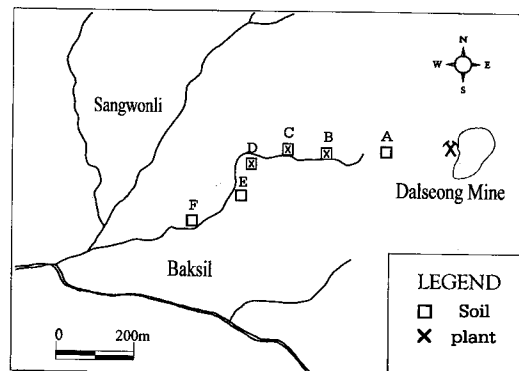


Fig. 2. Map showing sampling sites of soils and plants at Dalseong Mine area.

토양시료

토양의 윗 부분은 걷어내고 30 cm 내의 깊이에서 고루 채취한 시료를 햇빛과 건조기 (105°C)로 건조한 후 체 (60 mesh)로 쳐서 2개의 시험관에 2.5 g씩 정확히 평량하였다. 한 시험관에는 0.05 N HCl, 다른 시험관에는 1 N HCl를 20 ml씩 첨가하여 항온 진탕기 (50°C)에서 6시간 진탕하고 약 24시간 방치한 후 5C 여지로 여과하였다. 여액은 증류수로 50 ml가 되게 한 후 토양학 실험서 (최정 등, 1993)에 있는 1N (CH₃COO)₂Ca (pH 7.0) 법으로 분석하였다.

토양의 금속추출에 0.05 N와 1 N의 염산을 사용한 이유는 카드뮴은 매우 유독한 중금속이므로 꼭 분석해야 하는데 토양 중 함량은 0.05 N HCl로 추출할 때 식물의 집적량과 상관관계가 잘 나타나고 (渡邊, 小山, 1988) 본 광산의 토양에 많이 함유되어 있는 철산화물은 금속흡착력이 매우 높고 pH가 한 단위 증가하면 그 용해도는 1000배

나 감소 (Lindsay, 1979)하므로 pH=1.3인 0.05 N HCl와 비교하고 0.05 N HCl로서는 추출되지 않는 부분을 추출하기 위하여 pH=0인 1 N HCl을 사용하였다. 분석결과는 Table 1에 있다.

식물시료

야외에서 채취된 억새 (*Miscanthus sinensis* Andersson)와 짚레 (*Rosa multiflora* Thunberg)의 식물시료는 실내에서 세척, 건조 (105°C) 한 후 잎, 줄기, 뿌리로 구분하여 분말화하였다. 분말시료는 체 (20 mm)로 쳐서 10 g 썩을 자제도가니에 정확히 평량하고 뚜껑을 닫은 후 전기로 (600°C)에서 6시간 가열하여 회화하였다. 회화된 시료는 꺼내어 식힌 후 킬달플라스크에 넣고 H₂O₂ 1 ml와 혼합 분해액 (HNO₃:H₂SO₄:HClO₄ = 10:1:4) 10 ml를 주입하여 분해액이 백색이 될 때까지 완전분해시켰다.

Table 1. Heavy metal contents of soils from the Dalseong mine.

(unit : ppm)

HCl	Site	No.	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	
1/20 N	A*		11.0	91.19	6.77	0.78	3.17	0.04	2.16	0.11	0.05	
		B										
		1	42.3	32.43	10.65	0.35	2.11	0.032	0.944	0.045	0.004	
		2	69.5	9.54	3.76	0.98	0.96	0.015	0.056	0.015	0.005	
		3	11.0	91.19	6.77	0.78	3.17	0.044	2.155	0.114	0.049	
		av.	40.9	44.39	7.06	0.70	2.08	0.030	1.052	0.058	0.019	
		C	1	24.2	29.39	7.93	1.41	1.72	0.027	0.470	0.017	0.009
			2	45.3	41.13	2.89	1.98	1.21	0.043	0.535	0.021	0.012
			3	37.4	33.69	3.89	1.64	1.14	0.031	0.627	0.018	0.018
			av.	35.6	34.74	4.90	1.68	1.36	0.034	0.544	0.019	0.013
		D	1	14.9	30.47	14.28	1.74	1.91	0.041	0.591	0.287	0.014
			2	226.1	1.99	1.76	0.12	0.50	0.016	0.144	0.025	0.013
			3	58.2	2.94	2.67	2.05	0.31	0.015	0.033	0.004	0.008
			av.	99.7	11.8	6.24	1.30	0.91	0.024	0.256	0.105	0.012
		av.	(B+C+D)	58.73	30.31	6.07	1.23	1.45	0.026	0.617	0.061	0.015
	E*	av.	148.0	2.08	4.0	1.10	0.29	0.03	0.06	0.01	0.01	
	F*	av.	45.7	10.86	3.59	3.16	0.61	0.02	0.15	0.01	0.02	
1N	B	1	352.2	8.14	2.83	4.60	1.29	0.027	0.156	0.040	0.064	
			2	1692	11.88	28.15	33.01	2.30	0.041	1.105	0.408	0.144
			3	1298	122.9	12.35	31.71	4.94	0.127	1.533	0.244	0.176
			4	1114.1	47.64	14.44	23.11	2.84	0.065	0.931	0.230	0.128
	C	1	591.1	38.13	8.44	4.67	2.67	0.078	0.014	0.080	0.235	
			2	1692	29.28	16.35	80.64	6.36	0.067	2.406	0.451	0.386
			3	515.3	54.07	5.01	20.99	1.39	0.436	0.346	0.102	0.056
			av.	932.8	40.49	9.93	35.43	3.47	0.193	0.922	0.211	0.226
	D	1	887.8	31.91	13.09	7.20	2.60	0.140	0.024	0.088	0.228	
			2	1685	4.98	20.69	9.66	1.98	0.027	2.237	0.849	0.138
			3	603.9	4.54	38.26	26.58	1.23	0.023	2.027	0.290	0.072
			av.	1058.9	13.81	24.01	14.48	1.94	0.063	1.430	0.409	0.146
		Total average		1035.3	33.98	16.13	24.34	2.75	0.107	1.094	0.283	0.167
		Extractable ratio (1 N HCl/0.05 N HCl)		17.63	1.12	2.66	19.79	1.90	4.12	1.77	4.64	11.13

* data from Lee et al. (1996)

Table 2. Heavy metal contents of plants (*M. sinensis*, *R. multiflora*) from the Dalseong mine. (unit : ppm)

Season	Site	Plants	Parts	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	Remarks	
Spring	B	<i>M. sinensis</i>	Leaves	15.09	10.29	1.11	1.03	4.76	0.65	0.057	0.04	0.38		contents of elements in r>l (except Ni, Cr) r>s (except Ni) l>s (except Zn, Ni, Cd) s≐l (Co) general trend: r>l>s
			Stem	11.91	6.42	0.88	0.44	9.15	0.90	0.058	0.10	0.14		
			Root	1146	72.76	18.49	5.43	19.61	0.37	1.49	0.30	0.22		
			Comp	r>l>s	r>l>s	r>l>s	r>l>s	r>s>l	s>l>r	r>s,l	r>s>l	l>r>s		
		<i>R. multiflora</i>	Leaves	134	56.68	3.02	1.26	11.52	0.50	0.10	0.01	0.17		contents of elements in r>l (except Mn, Pb, Zn, Ni) s>r (except Fe, Cu, Co, Cd) s>l (except Fe, Mn) general trend: s>r>l
			Stem	119.4	23.63	4.64	1.32	11.97	5.02	0.14	0.02	0.54		
			Root	140.5	8.74	5.56	1.07	5.63	0.36	0.17	0.03	0.29		
			Comp	r>l>s	l>s>r	r>s>l	s>l>r	s>l>r	s>l>r	r>s>l	r>s>l	s>r>l		
	D	<i>M. sinensis</i>	Leaves	40.29	9.80	2.11	1.69	4.25	1.20	0.06	0.04	0.48		contents of elements in r>l (except Ni,) r>s (except Mn,) l>s (except Fe, Mn, Zn, Cd) general trend: r>l>s
			Stem	41.96	24.55	1.56	0.97	7.64	0.32	0.04	0.07	0.28		
			Root	971.85	16.72	25.75	20.89	10.95	0.99	0.25	0.51	0.66		
			Comp	r>s>l	s>r>l	r>l>s	r>l>s	r>l>s	l>r>s	r>l>s	r>s>l	r>l>s		
		<i>R. multiflora</i>	Leaves	194.9	19.36	7.98	1.82	14.61	0.37	0.13	0.09	0.29		contents of elements in l>r (except Cr) l>s (except Cr) r>s (except Fe) s≐r (Cd), s≐l (Co) general trend: l>r>s
			Stem	92.76	6.20	3.54	0.76	4.0	0.22	0.05	0.039	0.30		
			Root	114.6	6.56	4.12	0.88	4.34	0.25	0.06	0.038	0.35		
			Comp	l>s>r	l>r>s	l>r>s	l>r>s	l>r>s	l>r>s	l>r>s	l>r>s	l>s,r	r>s,l	
Comparison between species		Leaves	R>M	R>M	R>M	R>M	R>M	M>R	R>M	R>M	M>R		contents of elements in l: R>M (except Ni, Cr) s: R>M (except Mn, Zn, Cd) r: M>R	
		Stem	R>M	M>R	R>M	R>M	M>R	R>M	R>M	M>R	R>M			
		Root	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R			
Autumn	C	<i>M. sinensis</i>	Leaves	19.92	15.78	1.68	0.39	3.96	0.47	0.33	0.13	0.17		contents of elements in r>l (except Co) r>s (except Mn, Zn, Ni) s>l (except Cu, Co, Cd) general trend: r>s>l
			Stem	55.89	39.82	0.52	0.47	9.90	2.15	0.07	0.03	2.66		
			Root	1351	32.2	22.03	30.19	9.18	1.79	0.09	1.72	3.1		
			Comp	r>s>l	s>r>l	r>l>s	r>s>l	s>r>l	s>r>l	l>r>s	r>l>s	r>s>l		
		<i>R. multiflora</i>	Leaves	40.3	30.98	1.11	0.88	16.41	2.08	0.039	0.034	2.24		contents of elements in l>r (no exception) l>s (except Cu, Pb) s>r (except Mn, Ni, Cr) general trend: l>s>r
			Stem	45.47	14.63	1.18	1.02	7.06	0.27	0.013	0.021	0.38		
			Root	28.34	18.2	0.27	0.26	2.18	0.35	0.008	0.006	0.52		
			Comp	s>l>r	l>r>s	s>l>r	s>l>r	l>s>r	l>r>s	l>s>r	l>s>r	l>r>s		
	Comparison between species		Leaves	R>M	R>M	M>R	R>M	R>M	R>M	M>R	M>R	R>M		contents of elements in l:R>M (except Cu, Co, Cd) s:M>R (except Cu, Pb) r:M>R
			Stem	M>R	M>R	R>M	R>M	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R		
			Root	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R	M>R		

Abbreviation: Comp; comparison of contents between leaves(l), stem(s) and root(r)

분해된 시료를 Toyo 5C 여과지로 여과시켜 유기물을 제거한 후 20 ml를 취하여 분석하였다. 분석결과는 Table 2에 있다.

지구화학

대부분의 식물은 N, P, S, K, Ca, Mg는 구성원소로서 그리고 Cu, Zn, Fe, Mo, Mn, B 등의 미량원소는 영양원소로서 필요로 하며 어떤 식물에게는 Co, Se, V, Si 등의 미량원소도 유익한 것 (Brooks, 1972)으로 알려져 있다. 그런데 토양이 광산에서 처럼 중금속으로 오염되어 있으면 식

물은 이들 중금속을 체내에 과량으로 집적하게 되고 그 결과 생활력이 약한 식물은 병적 현상을 일으키게 되고 심하면 죽게도 된다. 본 연구에서는 토양과 생활력이 강한 역새 및 켈레의 중금속 함량을 분석하여 야생식물을 폐광산 뿐만 아니라 광산개발시 오염되는 토양에서 중금속을 제거하고 또한 지구화학탐사에 활용될 수 있는지를 검토하였다.

토 양

토양의 토성

본 역 토양의 모재는 안산암으로 점토 22.94% (11~

Table 3. Textures of soils from the Dalseong mine.

Site	No.	clay (%)	Silt (%)	Sand (%)	Texture
A	1	31	29	40	Clay loam
	2	18	21	61	Sandy loam
B	1	27	29	44	Clay loam
	2	27	26	47	Loam
C	1	11	13	76	Sandy loam
	2	12	15	73	Sandy loam
D	1	25	27	48	Loam
	2	30	32	38	Clay loam
E	1	12	13	75	Sandy loam
	2	29	30	41	Clay loam
F	1	27	28	45	Loam
	2	26	27	47	Loam
Average		23	24	53	Sandy~clay loam

Two soil samples were collected at each site (No. 1 near *R. multiflora* and No. 2 near *M. sinensis*)

31%), 모래 52.88% (38~76%), 실트 24.18% (13~320%)로 구성되어 있으며 (Table 3) 미국농무성법 (USDA; U. S. Department of Agriculture)에 의한 토성 (soil texture)은 립 내지 사질립에 해당한다 (Fig. 3). X-선회절분석에 의하면 점토는 녹니석-몬모릴로나이트, 백운모, 일라이트 등으로 구성되어 있고 모래는 석영, 장석 등으로 되어 있다 (이재영 등, 1996). 야적장 토양의 CEC (meq/100 g)는 11.5 (3.0~18.0) (Jung, 1995)로 모재가 세일 및 사암인 경산코발트광산 토양의 CEC 6.36 (4.68~9.50) (이순영, 1993) 보다 높는데 이는 CEC가 높은 녹니석 (10~40), 몬모릴로나이트군 (80~120), 일라이트 (20~50) 등 (Appelo, Postma, 1993)으로 구성되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 0.05 N HCl 추출 Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Cr의 함량 (Table 1)은 점토가 가장 많은 시료채취지점 (cite) A의 No. 1에서 가장 높고 점토가 적은 C의 No. 1와 D의 No. 1에서는 이들 중금속의 함량은 대체로 낮다 (Fig. 4). 그러나 금속원소는 토양 중에 이온, 복합이온, 점토와 교질물에 흡착된 이온, 유기복합체, 일차 및 이차광물 등의 여러가지 형태로 존재하고 (Mortvedt *et al.*, 1972) 0.05 N HCl 추출 중금속함량은 토양중에 있는 점토, 수산화물-산화물 (Fe, Mn 등) 및 유기물에 의하여도 영향을 받으므로 점토량과 중금속 함량이 반드시 비례하지는 않는다. 철과 망간의 영향은 다음 절 (토양 중 중금속함량)에서 언급한다.

0.05 N HCl 추출량의 검토

카드뮴은 매우 유독한 중금속이므로 반드시 분석되어

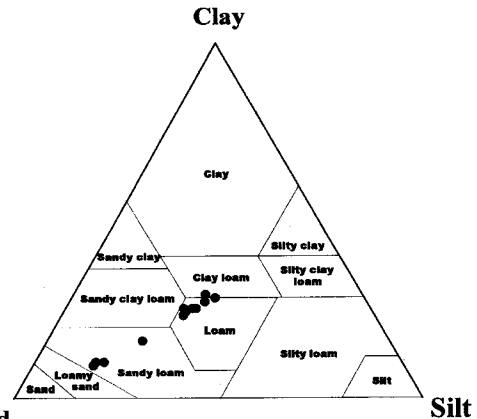


Fig. 3. Textural classification diagram of soils from the Dalseong mine.

야 하는데 0.05 N HCl로 추출할 때 토양 중 함량과 식물의 집적량간에 상관관계가 잘 나타나는 것 (渡邊, 小山, 1988)으로 알려져 있기 때문에 중금속의 추출에 0.05 N HCl를 사용하였고 본 역의 전 연구 (이재영 등, 1996)에서도 1 N HCl와 추출량을 비교하였으므로 여기서도 1 N HCl 추출량과 비교하였다. 토양에는 보통 중금속 흡착력이 강한 철산화물이 많이 섞여 있고 pH가 한 단위 증가하면 철산화물의 용해도는 1/1000 (Lindsay, 1979)로 감소되는데 본 역 토양의 분석결과 (Table 1)를 보면 pH=0인 1 N HCl에 대하여 pH가 약 한 단위 (pH=1.3) 높은 0.05 N HCl의 Fe 추출비는 1/18로 밖에 감소하지 않으므로 0.05 N HCl로도 철산화물에 흡착된 중금속을 상당량 추출할 수 있을 것으로 생각된다. 또한 식물뿌리에 의하여 발생되는 산은 탄산이고 토양 중 이산화탄소량이 아무리 높다고 해도 평균 Pco₂를 10^{-1.5}로 보면 pH는 4.6이 되므로 pH=1.3인 0.05 N HCl은 식물이 토양에서 추출할 수 있는 중금속량보다 충분히 높을 것으로 사료된다.

토양 중 중금속함량

토양 중 중금속의 1 N HCl 추출 평균함량은 Fe 1035 ppm, Mn 34 ppm, Cu 16.1 ppm, Pb 24.3 ppm, Zn 2.8 ppm, Co 1.09 ppm, Cd 0.28 ppm, Ni 0.11 ppm, Cr 0.17 ppm (Table 1 참조)으로 Fe > Mn > Pb > Cu > Zn > Co > Cd > Cr > Ni의 함량 순위를 보이는데 이는 광석의 광물조성 및 각 광물의 용해도와 밀접한 관계를 가진다. 광물조성과 관련시켜 보면 Fe와 Mn는 주광석 광물인 흑중석의 주원소일 뿐만 아니라 모암인 안산암 자체에도 많은 Fe와 소량의 Mn가 함유되어 있기 때문에 황동석만에서만 공급되는 Cu보다 토양 중 함량이 현

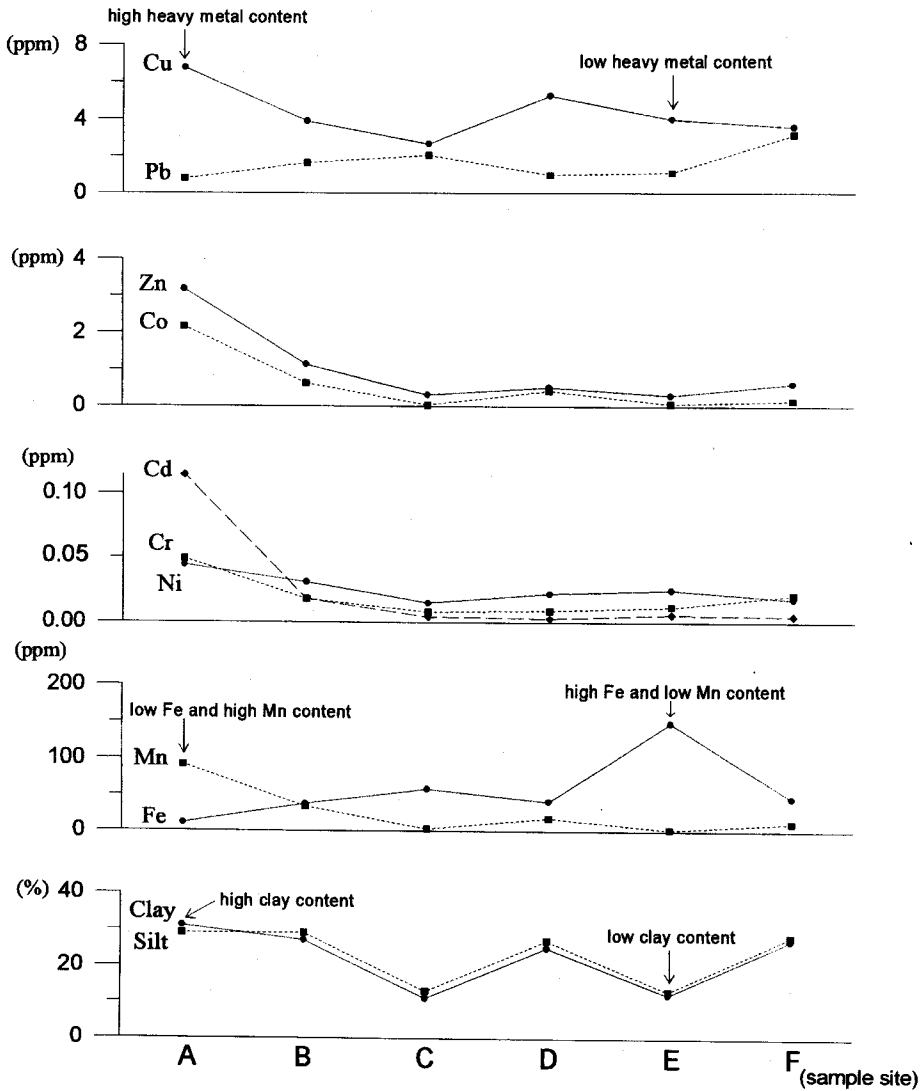


Fig. 4. Variation of 0.05 N HCl-extracted heavy metals against clay and Fe-/Mn-oxides. This figure was drawn with the data from Table 1 and 3.

저히 높다. 수반광물인 석아연석과 방연석의 주원소인 Pb와 Zn은 Fe와 Mn 보다는 함량이 낮으나 일반 황화광물에 미량으로 함유되는 Co, Cd 등 미량원소보다는 높다. 한편, 광물의 용해도와 관련시켜 보면 Fe은 Mn에 비하여 불용성의 산화물과 수산화물로서 지표에 집적이 잘 되기 때문에 토양중 함량은 Mn 보다 높으며 Zn-광물은 Pb-광물보다 용해도가 낮아 토양 중에 쉽게 침전되며 Pb 함량을 높게 된다. Zn과 Pb의 토양 중 주요 산상인 탄산염의 용해도적 (solubility product)은 $ZnCO_3 \cdot 10^{-10.8}$, $PbCO_3 \cdot 10^{-13.1}$ 이고 토양에 물인 폐석속에 황화물로서 잔존해 있을 경우도 그 용해도적은 $ZnS \cdot 10^{-23.8}$, $PbS \cdot 10^{-27.5}$

(Krauskopf, 1967)로 Pb-광물이 Zn-광물보다 용해도가 낮다. 반면에 Pb-광물은 Zn-광물보다 용해도가 낮기 때문에 0.05 N HCl 추출량은 감소하여 Pb (1.23 ppm)은 주광석광물인 황동석의 주원소 Cu (6.07 ppm)보다는 현저히 그리고 Zn (1.45 ppm)보다 약간 낮아 진다. 중금속의 1 N HCl/0.05 N HCl 추출비는 대체로 Zn처럼 가용성일수록 낮고 (1.9) Fe 처럼 불용성일수록 높은 (17.6) 경향을 띤다.

그런데 0.05 N HCl 추출 중금속함량은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 철함량과 반비례하는 경향이 있는데 이는 철은 처음에는 비정질 수산화철 $Fe(OH)_3$ 로 토양 중에 침전되

나 시간이 지날수록 점차 난용성의 침철석으로 되기 때문에 그 중에 흡수된 중금속은 0.05 N HCl 정도의 염산으로 쉽게 추출되지 않게 된다. 그 결과 토양중 철함량이 높을수록 0.05 N HCl로 추출되는 중금속의 함량을 감소시키게 되고 반대로 토양 중 철함량이 낮을수록 다른 중금속을 적게 흡착·고정하게 되므로 0.05 N HCl 중금속 추출량을 높게 될 가능성이 있다. 토양의 주요 철산화물의 용해도 순위는 $Fe(OH)_3$ (비정질) > $Fe(OH)_3$ (토양) > $1/2\gamma-Fe_2O_3$ (자적철석) > $\gamma-FeOOH$ (lepidocroite) > $1/2\alpha-Fe_2O_3$ (적철석) > $\alpha-FeOOH$ (침철석)로 비정질 수산화철이 제일 높고 침철석이 제일 낮다.

본 역 토양의 중금속 함량은 토양이 채취된 지점에 분포하는 식중에 따라서 차이를 보이는 데 (이재영 등, 1996) 첩토양에서는 Mn, Zn, Ni, Co, Cd의 함량이 높고 쪽토양에는 Pb, Cr의 함량이 높은 경향이 있다.

식물

중금속의 수용성

토양 중 중금속은 용존이온 (물로서 추출), 점토에 흡착된 이온 (이온교환), 금속-유기화합물, 이차산화광물 및 탄산염광물 (약산추출), 일차규산염 및 산화광물 (강산추출)의 6형태로 존재하고 있는데 (Warren, Delavault, 1956) 식물의 뿌리는 토양 중의 가장 난용성의 일차규산염광물과 산화광물도 분해하여 영양분을 흡수할 수 있으므로 (Lovering, 1959) 중금속은 토양수에 가용성이면 식물에 흡수될 수 있다.

본 연구에서 분석된 중금속원소 (Table 1)의 가용성을 살펴보면 모두 지표의 산화환경에서는 수용성 원소 (Whittaker, Muntus, 1970; Perel'man, 1967)에 속하며 지표환경의 pH 조건에 따라 상대이동도 (relative mobility)가 증감한다. 즉, 약산성~약알칼리성 (pH=5~8)인 지표환경에서의 상대이동도는 Zn는 높음, Pb는 낮음, Cu, Co, Ni, Cd는 그 중간 그리고 Fe, Mn는 매우 낮음의 등급이 된다. 그런데 지표환경이 강산성 (pH<4)이 되면 상대이동도는 증가하여 Cu, Co, Ni는 중간에서 높음, Fe, Mn는 매우 낮음에서 낮음으로 한 등급씩 상승 (Rose *et al.*, 1979; Brooks, 1972)한다. 따라서 강산성~약산성인 본 역 야적장 (pH=3.0~5.7)과 야산 (pH=4.2~6.5) (Jung, 1995)에서는 이들 중금속은 모두 토양수에 가용성이며 뿌리를 통해 식물에 흡수될 수 있다.

식물의 중금속 함량

식물의 중금속 함량은 같은 토양에서도 식종, 계절, 부

위, 계절 등 여러 요인에 따라 원소별로 다른데 Table 2에 억새와 짚레를 봄 (5월)과 가을 (10월)에 채집하여 부위별 (잎, 줄기, 뿌리)로 분석한 것을 종합하였다. 식물마다 각 원소의 하단에 부위별 함량 순위를 기록하고 (예, 5째 칸, 5째줄 Fe: r>l>s) 비고난에는 함량이 제일 높게 나오는 부위를 빈도순에 따라 나열하였다 (예, 최우단, 7째줄 general trend: r>l>s).

먼저 억새와 짚레의 식종간 중금속 함량을 중금속은 일단 뿌리를 통해 흡수되므로 억새뿌리의 년평균함량 (C_{PM})과 짚레뿌리의 년평균함량 (C_{PR})의 비 (C_{PM}/C_{PR})로 비교하면 억새가 짚레보다 현저히 높다. 중금속별로는 Table 4에서 보는 바와 같이 Mn 3.0, Zn 3.4, Ni 3.8, Cr 4.2로 억새의 중금속 함량은 짚레의 것을 5배 이상 넘지 않으나 Cu 8.6, Co 7.4로 약 7~9배가 되고 Fe 15.5로 약 16배나 된다. 특히 유독한 Pb와 Cd는 각각 35배와 53배에 이른다. 따라서 억새는 짚레에 비하여 Pb-Zn 폐광산 지역에서도 훨씬 더 강한 저항력을 가지고 생존해 나갈 수 있을 것으로 생각된다. C_{PM} 과 C_{PR} 는 뿌리의 중금속함량을 원소별로 봄의 평균값 [(B+D)/2]과 가을의 D 값을 합하여 산출 평균한 것이다.

억새와 짚레의 계절에 따른 부위별 중금속 함량 순위를 보면 억새는 봄에는 뿌리>잎>줄기로 주로 뿌리에 집적이 많이 되고 그 중금속의 수 (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Co, Cd)도 많으나 가을에는 뿌리>줄기>잎으로 뿌리에 많이 집적되는 경향은 같으나 중금속의 수 (Fe, Cu, Pb, Cd)는 현저히 줄어 들고 잎과 줄기의 순위도 바뀐다. 짚레는 봄에는 줄기>뿌리>잎 또는 잎>뿌리>줄기로 뿌리에 집적이 많이 되는 원소의 수가 잎과 줄기의 중간에 해당하나 가을에는 잎>줄기>뿌리로 뿌리에의 집적량이 제일 낮아 지고 상위 부위인 줄기 (Fe, Cu, Pb)와 잎 (Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Cr)에 집적이 많이 된다.

일반적으로 토양수에 용존되어 있는 염은 뿌리로 직접 흡수되고 토양입자에 흡착되어 있는 양이온은 식물 뿌리가 방출한 CO_2 가 용해되어 형성된 탄산의 H^+ 와 교환되어 뿌리로 흡수되며 잎과 줄기의 상위 부위로 이동되는 것이 정상이다. 그러나 억새의 중금속 함량순위를 보면 봄에는 뿌리>잎>줄기, 가을에는 뿌리>줄기>잎으로 잎에서 줄기로 집적순위가 바뀐 것을 알 수 있다. 어떤 식물에게는 잎에서 줄기로의 역류현상이 일어나는 것 (Brooks, 1972)으로 알려져 있기도 하나 이와 같은 집적순위의 변화는 식물학들에 의하여 더 연구될 필요가 있다.

억새와 짚레의 중금속 집적량이 토양의 영향을 더 많이 받는 것 (Anke *et al.*, 1961)인지 또는 식종의 영향을

Table 4. Ratios of heavy metal contents between plants (roots) and roots and soils from the Dalseong mine. (unit : ppm)

Element	M.		R.		Soils				Roots/soils			
	sinensis	multiflora	C_{PM}/C_{PR}						C_{PM}/C_s		C_{PR}/C_s	
	C_{PM}	C_{PR}	C_{s1}	C_{s2}	C_{s1}/C_{s2}	C_{s2}/C_{s1}	C_{PM}/C_{s1}	C_{PM}/C_{s2}	C_{PR}/C_{s1}	C_{PR}/C_{s2}		
Fe	1204.96	77.95	15.5	58.73	1035.3	0.06	17.6	20.5	1.2	1.3	0.08	
Mn	38.47	12.93	3.0	30.31	33.98	0.89	1.1	1.3	1.1	0.4	0.4	
Cu	22.08	2.56	8.6	6.07	16.13	0.38	2.7	3.6	1.4	0.4	0.16	
Pb	21.68	0.62	35	1.23	24.34	0.05	19.8	17.6	0.9	0.5	0.03	
Zn	12.23	3.58	3.4	1.45	2.75	0.53	1.9	8.4	4.4	2.5	1.3	
Co	0.48	0.062	7.4	0.617	1.094	0.56	1.8	0.8	0.4	0.1	0.06	
Cd	1.06	0.02	53	0.061	0.283	0.22	4.6	17.4	3.7	0.3	0.07	
Ni	1.24	0.33	3.8	0.026	0.107	0.24	4.1	47.7	11.6	12.7	3.1	
Cr	1.77	0.42	4.2	0.015	0.167	0.09	11.1	118	10.6	28	2.5	

Abbreviations: C_s ; 1/20 N HCl-extractable content, C_{s2} ; 1 N HCl-extractable content
 C_{PM} , C_{PR} ; calculated with contents in Table 2 as annual averages = [(B+D)/2+C]/2

더 많이 받는 것 (Kähäri, Nissinen, 1978) 인지는 알 수 없으나 역사는 생활력이 강하여 토양의 중금속 함량과 비례적으로 흡수할 수 있고 짙레는 배적작용이 있어 금속의 흡수를 제한할 것으로 기대되기 때문에 역사는 토양, 짙레는 식종의 영향을 더 많이 받은 것으로 판단된다. 즉, 짙레는 배적작용 할 수 있는 한계이상으로 토양이 오염되어 있으면 병들어 죽게 되나 역사는 심하게 오염된 토양에서도 생존할 수 있으므로 토양의 영향이 짙레보다 많이 반영될 것으로 생각된다. 5월에 개화하는 역사는 봄에 이미 상위부위에 집적이 많이 되고 10월에 개화하는 짙레는 가을에 상위 부위로의 집적이 많아 지는 것으로 사료된다.

중금속의 집적량 (이재영 등, 1997)은 역사는 뿌리 > 잎, 짙레는 잎 > 뿌리의 경향을 보이는데 반하여 본 역의 싹과 잎 (이재영 등, 1996)은 대체로 뿌리 > 잎 > 줄기이며 곳에 따라 짙은 짙레와 같은 잎 > 뿌리의 경향을 보인다. 역사와 짙레는 뿌리 또는 잎이 중금속 집적량이 제일 높는데 비하여 싹과 줄기는 줄기가 제일 높다 (Table 5).

식물의 수액중에서의 중금속의 산출형태는 지표의 자연수중에서의 산출형태와는 같지 않으므로 식물체 내에서의 이동은 실제 식물의 부위별 집적량을 분석하여 이동 경향을 파악하여야 하는데 지표환경에서 가용성인 금속일수록 그리고 계절적으로는 성장이 시작되는 봄보다 가을에 상위 부위로의 집적이 잘 되는 경향이 있다. 한 예로 역사를 보면 가용성의 Zn은 봄에는 뿌리에 제일 많이 집적되어 있으나 가을에는 뿌리보다 상위부인 줄기로의 집적량이 증가되며 불용성인 Fe는 봄뿐만 아니라 가을에도 뿌리에의 집적량이 제일 높다. 짙레를 보면 Zn가 봄에는 곳에 따라 (D-지점) 줄기보다 뿌리에 더 많이 집적되는 경향이 있으나 가을에는 잎 > 줄기 > 뿌리로 있거나 줄기

에 더 많이 집적된다 (Table 2 참조). 가을의 싹과 줄기 보편 짙은 9개 중금속원소 모두가 잎과 줄기에 더 많이 집적되고 싹도 Pb를 제외한 8개 중금속이 모두 잎이나 줄기에 더 많이 집적되는 경향을 보인다.

토양과 식물중 중금속함량의 비교

식물은 토양보다 많은 양을 체내에 집적하게 되는데 (Brooks, 1972) 역사와 짙레 뿌리의 중금속 집적량을 보면 토양의 중금속 추출함량 (0.05 NHCl 및 1 NHCl)과 대체로 비례하는 경향이 있으나 식종마다 흡수력이 다르고 각 원소는 서로 다른 용해도를 가지고 있으므로 식물의 중금속 집적비는 토양의 중금속 함량에 반드시 비례하지는 않으며 식물과 원소에 따라 다르다. 0.05 N HCl의 경우 역사 뿌리의 중금속 집적비 (C_{PM}/C_{s1})는 Mn, Cu는 <5이고 Co는 <1밖에 되지 않으나 Fe, Pb, Cd는 15~20나 되고 Ni와 Cr는 48와 118이나 된다. 즉, C_{PM}/C_{s1} 는 C_{s1}/C_{s2} 가 낮고 C_{s2}/C_{s1} 가 높을수록 증가하는 경향이 있다.

결과의 환경 및 지하탐대의 활용

중금속의 제거 - 달성폐광산 주변의 토양은 광산과 관련된 유해한 물질과 중금속으로 심히 오염되어 있으며 여러 가지 다른 야생 식물들은 왜소하고 잘 자라지 못하는 데도 (이재영, 정호근, 1971) 역사와 짙레는 싹과 줄기 (이재영 등, 1996)처럼 죽지 않고 현재도 잘 자라고 있으며 중금속의 집적량이 매우 높기 때문에 달성폐광산의 오염된 토양에서 중금속을 제거하는데 이용할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 이들 중금속이 식물 중에 어떤 형태로 존재하는지 확실하지 않고 다만 유독한 납의 경우 황산염으로 식물의 뿌리조직내에 침전된다 (Rose *et al.*, 1979) 고 하므로 역사와 짙레의 뿌리에도 유사한 물질의 형태로

Table 5. Comparison of contents between different parts of plants from the Dalseong mine. (unit : ppm)

Season	Plants	Parts	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Cd	Cr	Remarks	
Autumn	C	M. sinensis	Leaves	19.92	15.78	1.68	0.39	3.96	0.47	0.33	0.13	0.17	contents of elements in r>l : (except Co) r>s : (except Mn, Zn, Ni) s>l : (except Cu, Co, Cd) general trend : r>s>l
			Stem	55.89	39.82	0.52	0.47	9.90	2.15	0.07	0.03	2.66	
			Root	1351	32.2	22.03	30.19	9.18	1.79	0.09	1.72	3.1	
			Comp.	r>s>l	s>r>l	r>l>s	r>s>l	s>r>l	s>r>l	l>r>s	r>l>s	r>s>l	
	R. multiflora	Leaves	40.3	30.98	1.11	0.88	16.41	2.08	0.039	0.034	2.24	contents of elements in l>r : (no exception) l>s : (except Cu, Pb) s>r : (except Mn, Ni, Cr) general trend : l>s>r	
		Stem	45.47	14.63	1.18	1.02	7.06	0.27	0.013	0.021	0.38		
		Root	28.34	18.2	0.27	0.26	2.18	0.35	0.008	0.006	0.52		
		Comp.	s>l>r	l>r>s	s>l>r	s>l>r	l>s>r	l>r>s	l>s>r	l>s>r	l>r>s		
	D ¹⁾	P. lobata	Leaves	18.14	16.1	9.24	0.67	23.43	0.40	0.10	0.193	0.106	contents of elements in s>l : (except Cu, Zn) s>r : (no exception) l>r : (no exception) l≡s (Cd) general trend : s>l>r
			Stem	87.38	120.7	3.98	1.72	17.07	1.40	0.38	0.190	0.55	
			Root	10.56	0.78	0.25	0.05	0.05	0.02	0.002	0.004	0.026	
			Comp.	s>l>r	s>l>r	l>s>r	s>l>r	l>s>r	s>l>r	s>l>r	l,s>r	s>l>r	
	A. princeps	Leaves	9.41	63.36	1.22	0.34	3.48	0.27	0.24	0.075	0.057	contents of elements in s>l : (except Mn, Cr) s>r : (exception Pb) r>l : (except Mn, Zn, Co, Cd) l≡s (Cd) general trend : s>l>r	
		Stem	1176	26.63	8.41	1.1	46.81	1.13	0.57	0.18	1.08		
		Root	102	6.00	4.50	6.23	2.50	0.39	0.02	0.036	0.70		
		Comp.	s>r>l	l>s>r	s>r>l	r>s>l	s>l>r	s>r>l	s>l>r	s>l>r	s>r>l		
comparison ²⁾ of contents between species	Leaves	Leaves	R>M> P>A	A>R> P>M	P>M> A>R	R>P> M>A	P>R> M>A	R>M> P>A	M>A> P>R	P>M> A>R	R>M> P>A	Nos of top contents l: R(4), P(3) s: M(4), P(3) r: M(9, all elements)	
		Stem	P>M> R>A	P>M> A>R	A>P> R>M	P>A> R>M	A>P> M>R	M>P> A>R	A>P> M>R	P>A> M>R	M>A> P>R		
		Root	M>A> R>P	M>R> A>P	M>A> R>P	M>A> R>P	M>A> R>P	M>A> R>P	M>A> R>P	M>A> R>P	M>A> R>P		
		Comp.	R>P	A>P	R>P	R>P	R>P	R>P	R>P	R>P	R>P		R>P

Abbreviations: comp : comparison of contents between leaves(l), stem(s) and root(r).

¹⁾ data from Lee et al. (1996)

²⁾ M : *M. sinensis*, R : *R. multiflora*, P : *P. lobata*, A : *A. princeps*

집적되고 상부 부위로의 이동이 억제되는 것이 아닌가 사료된다. 역새와 쫄레는 쯤 (*Pueraria lobata* Ohwi)과 쭉 (*Artemisia princeps* Pampanini)처럼 우리나라의 기후와 토양에도 잘 적응된 초목류들 (고경식, 김윤식, 1989; 육창수, 1990)이므로 달성폐광산 뿐만 아니라 우리나라 광산지대의 오염된 토양에서 중금속을 제거하는데 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

약용식물 재배지로서의 이용-역새는 이노, 해열, 해독, 감기, 암의 보조치료 등 그리고 쫄레는 이노, 사하 등에 약효가 있는 약용식물 (고경식, 김윤식, 1989; 육창수, 1990)이므로 어떤 중금속이 유익하다던지 또는 유해한 중금속은 그 최대 허용치와 중금속의 흡수를 저지하는 원소 (Kabata-Pendias, Pendias, 1984)에 대한 연구가 수행될 때 폐광산 지대를 방치해 둘 것이 아니라 약용식물의 재배지로서 활용할 수 있다.

지화탐색의 이용-역새나 쫄레 등 식물은 종류마다 필요로 하는 미량원소의 종류와 양이 조금씩 다르며 토양수 중 용존량이 낮은 수준에서는 식물에 집적되는 미량원소

의 양은 토양수중 용존량과 비례적 관계를 유지하나 위험수준이상으로 토양수 중에 용존되어 있으면 정상적 신진대사에 방해받게 되어 병적 증상을 일으키게 된다. 만일 미량원소가 Pb, Cd처럼 유해한 것일 때는 식물은 뿌리에서부터 배척작용 (exclusion mechanism)을 하며 흡수된 것도 뿌리에 염으로 침전시켜 상부로의 이동을 제한한다. 반면에 이것이 수액의 이동을 방해하여 식물의 정상적 성장에 저해요인이 되기도 한다 (Peterson, 1971). 토양수 중 용존량이 어느 수준 이상이 되면 식물은 배척작용의 능력을 잃어 집적량이 급속히 증가되고 결국 죽게 된다 (Brooks, 1972).

따라서 중금속의 흡수력이 강한 식물이 생지화학탐사에 그리고 미량에도 쉽게 병적 현상을 일으키는 식물이 지화학탐사에 적합한데 역새와 쫄레는 중금속의 흡수력이 높으므로 생지화학적 탐사 (biogeochemical prospecting)에 적합하며 양 식물은 우리나라 산야에 많이 분포되어 있는 초목이므로 쇠뜨기풀 (*Equistum arvense* Linne)과 박하 (*Metha sacharinensis* Kudo)의 경우 (이재영, 정호근, 1971)

와 같은 지시성을 띄기는 힘드나 중금속별로 병적 표정이 규명될 경우 지식물학적 탐사 (geobotanical prospecting)에 도 이용할 수 있을 것으로 사료된다.

결 언

달성폐광산주변의 토양은 광상과 관련된 여러 가지 중금속으로 심하게 오염되어 있으며 부근에 자라는 역사와 짚레에는 뿌리, 줄기, 잎의 각 부위에 중금속이 많이 집적되어 있다. 물론 집적량은 토양의 중금속 함량과 밀접한 상관 관계를 가지나 반드시 비례하지는 않는다. 이는 역사와 짚레의 중금속 집적량은 토양의 중금속 함량의 지배를 받으나 토양의 pH, Eh, 반응물질, 침전물, 흡착물, 용해도, 광물과 교질물의 흡착 및 이온교환능력 등 여러 요인들과 복잡하게 관련되어 있기 때문이다. 그리고 식물의 뿌리가 뻗어 집해 있는 토양은 균일한 것이 아니고 곳에 따라 그 광물 및 화학 조성이 다르기 때문에 식물의 중금속 집적량과 토양의 중금속 함량간의 상관관계는 복잡하다.

그리고 중금속 집적량은 식물에 따라 다른 중금속 이용도, 배척기구, 부위별 이동, 기타 조건 (개화기, 나이, 건강 등)의 영향을 받는다. 예로 중금속의 흡수력이 높은 역사가 배척작용이 강한 짚레보다 동, 연, 아연의 함량이 높다. 비록 역사와 짚레의 중금속 집적량은 서로 다르나 Zn, Cu, Pb의 집적량은 같은 순위 (Zn > Cu > Pb)를 보인다. 이는 Zn는 식물에게 공통된 필수원소이나 Pb는 유해한 원소로 배척되기 때문이 아닌까 생각된다. 그러나 식물의 중금속 집적량이 토양의 영향을 더 많이 받는지 식물의 영향을 더 많이 받는지는 확실하지 않다.

역사는 대부분의 중금속이 뿌리에 그리고 짚레는 일부 중금속이 잎에 많이 집적되는 경향이 있으므로 중금속의 제거와 생지화학탐사에 뿌리와 잎을 이용할 수 있다. 그리고 역사와 짚레는 약용식물이므로 경제적인 측면에서도 가치가 있고 우리나라 산야에 넓게 분포해 있는 초목이므로 다른 폐광산지역은 물론 광산개발지역에서도 중금속 제거에 이용할 경우 고유한 자연경관을 보존할 수 있다. 단, 약용식물로서 활용할 경우는 중금속의 최대 허용치와 중금속의 흡수를 저지하는 원소와 어떠한 가공이 필요한지에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 1997년도 전라광물자원 연구센터의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

- 고경식, 김윤식 (1989) 원색한국식물도감. 아카데미서적, 500p.
- 대한광업진흥공사 (1972) 한국의 광상. 제 4호, 373p.
- 권광수, 민정식, 홍영국, 김성재, 이종립, 윤인주, 이재천, 정영욱, 이재영 (1995) 달성광산 공해방지시설 설치방안 조사 연구. 대구광역시 달성군청, 191p.
- 김석기 (1997) 달성폐광산의 암석화학 및 환경지화학적 연구. 경북대 대학원 이학석사논문, 73p.
- 김선익 (1982) 금속광상편: 한국의 지질과 광물자원, 김옥준 교수 정년퇴임 기념논문집, 521p.
- 김옥준, 박희인 (1962) 달성광산 지질광상조사 보고서. 한국 지하자원조사소.
- 원종관, 김기태 (1966) 달성광산부근의 지질과 광화작용에 대하여. 지질학회지, 2, p. 652-668.
- 육창수 (1990) 원색한국약용식물도감. 아카데미서적, 665p.
- 이순영 (1993) 경산폐광산 부근의 토양, 하천수 및 식생의 중금속 오염에 관한 지화학적 연구. 경북대학교 대학원 이학 석사 학위논문, 67p.
- 이재영 (1995) 달성폐광산의 지질, 광상, 환경오염 및 지화학적 광해저감방안에 대한 조사연구. 경북대 환경과학연구소 보고서.
- 이재영, 김종근, 이인호, 이진국 (1993) 경북지역 폐금속광산이 환경에 미치는 영향. 광산지질, 26권, p. 465-472.
- 이재영, 이인호, 이순영 (1996) 금속폐광산주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지화학적 연구. -달성 및 경산광산-, 자원환경지질 29권, p. 597-613.
- 이재영, 정호근 (1971) 안산암대 광화작용의 지화학적 연구. 과학기술처, R-71-41. 25p.
- 최 정, 김정제, 신영호 (1985) 토양학실습. 형설출판사.
- 渡邊久男, 小山雄生 (1988) 토양중 미량원소의 추출법 (일어). 일본토양비료학잡지, 29권, p. 226-236.
- Anke, M., Groppe, B., Lüdke, H., Gr n, M. and Kleemann, J. (1975) Die Spuren -elementversorgung der Wiederk uer in der Deutschen Demokratischen Republik. Kupfer- versorgung, Arch. Tierernaehr., v. 25, 257p.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1993) adsorption in soils and aquifers, p. 148-155: in Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam, 1993.
- Brooks, R.R. (1972) Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration. Harper & Row Publisher, 290p.
- Jung, M.C. (1995) Heavy metal contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of metaliferous mines in Korea. Ph.D thesis of University of London.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. 315p.
- Kähäri, J. and Nissinen, H. (1978) The mineral element contents of timothy (Phleum pratense L.) in Finland, Acta Agric. Scand. Suppl., v. 20, 26p.
- Krauskopf, K.B. (1967) Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Book Company.
- Lindsay, W.L. (1979) Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons.
- Lovering, T.S. (1959). Significance of accumulator plants in rock weathering. Geol. Soc. Am. Bull. v. 70, p. 781-800.
- Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and Lindsay, W.L., eds (1972) Mirronutrients in Agriculture. Soil Sci. Soc. America, Madison, Wisconsin, 666p.
- Perel'man, A.I. (1967) "Geochemistry of Epigenesis."

Plenum Press, New York, 266p.
Peterson, P.J. (1971) Unusual accumulation of elements by plants and animals. *Sci. Progress* v. 59, p. 505-526.
Rose A.W., Hawks. H.E. and Webb J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, 656p.
Warren, H.V. and Delavault, R.E. (1956) *Soils in geo-*

chemical prospecting. *West Miner*, v. 29, p. 36-42.
Whittaker, E.J.W. and Muntus, R. (1970) Ionic radii for use in geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 34, p. 945-956.

1998년 3월 2일 원고접수