

충주지역 흑색셰일 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화

이진수* · 전효택* · 김경웅**

Dispersion and Enrichment of Potentially Toxic Elements in the Chungjoo Area Covered with Black Shales in Korea

Jin-Soo Lee*, Hyo-Taek Chon* and Kyoung-Woong Kim**

ABSTRACT : This study had three purposes: (1) to investigate dispersion and enrichment level of potentially toxic elements; (2) to identify uranium-bearing minerals in black shales; and (3) to assess the chemical speciation of heavy metals in soils and sediments. Rock, surface soil and stream sediment samples were collected in the Chungjoo area covered with black shales in Korea. These samples were analyzed for multi-elements using INAA and ICP-AES. The maximum abundance of U in black shales is 56 ppm and radioactivity counts up to 240CPM. Molybdenum, V, Ba, Cu, and Pb are enriched in black shales and most of soils show high concentrations of U, Mo, Ba, Cu, Pb and Zn. Concentrations of potentially toxic elements decrease in the order of mountain soil > farmland soil > paddy soil. Enrichment index of soils and sediments are calculated and higher than 1.0 in the black shale area with the highest value of 6.1. In order to identify U-bearing minerals, electron probe micro analysis was applied, and uraninite and brannerite in black shale were found. Uraninite grains are closely associated with monazite or pyrite with the size of 2 μm to 10 μm in diameter whereas brannerite occurs as 50 μm euhedral grains. With the results of sequential extraction scheme, residual fractions of Cu, Pb and Zn in soils are mainly derived from weathering of black shale but Cu, Pb and Zn in sediments are present as non-residual fractions. Lead is predominantly present as oxidizable phase in soils whereas Zn is in exchangeable/water-acid soluble phase in sediments.

서 론

최근들어 광산활동, 산업화 및 도시화에 따른 중금속오염 등에 대한 연구가 많이 수행되고 있으나 (유재근 등, 1982; 이진국 등, 1989; 전효택, 최완주, 1992; 김주용, 전효택, 1993a, b; 김상현, 전효택, 1993a, b), 토양오염의 원인이 되는 기반암으로부터 유래되는 독성원소의 부화에 관한 연구분야는 미약한 편이다. 지금까지 국내 옥천대의 함우라늄 흑색셰일에 관한 연구는 주로 저품위 우라늄의 탐사와 관련된 광물·광상학적 성인 연구와 지구화학적

연구가 대부분이며 (김옥배, 전용원, 1980; 이민성, 전효택, 1980; 이상만 등, 1981; 김종환 등, 1982; 이동진 등, 1982; 이동진, 1986), 흑색셰일로부터 기원된 방사성원소 및 중금속원소 등 잠재적 유독성 원소들의 분포형태 및 분산특성에 관한 환경지구화학적 연구는 최근에 우라늄 부화대로 알려진 일부 지역에서 이루어지고 있다 (전효택, 정명채, 1991; Kim, Thornton, 1993; Chon *et al.*, 1996).

퇴적암은 입자 크기에 따라 이질암과 사질암으로 나뉘며, 특히 이질암은 점토광물질을 많이 포함하고 있어서 환경지구화학적으로 중요한 미량원소들이 농집되어 있다. 퇴적암중 흑색셰일은 지각의 평균 함량보다 잠재적 독성원소들이 수십에서 수백배까지 부화되어 있으며, 특히 U, V, As, Se, Mo, Zn, Cu, Cd 등이 지구화학적으로 양호한 수반관계를 보이며 상대적으로 부화되어 있다 (Ture-

* 서울대학교 자원공학과 (Dept. of Mineral and Petroleum Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

** 배재대학교 자원환경공학과 (Dept. of Earth Resources and Environmental Eng., Paichai University, Taejon 302-735, Korea)

kian, Wedepohl, 1961). 이로부터 유래된 잔류토양에는 독성원소들이 집토, 유기물질 및 합금속 유기화합물에 흡착되거나 침전되어 농집되므로 이러한 토양에서 성장하는 동식물 및 인간은 잠재적인 독성에 노출되어 있다 (Thornton, 1983).

본 연구에서는 잠재적 독성 원소들이 다른 지질학적 물질에 비해 상대적으로 부화되어 있는 국내 옥천대의 흑색 셰일 분포지역중 가장 북동부에 위치하고 있는 충주서남부 탄용리지역의 암석, 토양 및 하상퇴적물을 대상으로 옥천대의 지질학적 환경에서 기대되는 원소들의 평균함량 또는 배경값을 설정하고, 원소들간의 상관성 조사 및 분포 특성을 조사하여 토양 및 하상퇴적물 중의 잠재적 독성 원소들의 분산 형태 및 부화 정도를 규명하고자 하였다. 또한 전자현미경분석을 이용하여 흑색셰일내에 존재하는 우라늄광물의 확인 및 형태의 규명과 연속추출분석을 이용하여 토양 및 하상퇴적물내 중금속원소 (Cu, Pb, Zn)의 존재형태를 밝혀 이들 원소들이 주변환경에 미치는 영향을 평가하고 궁극적으로 옥천대의 환경지구화학적 연구에 대한 기초 자료로 활용하고자 한다.

지질개요

연구대상 지역이 분포된 옥천대는 한반도 중부에 약 80 km의 폭을 가지고 남서 해안에서 북동해안까지 북동방향의 주향으로 연장되어 있다. 옥천대의 함우라늄 흑색셰일층은 이대성 (1974)의 옥천층군 분류중 중앙부에 속하는 구룡산층의 암회색 천매암 혹은 점판암중에 협재되어

있으며 북부에서는 서창리층, 중부지역은 구룡산층, 남부 지역에서는 창리층으로 명명되고 있어 본 연구지역은 서창리층 북동방향의 연장선상에 위치하고 있는 이질변성 퇴적암층이다.

김기환 · 이홍규 (1965)에 의하면 이 지역의 지질은 시대미상의 계명산층이 분포하고 있으며, 계명산층의 중앙부에는 백악기의 흑운모화강암이 암주상 또는 암맥상으로 분포되나 하부에서는 저반을 이루고 있다. 한편 김종환 등 (1982)에 의하면 본 지역은 선캠브리아기의 함철사질암층 (계명산층)과 본 층중에 협재하는 변성화산암을 기저로 하여 그 상부에 조선계와 대비되는 돌로마이트층, 규암층 등이 놓이고 그 상부에 시대를 알 수 없는 옥천계의 지층이 함력천매암층 (황강리층), 이질변성퇴적암층 (문주리층), 규암층 (미동산층), 사질천매암층 (운교리층)의 순으로 놓이며 옥천계 지층 위로 전자의 암석들이 층상단층으로 밀려올라와 접하고 있다. 또한 판암은 대부분 백악기 내지 유라기의 화강암류이다 (Fig. 1). 본 연구 지역의 주대상 지층은 이질변성암층으로 주로 흑색셰일 내지 점판암, 탄질천매암, 변성화산암 등을 포함하고 있으며 북동 연장을 따라 발달하는 암층과 추산리-탄용리-매현고개 남측에 이르는 암층이다. 흑색셰일 내지 점판암과 판암층은 화강암에 의해 단절되고 있으며 이들 접촉부에는 혼펠스 및 열기성암맥이 나타나기도 하고, 단속적으로 저질탄을 협재하고 있는 주요한 함우라늄층이다.

연구지역은 행정구역상 충북 중원군 이류면 탄용리로 북위 36°54' ~ 36°56', 동경 127°49' 00" ~ 127°52' 30"에 위치하고 있으며, 흑색셰일은 충주서남부 지역에 위치하고 있는

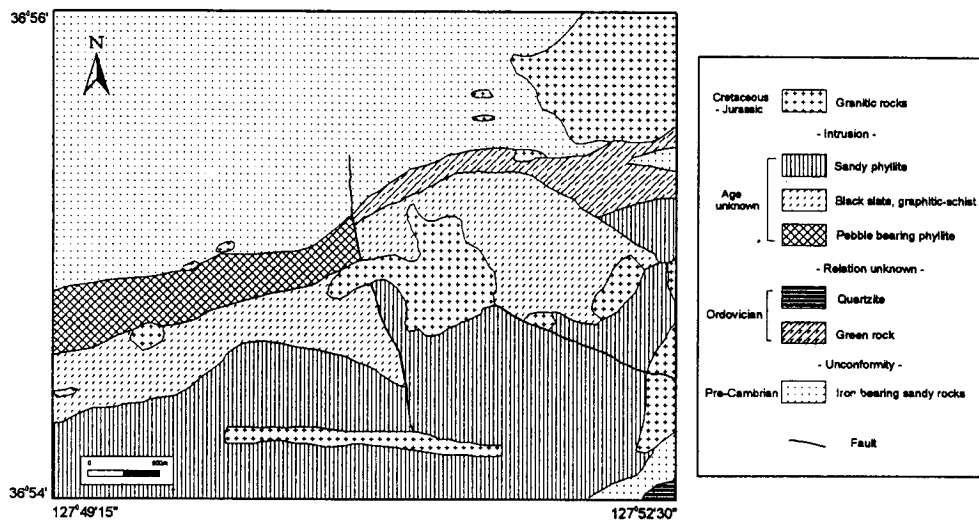


Fig. 1. Geologic map of the Tanyong area in the vicinity of Chungjoo (from Kim et al., 1982).

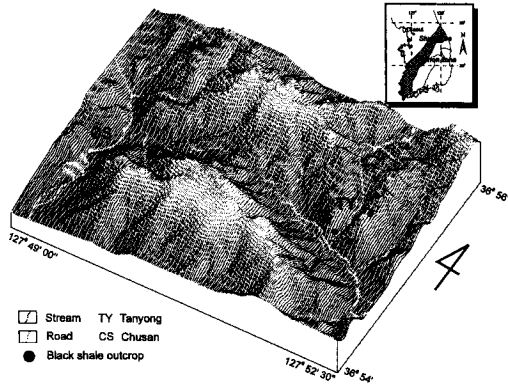


Fig. 2. Topography of the Tanyong area in the vicinity of Chungjoo.

수안보 방향의 도로변에 좁은 폭으로 노출되어 있다. 특히 궁골-탄동-매현리 방향의 삼거리 도로변에서 탄질물이 관찰되었으며, 풍화가 진행되어 황화물이 2차적으로 침전된 형태로 나타나기도 하였다. 본 지역의 수계는 동서방향의 분류에 복측 지류가 삼거리 부분에서 합류한 후 남동측 지류로 흐르는 형태로 나타나고 있다 (Fig. 2).

시료채취 및 화학분석

암석시료는 주로 흑색셰일 및 점판암이 발견되는 옥천대 서창리층의 북동 연장선에 분포하는 이질변성퇴적암층을 중심으로 충주서남부 탄용리지역과 추산리지역 일대에서 총 7개의 흑색셰일을 채취하였다 (Fig. 3). 채취한 암석 시료는 jaw crusher로 파쇄한 후 -200 mesh로 미분쇄하여 캐나다의 Activation Laboratories Ltd. (ACTLAB)에서 의뢰하여 중성자활성분석기 (INAA)로 29개 원소 (Au, As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, Ir, La, Lu, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Ta, Th, Tb, U, W, Yb), 다원소 유도분극 아르곤플라즈마분광광도계 (ICP-AES)로 19개 원소 (Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Y, Zn) 등 총 48개 원소를 대상으로 전암분석을 실시하였다. 그리고 채취한 흑색셰일내의 우라늄입자를 확인하고 그 형태를 관찰하기 위해 박편을 제작하여 전자현미경분석 (EPMA)을 실시하였다.

토양시료는 흑색셰일 분포 지역에서 주로 채취하였으며, 시료의 대표성을 높이기 위하여 심도 0~15 cm의 상부토양을 대상으로 16~20개의 부분시료를 합하여 1개의 완전시료로 만들었다. 토양시료는 흑색셰일 노두가 관찰되는 주변 사면에서의 산토양 5개, 흑색셰일이 분포

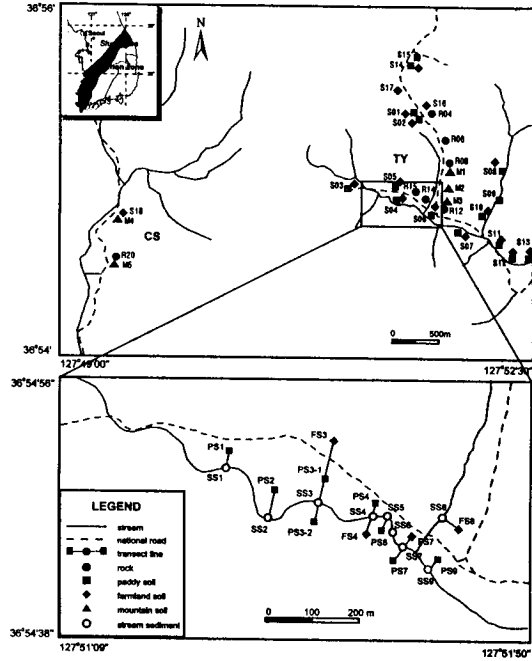


Fig. 3. Location map of rock, soil and stream sediment samples.

하는 주변 경작지 토양에서의 논토양 15개와 논토양을 채취한 인접지점에서 밭토양 16개를 채취하였으며, 하상퇴적물을 채취한 지점에서 수계를 가로지르는 시료채취선을 선정하여 8개의 논토양과 4개의 밭토양을 포함한 총 48개를 채취하였다 (Fig. 3). 하상퇴적물 시료는 본 지역의 지형적인 특성을 고려하여 시료채취가 가능한 동서방향의 분류에서 7개의 시료를, 복측 지류에서 1개의 시료를, 그리고 분류와 복측 지류가 합류한 후 1개의 시료를 선정하여 총 9개를 채취하였다 (Fig. 3). 채취한 토양과 하상퇴적물 시료는 대기중에서 자연건조시킨 후 막자와 유발을 이용해 멩쳐진 부분을 분리시킨 다음 -10 mesh (<2 mm) 입도로 체질하여 pH 측정에서 이용하였다. 토양 및 하상퇴적물의 pH 측정은 Rump, Krist (1988)가 제시한 방법에 따라 -10 mesh 입도의 시료 10 g을 증류수 25 ml에 혼탕한 후 30분간 자동교란기로 교란시키고 15분간 방치한 다음 Orion SA-720 pH meter로 측정하였다. 화학분석을 위하여 이 시료들은 축분법을 이용하여 취한 시료를 다시 -80 mesh (<180 μm) 입도로 체질하였다. 화학분석은 암석시료와 같이 캐나다의 ACTLAB에서 INAA와 ICP-AES을 이용하여 35개 원소를, 원자흡광분광광도계 (AAS)를 이용하여 3개 원소 (Cd, Cu, Pb)를 부분분석하였으며, 연속추출 분석은 Davidson *et al.* (1994)이 제안한 방법으로 AAS를 이용

하여 Cu, Pb, Zn을 분석하였다.

화학분석 결과 및 고찰

암석

암석시료에 대한 가이거 계수기 (Geiger Counter)로 측정된 방사능값과 화학분석 결과가 Table 1에 나타나 있다. 가이거 계수기로 측정된 충주서남부 탄용리지역에 분포하는 흑색셰일의 방사능값은 최고 240CPM (count per minute), 주변 기타 암종에서는 40~80CPM를 나타내었다. 주성분 원소 (Al, Fe, Ca, Na, K) 및 부성분 원소 (Ti, Mn, P) 함량은 문헌상의 셰일 (Govett, 1983)과 흑색셰일 (Vine, Tourtelot, 1970)내의 평균함량에 비해 비교적 낮으나, Mg와 Ba는 높은 함량을 보여 이는 덕평리 흑색셰일과 탄질셰일에서의 양상과 동일하다 (전효택, 정명채, 1991; Chon *et al.*, 1996). 미량성분중 U, Mo, V, Cu, Pb 등을 비교할 때 본 지역의 흑색셰일에서는 높은 함량을 나타냈으며, 특히 궁골-탄동-매현리 삼거리 부근에서 채취한 흑색셰일 (R12)에 미량원소들이 최대값을

나타내고 있다 (Table 1). 특히 U는 채취한 시료중 2개의 흑색셰일 (R08, R12)에서 20 ppm, 56 ppm까지 부화된 것으로 나타나 함우라늄흑색셰일의 기준치인 20 ppm을 초과하고 있어 본 지역도 이미 밝혀진 덕평지역 및 추부지역 (이동진, 1986, 전효택, 정명채, 1991)과 함께 우라늄 부화대의 연장선상으로 사료된다. 그러나 미량원소중 Co, Ni, Sr, Th, Zn 등은 문헌상의 셰일 및 흑색셰일에서의 평균함량과 비교하여 낮거나 유사한 함량을 나타내었다.

암석시료내 원소들의 분산형태를 조사하기 위해 원소들의 상관계수를 구한 결과 비교적 좋은 양의 상관관계를 나타내는 원소들에 대한 scatter diagram을 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구에서는 U과 Mo이 상관계수 0.9 이상으로 유의한 상관성을 보이며, 이러한 결과는 옥천대 함우라늄 지층중의 우라늄과 타성분과의 상관관계 연구결과와 잘 일치하고 있다 (이민성, 전효택, 1980; Chon *et al.*, 1996). 이외에도 U은 Ba 및 방사능값 (Radioactivity)과 좋은 상관관계를 나타내고 있으며, 이들 U-Mo-Ba-방사능 값은 다른 암석에 비해 흑색셰일내에 상대적으로 부화되어 있어 지구화학적 수반관계가 양호함을 보여준다.

충주지역 흑색셰일내의 잠재적 독성 원소들의 부화정도를 옥천대 덕평지역과 비교하기 위하여 흑색셰일내의 원소들의 함량을 지각중의 평균함량으로 나눈값인 부화계수 (enrichment factor)를 구한 결과, U, Cd, Mo 등이 지각중의 평균함량보다 각각 약 6, 14, 13배 정도로 부화되어 있으며 외국의 흑색셰일내 평균 함량치보다도 높게 나타났다. 이외에도 As, Ba, Cr, Cu, Pb, Th, V, Zn 등은 1~3배로 부화되어 있는 것으로 나타나 옥천대의 흑색셰일내에 공통적으로 부화된 원소는 As, Ba, Cd, Mo, Pb, U, V, Zn임을 알 수 있다 (Fig. 5).

토양과 하상퇴적물

Table 2에 나타난 충주지역 흑색셰일 분포지역에서의 논토양, 밭토양 및 산토양의 화학분석결과를 살펴볼 때, 상부토양 중에 부화된 것으로 나타난 원소는 As, Ba, Cr, Mo, Ni, U, Zn 및 Pb 등이며, 이 원소들의 최대값이 Kloke (1979)에 의해 제안된 토양중 잠재적 독성원소들의 허용한계치 (tolerable level) 보다 높게 나타나고 있다. 특히 기반암에 의한 잠재적 독성원소들의 영향을 가장 잘 나타내는 산토양에서는 U을 비롯하여 As, Ba, Mo, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni 등의 대부분의 원소들이 밭토양과 논토양에서 보다 부화되어 있다. 밭토양 시료중 흑색셰일 노두와 인접한 지역의 시료에서 As, Ba 및 U 함량이 높게 나타나 기반

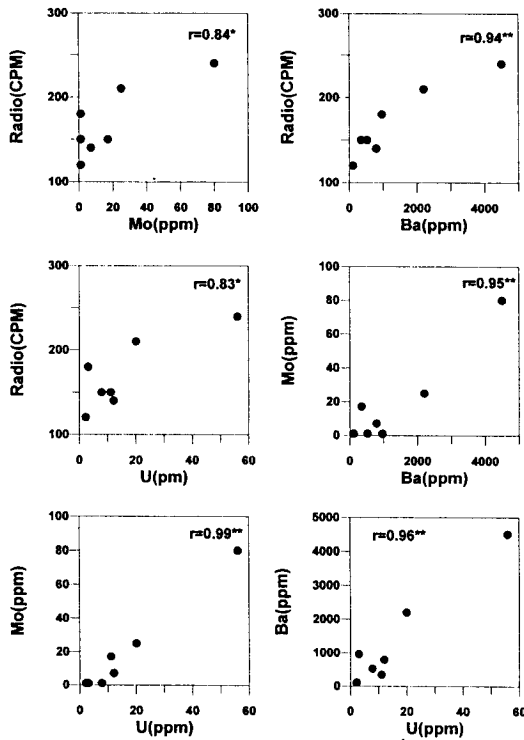


Fig. 4. Scatter diagrams for element concentrations in black shales. (*Significant at p=0.05, **Significant at p=0.01)

Table 1. Radioactivities and element concentrations in black shales (unit in ppm).

Sample No.	Radio.*	Al(%)	Fe(%)	Ca(%)	Na(%)	K(%)	Mg(%)	P	Ti	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Th	U	V	Zn
R04	140	5.33	2.14	1.10	2.33	2.36	1.11	940	2400	1.9	790	0.5	9	340	91	241	7	127	32	128	9.8	12.0	671	136
R06	180	9.19	4.44	2.48	1.84	3.41	2.49	710	4600	0.5	960	0.6	16	94	63	741	1	35	37	255	18.0	3.0	102	111
R08	210	8.71	2.49	0.09	0.44	3.63	1.28	190	2600	4.1	2200	0.5	9	140	76	154	25	35	35	31	17.0	20.0	650	132
R12	240	8.36	2.32	0.14	0.51	4.64	0.85	290	2400	1.6	4500	0.5	7	130	85	148	80	26	20	41	11.0	56.0	529	59
R14	150	1.86	0.52	0.17	0.05	0.80	0.15	610	900	8.4	340	0.5	1	450	63	29	17	16	17	8	4.9	11.0	448	66
R15	150	1.72	0.36	0.23	0.05	0.86	0.26	890	700	1.3	520	0.5	1	510	50	33	1	17	7	11	4.1	7.8	367	44
R20	130	3.91	3.15	5.90	0.05	0.05	9.96	2200	3400	0.5	110	6.5	8	32	85	1358	1	25	16	16	10.0	2.2	36	158
AVG.	171	5.58	2.20	1.44	0.75	2.25	2.30	830	2400	2.6	1346	1.4	7	242	73	386	19	40	23	70	10.7	16.0	400	101
DP ¹⁾	-	6.79	0.92	0.11	0.10	2.91	1.33	375	2625	11.6	18725	0.8	10	145	236	56	31	55	203	56	11.8	17.9	1455	128
Avg.Sit ²⁾	-	10.45	3.33	2.53	0.66	2.28	1.34	700	4500	6.6	800	0.3	20	100	57	670	2	95	20	450	11.0	3.2	130	80
Avg.BS ³⁾	-	7.00	2.00	1.50	0.70	2.00	0.70	-	2000	-	300	1.0	10	100	70	150	10	50	20	200	-	-	150	300

* Radio.: Radioactivity determined by Geiger counter (CPM)

¹⁾ DP: Dukpyung area (Chon *et al.*, 1996)

²⁾ Avg.Sit: Average shale (Govett, 1983)

³⁾ Avg.BS: Average Black shale (Vine, Tourtelot, 1970)

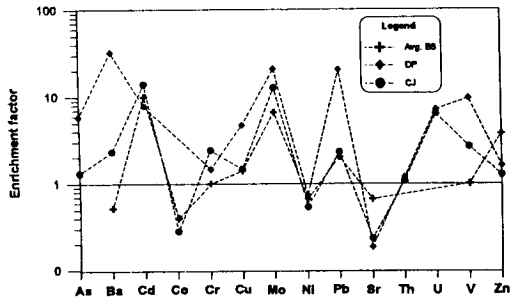


Fig. 5. Enrichment factor in average black shale and Okchon black shales. Avg.BS; Average black shale (Vine, Tourtelot, 1970), CJ; Black shale in the Chungjio area (study area), DP; Black shale in the Dukpyung area (Chon *et al.*, 1996)

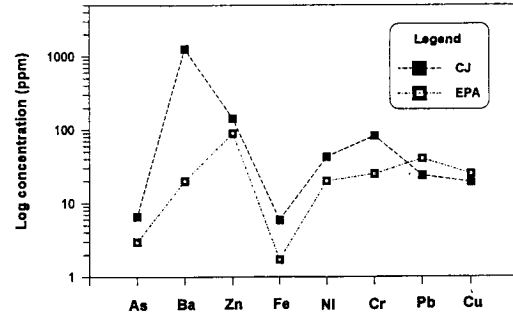


Fig. 7. Comparison of element concentrations in stream sediments of the Chungjio area(CJ) and EPA guideline. EPA; Anon (1977), CJ; study area

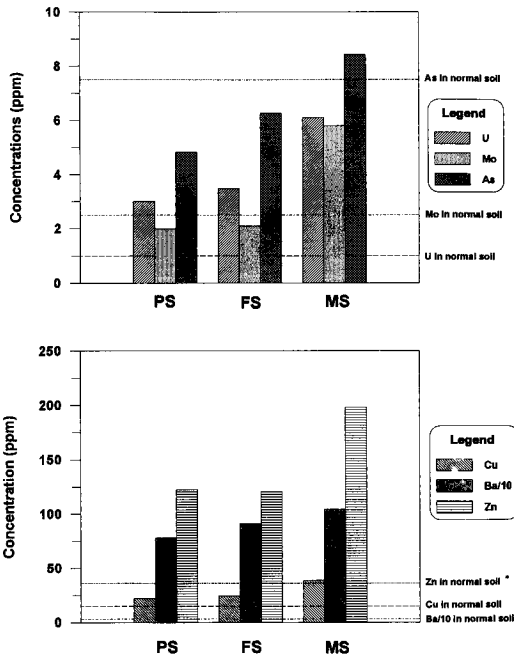


Fig. 6. Comparison of element concentrations in various soils. PS; Paddy soil, FS; Farmland soil, MS; Mountain soil, *; Rose *et al.* (1979)

압의 영향을 잘 반영하고 있으며, 논토양 시료중에는 흑색 세일 노두의 주향인 N20-60°E 선상에 위치하는 저지대 시료에서 이동성이 좋은 Zn와 같은 원소가 부화되어 있다. 결론적으로 본 연구지역의 전반적인 토양의 특징을 자연토양 (Rose *et al.*, 1979)과 비교할 때 U, Ba, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr 등의 원소가 부화되어 있으며, 특히 산토양에서는 As과 Mo가 부화되어 있다 (Fig. 6).

자연수에 의해 이동 분리되어 물리, 화학적 침전에 의해 하상에 농축되는 하상퇴적물은 광석광물의 이동에 의해

농축되거나 Fe와 Mn 산화물이나 유기물에 흡착되어 이동 · 농축된다 (Rose *et al.*, 1979). Table 3에 나타난 하상퇴적물에 대한 화학분석 결과를 미국환경청에서 제시한 기준값 (Anon, 1977)과 비교할 때, 본 지역의 하상퇴적물의 특징은 As, Ba, Zn, Fe, Ni, Cr 등의 원소가 부화되어 있으나 Pb와 Cu의 함량이 기준값보다 낮다 (Fig. 7). 하상퇴적물 전체 시료중 동서방향 본류 하천의 측면에 흑색세일 노두가 노출되어 있는 하부 지점 (삼거리 서측)에서 채취한 시료는 U를 비롯하여 As, Ba, Mo, Zn, Fe, Ni, Cr 등의 대부분의 원소함량이 가장 높게 나타나고 있는데 이는 기반암인 흑색세일의 영향을 받아 상기 원소들이 부화되어 있는 것으로 사료된다. 흑색세일 지역을 통과하는 본류와 다른 기반암을 통과한 복측 지류가 합류하는 삼거리 부근의 시료들간의 원소분포 특성을 보면, 대부분의 원소 함량이 흑색세일 지역의 시료에서 높게 나타나며, 두 하천이 합류된 지점에서는 희석에 의해 퇴적물내 원소함량이 중간값을 나타내었다. 그러나 Zn와 Cd는 합류지점의 시료에서 그 함량이 가장 높게 나타나는데, 이는 Zn와 Cd이 이동성이 좋은 원소이기 때문으로 사료된다.

토양과 하상퇴적물의 pH 측정결과를 살펴볼 때 (Table 2, Table 3), 연구지역의 토양 pH는 평균 6.0 (범위 4.7~7.0)으로 약산성에서 중성에 가까운 값을 보이고 있다. 논토양은 평균 6.2 (범위 5.6~7.0), 밭토양은 평균 5.9 (범위 4.7~6.8)의 값을 보이며, 산토양은 평균 5.7 (범위 5.3~6.0)의 값을 보인다. 토양의 pH는 논토양, 밭토양, 산토양 순으로 감소하는데 이는 유기물의 분해 과정에서 생기는 유기산의 영향에 기인하여 산토양에서 낮은 값을 보인다. 그러나 밭토양 시료중 pH 5이하의 낮은 값을 보이는 토양에서 재배되는 식물은 독성 원소들이 쉽게 이동될 수 있을 것으로 예상된다. 하상퇴적물의 pH는 평균 7.0 (범위 6.7~7.1)으로 중성에 가까운 값을 나타내고 있으며, 시료별 pH 값의 변화가 적어 뚜렷한 특징을 보이지 않는다.

Table 2. Element concentrations in soils (unit in ppm).

Soil type(N**)	As	Ba	Co	Cr	Fe(%)	Mo	Na(%)	Ni	Sb	Th	U	Zn	Pb*	Cu*	Cd*	pH
AVG.	4.8	780	15	82	4.35	2.0	0.89	41	0.7	15.9	3.0	122	36	22	1.0	6.2
MEDIAN	4.4	760	15	80	4.27	1.0	0.83	33	0.6	15.0	3.0	120	24	21	0.9	6.1
MIN.	2.6	610	11	62	3.02	1.0	0.49	24	0.4	9.4	1.3	50	20	17	0.6	5.6
MAX.	11.0	1100	28	110	6.96	6.0	1.43	180	1.2	21.0	4.7	350	284	33	1.9	7.0
AVG.	6.3	913	13	75	3.76	2.1	1.01	51	0.7	16.6	3.5	121	31	24	0.9	5.9
MEDIAN	5.8	820	12	72	3.50	1.0	0.85	32	0.6	15.5	3.4	110	24	23	0.8	6.0
MIN.	2.5	520	7	39	2.57	1.0	0.48	26	0.3	11.0	2.4	50	13	15	0.4	4.7
MAX.	21.0	2300	22	150	6.64	6.0	2.12	130	1.2	24.0	5.5	250	145	41	1.6	6.8
AVG.	8.4	1042	20	93	4.56	5.8	0.71	72	0.9	22.2	6.1	198	24	39	1.4	5.7
MEDIAN	8.4	860	17	78	4.37	4.0	0.69	36	0.9	19.0	4.7	170	21	26	1.4	5.8
MIN.	5.9	720	15	65	3.88	1.0	0.37	32	0.8	19.0	3.4	110	16	25	1.0	5.3
MAX.	12.0	1800	32	160	5.88	15.0	1.06	220	1.0	32.0	14.0	320	34	89	1.9	6.0
Normal Soil†	7.5	300	10	43	2.10	2.5	-	17	2.0	13.0	1.0	36	17	15	0.1-0.5	-

* Concentrations analyzed by AAS.

** N: number of samples.

† Rose *et al.* (1979)

Table 3. Element concentrations in stream sediments (unit in ppm).

Stream sediment(9**)	As	Ba	Co	Cr	Fe(%)	Mo	Na(%)	Ni	Sb	Th	U	Zn	Pb*	Cu*	Cd*	pH
AVG.	6.6	1290	16	82	5.92	2.8	1.03	43	1.0	29.6	4.0	144	23	19	0.8	7.0
MEDIAN	6.8	1300	15	75	5.63	1.0	0.99	38	1.0	26.0	3.9	140	23	19	0.8	7.0
MIN.	4.2	910	13	70	3.84	1.0	0.81	28	0.4	16.0	2.7	50	18	15	0.4	6.7
MAX.	9.8	1900	21	100	10.30	12.0	1.32	65	1.9	69.0	5.6	270	40	26	1.0	7.1
EPA†	3.0	20	-	25	1.70	-	-	20	-	-	-	90	40	25	-	-

* Concentrations analyzed by AAS.

** number of samples.

† Aron (1977)

밭토양과 논토양의 경우는 물이라는 매개체에 의해 커다란 차이를 보인다. 논토양은 봄, 여름철의 관개용수로 인하여 환원작용이 활발히 진행되는 반면, 밭토양 표면은 항상 대기와 접촉하고 있으므로 산화상태에 있게 된다. 또한 산토양은 기반암에 의한 영향을 가장 잘 반영하여 밭 및 논토양에 비해 농작물 재배로 인한 유기물의 손실 및 pH의 변화가 작다 (임선옥, 1985). 토양종류별 원소의 분산 특성을 규명하고자 다변수분산분석을 실시한 결과, 토양별 pH 분산특성은 산토양에서 pH의 중앙값이 가장 낮으며 변화폭도 적은 반면 논·밭토양의 pH는 비슷하나 산토양보다 중앙값이 높으며 그 변화폭도 크다. U, Mo, As, Ba, Th, Zn, Cd 등의 대부분의 원소들의 중앙값이 가장 큰 토양은 산토양이고, Cu, Pb, Ni, Cr 등의 원소에서는 토양별 함량 차이가 크지 않았다. 모든 토양에서 분산이 가장 큰 원소는 이동성이 좋은 Zn인 반면 이동성이 불량한 Pb는 토양별 변화폭이 동일하게 나타났다. 결과적으로 흑색세일 지역의 토양에서 잠재적 독성 원소의 함량은 산토양 > 밭토양 > 논토양 순으로 높게 나타나고 있다.

흑색세일에서 유래된 토양과 하상퇴적물내 원소들의 분산양상을 규명하기 위해 이들 원소들간의 상관관계를 조사하였다. 산토양 시료중 전체 상관계수를 왜곡시키는 이상치를 통계학적인 방법에 의해 제외시키고 상관계수를 도출하였다. 흑색세일로부터 유래된 토양중에 특히 부화되어 있는 원소로 알려진 U, Mo, As, Ba, Zn, Cd 등을 중심으로 잠재적 독성원소에 대한 scatter diagram을 Fig. 8에 나타내었다. U와 상관성이 좋아 지구화학적으로 수반관계가 양호한 원소는 As, Mo, Ba, Zn, Th, Sb 등이며, 이 결과는 암석에서의 원소들의 분산양상과 동일하게 나타나, 본 연구지역의 토양과 하상퇴적물에 부화된 원소는 흑색세일 기반암에서 유래되는 동일기원임을 나타내고 있다. Zn과 Cd의 경우는 지구화학적 환경에서 원소간의 수반관계가 매우 좋은 원소로 알려져 있듯이 본 지역에서도 상관성이 $r=0.36$ ($P=0.05$)으로 양호하게 나타나고 있다. 토양과 하상퇴적물에서의 pH와 원소들의 함량간의 관계를 조사한 결과, Ba는 pH가 증가할수록 함량이 증가하는 양의 상관관계를, Cu는 pH가 증가할수록 함량이 감소하는 음의 상관관계를 나타내고 있다 (Fig. 8).

부화지수

기반암에 의한 토양의 부화는 단일원소에 의한 오염현상보다는 여러원소들이 복합적으로 부화될 가능성이 있으므로 각 토양시료에 대한 종합적인 부화 정도의 평가가

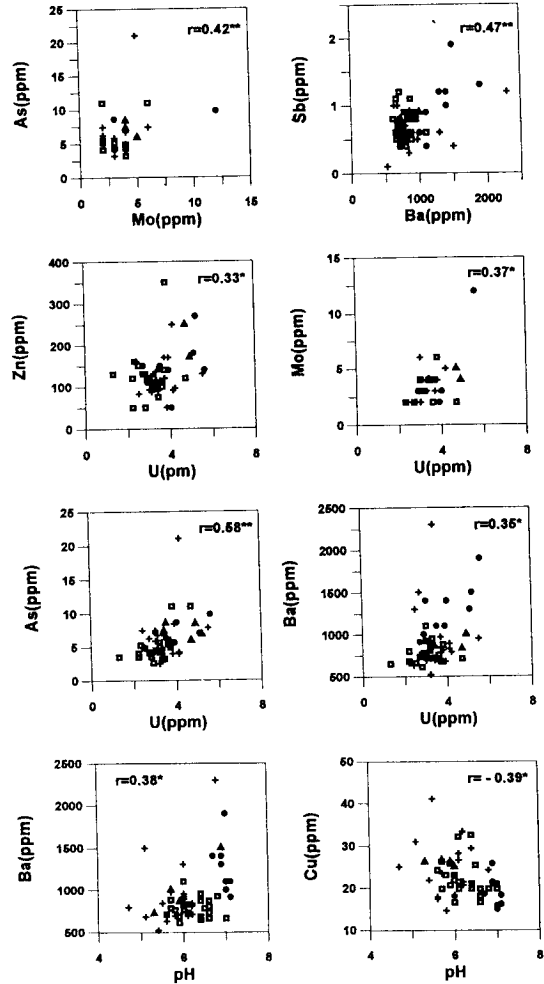


Fig. 8. Scatter diagrams for element concentrations in soils and stream sediments. □; Paddy soil, +; Farmland soil, ▲; Mountain soil, ●; Stream sediment, *Significant at $p=0.05$, **Significant at $p=0.01$

이루어져야 한다. 그러므로 다변수 자료를 단순화시키기 위한 한 방법으로써 각 시료의 자료를 결합해서 부화지수 (Enrichment Index; E.I.)를 산출하였다. 부화지수란 총주서남부 탄용리지역에서 채취한 각각의 토양에 포함되어 있는 각 잠재적 독성원소의 함량을 Rose *et al.* (1979)이 제시한 자연토양내 원소의 평균함량 (중앙값)으로 나누어 준 후 이들을 산술적으로 평균한 값으로 지수가 1 이상은 부화지역으로, 1 이하는 비부화지역으로 설정할 수 있다.

본 연구지역의 토양내 잠재적 독성원소인 As, Ba, Mo, U, Zn, Pb, Cu, Cd 등 8개 원소를 대상으로 부화지수를 산출하였다.

$$E.I = \frac{\frac{As}{7.5} + \frac{Ba}{300} + \frac{Mo}{5} + \frac{U}{1.0} + \frac{Cu}{15} + \frac{Pb}{17} + \frac{Zn}{36} + \frac{Cd}{0.5}}{8}$$

또한 하상퇴적물내의 잠재적 독성원소의 부화정도를 파악하기 위하여 토양에 적용한 것과 동일한 방법으로 부화지수를 산출하였다. 이때 부화지수 산출에 사용된 하상퇴적물내 원소의 기준함량값은 본 지역의 수계가 광산활동 등과 같은 인위적인 영향을 받지 않은 단지 자연적으로 생성, 유수되는 수계이므로 미국환경청 (Anon, 1977)에서 제시한 7개 원소의 최저오염함량을 이용하여 구하였다.

$$E.I = \frac{\frac{As}{3} + \frac{Ni}{20} + \frac{Cr}{25} + \frac{Cu}{25} + \frac{Pb}{40} + \frac{Zn}{90} + \frac{Fe}{1.7}}{7}$$

위의 식으로 구한 토양과 하상퇴적물의 시료별 부화지수를 Fig. 9에 도시하였다. 그 결과 모든 토양에서 부화지수가 1.0 이상으로 나타나 연구지역의 모든 토양내에 잠재적 독성원소가 부화되어 있음을 알 수 있다. 그러나 대부분의 논토양과 밭토양의 평균부화지수가 약 2.0 정도로 부화정도가 약한 반면, 산토양의 평균부화지수는 3.3으로 논·밭토양보다 부화정도가 심한 것으로 나타났다. 특히 산토양 시료인 M3는 부화지수가 6.1로 가장 높아 이 주

변의 경작지 토양으로의 잠재적 독성원소가 분산되어 유입될 가능성이 크다. 그리고 흑색셰일 노두의 주향 N20-60°E 선상에 위치하는 시료채취선상의 경작지 토양인 PS3-1 시료와 FS3 시료도 부화지수가 각각 5.5, 3.5로 잠재적 독성원소에 의해 토양 오염이 상당히 진행되고 있는 것을 알 수 있다. 하상퇴적물에서도 평균부화지수가 2.0 이상으로 나타나 하상퇴적물내도 잠재적 독성원소가 부화되어 있으나 그 부화정도는 미약하다. 하상퇴적물 시료 중 부화지수가 가장 높은 시료는 동서방향 분류 하천의 측면에 흑색셰일 노두가 노출되어 있는 하부 지점 (삼거리 서측)에서 채취한 SS7 시료로 부화지수는 2.9이다.

합우라늄광물의 전자현미경 분석결과

화확분석 자료를 바탕으로 우라늄 함량 (56 ppm) 및 방사능값 (240CPM)이 높게 나타난 흑색셰일 시료를 대상으로 우라늄을 함유한 광물 입자와 그 형태를 조사하고 이와 수반되어 산출되는 광물을 확인하기 위하여 전자현미경분석 (EPMA; Electron Probe Micro-Analysis, Jeol Superprobe JXA-8600SX)을 실시하였다. 본 실험에서는 우라늄 원소의 높은 원자량으로 인하여 후방산란전자상 (BEI; Backscattered Electron Image)에서 밝게 나타난 입자를 대상으로 EDS mode (Oxford, Si(Li) detector)로 가속전압 20 KeV, 전자빔 전류 $3.0 \times 10^{-9}A$, 주사선 반경 2 μm 에서 준정량분석을 실시하였다. 또한 분석된 입자의 형태를 관찰하기 위하여 후방산란전자상을 촬영하였으며, 에너지분산스펙트럼 (EDS; Energy Dispersive X-ray Spectrum) 및 atom% 결과도 제시하였다.

Fig. 10은 후방산란전자상 사진으로서 중심에 백색으로 밝게 빛나는 우라늄 광물의 입자를 확인할 수 있다. 이 우라늄광물은 EPMA의 에너지분산분석에 의해 정성분석한 결과 우라니나이트 (uraninite; UO_2)와 브랜너라이트 (brannerite; $(U,Ca,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$)로 확인되었다. 이 우라니나이트는 흑색셰일내에 2~10 μm 크기의 극미립으로 존재하며 주로 광염상으로 존재한다. Fig. 10 (a)의 중심부에 약 2 μm 크기로 희게 빛나는 입자는 스펙트럼분석 결과 몇 개의 강한 U-피크와 약한 Si-피크, O-피크와 아주 약한 Al-피크, Bi-피크를 나타내어 주성분이 U와 O임을 알 수 있어 우라니나이트로 추정할 수 있다. 그러나 부정분으로 Si가 나타나는 것은 석영입자가 극미립의 우라니나이트 입자 우측에 접하여 있어 전자빔 주사시 같이 분석된 것으로 생각된다. Fig. 10 (b)에서는 장방형의 우라니나이트가 모나자이트 (회색)와 접하여 나타나고 있으며, Fig. 10 (c)에서는 원형으로 산재되어 나타나는 황철

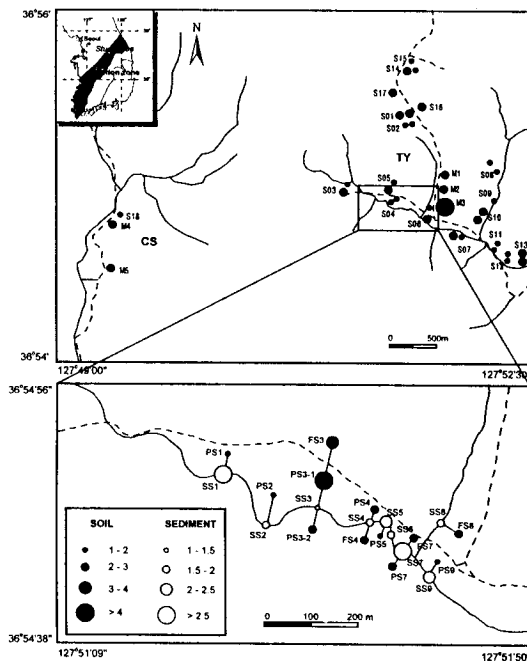


Fig. 9. Enrichment Index (E.I.) of soils and stream sediments in the vicinity of the Chungloo area.

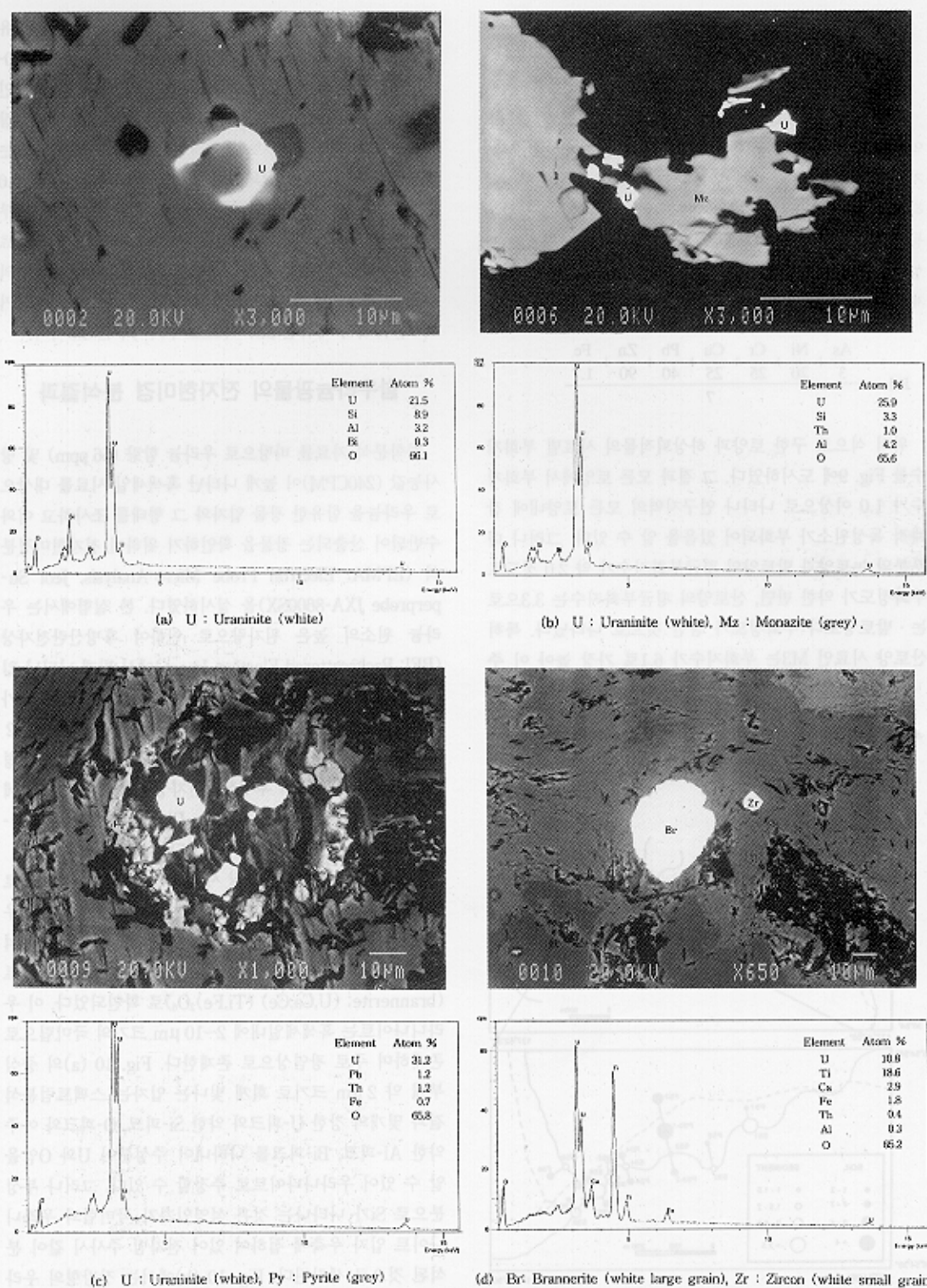


Fig. 10. Backscattered electron image (BEI) and the results of energy dispersive X-ray (EDX) spectrum of uraninite and brannerite in black shales from the Chungjoo area.

석(회색) 입자안에 약 10 μm 크기의 우라니나이트가 여러개 모여 있다. Fig. 10 (d)의 중심에 장경 약 50 μm 크기를 가진 입자는 브랜너라이트로 에너지분산스펙트럼에 의해 강한 U-피크와 Ti-피크가 나타나고 있으며, 이 입자 우측에는 약 5 μm 크기의 저어콘이 관찰된다. 일반적으로 브랜너라이트는 우라니나이트와 루틸을 치환해서 형성된다. 또한 우라늄광물의 입자가 확인된 흑색세일 시료에서 상기 우라늄광물과 수반되어 섞여연석, 방연석, 루틸, 스피넬, 저어콘, 모나자이트, 유비철석, 황철석, 자류철석, 제노타임, 증정석 및 흑연 광물들이 산출됨도 확인되었다(본 논문에는 사진 제시 안함).

육천계 흑색슬레이트내 부존하는 저품위우라늄광석에 대한 광물학적 연구에 의하면 본 연구에서 확인된 우라니나이트의 형성은 유기물이 많은 퇴적물이 퇴적된 후 함유 우라늄 pore-solution으로부터 우라늄이 유기물질에 흡착되어 유기우라늄착염상태로 존재하다가 숙성작용시에 1차 우라늄광물인 우라니나이트가 형성되었으며 낮은 정도의 변성작용에 의하여 재결정되어 현재와 같은 결정형태를 이룬 것으로 밝히고 있다(이동진, 1986).

중금속원소의 존재형태

대상지역의 토양과 하상퇴적물 중의 높은 중금속함량은 인간과 동식물에 잠재적으로 독성을 떨 수 있으며 특

히 그 토양에서 재배되는 농작물에 흡입될 가능성이 크다. 그러나 토양 및 하상퇴적물 중의 중금속함량이 높고 해서 그것이 모두 동식물에 흡수되는 것은 아니므로 식물흡수도 (bioavailability)와 중금속원소의 이동도 (mobility)를 확인하기 위해서는 중금속원소가 어떤 화학적 형태로 존재하는가를 규명할 필요가 있다. 하상퇴적물은 수중으로 재용출이 가능한 중금속의 궁극적인 저장지로 간주될 수 있는데 고히고로 존재하는 금속의 화학적 형태는 금속의 침출과 그 이동에 중요한 영향을 미치며 이를 유추함으로써 그 생물학적 흡수가정도를 결정할 수 있다 (Fergusson, 1990). 따라서 이를 대신하는 방법으로 연속추출법 (sequential extraction method)이 제시되었으며, 본 실험에서는 Davidson *et al.* (1994)이 제시한 연속추출법을 응용하여 중금속함량이 높은 시료중 대표적인 토양과 하상퇴적물 시료에 대해 실시하였다. 토양은 모두 5개로 산토양 1개 (M3), 논토양 2개 (P1, PS3-

Table 4. Results of sequential extraction for soils.

	STEP	P1	PSR3	F6	FS3	M3
Cu	1st	1.6	5.6	0.4	1.2	1.6
	2nd	2.8	3.2	1.2	4.0	3.2
	3rd	1.5	1.5	2.5	3.5	4.5
	4th	13.0	17.5	11.5	16.5	57.0
	sum	18.9	27.8	15.6	25.2	66.3
Pb	1st	0.4	32.4	3.8	7.6	0.0
	2nd	9.8	98.8	0.0	40.6	3.8
	3rd	15.0	58.0	18.3	38.5	12.0
	4th	17.5	86.0	26.3	60.0	9.5
	sum	42.7	275.2	48.4	146.7	25.3
Zn	1st	2.4	4.0	12.8	8.0	3.2
	2nd	5.2	4.8	5.2	4.4	6.0
	3rd	6.0	11.5	5.5	9.0	20.5
	4th	66.5	192.5	46.0	97.0	123.0
	sum	80.1	212.8	69.5	118.4	152.7

1st; Exchangeable fraction
 2nd; Reducible fraction
 3rd; Oxidizable fraction
 4th; Residual fraction

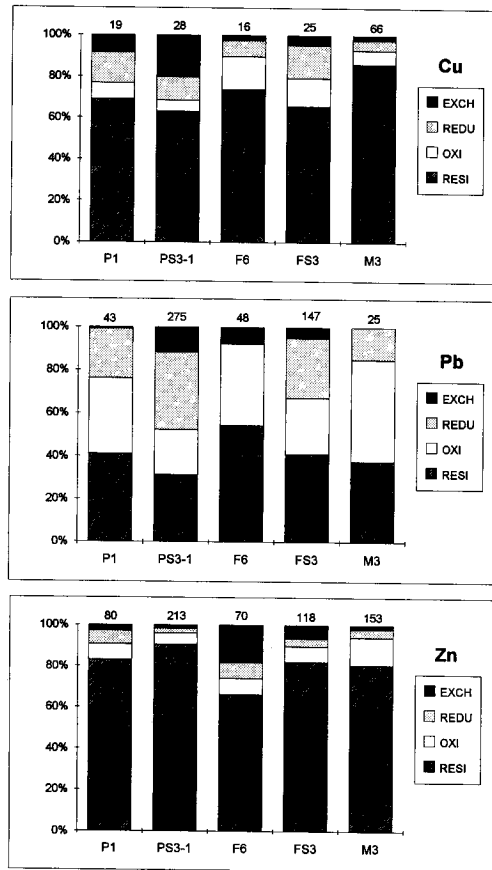


Fig. 11. Partitionings of sequential extracted metal concentrations in soils. Numbers on columns are the total metal concentrations (ppm).

Table 5. Results of sequential extraction for stream sediments.

	STEP	SS	SS2	SS3	SS4	SS5	SS6	SS7	SS8	SS9
Cu	1st	11.5	12.5	9.0	10.0	11.5	10.0	12.0	10.0	11.0
	2nd	7.2	12.4	4.4	8.0	8.8	6.0	8.4	5.2	8.0
	3rd	3.2	15.2	2.4	2.8	2.8	2.4	2.8	2.4	3.2
	4th	4.0	8.4	3.2	3.2	2.4	2.8	4.0	4.0	4.4
	sum	25.9	48.5	19.0	24.0	25.5	21.2	27.2	21.6	26.6
Pb	1st	8.0	11.0	12.0	14.5	18.5	10.0	19.5	13.0	9.5
	2nd	9.2	12.0	11.2	14.0	17.6	14.8	21.2	17.2	15.6
	3rd	2.0	8.8	8.8	3.6	2.8	6.8	4.0	6.4	6.4
	4th	5.6	4.0	6.0	4.8	7.2	4.8	7.2	6.3	6.0
	sum	24.8	35.8	38.0	36.9	46.1	36.4	51.9	42.9	37.5
Zn	1st	48.5	49.0	45.0	54.0	49.0	45.5	47.5	46.0	46.0
	2nd	29.6	17.6	16.0	18.4	18.4	15.2	16.8	22.8	20.8
	3rd	6.4	4.8	4.0	5.6	6.8	4.4	4.8	6.4	6.0
	4th	25.2	22.0	16.8	20.4	21.6	18.8	23.2	24.8	27.2
	sum	109.7	93.4	81.8	98.4	95.8	83.9	92.3	100.0	100.0

1st; Exchangeable fraction
 2nd; Reducible fraction
 3rd; Oxidizable fraction
 4th; Residual fraction

1) 및 발토양 2개 (F6, FS3)을 선정하였으며, 하상퇴적물은 9개 시료 모두에 대해 분석하였다.

대상지역의 대표적인 토양시료 5개에 대한 연속추출 결과가 Table 4에 나타나 있으며, 각 시료의 원소별 함량 백분율을 Fig. 11에 도시하였다. 전반적으로 Cu, Pb 및 Zn 원소가 산, 밭 및 논토양 모두에서 잔류상 형태로 존재하는 비율이 가장 많으며, 교환성·수용성 형태로 존재하는 비율은 적다. 이는 인위적인 오염원에 의해 영향을 받은 토양에서 나타나는 양상과는 상이한 형태로 중금속이 광물 격자내에 존재하는, 즉 암석권 (기반암)에 의한 부화양상을 보여주는 것이다. 그러나 Pb의 경우, 산화성 형태가 논토양, 밭토양, 산토양에서 각각 평균 28%, 32%, 47%로 상당히 많은 부분을 차지하는데 이는 Pb가 토양에서 주로 유기물과 결합하는 형태로 존재한다는 결과와 잘 일치한다 (Alloway, 1995). 이는 경우에 의해 Pb가 용출되고 일부는 다시 물리, 화학적으로 토양내에 재분포될 때, 이온상태의 Pb는 주로 유기물과 결합되어 고착되고, 부수적으로 탄산염으로의 침전이나 금속산화물에 흡착되어 존재하는 것을 보여준다 (Zimdahl, Skogerboe, 1977). 특히 토양 전체 시료중 Pb의 총함량이 275ppm으로 가장 높게 나타나는 PS3-1 논토양 시료에서는 Pb의 환원성 형태로 존재하는 비율이 36%로 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 다른 시료에 비해 Pb와 Cu의 교환성·수용성 형태가 많은 비율을 차지하므로 이동도와 생물흡수도가 높을 것으로 예상된다.

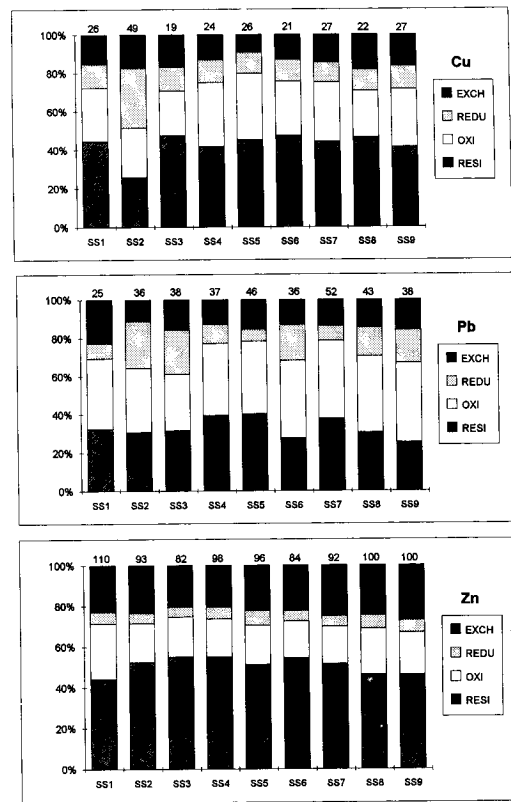


Fig. 12. Partitionings of sequential extracted metal concentrations in stream sediments. Numbers on columns are the total metal concentrations (ppm).

대상지역의 하상퇴적물에 대한 연속추출 결과는 Table 5에 나타나 있고, 각 시료의 원소별 함량 백분율은 Fig. 12에 도시되어 있다. 하상퇴적물에 대한 연속추출 결과에서는 토양에 비해 Cu, Pb 및 Zn의 잔류상 형태로 존재하는 비율이 적은 부분을 차지하고 있으며, 비잔류상 형태로 존재하는 비율이 많은 부분을 차지하고 있다. Pb는 토양의 양상과 비슷하게 산화성 형태로 존재하는 비율이 가장 많은 부분을 차지하고 있는 반면, Zn는 토양에서의 양상과는 상이하게 교환성·수용성 형태로 존재하는 비율이 20% 이상으로 Cu와 Pb에 비해 많은 부분을 차지하고 있다. 그러므로 하상퇴적물에서는 Zn이 수중으로 용탈 가능성이 가장 높은 원소이며 생물학적 흡수가능성도 높을 것으로 예상된다.

결 론

자연지질환경에서 U, Mo, V, Zn, Cd 등과 같은 잠재적 독성 원소들이 부화되어 있는 충주지역 흑색세일 지역의 암석, 토양 및 하상퇴적물에 대한 pH, 화학분석, 전자현미경분석, 연속추출분석 결과는 다음과 같다.

1. 암석에 대한 화학분석결과, 충주서남부 탄용리지역 흑색세일중 두 시료의 U 함량이 함우라늄흑색세일의 기준인 20 ppm을 초과하고 있으며, U, Mo, V, Ba, Cu, Pb는 외국의 흑색세일내의 평균함량과 비교하여 높은 함량을 나타내고 있다. 흑색세일의 방사능값은 최고 240CPM을, 주변 기타 암종에서는 40~80CPM를 나타내었다.

2. 토양과 하상퇴적물에 대한 화학분석결과, U, Ba, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni, Cr 등의 원소가 자연토양에 비해 부화되어 있으며, As와 Mo는 산토양에서만 부화되어 있다. 하상퇴적물의 특징을 미국환경청에서 제시한 기준값과 비교할 때 As, Ba, Zn, Fe, Ni, Cr 등의 원소가 부화되어 있다. 또한 토양종류별에 따른 다변수분산분석결과, U, Mo, As, Ba, Th, Zn, Cd 등 대부분의 잠재적 독성 원소들의 함량은 산토양 > 발토양 > 논토양 순으로 높게 나타나고 있다.

3. 원소들의 분산형태를 조사하기 위해 이들 원소들의 상관계수를 구한 결과, 암석에서는 U이 Mo와 상관계수가 0.9 이상으로 유의한 상관성을 보이며 이외에도 U은 Ba와 방사능값과도 양호한 상관관계를 나타내고 있다. 또한 토양과 하상퇴적물에서는 U과 As, Mo, Ba, Zn, Th, Sb 등의 원소들이 유의한 상관성을 나타내고 있어 암석에서 원소들의 분산양상과 동일하게 나타나 본 연구지역 토양과 하상퇴적물의 미량원소는 기반암인 흑색세일에서 유래되는 동일기원임을 나타내고 있다.

4. 부화지수를 도출한 결과, 모든 토양에서 부화지수가 1.0 이상으로 나타났으며, 산토양의 평균부화지수는 3.3으로 논·밭토양보다 부화정도가 심한 것으로 나타났다. 특히 일부 토양 시료는 부화지수가 6.1, 5.5, 3.5로 다른 시료보다 높게 나타나 이 지역은 잠재적 독성원소에 의해 토양 오염이 진행되고 있는 것으로 사료된다. 하상퇴적물에서는 평균부화지수가 2.0으로 나타나 하상퇴적물내도 잠재적 독성원소가 부화되어 있으나 그 부화정도는 미약하다.

5. 전자현미경분석을 실시한 결과, 충주지역 흑색세일내 우라늄을 함유한 광물로 우라니나이트와 브랜너라이트의 존재를 확인하였다. 우라니나이트는 2~10 μm 크기의 극미립으로 존재하며 주로 모나자이트와 수반되고 황철석 입자내 광염상으로도 존재한다. 브랜너라이트는 약 50 μm 크기의 자형의 형태로 산출되었다. 이들 우라늄광물과 수반되어 존재하는 광물로는 섬아연석, 방연석, 루틸, 스피넬, 저어콘, 모나자이트, 유비철석, 황철석, 자류철석, 제노타임, 중정석 및 흑연 광물 등이 확인되었다.

6. 토양과 하상퇴적물을 대상으로 연속추출분석을 실시한 결과, 토양은 Cu, Pb 및 Zn 모두에서 잔류상 형태로 존재하는 비율이 가장 많은 부분을 차지하고 있어 인위적인 오염원에 의해 영향을 받은 토양에서 나타나는 양상과는 상이하게 중금속이 광물 격자내에 존재하는 양상을 보여주고 있다. 그러나 Pb는 모든 토양에서 많은 부분이 산화성 형태로 존재하고 있다. 하상퇴적물은 토양에 비해 Cu, Pb 및 Zn의 잔류상 형태로 존재하는 비율이 적은 부분을 차지하고 있는 반면, 비잔류상 형태로 존재하는 비율이 많은 부분을 차지하고 있다. 특히 Zn는 토양에서의 양상과는 상이하게 교환성·수용성 형태로 존재하는 비율이 Cu와 Pb에 비해 많은 부분을 차지하고 있다. 중금속 원소들의 이동도와 생물흡수도의 관점에서 토양에서는 Pb가, 하상퇴적물에서는 Zn이 생물에게 유해할 수 있는 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 교육부 기초과학연구소 육성사업에 의한 '육천대의 지질환경학적 연구 II (과제번호 BSRI-95-5415)'의 학술연구조성비와 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

김기환, 이홍규 (1965) 한국지질도 충주도폭. 국립지질조사소.
김상현, 전효택 (1993a) 삼보 연-아연-중정석 광산주변 토양

- 에서의 중금속 오염 연구. 한국자원공학회지, 30권, p. 228-237.
- 김상현, 전효택 (1993b) 삼보 연-아연-중정석 광산주변 하상 퇴적물에서의 중금속 오염 연구. 광산지질, 26권, p. 217-226.
- 김옥배, 전용원 (1980) 옥천계 함우라늄 탄층중에 존재하는 우라늄의 성인에 관한 연구. 대한광산학회지, 17권, p. 57-66.
- 김중환, 박중권, 김정택, 김대업, 임현철 (1982) 충주서남부지역 우라늄광상 조사연구. 한국동력자원연구소, 제13호, p. 7-44.
- 김주용, 전효택 (1993a) 서울지역 토양과 분진중의 Cu, Pb, Zn, Cd의 지구화학적 분산. 한국자원공학회지, 30권, p. 163-176.
- 김주용, 전효택 (1993b) 장항제련소지역 토양과 분진중의 Cu, Pb, Zn 및 Cd의 지구화학적 분산과 산출상태. 광산지질, 26권, p. 175-185.
- 유재근, 윤승표, 임운택 (1982) 광산 폐수에 의한 하천오염 실태에 관한 조사 연구. 국립환경연구소보, 제4권, p. 133-146.
- 이대성 (1974) 옥천계 지질시대 결정을 위한 연구. 연세논총, 제11권, p. 229-332.
- 이동진, 상기남, 이성록 (1982) 흑연질 점판암내 우라늄 및 광물조성에 대한 광물학적 연구. 조사연구보고, 13권, p. 167-181.
- 이동진 (1986) 옥천계 흑색슬레이트내 부존하는 저품위 우라늄광석에 대한 광물학적 연구. 광산지질, 19권, p. 133-146.
- 이민성, 전효택 (1980) 옥천대 함우라늄 지층중의 U과 타성 분과의 상관관계. 광산지질, 13권, p. 241-246.
- 이상만, 박희인, 김수진, 박봉순, 이상현 (1981) 괴산군 덕평 지역 변성퇴적암내에 배태된 우라늄광상의 성인. 지질학회지, 17권 p. 53-68.
- 이진국, 최옥진, 이재영 (1989) 달성 폐광산 하류천의 중금속 오염에 관한 지화학적 연구. 경북대학교 환경과학연구소 논문집 제3권, p. 13-36.
- 임선옥 (1985) 토양학통론. 문운사, p. 293-310.
- 전효택, 정명채 (1991) 함우라늄 흑색셰일 분포지역에서의 유독성 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 245-260.
- 전효택, 최완주 (1992) 도시 및 산업환경 분진 및 토양중의 중금속 원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 25권, p. 317-336.
- Alloway, B.J. (1995) Heavy metal in soils. 2nd ed., Glasgow, Chapman & Hall, 368p.
- Anon, J. (1977) Ecological evaluation of proposed discharge of dredged or fill material into navigable water. Interim Guidance for Implementation of Section 404 (b) of Public Law 92-500.
- Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1996) The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. Applied Geochemistry, v. 11 p. 69-76.
- Davidson, C.M., Thomas, R.P., Mcvey, S.E., Perala, R., Littlejohn, D. and Ure, A.M. (1994) Evaluation of sequential extraction procedure for the speciation of heavy metal in sediments. Analytica Chimica Acta, v. 291, p. 277-286.
- Fergusson, J.E. (1990) The heavy elements: chemistry environmental impact and health effects. Pergamon, Oxford, 614p.
- Govett, G.J.S. (1983) Rock geochemistry in mineral exploration. Elsevier Scientific Publishing, 461p.
- Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniferous black shales on trace element composition of soils and food crops in Korea. Applied Geochemistry, Suppl. Issue no. 2, p. 249-255.
- Kloke, A. (19079) Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil. UN-ECE Symposium.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in mineral exploration, 2nd ed. Academic Press, 657p.
- Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil. VCH Verlagsgesellschaft, 190p.
- Thornton, I. (1983) Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London. 501p.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geological Society of America Bulletin, v. 72, p. 175-192.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits - a summary report. Econ. Geology, v. 65, p. 253-272.
- Zimdahl, R.L. and Skogerboe, R.K. (1977) Behavior of lead in soil. Environ. Sci. Technol., v. 11, p. 1202-1207.