

충남탄전, 대동누층군의 셰일과 탄질암에 관한 암석화학 및 환경지구화학적 특성

이찬희* · 이현구* · 김경웅**

Petrochemistry and Environmental Geochemistry of Shale and Coal from the Daedong Supergroup, Chungnam Coal Field, Korea

Chan Hee Lee*, Hyun Koo Lee* and Kyoung-Woong Kim**

ABSTRACT : Characteristics of sedimentary rocks and enrichment of toxic elements in shale and coal from the Chungnam coal field were investigated based upon geochemistry of major, trace and rare earth elements. Shale and coal of the area are interbedded along the Traissic to the Jurassic Daedong Supergroup, which can be subdivided into grey shale, black shale and coal. The coal had been mined, however all the mines are abandoned due to the economic problems. The shale and coal are characterized by relatively low contents of SiO_2 and Al_2O_3 and high levels of loss-on-ignition (LOI), CaO and Na_2O in comparison with the North American Shale Composite (NASC). Light rare earth elements (La, Ce, Yb and Lu) are highly enriched with the coal. Ratios of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ in shale and coal range from 30.0 to 351.8 and from 4.2 to 106.8, which have partly negative correlations against $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.24 to 6.06), respectively. Those are suggested that controls of mineral compositions in shale and coal can be due to substitution and migration of those elements by diagenesis and metamorphism. Shale and coal of the area may be deposited in terrestrial basin deduced from high C/S (39 to 895) and variable composition of organic carbon (0.39 to 18.40 wt.%) and low contents of reduced sulfur (0.01 to 0.05 wt.%). These shale and coal were originated from the high grade metamorphic and/or igneous rocks, and the rare earth elements of those rocks are slightly influenced with diagenesis and metamorphism on the basis of Al_2O_3 versus La, La against Ce, Zr versus Yb, the ratios of La/Ce (0.38 to 0.85) and Th/U (3.6 to 14.6). Characteristics of trace and rare earth elements as Co/Th (0.07 to 0.86), La/Sc (0.31 to 11.05), Sc/Th (0.28 to 1.06), V/Ni (1.14 to 3.97), Cr/V (1.4 to 28.3), Ni/Co (2.12 to 8.00) and Zr/Hf (22.6~45.1) in the shale and coal argue for inefficient mixing of the simple source lithologies during sedimentation. These rocks also show much variation in La_N/Yb_N (1.36 to 21.68), Th/Yb (3.5 to 20.0) and La/Th (0.31 to 7.89), and their origin is explained by derivation from a mixture of mainly acidic igneous and metamorphic rocks. Average concentrations in the shale and coal are As=7.2 and 7.5, Ba=913 and 974, Cr=500 and 145, Cu=20 and 26, Ni=38 and 35, Pb=30 and 36, and Zn=77 and 92 ppm, respectively, which are similar to those in the NASC. Average enrichment indices for major elements in the shale (0.79) and coal (0.77) are lower than those in the NASC. In addition, average enrichment index for rare earth elements in coal (2.39) is enriched rather than the shale (1.55). On the basis of the NASC, concentrations of minor and/or environmental toxic elements in the shale and coal were depleted of all the elements examined, excepting Cr, Pb, Rb and Th. Average enrichment indices of trace and/or potentially toxic elements (As, Cr, Cu, Ni, Pb, U and Zn) are 1.23 to 1.24 for shale and 1.06 to 1.22 for coal, respectively.

서 언

일반적으로 셰일은 색에 따라 흑색, 암회색, 회색, 자색 및 적색 셰일 등으로 세분한다. 흑색 셰일은 유기물 및 금

속원소의 함량, 암석의 물성 또는 변성도에 따라 탄질, 흑연질, 유기질 또는 금속 셰일 등으로 나누기도 한다 (Breger, 1958; Vine, Tourtelot, 1970). 세계적으로 넓게 분포되어 있는 흑색 셰일에는 보통 지각 평균함량의 수십에서 수백배 이상에 달하는 미량원소가 농집되어 있으나, 일부를 제외하고 광상으로서 가치를 갖는 경우는 드물다 (Vine, Tourtelot, 1970; Hansley, Spirakis, 1992).

다량의 중금속을 갖는 흑색 셰일이 지구화학적 환경에

* 충남대학교 지질학과 (Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea)

** 광주과학기술원 환경공학과 (Department of Environmental Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 506-712, Korea)

노출될때 여기에 함유된 중금속 원소들은 풍화에 따라 퇴적물, 토양 및 순환수와 함께 분산 및 거동할 것이다. 이들은 각각의 환경계가 자정능력을 초과할때 유해한 물질이 부화되어 식물, 동물 및 인간에게 영향을 미칠 수 있다 (Alloway *et al.*, 1988; Schuiling, 1990). 그러나 퇴적물, 토양, 동식물 뿐만 아니라 중금속 중에도 상호 길항작용을 하는 원소가 있기 때문에 특정 중금속이 과다 농축되어 있다고 모두 오염에 노출되는 것은 아니다.

쇄설성 퇴적암의 화학조성은 근원암의 조성, 풍화, 운반, 속성 및 변성작용 등 복잡한 지질환경에 따라 다양한 특징을 갖고 있으나, 대부분은 근원암의 화학조성과 밀접한 관계를 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 또한 해수 및 담수에 존재하는 회토류원소는 극미량이며 (Piper, 1974), 속성 및 변성작용 동안 조성변화가 거의 없기 때문에 (McLennan *et al.*, 1980; Gromet *et al.*, 1984), 근원암의 조성, 퇴적작용, 지구조적 위치 및 지각의 지구화학적 진화를 추정할 수 있는 자료를 제공한다 (Gao, Zhang, 1991; Taylor, McLennan, 1985).

남한의 대동누층군은 경기육괴 남단의 충남탄전과 경기도 김포 및 연천에 분포하고, 단양과 문경탄전의 일부도 여기에 포함된다 (남원희, 1982). 그러나 충남 서부의 대동누층군을 구성하는 퇴적암류에 관한 암석화학 및 환경지구화학적 연구는 아직 수행된 바 없다. 이 연구에서는 충남 보령시 성주지역에 분포하는 충남탄전의 셰일과 탄질암을 대상으로 주성분, 미량 및 회토류원소의 함량과 거동 등의 지구화학적 특징을 밝히고, 이들의 근원암 및 환경지구화학적 특성을 고찰하였다.

지질개요

충남탄전은 남한의 중부 서해안 부근에 위치하며 채탄이 활발했던 성주지역외에는 낮은 구릉과 평야가 발달하여 비교적 완만한 지형을 이룬다. 이 지역의 지리적 좌표는 35°05'-36°40'N, 126°30'-126°53'E 이고, 행정구역상으로는 예산군, 홍성군, 청양군, 부여군, 보령시, 서천군의 일부지역이 포함되며 부존면적은 약 1,040 km²에 달한다. 충남탄전에 대한 지질조사는 Shimamura (1931)에 의한 1:50,000 지질도폭 (청양, 대천, 부여, 남포)이 시초이다. 이후 서해길 등 (1980; 1982)에 의하여 지질 및 합탄층의 세분이 있었으며, 지질구조와 층서 등이 정리되어 부존현황이 정밀하게 보고되었다.

최근에는 최현일 (1986), 전희영 등 (1987), 박석환, 박홍수 (1988), 박석환 (1990)에 의하여 탄전지역의 지질과 층서 및 퇴적학적, 지사학적, 석탄암석학 및 지구화학적 연

구가 있었으며 비교적 상세히 알려져 있다. 또한 김선억 등 (1987)은 석재 및 공예품의 원광석으로 이용되고 있는 이 지역의 셰일 및 사암을 대상으로 산출상태, 광물조성, 물성 및 자원잠재력 등을 종합적으로 연구한 바 있다.

성주지역의 충남탄전에는 선캠브리아기의 변성암류와 이를 부정합으로 피복하거나 단층으로 접한 트라이아스-จู라기의 대동누층군이 분포하며 이를 관입한 맥암류가 있다 (Fig. 1). 변성암류는 호상편마암, 안구상편마암, 화강편마암, 석영편암, 운모편암으로 구성되어 있다. 대동누층군의 퇴적암류는 하부로 부터 하조층, 아미산층, 조계리층, 백운사층, 성주리층으로 이루어져 있다. 연구지역의 변성암류와 퇴적암류의 경계부에서는 단층각력암, 파쇄암 및 압쇄암이 많이 발견된다.

대동누층군의 최하부인 하조층은 주로 원마도와 분급이 비교적 불량한 역암, 역질 사암 및 조립질 사암으로 구성되어 있다. 역의 종류는 편마암, 편암 및 규암이 대부분이다. 아미산층은 사암과 셰일의 호층이며 하부로부터 사암대와 셰일대가 반복되어 산출된다. 이 층은 역암대와 사암대로 구성된 조계리층에 의하여 부정합으로 피복되어 있다. 역암대에는 부분적으로 미사암, 셰일 및 탄층이 협재한다. 조계리층을 정합으로 피복하는 백운사층은 역암, 사암, 셰일이 호층을 이루며 셰일과 합탄층은 주로 상부에 분포한다. 성주리층은 백운사층을 정합으로 피복하며 역암과 장식질 조립사암으로 구성되며, 흑색 셰일이 협재되어 있다.

퇴적암들의 층리는 여러번 반복되는 N20-40°E 및 N30-40°E 주향의 습곡과 단층에 의하여 심하게 교란되어 있다. 이 지역의 대동누층군에는 하조층과 성주리층을 제외한 3개 층군에 총 30여매의 탄층이 협재하나 아미산층에 6매, 조계리층의 2매, 백운사층의 4매가 가행의 대상이었다. 이중 백운사층에 협재된 것이 충남탄전의 탄층중에서 제일 양호한 것이다. 이들의 폭은 평균 0.5 m로 연속성이 불량하고, 탄성분의 함량이 40 % 정도로서 전반적으로 볼 때 저질탄에 속한다.

일반적으로 석탄내의 유기물은 변성 및 변형작용을 받지 않은 잔류물과, 산화-환원 작용에 의하여 생성된 것으로 분류하며 이들을 마세랄 (maceral)이라 한다. 마세랄은 3개군과 10개의 기본단위로 나누어 지나 탄화정도가 높아질 수록 동질화되어 마세랄의 수는 감소한다 (Stops, 1935). 충남탄전의 무연탄에서 산출되는 마세랄군은 그라피나이트 (grapinite), 임프레그나이트 (impregnite), 모틀라이트 (mottlenite)와 같은 것이 대표적이다 (박석환, 1990). 이들의 종류와 진화정도로 보아 충남탄전의 탄층에는 큰 압력이 가해져 있었으며, 탄층을 구성하는 석탄

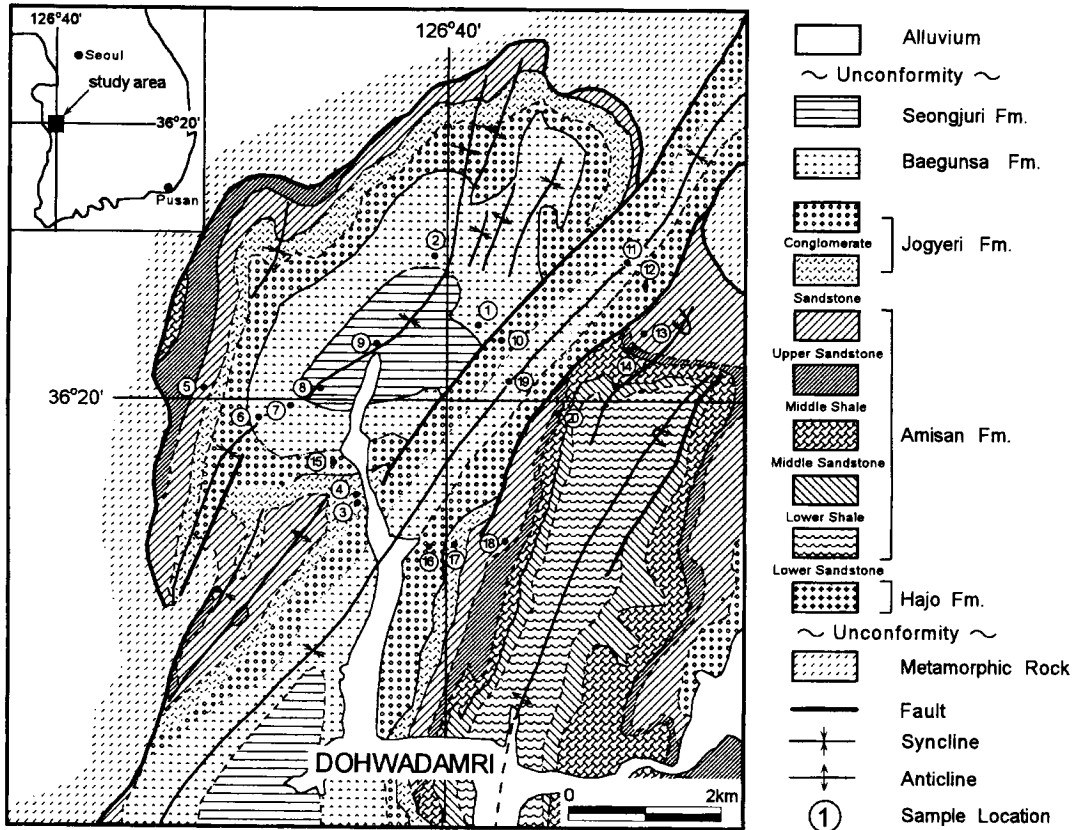


Fig. 1. Simplified geologic map and sample location of the study area (modified after Park, 1990).

들은 무연탄의 단계를 넘어서 흑연화가 진행중에 있다 (박석환, 박홍수, 1988).

석탄을 구성하는 유기물은 C, H, O, N, S의 기원이 되며 충남탄전산 무연탄은 삼척탄전의 무연탄에 비하여 열량이 낮고 수분의 함량이 높다. 또한 탄소의 함량이 현저히 낮으며 휘발성물질과 회분의 함량이 비교적 높다. 충남탄전의 무연탄에 포함된 광물질의 종류로는 석영, 황철석, 방해석, 카올리나이트 (kaolinite), 일라이트 (illite)가 대부분을 이룬다. 이 무연탄에는 85.47 wt.%의 산성성분이 포함되어 있어 삼척탄전의 무연탄 (79.67 wt.%) 보다 월등히 높고, 알카리 성분은 12.49 wt.%로서 삼척탄전의 20.05 wt.% 보다 낮은 값을 갖는다 (박석환, 1990).

분석 및 결과

시료 및 분석

이 연구에서는 성주지역 충남탄전의 대동누층군에서 산출되는 세일과 탄질암에 대하여 주원소, 작열감량

Table 1. Sample descriptions of the Daedong Supergroup from the study area.

No.	descriptions
1 (970123-4)	black shale of the Baegunsa Formation
2 (970123-6)	black shale of the Baegunsa Formation
3 (970123-7)	coal of the Jogyeri Formation
4 (970123-8)	grey shale of the Jogyeri Formation
5 (970225-1)	grey shale of the upper Amisan Formation
6 (970225-2)	coal of the Jogyeri Formation
7 (970225-3)	coal of the Jogyeri Formation
8 (970225-4)	black shale of the Seongjiuri Formation
9 (970225-5)	grey shale of the Seongjiuri Formation
10 (970225-6)	coal of the Jogyeri Formation
11 (970225-7)	coal of the Baegunsa Formation
12 (970225-8)	grey shale of the Jogyeri Formation
13 (970225-9)	black shale of the upper Amisan Formation
14 (970225-10)	grey shale of the middle Amisan Formation
15 (970225-11)	coal of the Jogyeri Formation
16 (970225-12)	grey shale of the Jogyeri Formation
17 (970225-13)	black shale of the Jogyeri Formation
18 (970225-14)	grey shale of the middle Amisan Formation
19 (970225-15)	grey shale of the Baegunsa Formation
20 (970225-16)	black shale of the lower Amisan Formation

(loss-on-ignition, LOI), 일부 미량 및 회토류원소의 조성을 검토하였다. 분석은 Fig. 1 및 Table 1에 표시된 바와 같이 20개의 시료 (백운사층; 세일 3개, 탄질암 1개, 조계리층; 세일 4개, 탄질암 5개, 아미산층; 세일 5개, 성주리층; 세일 2개)를 대상으로 하였다.

주원소, 미량 및 회토류원소의 분석은 캐나다의 ACTLABS에 의뢰하여 유도분극 아르곤 플라즈마 질량 분광분석기 (ICP-MS)와 중성자 활성분석기 (INAA)를 이용하여 51원소를 정량화 하였다. 탄소 (유기탄소, 무기탄소, 총탄소 및 이산화탄소)와 황 (환원황)의 분석은 적외선 분광 기술 (Infrared Spectrometry technique)을 이용한 LECO COMBUSTION으로 하였다.

주성분원소

충남탄전에 분포하는 세일과 탄질암의 주원소 조성은 층의 위치 및 암색에 따라 불균질하여 일정한 경향을 갖지 않는다. 이 중 MnO (0.01~0.10 wt.%), CaO (0.00~1.78 wt.%), Na₂O (0.07~1.00 wt.%), TiO₂ (0.55~1.43 wt.%), 및 P₂O₅ (0.04~0.92 wt.%) 등의 함량은 비교적 낮으며 조성의 변화폭도 작다. 그러나 SiO₂ (35.36~75.56 wt.%), Al₂O₃ (12.47~30.01 wt.%), Fe₂O₃ (1.64~8.48 wt.%), MgO (0.35~1.73 wt.%), K₂O (2.71~7.21 wt.%) 및 LOI (2.82~23.47) 등의 함량은 비교적 넓은 범위의 변화를 보인다 (Table 2).

일반적으로 암석의 SiO₂ 함량이 증가함에 따라 Na₂O와 K₂O를 제외한 거의 모든 주성분 원소는 감소하는 경향을 갖는다. 충남탄전의 세일과 탄질암에 관하여 주성분원소 조성을 SiO₂의 함량에 따라 변화경향을 검토한 결과, 세일에서는 SiO₂의 함량이 증가함에 따라 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂ 및 LOI의 함량은 감소하는 경향을 보여 준다. 그러나 SiO₂의 증가에 따라 CaO 및 P₂O₅의 함량은 아무런 관계를 갖지 않는다 (Fig. 2).

퇴적암내의 주원소 및 금속원소는 탄소 또는 유기물의 함량과 관계있으며 Al₂O₃ 및 BaO의 변화에 따라 일정한 경향성을 갖는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 원소들의 거동특성에 따라 충남탄전의 층 및 암색에 따른 변화경향을 도시하여 보았으나, 일반적인 차이 또는 공통점은 찾을 수 없었다. 다만 탄질암은 SiO₂의 함량이 높아짐에 따라 Al₂O₃와 LOI는 감소경향이 있으나 (Fig. 2), 다른원소는 아무런 경향을 보이지 않았다.

미량원소

충남탄전의 세일과 탄질암에 관한 미량원소 함량은 Table 3과 같다. 이들을 일반적인 세일이 갖는 미량원소의 함량 (ppm)과 비교하면 Rb (139-279), Sr (30-410), V (28-133) 및 Zr (54-710) 등을 제외한 Cs (4-18), Hf (2-20), U (1.9-6.3), Ni (20-56), Sc (6-24), Th (9-67), Y (11-81) 들의 함량은 비교적 낮으며 조성의 변화폭도

Table 2. Major and minor elements (wt.%) in shale and coal of the Daedong Supergroup from the Chungnam coal field.

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
1	62.38	19.47	4.93	0.03	1.13	0.15	0.30	4.18	0.93	0.10	4.83	98.44
2	65.09	17.49	4.99	0.03	0.93	0.04	0.23	4.22	0.88	0.04	4.63	98.55
3	50.10	23.00	5.47	0.01	1.04	0.06	0.24	6.25	0.97	0.10	9.36	96.61
4	68.99	14.88	3.65	0.00	0.60	0.04	0.07	5.28	0.57	0.07	2.90	97.07
5	60.20	17.21	8.48	0.02	1.59	0.01	0.13	3.76	1.12	0.18	6.17	98.86
6	45.46	24.06	2.90	0.04	0.61	0.03	0.21	7.21	0.91	0.05	12.45	93.92
7	37.18	30.01	2.33	0.02	0.58	1.78	1.00	4.21	1.19	0.11	15.08	93.48
8	59.85	17.59	8.00	0.10	0.74	0.04	0.05	5.34	0.95	0.13	5.66	98.44
9	69.27	12.73	1.64	0.01	0.35	0.10	0.20	3.50	0.55	0.03	3.01	91.40
10	45.79	17.34	4.13	0.06	1.11	0.40	0.46	2.71	0.55	0.03	22.73	95.31
11	35.36	19.50	6.31	0.05	1.15	0.20	0.10	5.50	0.92	0.17	23.47	92.75
12	65.74	19.08	4.68	0.03	0.70	0.05	0.22	5.17	0.92	0.92	4.29	100.90
13	62.79	15.18	6.40	0.07	1.38	0.53	0.43	3.93	0.72	0.16	7.05	98.64
14	57.90	22.64	6.01	0.03	0.73	0.03	0.21	6.87	1.43	0.10	4.39	100.35
15	40.17	24.19	3.65	0.02	0.79	0.11	0.50	5.77	1.17	0.07	19.47	95.90
16	74.62	13.19	3.71	0.02	0.88	0.02	0.12	3.52	0.58	0.06	2.84	99.57
17	63.17	17.92	6.37	0.05	1.73	0.05	0.26	3.91	0.80	0.10	4.53	98.88
18	53.92	22.49	7.14	0.02	1.44	0.09	0.37	5.09	1.12	0.13	6.72	98.52
19	75.56	12.47	2.45	0.02	0.50	0.27	0.34	3.43	0.36	0.06	2.82	98.27
20	59.05	21.59	4.58	0.01	0.65	0.00	0.27	5.65	1.02	0.10	5.60	98.52

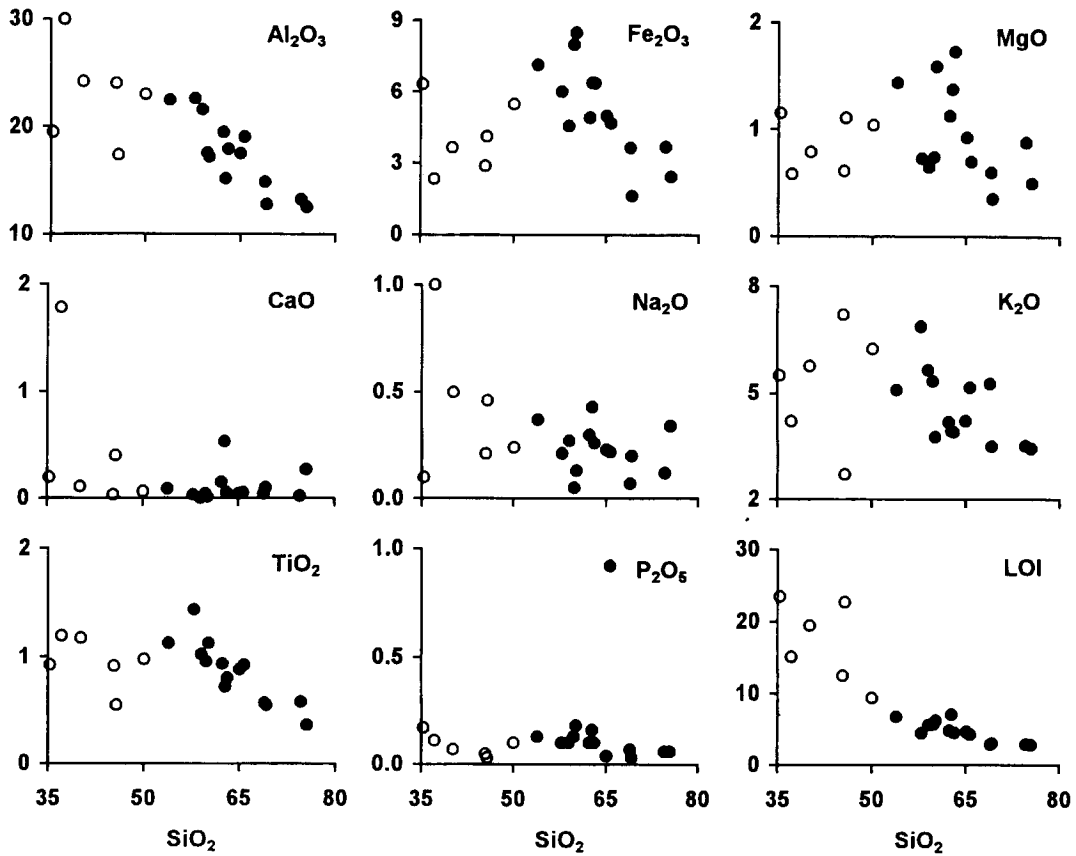


Fig. 2. Variation diagrams between major elements (wt.%) versus SiO₂ in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

Table 3. Trace elements (ppm) in shale and coal of the Daedong Supergroup from the Chungnam coal field.

No.	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Hf	Ni	Pb	Rb	Sc	Sr	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
1	6	1034	9	330	6	12	8	39	34	200	17	67	17	3.9	100	9	51	53	290
2	3	96	10	240	3	21	7	36	20	196	16	104	16	3.3	98	8	13	61	227
3	14	80	5	150	7	21	4	28	35	247	19	111	67	4.6	60	4	74	80	123
4	11	92	3	790	4	11	20	23	29	237	11	30	34	3.2	44	25	45	51	710
5	10	32	18	600	7	47	9	70	35	155	19	53	24	3.3	133	16	31	135	325
6	3	87	7	190	7	22	3	41	40	259	19	103	54	6.3	65	<3	28	87	78
7	<2	1207	7	120	18	28	2	22	43	230	24	410	59	6.1	81	4	41	42	54
8	9	20	8	200	5	19	8	35	22	185	17	55	16	4.3	98	4	30	78	260
9	12	79	4	640	5	16	9	20	12	159	6	75	12	2.7	28	20	20	20	289
10	<2	86	11	160	14	22	5	35	23	167	14	198	15	3.8	101	4	22	112	113
11	15	1033	17	110	13	31	2	36	27	279	21	63	42	3.6	59	<3	70	122	55
12	13	1059	10	400	4	21	8	39	64	199	14	106	16	4.5	103	11	20	87	311
13	7	26	11	490	11	16	7	31	37	157	11	89	29	4.5	57	14	35	95	278
14	<2	1032	15	230	4	42	12	52	17	258	20	99	28	3.3	100	7	66	100	541
15	9	1252	13	140	9	29	2	47	45	250	20	143	39	4.4	97	11	81	108	68
16	9	58	7	540	4	13	10	56	36	139	9	80	13	2.6	64	17	24	63	346
17	6	96	8	350	6	7	7	32	24	163	14	79	26	3.6	80	9	47	105	245
18	9	55	11	520	8	22	8	42	37	236	16	104	52	6.2	68	13	77	131	301
19	<2	1238	8	1300	4	13	4	30	21	142	6	81	9	1.9	46	36	11	35	148
20	2	158	7	370	5	21	9	30	21	255	21	80	24	4.0	119	6	19	60	270

작음을 보여준다. 환경적 독성원소로 알려져 있는 As (2-15), Ba (479-1252), Co (3-15), Cr (110-1300), Cu (7-47), Pb (12-64), W (3-36) 및 Zn (20-135)의 함량 (ppm)도 시료에 따라 차이는 있으나, 대부분 낮은 조성범위를 갖는다.

퇴적암을 구성하는 미량원소중에 호정 및 불호정 원소의 거동과 함량비는 퇴적물의 근원암을 유추하는데 유용한 정보를 제공한다. 이 연구에서 분석된 미량원소의 평균치는 각각의 층에 따라 차이가 없고, 세일의 색에 따라 서로 큰 차이는 없다. 층의 구분과 관계없이 암석의 색에 따른 미량원소의 평균치를 구해보면, 세일에서 Cr, Hf, Ni 및 Zr 등이 높은 함량을 갖는다. 탄질암에서는 Rb, Sc, Sr, Th 등의 함량이 높으나, 중금속 원소들을 포함한 다른 원소들은 거의 차이가 없다.

일반적으로 화성암에서는 SiO_2 의 함량이 증가함에 따라 Cs, Hf, Rb, Th 및 Zr의 함량은 증가하며 Ba, Ni, Sc, Sr 및 U의 함량은 감소하는 경향을 갖는다. 그러나 이 연구에서 전암분석치의 SiO_2 함량을 기준으로 각 원소의 함량 변화를 검토한 결과, SiO_2 가 증가함에 따라 Cr, Hf, Zr의 함량은 대부분 증가하는 경향을 갖는다. 또한 SiO_2 의 증가에 따라 Co, Cu, Rb, Sc, Th, U 및 Zn의 함량은 감소하는

경향을 가지며, 이외의 원소는 특별한 관계를 보이지 않는다 (Fig. 3).

탄소 및 황

한반도의 옥친누층군 및 세계적으로 분포하는 흑색 셰일과 탄질 변성니질암에 함유된 미량원소의 대부분은 유기탄소와 거동을 함께하는 것으로 알려져 있다. 중금속들도 서로 동일한 거동특성을 가지며, 이들도 유기탄소의 함량과 밀접한 관계를 갖는다 (Vine, Tourtelot, 1970; Szilagy, 1971; Bell, 1978; Alloway *et al.*, 1988). 또한 해저에서 퇴적된 퇴적암의 유기탄소와 환원황은 비례관계를 가지나, 담수에 퇴적된 퇴적암의 유기탄소와 환원황의 비는 10이상으로 황의 함량이 아주 낮다 (Berner, 1984; Berner, Raiswell, 1983; Leventhal, 1983).

충남탄전의 일부 시료에 관하여 탄소와 황을 분석하였다 (Table 4). 셰일과 탄질암의 유기탄소 함량은 0.39~18.40 wt.% 이고 환원황의 함량은 0.01~0.05 wt.% 이다. C/S의 비는 39-895로서 상당히 높고 또한 넓은 범위를 갖는다. 흑연질 탄소의 함량은 거의 모든 시료에서 1.2 wt.% 미만으로서, 유기탄소와 흑연질 탄소 및 유기탄소

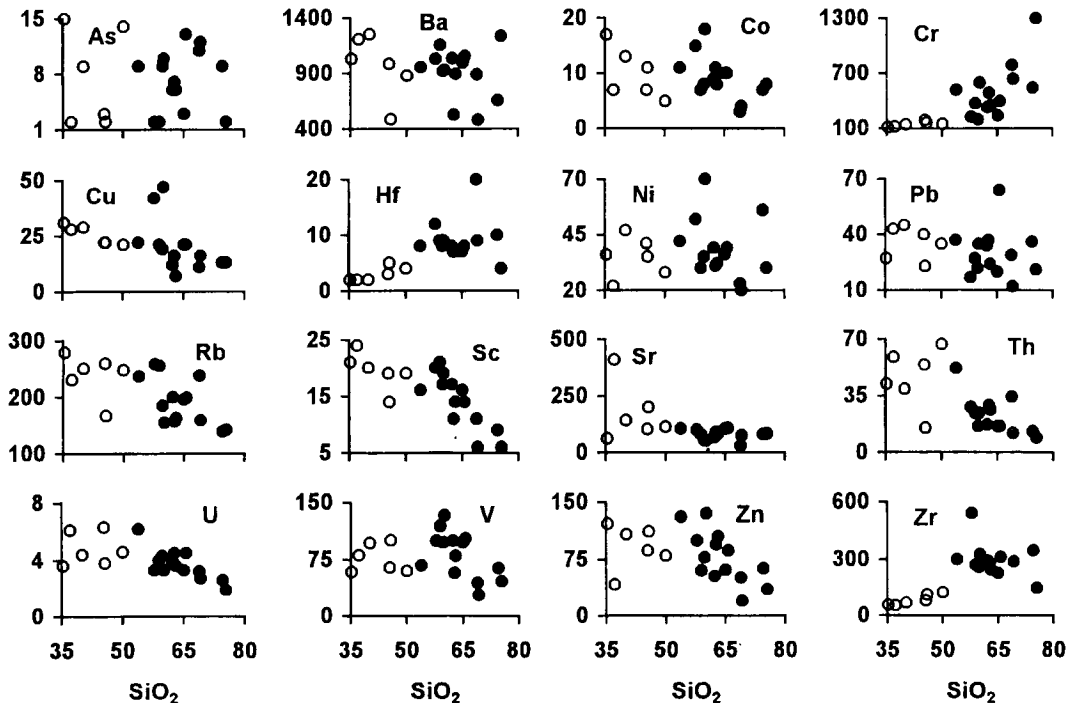


Fig. 3. Variation diagrams between minor elements (ppm) versus SiO_2 in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

Table 4. Carbon and sulfur (wt.%) in shale and coal of the Daedong Supergroup from the Chungnam coal field.

No.	Organic carbon	Graphitic carbon	Total carbon	Carbon dioxide	Reduced sulfur
1	0.39	0.03	0.42	0.00	0.01
2	7.29	0.03	7.80	1.76	0.01
3	8.03	1.14	9.21	0.15	0.02
4	1.01	0.00	1.02	0.04	0.01
6	17.90	0.21	20.10	7.32	0.02
7	18.40	0.01	20.90	9.15	0.05
9	3.16	0.06	3.46	0.92	0.01
11	14.30	0.18	15.70	4.39	0.04
13	0.51	0.01	0.53	0.06	0.01
16	1.11	0.00	1.13	0.07	0.01

와 환원황의 관계는 일정한 경향성이 없다 (Fig. 4). 따라서 충남탄전의 셰일과 탄질암은 육상의 담수에서 퇴적되었을 것으로 추정된다.

한편 회남지역 탄질암의 C/S는 모든 시료에서 140 이상 (141~1,540)으로서 담수퇴적암의 특징을 가지나, 덕평지역 탄질암의 유기탄소 함량은 0.85~24.10 wt.% 이고 환원황의 함량은 0.01~4.21 wt.%로서, 유기탄소의 함량이 높을수록 황의 함량도 높아지는 것 (C/S=2.2~26.6)

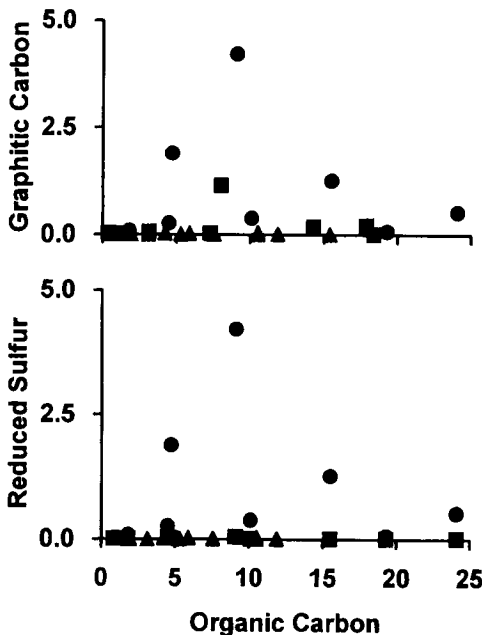


Fig. 4. Plot of correlation between graphitic carbon and reduced sulfur versus organic carbon in shale and coal of the Daedong Supergroup from the Chungnam coal field (solid squares), coaly metapelite from the Deokpyeong (solid circles) and Hoenam (solid triangles) area.

과, 일정한 경향성을 갖지 않는 것 (C/S=46.3~275.7)이 있다 (Fig. 4). 따라서 덕평지역 탄질암의 퇴적환경은 담수가 우세한 환경하에서 해수의 유입이 가능한 분지였을 것으로 추정되나, 회남지역의 셰일과 탄질암은 전형적인 담수 퇴적암의 특징을 갖는다.

희토류원소

퇴적암류의 희토류원소는 Al₂O₃ 및 K₂O의 함량이 높은 점토광물과 관계있으며, 보통 Al₂O₃의 함량이 증가하면서 희토류원소의 함량도 증가하여 명확한 정비례 관계를 갖는다 (Condie, 1991; Gao and Zhang, 1991). 선캄브리아기 이질 변성퇴적암의 La/Th 비는 보통 3.6±0.4 로서 캄브리아기 이후의 퇴적암류 보다 큰 것이 일반적이다. 이는 변성작용의 영향보다는 퇴적작용의 차이로 해석되며, 운석 (chondrite)으로 표준화한 퇴적암의 희토류원소 변화도는 거의 평행한 양상을 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980).

연구지역의 셰일과 탄질암에 함유되어 있는 희토류원소의 함량을 층서적 위치 및 암석의 색상에 따라 평균치를 구하면 HREE의 변화는 거의 없으나 LREE의 함량은 전반적으로 탄질암에서 높다. 암석의 색에 따라서도 큰 차이는 없으나, 흑색 셰일에서 LREE의 함량이 약간 높다 (Table 5). 이들의 평균값과 함량범위를 가지고 Haskin *et al.* (1968)이 제시한 운석 값으로 표준화한 희토류원소

Table 5. Rare earth elements (ppm) in shale and coal of the Daedong Supergroup from the Chungnam coal field.

No.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
1	52	108	43	9.3	1.7	1.3	4.8	0.67
2	5	13	5	1.2	0.4	<0.5	2.1	0.34
3	158	294	123	22.0	3.3	2.7	6.1	0.84
4	105	201	89	15.0	2.0	2.0	4.3	0.58
5	72	131	56	9.0	2.2	1.4	2.8	0.46
6	70	134	62	11.0	1.7	<0.5	2.7	0.35
7	136	224	102	17.0	2.1	2.0	3.7	0.47
8	22	40	23	4.2	1.0	<0.5	3.7	0.55
9	37	73	30	4.8	1.0	0.6	2.0	0.31
10	31	61	30	4.9	1.1	<0.5	2.4	0.38
11	128	250	115	19.0	3.0	2.4	6.7	0.96
12	26	39	11	2.6	0.6	<0.5	2.5	0.38
13	74	144	59	10.0	1.8	1.3	2.8	0.46
14	221	261	156	23.0	3.5	2.6	6.5	0.94
15	108	216	90	17.0	2.4	2.3	7.3	1.02
16	59	105	45	7.7	1.6	1.0	2.3	0.35
17	74	144	60	11.0	1.9	1.5	4.4	0.62
18	129	244	100	18.0	2.2	2.5	6.9	0.95
19	43	66	28	3.9	0.9	<0.5	1.3	0.22
20	27	60	28	5.4	1.1	1.1	3.0	0.47

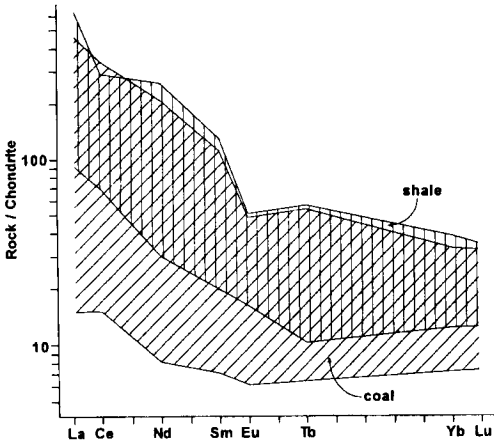


Fig. 5. Distribution pattern of rare earth elements in shale and coal of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

의 변화도는 Fig. 5와 같이, 암석의 색 및 층의 구분과 관계없이 거의 평행한 경향을 보인다. 한편 이 세일 및 탄질암들이 갖는 Al_2O_3 의 함량과 La는 뚜렷한 상관도를 갖지 않는다 (Fig. 6).

퇴적암에서 La와 Ce는 정비례 관계를 갖고, 특히 해양성 퇴적물의 La/Ce 비는 0.25~2.80 범위이며, 이는 열수의 영향을 받을수록 높아진다 (Wang *et al.*, 1986). 또한 Th 함량은 LREE의 함량과 밀접한 관계가 있고, Th/Yb 비는 1.5~6.0의 범위를 가지며, La/Th의 비는 0.0~5.5의

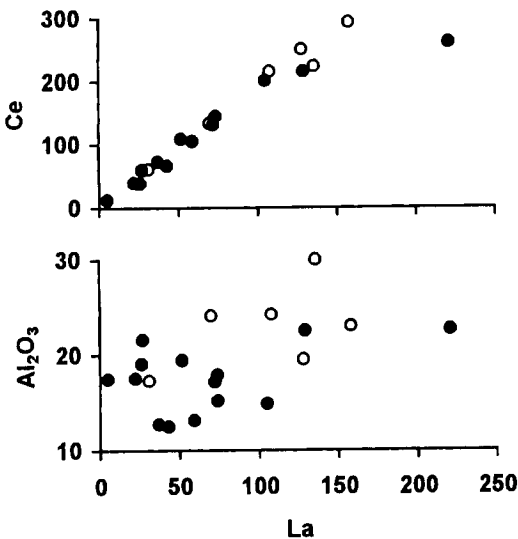


Fig. 6. Plot of correlation between Ce and La versus Al_2O_3 in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

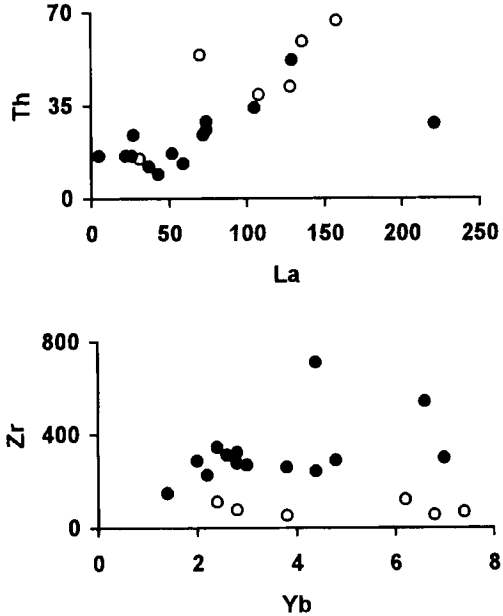


Fig. 7. Plot of correlation between La versus Th and Yb versus Zr in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

범위내에 포함된다 (McLennan *et al.*, 1980; 1983). 이는 퇴적시 풍화 및 운반에 의한 특정광물의 함량과 관계가 있는 것이라 하였다. 충남탄전의 세일이 갖는 La/Ce 비는 0.38~0.85로서 아주 좁은 범위내에 포함되며 양자는 명확한 비례관계를 갖는다 (Fig. 6). 또한 La/Th 비는 0.31~7.89이고 양자는 거의 정비례 관계를 갖는다. 그러나 세일에서는 Yb의 함량이 증가함에 따라 Zr의 함량은 약간 증가하는 경향을 보여주나, 탄질암에서는 아무런 경향성이 없었다 (Fig. 7).

고 찰

암석화학적 특성

성주지역 충남탄전을 구성하는 세일과 탄질암의 주성분 원소중에 Al_2O_3/Na_2O (세일=35.3~351.8, 탄질암=30.0~195.0) 및 K_2O/Na_2O (세일=9.5~106.8, 탄질암=4.2~55.0)의 비는 세일이 탄질암에 비하여 불균질하며 조성변화도 심하다. 이를 SiO_2/Al_2O_3 의 비 (세일=2.40~6.06, 탄질암=1.24~2.64)에 대하여 K_2O/Na_2O 비와 Al_2O_3/Na_2O 비의 관계를 도시하여 보았다 (Fig. 8). 세일은 거의 차이 없이 상호 반비례하는 경향을 보여주는 것과, 아무런 경향을 갖지 않는 것이 있어 양자의 구분이 뚜렷하다. 탄질

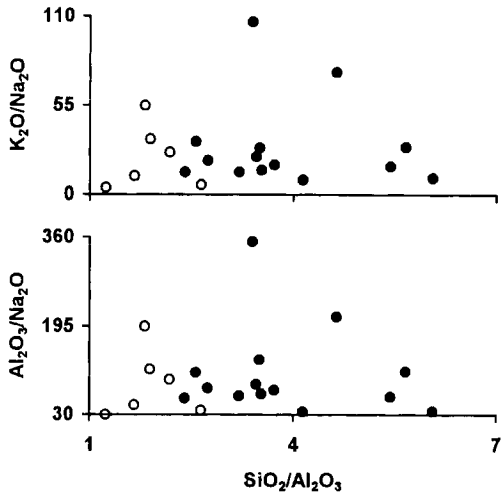


Fig. 8. Plot of correlation between Al_2O_3/Na_2O and Na_2O/K_2O versus SiO_2/Al_2O_3 in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

암의 경우도 셰일과 비슷한 경향을 갖는다. 이는 근원암의 조성 및 분화도를 반영하는 것으로서, 양자 모두 화성암 또는 고변성도의 변성암에서 유래한 퇴적물이 주류를 이루고 있었음을 지시한다. 그러나 속성 및 변성작용 동안에 약간의 환경변화가 있었던 것으로 추정된다 (Inazumi, 1975; Gromet *et al.*, 1984; Yoshii *et al.*,

1990).

한편 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량은 서로 반비례 경향을 보이며, 탄질암에서는 Al_2O_3 의 함량이 높고 셰일에서는 SiO_2 의 함량이 높다. Fe_2O_3 와 MgO 의 함량은 셰일에서 높으나, 다른 원소들은 특별한 차이가 없다. 미량원소 함량은 각각의 암질에 따라 큰 차이가 없으나 셰일에서 Cr, Hf 및 Zr의 함량이 높고, 탄질암에서 Th, Rb 및 Th이 다소 높다. 이들 함량은 암색 및 층에 따라 다른 것이 아니라, 퇴적환경에 따른 조암광물 및 풍화의 차이를 반영하는 것으로 보인다. 희토류원소의 평균 함량은 셰일 보다는 탄질암에서 월등히 높고, HREE 보다는 LREE에서 편차가 크다.

연구지역의 셰일에는 Ba, V 및 U가 미량 포함되어 있어 V은 Al_2O_3 및 Ba와 동일한 거동특성을 가지나, U은 이와 무관하다. 또한 화성암류의 조성 및 분화와 관계가 있는 일부 미량원소의 비 ($V/Ni=1.14\sim3.97$, $Cr/V=1.4\sim28.3$, $Ni/Co=2.12\sim8.00$), $Zr/Hf=22.6\sim45.1$)로 볼때 McLennan *et al.* (1984) 및 Yoshii *et al.* (1990)의 보고와 같이, 이 암석들의 근원암은 대부분 산성 화성암류 또는 고변성도의 변성암류였을 가능성이 높다.

일반적으로 해수기원 퇴적물의 Th/U 비는 0.1 미만으로 낮으며, La/Ce의 범위는 상대적으로 넓다 (Vine, Tourtelot, 1970; Vassiliou, 1980). 이 연구지역의 셰일에 함유되어 있는 Th/U의 비 (3.6~14.6)는 넓은 범위를 갖는 반면에 La/Ce 비 (0.38-0.85)는 좁은 범위를 갖는다.

Table 6. Selected elemental ratios of shale and coal of the daedong supergroup from the chungnam coal field.

No.	Si/Al ¹⁾	Al/Na ²⁾	K/Na ³⁾	V/Ni	Cr/V	Ni/Co	Zr/Hf	Th/U	Th/Yb	Co/Th	Sc/Th	La/Th	La/Sc	La/Ce	La _N /Yb _N
1	3.20	64.9	13.9	2.56	3.3	4.33	36.3	4.4	3.5	0.53	1.00	3.06	3.06	0.48	6.54
2	3.72	76.9	18.3	2.72	2.5	3.60	32.4	4.9	7.6	0.63	1.00	0.31	0.31	0.38	1.36
3	2.18	95.8	26.0	2.14	2.5	5.60	30.8	14.6	11.0	0.07	0.28	2.36	8.32	0.54	15.45
4	4.64	212.6	75.4	1.91	18.0	7.67	35.5	10.6	7.9	0.09	0.32	3.09	9.55	0.52	14.45
5	3.50	132.4	28.9	1.90	4.5	3.89	36.1	7.3	8.6	0.75	0.79	3.00	3.79	0.55	15.57
6	1.89	114.6	34.3	1.59	2.9	5.86	26.0	8.6	20.0	0.13	0.35	1.30	3.68	0.52	15.14
7	1.24	30.0	4.2	3.68	1.5	3.14	27.0	9.7	16.0	0.12	0.41	2.31	5.67	0.61	21.68
8	3.40	351.8	106.8	2.80	2.0	4.38	32.5	3.7	4.3	0.50	1.06	1.38	1.29	0.55	3.53
9	5.44	63.7	17.5	1.40	22.9	5.00	32.1	4.4	6.0	0.33	0.50	3.08	6.17	0.51	11.20
10	2.64	37.7	5.89	2.89	5.8	3.18	22.6	4.0	6.3	0.73	0.93	2.07	2.21	0.51	7.83
11	1.81	195.0	55.0	1.64	1.9	2.12	27.5	11.7	6.3	0.40	0.50	3.05	6.10	0.51	11.41
12	3.45	86.7	23.5	2.64	3.9	3.90	38.9	3.6	6.4	0.63	0.88	1.63	1.86	0.67	6.08
13	4.14	35.3	9.1	1.84	8.6	2.82	39.7	6.4	10.4	0.38	0.38	2.55	6.73	0.51	16.00
14	2.56	107.8	32.7	1.92	2.3	3.47	45.1	8.5	4.3	0.54	0.71	7.89	11.05	0.85	20.30
15	1.66	48.4	11.5	2.06	1.4	3.62	34.0	8.9	5.3	0.33	0.51	2.77	5.40	0.50	8.84
16	5.66	109.9	29.3	1.14	8.4	8.00	34.6	5.0	5.7	0.54	0.69	4.54	6.56	0.56	14.92
17	3.53	68.9	15.0	2.50	4.4	4.00	35.0	7.2	5.9	0.31	0.54	2.85	5.29	0.51	10.18
18	2.40	60.8	13.8	1.62	7.7	3.82	37.6	8.4	7.5	0.21	0.31	2.48	8.06	0.53	11.17
19	6.06	36.7	10.1	1.53	28.3	3.75	37.0	4.7	6.9	0.86	0.67	4.78	7.17	0.65	18.57
20	2.74	79.9	20.9	3.97	3.1	4.29	37.0	6.0	8.0	0.29	0.88	1.13	1.29	0.45	5.47

¹⁾Si/Al=SiO₂/Al₂O₃, ²⁾Al/Na=Al₂O₃/Na₂O, ³⁾K/Na=K₂O/Na₂O

이 결과는 연구지역에 분포하는 셰일들이 육상의 담수에서 퇴적된 것임을 지시하는 증거이나, 미량원소중의 일부는 퇴적 및 숙성작용 동안에 재평형이 있었을 가능성도 있다 (Cullers, 1994a). 한편 연구지역의 셰일들이 갖는 Th/Yb의 비는 3.5~20.0, La/Th의 비는 0.31~4.54의 범위를 보이는 것으로 보아, 퇴적당시는 환경의 변화가 심하지 않은 분지였으나, 회토류원소는 숙성 및 변성에 따른 지화학적 영향을 다소 받았을 것으로 해석된다 (Taylor *et al.*, 1986; Wronkiewicz, 1987).

La는 풍화 및 퇴적작용에 안정하며 해수중에 체류하는 기간도 상대적으로 짧아 Th와 함께 퇴적암류의 기원을 지시하는 원소로 이용되어 왔다 (McLennan, Taylor, 1980; Nance, Taylor, 1976; 1977; Sholkovitz, 1990). McLennan *et al.* (1980)은 이질 변성퇴적암에서는 $(La/Yb)_N$ 과 U 및 Th는 모두 정비례관계를 보인다고 하였다. 이는 REE (La 및 Yb)와는 다르게 Th, V, U 등이 퇴적 및 숙성작용을 받으면서 소실되기 때문이다 (McLennan *et al.*, 1984). 충남탄전의 셰일과 탄질암이 갖는 $(La/Yb)_N$ 은 1.36~21.68의 넓은 범위를 갖는 것으로 보아, 근원암의 조성은 분화가 진행된 중성-산성암류였을 가능성이 높다. 또한 $(La/Yb)_N$ 비가 U 및 Th와 아무런 상관관계를 갖지 않는다는 것은 (Fig. 9), U와 Th가 La 및 Yb에 비하여 퇴적 및 변성작용에 대하여 민감하게 이동하기 때문으로 추정된다.

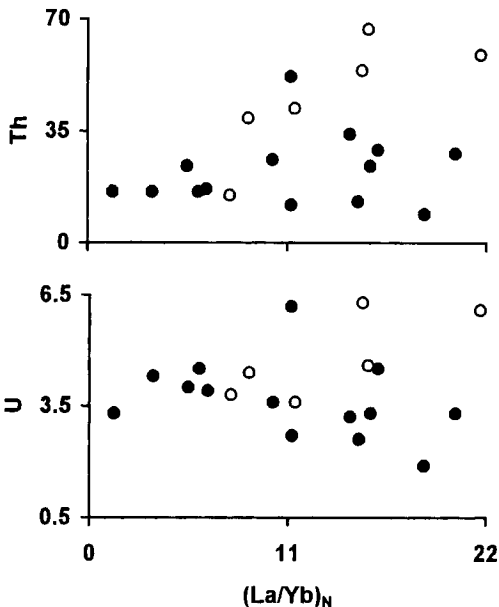


Fig. 9. Plot of correlation between U and Th versus $(La/Yb)_N$ in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

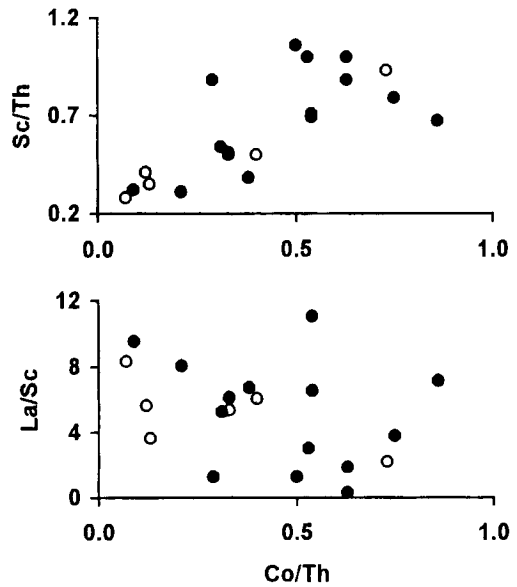


Fig. 10. Plot of correlation between La/Sc and Sc/Th versus Co/Th in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

퇴적암의 La, Th 및 Sc 함량은 근원암과 퇴적환경을 유추하는 좋은 지시원소이다. 일반적으로 염기성 화성암 기원의 퇴적암은 Co/Th 비가 높고 La/Sc 비가 낮으며, 산성 화성암에서 유래한 퇴적암은 이와 반대의 경우를 갖는다. 따라서 화성기원 퇴적암이 갖는 Co/Th와 La/Sc의 관계는 반비례관계를 보여주며, Co/Th와 Sc/Th는 정비례관계를 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 연구지역에

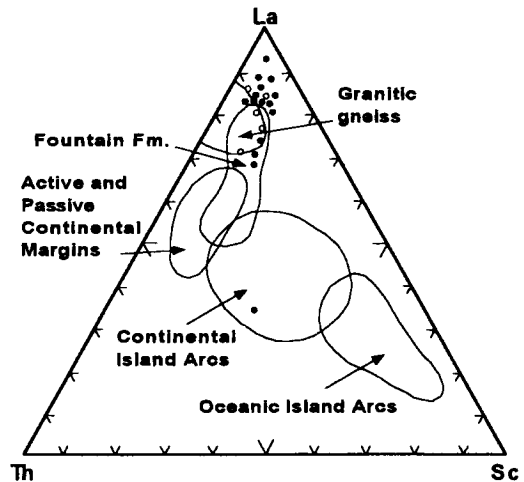


Fig. 11. Plotted La-Th-Sc diagram (Cullers, 1994b; 1995) in shale (solid circles) and coal (open circles) of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field.

분포하는 셰일과 탄질암의 Co/Th (0.07~0.86)와 La/Sc (0.31~11.05)의 관계는 불균질하며, Co/Th와 Sc/Th (0.28~1.06)는 비례 경향이 뚜렷하고 (Fig. 10), 상대적으로 La가 Th 및 Sc에 비하여 부화되어 있다 (Fig. 11). 이는 퇴적물의 근원암은 산성암이 주류를 이루고 있었으며 일부 염기성 암류에서 기원한 퇴적물이 포함된 것으로 해석할 수 있다 (Cullers, 1994b; 1995).

환경유해원소의 거동

암석, 토양 및 퇴적물을 구성하는 주성분, 미량 및 희토류 원소들의 일부는 아직까지도 환경적 유해여부가 불분명한 것이 많다. 그러나 미량원소중에 특히 유독성 원소 (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V 및 Zn)들은, 잠재적으로 강한 독성을 가지고 있어 생태계에 영향을 미칠 수 있다 (Goyer, Mehlman, 1977). 여기에서는 As, Cr, Cu, Ni, Pb, U 및 Zn에 관하여 Gromet *et al.* (1984)과 Levinson (1974)이 보고한 NASC (North American Shale Composite) 및 전세계 셰일의 기준치를 적용하여 충남탄전에 포함된 독성원소 함량과 거동특성을 규명하고, 이들의 부화경향을 고찰하였다.

충남탄전의 셰일과 탄질암에 포함된 중금속 원소의 대부분은 암질에 따른 차이가 거의 없었으며, 절대함량도 비교적 낮은 것으로 나타났다. 이들의 평균 함량 (ppm)은

각각 As=7.2, 7.5, Ba=913, 974, Cr=500, 145, Cu=20, 26, Ni=38, 35, Pb=30, 36 및 Zn=77, 92으로서 NASC 및 미국 환경청 기준치 (Anon, 1977)보다 낮은 것을 알 수 있다. 이 연구자료와 회남 및 덕평지역의 자료 (이찬희, 이현구, 1997a; 1997b)를 종합하여 중금속 원소와 유기탄소 함량의 상관관계를 검토하였다 (Fig. 12).

옥천누층군의 탄질암에서 유독성 원소의 일부 (As, Cu, Mo, U, V, Zn)는 유기탄소와 거동한다는 기존의 보고와는 달리, 일부를 제외한 모든 시료에서 양자간의 관계는 아무런 경향을 보여주지 않았다. 또한 주성분원소, 희토류 및 미량원소의 변화도에서도 상당히 불균질한 특성이 있었다. 이는 McLennan *et al.* (1980; 1984) 및 Taylor, McLennan (1985)의 보고와 같이 퇴적물의 근원암이 불균질하였거나, 속성 및 변성과정에서 원소의 재평형이 있었던 것으로 추정된다.

연구지역의 탄질암에 포함되어 있는 As의 최대 함량은 15 ppm 이고, 대부분의 시료에서도 Rose *et al.* (1979) 및 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 흑색 셰일, 토양 및 퇴적물의 환경기준치에 비하여 상당히 낮다. 이 As와 유기탄소는 서로 다른 거동특성을 갖는 것이 많다 (Fig. 12). 그러나 이 As는 분석방법 및 기술에 따라 절대함량이 달라질 수 있다.

Cu의 NASC 평균함량은 50 ppm이며, 비오염지역의 토양 및 퇴적물의 기준치는 25 ppm 이다 (Anon, 1977). 연

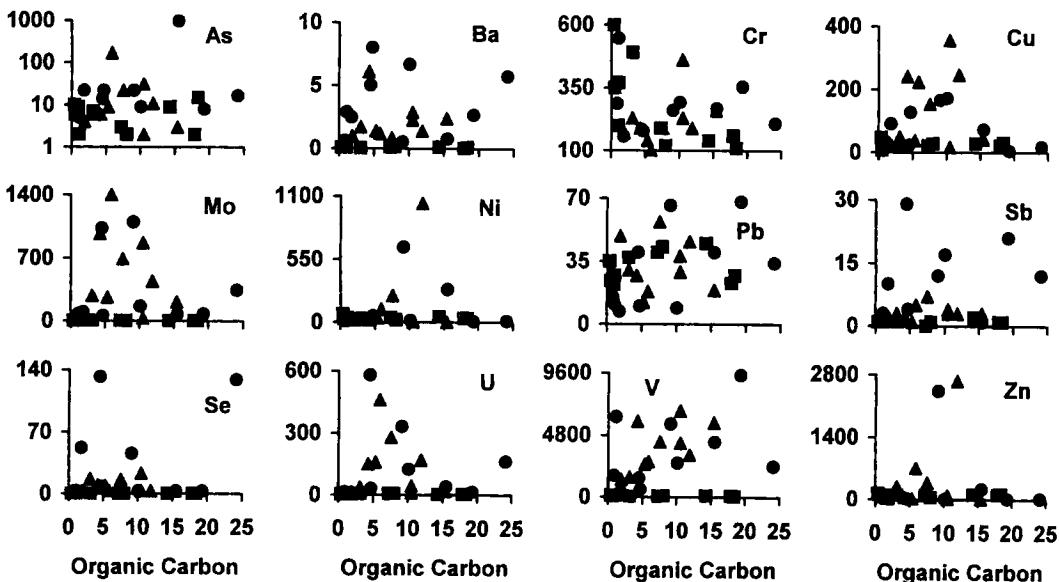


Fig. 12. Selected variation diagrams of environmental toxic element concentrations (ppm, Ba=wt.%) against organic carbon (wt.%) in shale and coal of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field (solid squares), coaly metapelite from the Deokpyeong (solid circles) and Hoenam (solid triangles) area.

구지역 셰일 및 탄질암중 Cu의 최대 함량은 47 ppm 이나, 평균은 23 ppm 정도이다. 이 Cu는 Pb 및 Zn과 함께 거동하나, 유기탄소와는 밀접한 연관성이 없다. 또한 일반적인 셰일의 Mo 평균 함량은 3 ppm이나, 연구지역 암석에서는 대부분 검출한계 (<2 ppm) 미만이었다.

Ni에 관한 NASC의 평균 조성은 58 ppm이고, 토양 및 퇴적물의 평균함량은 20 ppm 이다 (Anon, 1977). 충남탄전 셰일 및 탄질암에서는 최대 70 (평균 36) ppm 이고, 다른 원소와의 관계는 불분명하다. 셰일에 포함되어 있는 Pb의 평균 함량은 20 ppm이고, 토양중의 평균 함량은 17 ppm 이나 (Rose *et al.*, 1979), 퇴적물의 환경기준치는 40 ppm 이다 (Anon, 1977). 연구지역 탄질암의 Pb 함량은 최고 64 ppm 이며, 유기탄소와는 정의 상관관계를 갖는다. NASC에 포함되어 있는 Sb와 Se의 평균 함량은 각각 2 ppm과 0.6 ppm이나, 연구지역의 탄질암에서는 모두 검출한계 (<1 ppm) 미만이다.

NASC에 포함되어 있는 U의 평균 함량은 4 ppm이나, 충남탄전 탄질암의 최대 함량은 6.3 (평균 4.0) ppm으로 옥천누층군의 탄질암에 비하여 아주 낮다. 이 U는 Ba 및 V과는 비교적 양호한 정의 상관관계를 가지나, 기존의 보고와 달리 유기탄소와는 반비례관계를 갖는 것으로 도시되었다 (Fig. 12).

셰일의 V 함량은 130 ppm이나, 연구지역 탄질암의 최대 함량은 133 (평균 79) ppm으로 다소 결핍되었다. 충남탄전의 V는 Ba의 함량과 아무런 연관성이 없었고, 유기탄소와 양호한 정의 관계를 보였다. Zn의 환경기준치는 90 ppm 이나 (Anon, 1977), NASC의 평균 함량은 100 ppm이다. 연구지역의 Zn 함량은 최고 135 (평균 83) ppm이며, 유기탄소 및 Ba과는 아무런 경향성이 없다.

상술한 바와 같이 충남탄전의 구성암석은 옥천누층군의 탄질 변성니질암과는 달리, 유독성 원소의 오염원으로는 작용하지 않았을 것이다. 또한 충남탄전의 탄층은 최근까지 가행중 이었고 채광장과 갱도가 산재하며 광폐석이 방치되어 있으나, 광산수계의 백화현상이나 황화광물의 산화

와 같은 직접적인 오염은 관찰되지 않았다. 그러나 유독성 원소의 대부분은 넓은 산화-환원 전위를 갖고 있고, 자연수에 쉽게 용해되기 수용액 상태로 이동하기 때문에 오염의 확산효과는 탁월하다 (Davies, Ballinger, 1990; Levy *et al.*, 1992). 따라서 광폐석과 석탄 및 갱내수의 유출이 장기간 방치된다면 계속되는 풍화와 침전에 의하여 광산 하류는 중금속의 오염이 야기될 것이다.

부화계수 및 지수

기반암의 구성원소에 대한 부화는 단일원소에 의한 오염현상이라기 보다, 여러원소들이 복합적으로 일어나는 것이기 때문에 주성분, 미량 및 희토류원소에 관하여 종합적인 평가가 이루어져야 한다. 따라서 연구지역의 암석에 포함된 각각의 주성분, 미량 및 희토류원소의 함량을 NASC와 전세계 흑색 셰일의 평균조성으로 (Gromet *et al.*, 1984; Rose *et al.*, 1979, Haskin *et al.*, 1968) 나누어, 각각의 부화계수 (enrichment factor; EF)를 구하였다. 부화지수 (enrichment index; EI)는 다변수 자료를 단순화시키기 위한 방법 (Nimick, Moor, 1991)으로 각 분석치를 주원소, 미량원소, 환경유해원소, 희토류원소로 나누어 표준화하였다.

충남탄전에 분포하는 탄질 니질암의 주원소를 NASC의 평균값으로 표준화한 결과, 암상의 종류와 관계없이 Al_2O_3 , K_2O , TiO_2 및 P_2O_5 를 제외한 모든 원소가 결핍되어 있고, 특히 Ca는 상당히 부족함을 보여준다 (Fig. 13). 주원소의 부화지수는 평균 0.78 (셰일=0.79, 탄질암=0.77)로 낮은 이상치를 갖는다. 이는 결핍원소 (Ca)의 함량에는 큰 차이가 있으나, 부화원소의 함량에는 상대적으로 작은 차이를 갖기 때문이다.

미량 및 독성원소를 NASC와 전세계 셰일의 평균치로 표준화한 결과 (Fig. 14), 셰일에서는 Cr, Hf, Pb, Rb, Th 및 Zr을 제외한 모든 원소가 부화되어 있다. 특히 중금속 원소 (As, Co, Cu, Ni, V 및 Zn)의 부화계수가 1 미

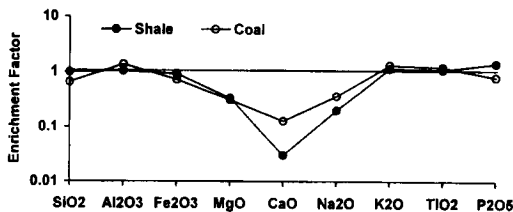


Fig. 13. Diagram showing enrichment factor of major elements in shale and coal of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field. Normalizing NASC by Gromet *et al.* (1984).

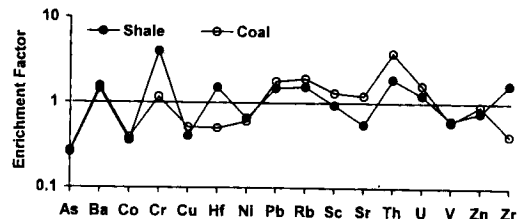


Fig. 14. Diagram showing enrichment factor of minor elements in shale and coal of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field. Normalizing NASC by Gromet *et al.* (1984).

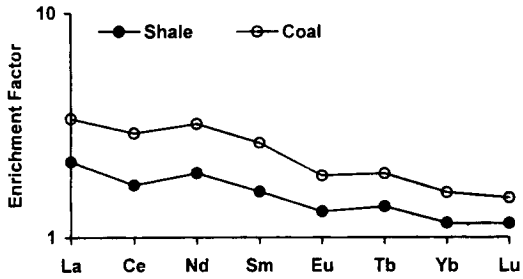


Fig. 15. Diagram showing enrichment factor of rare earth elements in shale and coal of the Deadong Supergroup from the Chungnam coal field. Normalizing NASC by Haskin *et al.* (1984).

만으로 아주 낮다. NASC의 평균조성으로 계산된 이 암석의 부화지수는 셰일 (1.23)과 탄질암 (1.22)이 거의 동일하다. 환경적으로 치명적인 영향을 주는 독성원소 (As, Cr, Cu, Ni, Pb, U 및 Zn)를 선별하고, 각각의 암상에 따라 NASC로 표준화하여 부화계수를 산출하였다. 이들의 평균 부화지수는 셰일이 1.23이며, 탄질암이 1.06이다.

탄질 변성니질암의 희토류원소를 NASC의 평균값으로 표준화하면 Fig. 15와 같이, 탄질암 및 셰일에서 모든 원소가 부화되어 있다. 부화지수는 평균 1.89 (셰일=1.55, 탄질암=2.39)로서, 탄질암에서 월등히 높음을 보인다. 탄질암의 부화계수를 보면 HREE (Eu=1.89, Tb=1.93, Yb=1.58 및 Lu=1.50) 보다 LREE (La=3.39, Ce=2.93, Nd=3.22 및 Sm=2.65)에서 상대적으로 높음을 알 수 있다. 기반암내 희토류원소의 함량과 표준화된 부화계수 및 지수는 환경오염의 지표로 이용될 수 있을 것이다.

따라서 충남탄전의 폐광장이 분포하는 수계를 따라 유입되는 하천의 토양, 퇴적물 및 하천수는 옥천누층군의 탄질암이 분포하는 수계에 비하여 양호한 상태를 보일 것이다. 그러나 암석내 중금속은 지표수의 이동에 따라 토양 및 퇴적물과 함께 부화되고, 에너지 전위가 낮은 일정한 장소에 농집시킬 수 있기 때문에, 각각의 수계에 따라 토양, 하상퇴적물, 하천수 및 지하수관한 환경유해원소의 거동과 특성이 연구되어야 할 것이다.

결 언

1. 충남탄전의 대동누층군은 역암, 사암, 화석 및 암회색 셰일과 탄층으로 구성된다. 셰일에는 저품위 탄층이 협재되어 있고, 셰일과 석탄을 대상으로 개발한 실적이 있는 폐광이 산재한다.

2. 셰일과 탄질암의 SiO_2/Al_2O_3 (1.24~6.06)에 대하여 Al_2O_3/Na_2O (30.0~351.8) 및 K_2O/Na_2O (4.2~106.8)의

관계를 도시한 결과, 화성암 또는 변성암 기원의 퇴적물이 주류를 이루었으며, 다소 퇴적환경의 변화가 있었던 분지에서 속성작용이 진행되었던 것으로 보인다.

3. 화성암류의 조성 및 분화와 관계가 있는 미량원소의 비 ($V/Ni=1.14\sim3.97$, $Cr/V=1.4\sim28.3$, $Ni/Co=2.12\sim8.00$, $Zr/Hf=22.6\sim45.1$)로 볼 때, 충남탄전의 근원퇴적물은 산성 화성암 또는 고변성도의 변성암류였을 가능성이 높다.

4. 셰일과 탄질암의 유기탄소 (0.39~18.40 wt.%)와 환원황 (0.01~0.05 wt.%)의 비는 39~895로서, 퇴적분지는 육상의 담수환경이었을 것으로 추정된다. Th/U (3.6~14.6), La/Ce (0.38~0.85), Th/Yb (3.5~20.0) 및 La/Th (0.31~7.89)로 보아도 이를 입증할 수 있으나, 일부 미량원소는 퇴적, 속성 및 변성작용 동안에 재평형이 있었을 가능성이 있다.

5. $(La/Yb)_N$ 는 1.36~21.68로 넓은 범위를 가지며, Co/Th (0.07~0.86)와 La/Sc (0.31~11.05)는 아주 균질하고, Co/Th 와 Sc/Th (0.28~1.06)는 반비례 경향이 있는 것으로 보아, 근원암은 산성암이 주류를 이루고 있었으며 일부 염기성 암류가 있었던 것으로 보인다.

6. 환경유해원소에 관한 셰일과 탄질암의 평균 함량 (ppm)은 각각 As=7.2, 7.5, Ba=913, 974, Cr=500, 145, Cu=20, 26, Ni=38, 35, Pb=30, 36 및 Zn=77, 92으로서 NASC 및 국제환경기준치 보다 낮다.

7. 탄질 니질암의 주원소를 NASC 값으로 표준화한 결과, 부화지수는 평균 0.78 (셰일=0.79, 탄질암=0.77)로서 낮은 이상치를 갖는다. 또한 희토류원소의 부화지수는 평균 1.89 (셰일=1.55, 탄질암=2.39)로서, 탄질암에서 LREE (La=3.39, Ce=2.93, Nd=3.22)가 상대적으로 부화되어 있다.

8. 미량원소의 부화계수는 대부분 1 미만으로 아주 낮고, 부화지수는 셰일 (1.23)과 탄질암 (1.22)이 거의 동일하다. 중금속 독성원소 (As, Cr, Cu, Ni, Pb, U 및 Zn)의 부화지수는 셰일 (1.23)보다 탄질암 (1.06)에서 낮다.

사 사

이 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 박사후과정 연수지원 연구비와, 1996년도 학제간 연구과제 (충남탄전 지역 폐광주변 토양 및 하천수의 중금속 오염)의 지원에 의하여 이루어 졌음을 명기하며 이에 깊이 감사한다. 원고의 심사와 건설적인 비평을 하여주신 세명대학교 정명채 교수께도 사의를 표한다. 또한 야외조사, 시료채취 및 실내연구를 도와준 충남대학교 지질학과와 조애란, 고재현 및 김용호 학사에게도 감사한다.

참고문헌

- 김선억, 박덕원, 김철주 (1987) 흑색 사암류 (오석)의 석재자원 조사연구. 한국동력자원연구소, KR-87-23, p. 9-98.
- 남원희 (1982) 석탄자원. 김옥준교수 장년퇴임기념 한국의 지질과 광물자원, 연세대학교 지질학과 동문회, p. 459-465.
- 박석환 (1990) 삼척탄전과 충남탄전 석탄의 암석학적 지구화학적 연구. 서울대학교 대학원, 이학박사학위논문, 140p.
- 박석환, 박홍수 (1988) 석탄물성연구 (충남탄전 성주지역 무연탄의 특성). 한국동력자원연구소, KR-88-5A-1, p. 11-84.
- 서해길, 김동숙, 박석환, 임순복, 조민조, 배두중 (1980) 석탄자원조사보고서 및 지질도 (1:10,000), 제 2호, 충남탄전 (I) 성주지역, 자원개발연구소.
- 서해길, 김동숙, 이창범, 배두중 (1982) 석탄자원조사보고서 및 지질도 (1:10,000), 제 4호, 충남탄전 (II) 웅천, 미산지역, 한국동력자원연구소.
- 이찬희, 이현구 (1997a) 덕평지역의 옥천누층군에 분포하는 변성니질암과 바름-바나듐 백운모의 지구화학적 및 광물학적 특성. 자원환경지질, 30권, p. 35-49.
- 이찬희, 이현구 (1997b) 대청호 상류, 회남일대에 분포하는 탄질 변성니질암과 하상퇴적물의 환경유해원소에 관한 지구화학적 거동, 분산 및 부화. 자원환경지질, 30권, p. 209-222.
- 전희영, 봉필윤, 이호영, 최성자 (1987) 함탄퇴적분지의 층서연구 - 충남탄전을 중심으로 -. 한국동력자원연구소, KR-87-28, 52p.
- 최현일 (1986) 충남탄전 동부지역 대동지층의 퇴적환경 및 분지발달. 한국동력자원연구소, KR-86-2-10, 55p.
- Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C. and Quinn, M.J. (1988) Metal availability. *Sci. Total Environ.*, v. 75, p. 41-69.
- 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, p. 92-500.
- Bell, R.T. (1978) Uranium in black shale (a review) in uranium deposits, their mineralogy and origin. University of Toronto Press, Toronto, p. 307-329.
- Berner, R.A. (1984) Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 605-615.
- Berner, R.A. and Raiswell, R. (1983) Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 855-862.
- Breger, I.A. (1958) Geochemistry of coal. *Econ. Geol.*, v. 53, p. 923-941.
- Condie, K.C. (1991) Another look at rare earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 55, p. 2527-2531.
- Cullers, R.L. (1994a) The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 4955-4972.
- Cullers, R.L. (1994b) The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, v. 133, p. 327-343.
- Cullers, R.L. (1995) The controls on the major and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, v. 123, p. 107-131.
- Davis, B.D. and Ballinger, R.C. (1990) Heavy metals in soils in north Somerset, England, with special reference to contamination from base metal mining in the Mendips. *Environ. Geochem. Health*, v. 12, p. 291-300.
- Gao, S. and Zhang, B. (1991) Al₂O₃-REE correlations in sedimentary rocks. *Geochim. Jour.* v. 25, p. 147-161.
- Goyer, R.A. and Mehlman, M.A. (1977) Toxicology of trace elements. John Wiley and Sons Co., 303p.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R. L. (1984) The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2462-2482.
- Hansley, P.L. and Spirakis, C.S. (1992) Organic matter diagenesis as the key to a unifying theory for the genesis of tabular uranium-vanadium deposits in the Morrison Formation, Colorado Plateau. *Econ. Geol.*, v. 87, p. 352-365.
- Haskin, L.A., Haskin, M.A., Frey, F.A. and Wildeman, T. T. (1968) Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In: Ahrens, L.H. (ed.), *Origin and Distribution of the Elements*, 1. Pergamon, Oxford, p. 889-911.
- Inazumi, A. (1975) Chemical composition of Paleozoic pelitic rocks in Chugoku, Southwest Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, v. 81, p. 513-520. (Japanese with English abstract).
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., 315p.
- Leventhal, J.S. (1983) An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 133-137.
- Levinson, A.A. (1974) Introduction to exploration geochemistry. Appl. Pub. Ltd., Maywood, p. 614.
- Levy, D.B., Barbarick, K., Siemer, E.G. and Sommers, L. E. (1992) Distribution and partitioning of trace metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *Jour. Environ. Qual.*, v. 21, p. 185-195.
- McLennan, S.M., Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1980) Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1833-1839.
- McLennan, S.M. and Taylor, S.R. (1980) Th and U in metasedimentary rock: Crustal evolution and sedimentary recycling. *Nature*, v. 285, p. 621-624.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and Eriksson, K.A. (1983) Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 47, p. 1211-1222.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and McGregor, V.R. (1984) Geochemistry of Archean metasedimentary rocks, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1-13.
- Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1976) Rare earth patterns and crustal evolution I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*,

- v. 40, p. 1539-1551.
- Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1977) Rare earth elements and crustal evolution II. Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 41, p. 225-231.
- Nimick, D.A. and Moore, J.N. (1991) Prediction of water-soluble metal concentrations in fluvially deposited tailing sediments, upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A. *Applied Geochem.*, v. 6, p. 635-646.
- Piper, D.Z. (1974) Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. *Chem. Geol.*, v. 14, p. 285-304.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2nd ed., Academic Press, London, 657p.
- Schuilng, R.D. (1990) Geochemical engineering: some thoughts on a new research field. *Applied Geochem.*, v. 5, p. 251-262.
- Shimamura, S (1931) Geological atlas of Chosen, Seiyō (Cheongyang), Daisenri (Daecheonri), Fuyo (Buyeo) and Nampo Sheet (1:50,000). *Geol. Surv. Chosen*, 13p.
- Sholkovitz, E.R. (1990) Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem. Geol.*, v. 88, p. 333-347.
- Stopes, M.C. (1935) On the petrology of banded bituminous coal. *Fuel*, v. 14, p. 4-13.
- Szilagyi, M. (1971) The role of organic material in the distribution of Mo, V and Cr in coal fields. *Econ. Geol.*, v. 66, p. 1075-1078.
- Taylor, S.R. and McLennan, S.M. (1985) The continental crust: Its composition and evolution. Blackwell, Oxford, 312p.
- Taylor, S.R., Rudnick, R.L., McLennan, S.M. and Erikson, K.A. (1986) Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 2267-2279.
- Vassiliou, A.H. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 253-272.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits, a summary report. *Econ. Geol.*, v. 65, p. 253-272.
- Wang, Y.L., Liu, Y.-G. and Schmitt, R.A. (1986) Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep-sea sediments: Ce anomaly change at 54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 1337-1355.
- Wronkiewicz, D.J. and Condie, K.C. (1987) Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 2401-2416.
- Yoshii, M., Goto, H. and Katada, M. (1990) Minor elements of the Paleozoic-Mesozoic sandstone and mudstone in the Kitakami Mountains, Northeastern Japan. *Jour. Japan Assoc. Petr. Econ. Geol.*, v. 85, p. 442-454. (Japanese with English abstract).