

서성 연-아연광산 주변 농경지 토양의 중금속 오염 연구

황은하* · 위수민* · 이평구** · 최상훈***

*한국교원대학교 지구과학교육과, **한국지질자원연구원, 환경지질부,

***충북대학교 지구환경과학과

A Study on the Heavy Metal Contamination of Paddy Soil in the Vicinity of the Seosung Pb-Zn Mine

Eun Ha Hwang* · Soo Meen Wee* · Pyeong Koo Lee** · Sang Hoon Choi***

*Department of Earth Science, Korea National University of Education, Cheungwon, Chungbuk, Korea,
Division of Environmental Geology, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejon, Korea,
Department of Earth and Environmental Science, Chungbuk University, Cheongju, Korea*

ABSTRACT

Fifty seven soil samples were collected from the paddy soil filled with tailings in the vicinity of the Seosung Pb-Zn mine. Those samples were analyzed for As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, and Zn in order to investigate heavy metal pollution levels in the paddy soil. Analyses of the soil samples were carried out using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES). Paddy soils show pH range from 6.55 to 8.26. X-ray diffraction analyses of the paddy soil indicate that the soils consist predominantly ankerite, siderite, quartz, mica, and clay minerals with minor amounts of amphibole and chlorite. The mineral composition of the waste rocks consists of massive galena, sphalerite, and minor amounts of pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, calcite, siderite, Pb-sulfosalt, and marcasite. The paddy soils were significantly contaminated by heavy metals(average concentrations : As: 334.4 ppm, Cd: 37.6 ppm, Co: 15.7 ppm, Cu: 214.1 ppm, Pb: 4,612 ppm, and Zn: 4,468 ppm).

Key words : Seosung Pb-Zn mine, heavy metal pollution, paddy soil filled with tailings

요약문

광미를 매립하여 객토한 토양을 농경지로 사용하고 있어 식용작물로의 중금속 흡수가 우려되는 서성연-아연광산 주변 농경지를 대상으로 중금속 오염실태를 조사하기 위하여 서성광산 주변 농경지의 토양과 토양 간극수 시료를 분석하였다. 연구지역 토양과 토양 간극수 pH는 6.5~8.2으로 중성에서 약알칼리성을 보이며, 토양시료의 XRD 분석 결과 대표적인 광물 조성은 철백운석, 능철석, 석영, 운모, 카오린(kaolin)군의 점토광물 및 미량의 녹니석과 각섬석 등으로 나타났다. 폐석의 연마편 관찰 결과에서 함연, 아연광물인 방연석과 섬아연석이 주로 괴상으로 산출됨이 확인되었으며, 소량의 황철석, 황동석, 유비철석, 자류철석, 백철석 등이 관찰되었다. 토양시료에 대한 화학분석은 토양오염 공정시험법상의 0.1N HCl을 이용한 용출법과 HNO₃-HClO₄-HCl을 이용한 산분해방법의 두가지 전처리과정을 통하여 ICP-AES로 이루어졌다.

연구지역 농경지 토양에서 중금속 원소들의 평균함량은 HNO₃-HClO₄-HCl의 혼합산을 이용한 분석 결과 Pb(4,612 ppm), Zn(4,468 ppm), As(334.4 ppm), Cu(214.1 ppm), Cd(37.6 ppm), Co(15.7 ppm), Cr(21.9 ppm)로서 Co나 Cr을 제외한 모든 원소가 심각하게 오염되어 있다. 그러나 국내 토양환경보전법상의 0.1N HCl을 이용한 분석에서는 Pb를 비롯하여 분석한 모든 중금속 원소들의 함량이 혼합산을 이용한 총함량 분석결과에 비하여 수 십분의 일에서 수 백분의 일까지 낮게 검출되었다.

주제어 : 서성광산, 중금속 오염, 광미로 채워진 논토양

1. 서론

산업발전과정 중에 상대적으로 등한시되었던 환경보전에 대한 문제가 사회의 중요한 과제로 대두되면서 1960년대 공해방지법을 시초로 하여 환경오염을 규제하는 각종 법률들이 제정되고 체계화되어왔다. 하지만 토양의 중요성에 대한 인식과 정보결핍으로 대부분의 법률이 수질과 대기, 폐기물에 편중된 것이었다. 때문에 많은 유해 폐기물과 독성물질 등이 토양으로 최종 처분되어졌으며 이러한 유해물질로 오염된 토양은 자연 정화능력을 상실하고 인간의 건강에 해로운 영향을 끼치게 되었다. 1995년 토양환경보전법이 제정되고 토양오염 문제

에 대한 인식이 확대됨에 따라 90년대 후반에는 토양오염과 관련된 많은 연구가 이루어졌으며 그 중 대표적인 것이 휴·폐광산 주변의 토양과 농작물, 하천수에 대한 중금속 오염 연구였다. 중금속 오염과 관련되어 연구되어진 국내 금속광산들로는 경산광산¹⁾ 삼보광산^{2),3)}, 시흥광산⁴⁾, 광양광산⁵⁾, 신예미광산과 거도광산⁶⁾, 모악광산⁷⁾, 유구광천 금은광화대⁸⁾, 달성광산^{9),10),11)}, 동진광산¹²⁾, 금왕광산¹³⁾, 덕음광산¹⁴⁾, 나림광산¹⁵⁾, 삼광광산¹⁶⁾, 상곡광산¹⁷⁾, 석담광산¹⁸⁾, 전주일광산¹⁹⁾, 구봉광산^{20),21),22)}, 금정광산²³⁾, 길곡광산²⁴⁾, 일광광산^{25),26)}, 진곡광산²⁷⁾ 등으로 이들 광산 주변의 토양과 지하수는 대부분 중금속으로 심하게 오염된 것으로 보고되었다.

광산활동과 관계되는 가장 큰 환경오염 문제는 산성광산폐수(Acid mine drainage)의 발생으로 생명체에 독성이 있는 중금속을 용출시켜 광산 주변의 지하수와 농작물을 오염시키는 것이다^{28), 29), 30)}. 중금속으로 인한 광산주변의 지하수와 농작물의 오염을 최소화하기 위해서는 무엇보다도 광산주변의 다양한 환경오염 실태에 대한 자료의 축적이 우선되어야 할 것으로 사료된다. 본 연구는 약 20,000 m² 면적의 광미장을 매립하여 농경지로 사용하고 있어 토양과 농작물의 중금속 오염이 예상되는 충남 서산의 서성광산 농경지를 대상으로 중금속 오염실태를 조사하여 광산오염의 효과적인 대책을 마련하는데 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 지질 및 광상

연구대상 지역인 서성광산은 행정구역상으로 충청남도 서산군 지곡면 도성리(동경 126° 25', 북위 36° 53' 10")에 위치하며 과거 일제시대부터 개발되어 왔으나 채광작업을 중단한 때가 언제인지는

확실히 않다. 서성광산의 갱도 입구는 총 4곳으로 3곳은 폐쇄되거나 매몰되어 있고 한 곳에서만 소량의 갱내수가 흘러나오고 있다. 서성광산 일대의 지질은 선캄브리아기의 백운모편암과 이에 협재하는 결정질 석회암으로 구성되어 있다(Fig. 1). 협재된 석회암의 노두는 연구지역 북부 일대와 대요리에서 가장 잘 관찰되며 결정질 석회암으로서 국부적으로 열수교대작용에 의한 2차광물인 녹염석이 관찰된다.

광상은 본역 최하위층인 지곡리층 중에 협재하는 석회암내에 판상으로 배대된 저온 내지 중온성 열수교대광상과 맥상광상으로 광체 주변 모암은 규화되어 있으며 연, 아연광은 광염상(鑛染狀) 내지 괴상으로 발달한다. 주된 광체는 NW방향의 균열대를 따라 발달되고 있으며 포켓상으로 3개의 광체가 확인된 것으로 보고되고 있다³¹⁾. 광량은 1969년 조사시에 추정 광량과 확정 광량을 합하여 309,597M/T로, 가채광량은 238,540M/T으로 계산된 바 있으며 평균품위는 연과 아연이 10%정도이며 은 140g/ton정도였다³²⁾.

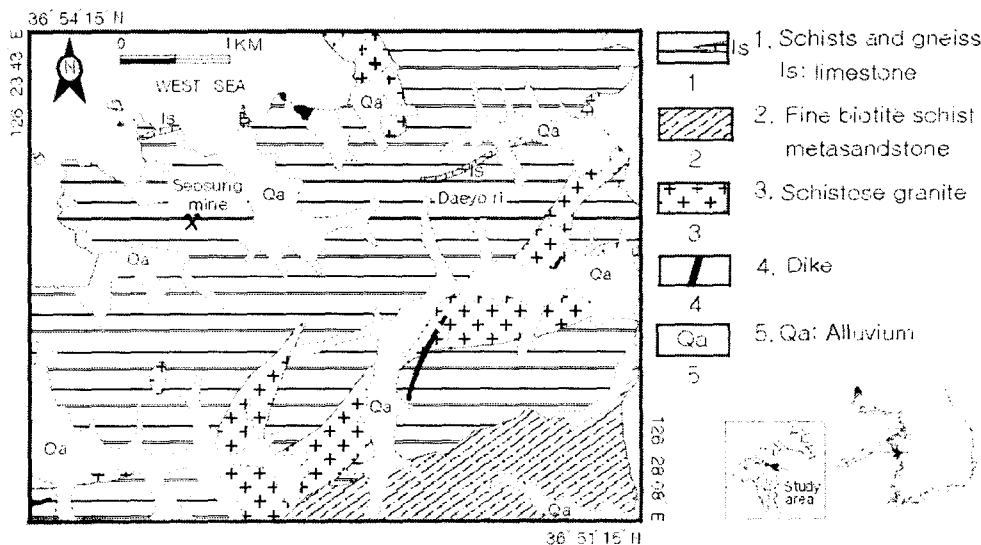


Fig. 1. Geological Map of the Seosung mine area(Kim and Hwang, 1982).

3. 광석광물의 산출상태

본 광상의 산출 광석광물은 비교적 단순하다. 산출되는 광석광물로는 방연석과 섬아연석이 주로 괴상으로 산출되며 소량의 황철석, 황동석과 미량의 유비철석, 자류철석, 함연-황염광물 및 백철석 등이 수반 산출된다. 이들 광석광물은 괴상의 능철

석, 석영, 방해석 등과 수반관계를 보이며 산출된다. 주된 광석광물의 공생관계는 초기 황철석의 산출로 시작되어 황철석-황동석, 황동석-섬아연석, 황철석-섬아연석, 섬아연석-방연석, 방연석의 순으로 진행되었음을 보여준다(Fig. 2. A). 황동석은 주로 황철석과 공생관계를 보이며 맥상 석영 내에서 산출되거나, 섬아연석의 벽계면 등을 따라 원형

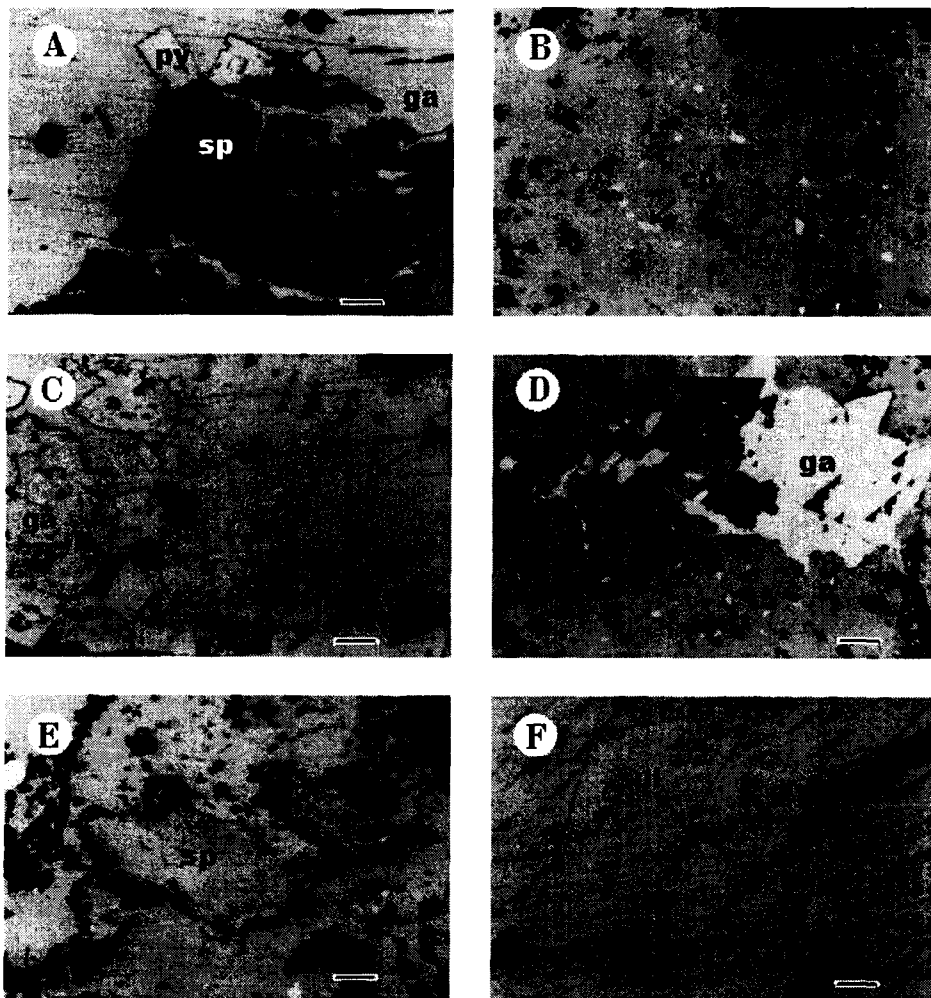


Fig. 2. Microphotographs showing are minerals in waste rock from the Seosung mine. py; pyrite, sl; sphalerite, ga; galena, cp; chalcopyrite, sul; Pb-sulfosalt(Bar scales are 0.1mm).

의 산점상으로 산출된다(Fig. 2. B). 후기 황동석의 경우 황철석 또는 섬아연석의 균열을 따라 주로 세맥상으로 산출된다(Fig. 2. C).

본 광상의 경제적 관점을 좌우하는 방연석과 섬아연석은 주로 괴상으로 능철석과 밀접한 공생관계를 보이며 산출된다. 방연석은 주로 섬아연석보다 후기에 산출되었음이 관찰되나(Fig. 2. D), 부분적으로 동시 산출의 현미경하 조직을 보여주기도 한다. 섬아연석은 균열면을 따라 심하게 풍화된 경우도 관찰되며(Fig. 2. E), 괴상의 타형 방연석 내에는 때때로 함 연-황염광물(Pb-sulfosalt)이 원형으로 포획되어 관찰된다(Fig. 2. F).

4. 시료채취와 분석방법

서성광산의 채광활동으로 인한 중금속 원소들의 오염수준을 조사하기 위해 1998년 11월과 12월에 걸쳐 3회, 1999년 3월에 1회의 현장답사를 통하여 토양시료를 채취하였다. 토양시료는 광미장을 약 20cm 두께(27개 지점의 평균 두께)로 객토한 논토양과 밭토양의 27개 지점에서 각각 2개씩 54개의 시료와 광산의 영향이 없을 것으로 여겨지는 반대

쪽 사면에 위치한 산토양에서 1개, 농가 좌측 사면에서 2개 등 총 57개의 시료를 채취하였다(Fig. 3). 시료채취는 오거와 꽃삽을 이용하여 표면을 걷어내고 상부시료(심도:5~20cm)와 하부시료(20~40cm)로 나누어 채취하였다. 채취한 토양시료들은 실험실에서 4주간 자연 건조시킨 후 막자와 유발을 이용하여 멩쳐진 부분을 분쇄하여 10mesh($<2\text{mm}$), 80mesh($<0.17\text{mm}$), 200mesh($<0.074\text{mm}$) 입도로 체질하여 분석에 이용하였다. 10mesh 이하의 시료는 토양 pH를 측정하는데 사용되었고 80mesh이하의 시료는 중금속 총합량 분석을 위해, 200mesh 시료는 XRD용으로 사용되었다(Fig. 4). 토양 pH의 측정은 4주간 건조시킨 토양을 10mesh 입도로 체질한 다음 시료 20g을 0.01M의 CaCl_2 수용액 50ml(1:2.5)에 혼탕한 후 30분간 자동교반기로 교반시키고³³⁾ 30분간 방치한 다음 pH=4, 7, 10으로 보정한 HANA instruments의 potable pH측정기로 측정하였다. 오염원으로 작용할 수 있는 광물들을 알아보기 위하여 색깔이 서로 다른 광미장 토양 시료 10개를 선택하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 구성광물들의 감정을 위해 사용한 X-선 회절분석기는 일본

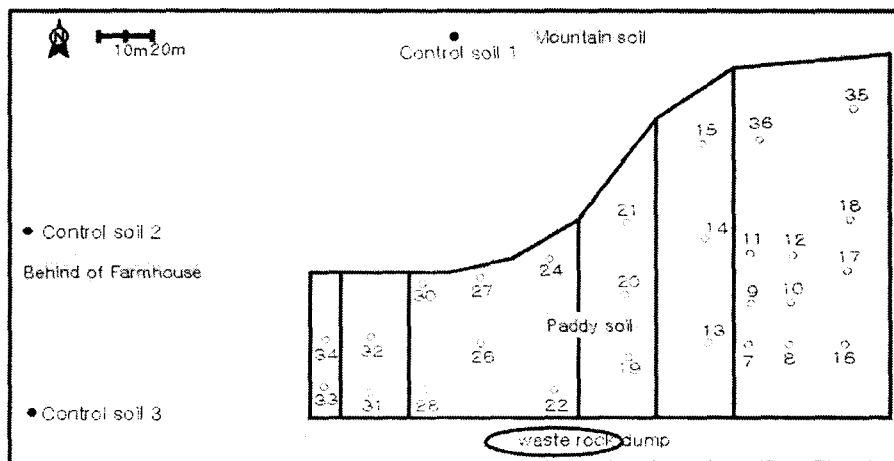


Fig. 3. Map showing sample locations in tailings from the Seosung mine.

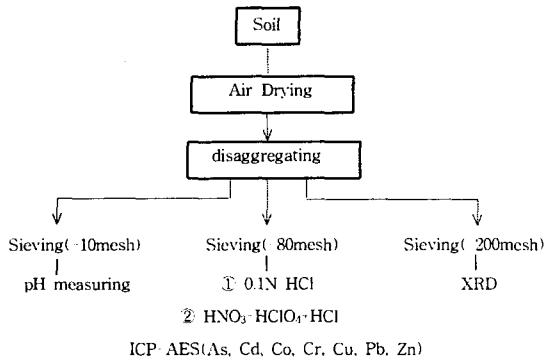


Fig. 4. Flow chart of whole experimental procedure.

MAC SCIENCE사 제품인 3KW 용량의 M03XHF 22로 회절각은 3° 에서 60° 까지 측정하였다. 또한 연구지역에서 산출되는 광석 및 맥석광물의 종류를 알아보고 X-선 분석에서 나타나지 않은 황화광물을 확인하기 위하여 광산 전면에 방치되어 있는 폐석 시료를 채취하여 연마편을 제작하고 반사현미경으로 관찰하였다.

중금속 함량분석을 위한 화학분석은 환경오염 공정시험법상의 0.1N HCl을 이용한 방법³⁴⁾과 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HCl}$ 의 혼합산을 이용한 방법~의 두 가지 방법으로 측정하였다. 시료는 농경지 토양 내 27개 지점의 상·하부 토양 54개와 광산의 영향이 없는 것으로 판단되는 비교지역에서 3개 등 총 57개의 시료를 선정하였다. 0.1N HCl 분석은 각각의 80mesh 시료 10g에 0.1N의 HCl을 50ml 씩 가하고 30°C 의 진탕기에서 한시간 동안 진탕시킨 후 $0.45\mu\text{m}$ filter를 통과시켜 걸러진 용액을 분석에 사용하였으며, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HCl}$ 의 혼합산 분석은 80mesh 시료 1g에 5ml의 HNO_3 용액을 가하여 완전건조 시킨 후, 여기에 10ml의 HNO_3 와 2ml의 HClO_4 를 넣어서 110°C 에서 24시간 동안 가열하여 화학분해를 실시하였다. 그런 후 6N의 HCl용액을 넣고 뚜껑을 덮은 후 110°C 에서 30

분간 끓인 뒤 원심분리기를 통해 용액을 분리하고 $0.45\mu\text{m}$ filter를 통과시켜 걸러진 용액을 분석하였다. 모든 분석과정은 blank를 첨가하여 data quality control과정을 거쳤으며 분석시 오염을 최소화하기 위해 deionized water를 사용하였고 화학용매는 analytical grade(Prolabo)를 사용하였다. 중금속원소에 대한 정량분석은 고려대학교 전략 광물 자원 연구 센터에 의뢰하여 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)로 분석하였다.

5. 분석 결과

5.1 농경지 토양의 구성광물

광미를 매립한 논토양과 밭토양 시료에 대한 X선 분석 결과 철 백운석 (ankerite: $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$), 능철석(siderite: FeCO_3), 석영(quartz: SiO_2), 운모(mica), 카오린(kaolin)군의 점토광물 및 미량의 녹니석과 각섬석 등이 주 구성광물로 나타났다(Fig. 5). 이 분석에서 Zn과 Pb의 오염원으로 작용할 수 있는 섬아연석이나 방연석은 관찰되지 않았지만 연구지역 농경지 토양의 중금속 분석 결과 Zn과 Pb의 함량이 높은 것과 폐석 샘플의 연마편 관찰에서 황철석과 섬아연석, 방연석 등이 다량 관찰(Fig. 2)되는 것으로 미루어 보아 농경지 토양에서도 이들 황화광물이 존재할 가능성이 높을 것으로 사료되며 모든 시료에서 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나 거의 동일한 광물조성을 갖는 것으로 보인다.

5.2 토양 pH

일반적으로 광산지역의 경우, 수반된 맥석광물의 대부분을 차지하는 황화광물들의 산화작용으로 H^+ 와 SO_4^{2-} 가 형성되어 pH가 낮아져 중금속원소들의 유동성을 증가시키며 토양의 산성화에 따른

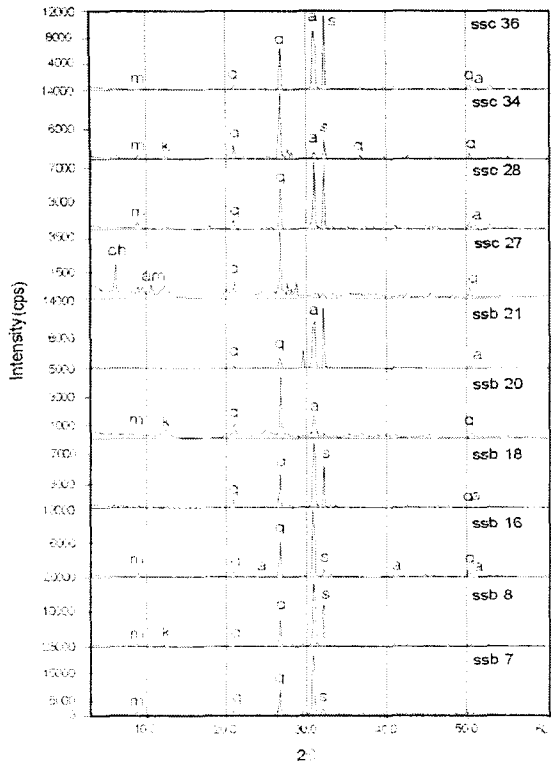


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of representative soils in the Seosung mine area. a; ankerite, s; siderite, q; quartz, k; kaolin group, m; mica, amphibole, ch; chlorite.

생태계의 피해 등 많은 환경문제를 야기한다³⁶⁾. 그러나 본 연구지역 농경지 토양의 경우에는 pH_{CaCl_2} 가 6.5~8.2(평균 7.3)로 중성에서 약알칼리를 나타내고 있다. 이렇게 보통의 광산지역과는 다르게 연구지역 농경지 토양의 pH가 높은 이유는 이지역 기반암인 편암중에 다량의 석회암이 협재되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 석회석이나 방해석등 탄산칼슘이 존재하는 토양의 중금속이온은 수산화물 혹은 탄산염으로 침전될 수 있으며, 또 강하게 환원된 S^0 , S^{2-} 가 존재하는 토양에서는 황화물로 되어 침전하여 토양용액 중의 중금속 이온 농도는 크

게 저하한다. 연구지역 토양 pH와 중금속 원소들의 총 함량과의 상관관계를 Fig. 6에 나타내었는데 연구지역의 pH 범위가 작기 때문에 뚜렷한 경향성은 나타나지 않으나 pH가 증가함에 따라 대체로 중금속 함량이 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 토양 pH와 중금속 용출을 관계 그래프에서도 토양 pH가 증가할수록 용출되는 중금속량은 비례하여 감소하는 부의 경향성을 보여주었다(Fig. 7).

5.3 농경지 토양에서 원소별 중금속 함량

5.3.1 중금속 총합량

농경지 토양시료는 As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn 등 광산활동과 관련되어 주로 오염되는 7개 원소에 대하여 중금속 함량을 분석하였고(Table. 1), 오염수준의 평가는 국내광산 연구에서 가장 많이 사용되어진 Kloke의 토양오염 허용 한계치³⁷⁾를 사용하였다.

Pb

광미가 매립된 연구지역 농경지토양의 Pb함량은 상부토양에서는 274.8~15,550 ppm(평균 2,435 ppm), 하부토양에서는 255.3~26,110 ppm(평균 6,788 ppm)으로(Table 1), 모든 시료가 Kloke가 제시한 토양 중 Pb의 허용한계치 100 ppm을 높게 초과하고 있는 것으로 나타났으며, 연구지역 비오염지역(control soil 2)의 자연배경값 150.6 ppm(Table 2)에 비해 상부토양에서는 최대 103배, 하부토양에서는 최대 173배까지 농집되어 있어 연구지역 농경지토양 전체 구간에 걸쳐 Pb오염이 심각함을 알 수 있다. 이렇게 연구지역 토양 중에 Pb의 함량이 높은 것은 연구지역에서 산출되는 주요 광석광물인 방연석(PbS)의 영향인 것으로 여겨진다.

Zn

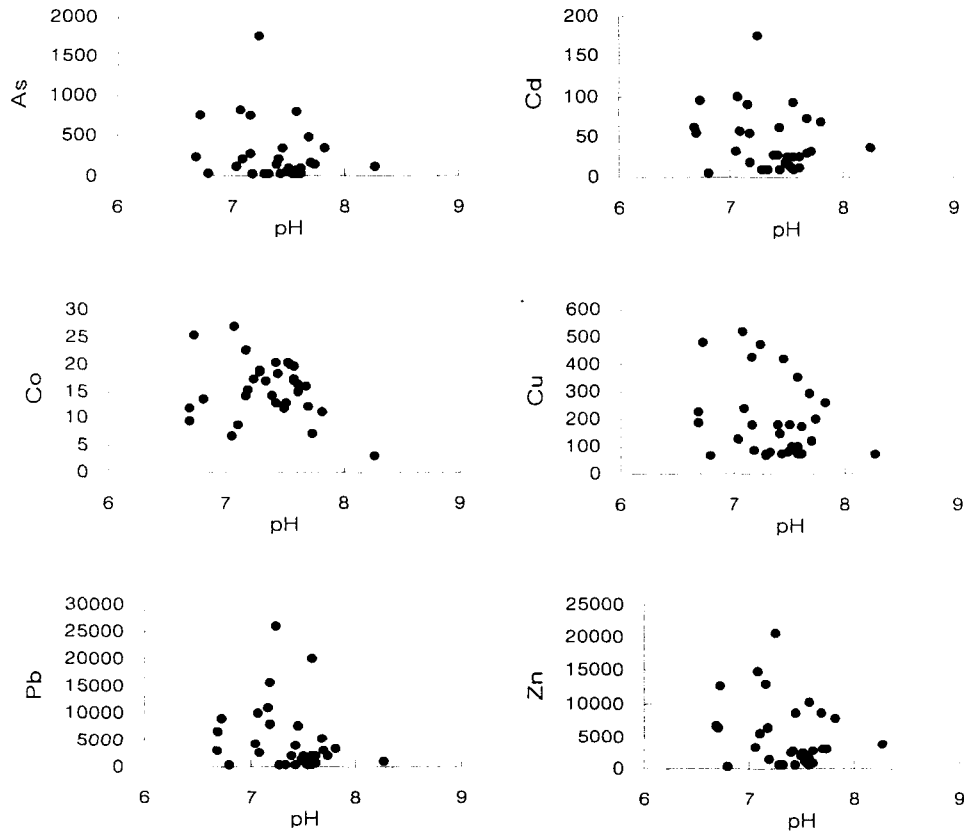


Fig. 6. The relationship between pH and metal concentration(ppm) in paddy soil.

농경지로 사용되고 있는 연구지역 매립된 광미장의 Zn의 총합량은 상부토양에서 427.2~8,562 ppm(평균 1,999 ppm), 하부토양에서 249.3~20,708 ppm(평균 6,938 ppm)로 Pb 다음으로 높은 함량을 나타내고 있으며(Table 1), 하부토양 몇 개의 시료를 제외한 모든 시료가 Kloke가 제시한 토양에서 Zn의 허용한계치 300 ppm을 초과하고 있다. 연구지역 비오염지역(control soil 2)의 토양과 비교하면 상부에서는 최대 50배, 하부에서는 최대 127배까지 농집되어 있어 Pb와 함께 연구지역의 대표적인 오염원소임을 시사해 준다. 이렇게 연구지역 토양 중 Zn의 높은

함량은 방연석과 함께 연구지역 광석광물의 대부분을 차지하는 섬아연석(ZnS)의 영향인 것으로 판단된다.

Cu

연구지역 토양에서 Cu의 총합량은 상부토양에서 60.2~185.2 ppm(평균 107ppm), 하부토양에서 33~1,752 ppm(평균 321.3 ppm)으로 몇 개의 시료를 제외하고 대부분의 토양시료가 Kloke가 제시한 토양오염의 허용한계치 100 ppm을 초과하여 상당히 오염되어 있는 것으로 나타났다. 한편, 연구지역 비오염지역(control soil 2)의 자연배경

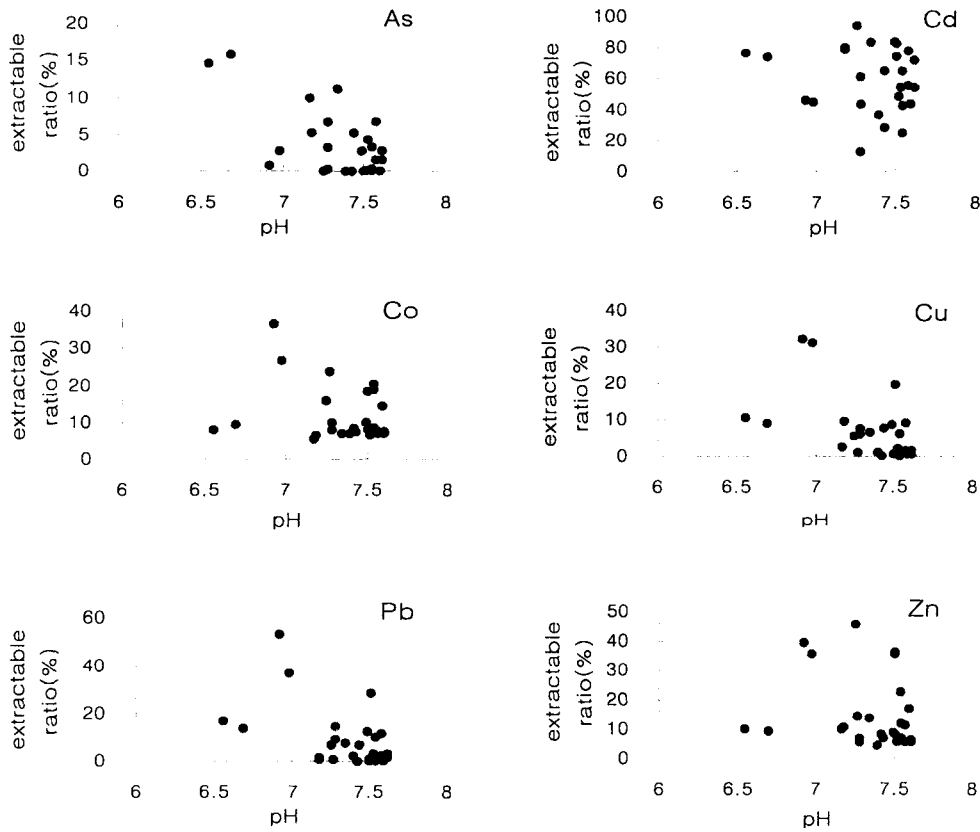


Fig. 7. The relationship between soil pH and extractable ratio(%) in paddy soil.

값 12.7 ppm에 비하여 상부토양은 최대 15배정도, 하부토양은 최대 138배까지 농집되어 있다.

Cd

Cd와 Zn은 지화학적으로 밀접한 관련성(geochemical association)을 지니며 모든 암석에서 약 1:100~1:300³⁸⁾, 1: 500³⁹⁾의 비율로 동반되어 나타난다. 연구지역 토양의 모든 시료에서 Cd와 Zn은 1:100의 비율로 존재하며 이것은 상당량의 Cd가 연구지역의 주요 광석광물인 석아연석 구조에 결합하여 존재함을 예측할 수 있게 해준다.

연구지역 토양에서 Cd의 총합량은 상부토양에서

7~54.3 ppm(평균19.5 ppm), 하부토양에서 3.9~175.5 ppm(평균 55.8 ppm)의 값을 나타내었다. 모든 시료가 Kloke가 제시한 토양오염의 허용한계치 3 ppm을 초과하고 있어서 Cd에 대한 오염도 상당히 심각함을 알 수 있다. 연구지역 비오염지역(control soil 2)에서의 자연배경값 2.4 ppm과 비교해 보면 상부토양에서는 최대 23배, 하부토양에서는 최대 73배까지 오염되어 있어 농작물로의 Cd 흡수가 우려된다.

Cr

연구지역 토양에서 Cr은 상부토양에서

Table 1. Heavy metal concentrations(ppm) in paddy soil by total-metal analysis and 0.1N HCl analysis.

Element		Total—metal analysis (HNO ₃ —HClO ₄ —HCl) (A)		0.1N HCl analysis (B)		Extractable ratio(B/A) %	
		mean	range	mean	range	mean	range
As	sur.	65.2	11.8~270	—	—	—	—
	sub.	603.6	12.1~5316	—	—	—	—
Cd	sur.	19.5	7~54.3	12.5	2.9~43.4	64.1	13.2~4.2
	sub.	55.8	3.8~175.5	14.7	0.8~89.9	26.3	2.8~86.9
Co	sur.	16.2	11.7~21.2	1.9	0.7~5.6	11.7	5.2~36.6
	sub.	15.2	2.9~50.7	0.8	0.1~2.7	5.3	0.9~17.1
Cr	sur.	27.7	13.1~39.8	0.05	0~0.4	0.18	0~1.1
	sub.	18.5	2.9~82.6	0.03	0~0.1	0.16	0~0.3
Cu	sur.	107	60.2~185.2	5.7	0~21.9	5.3	0.1~32.2
	sub.	321.3	33~1752	3.7	0~29.4	1.2	0~12.7
Pb	sur.	2435	274.8~15550	116.3	0~936	4.8	0~52.8
	sub.	6788	255.3~26110	516.2	0~3633	7.6	0~42.3
Zn	sur.	1999	427.2~8562	279.3	30.7~1258	14	4.1~45.3
	sub.	6938	249.3~20708	386.2	6.2~3405	5.6	0.4~24.4

sur: surface soil(0—20cm); sub: subsurface soil(20—40cm)

Table 2. Concentration of heavy metal in control soil near the Seosung Pb—Zn mine.

Element	Control soil 1		Control soil 2		Control soil 3	
	0.1N HCl	Total	0.1N HCl	Total	0.1N HCl	Total
As	—	10.3	—	3.5	0	—
Cd	0.74	4.6	1.03	2.4	0	—
Co	1.00	13.5	0.19	6.5	0.5	—
Cr	0.05	30.4	0.04	19.2	—	—
Cu	4.24	64.7	2.91	12.7	2.4	—
Pb	93.15	386.8	79.41	150.6	9.8	—
Zn	37.14	276.9	44.9	162.8	3	—

13.1~39.8 ppm(평균 26.7 ppm), 하부토양에서 2.9~82.6 ppm(평균 18.5 ppm)으로 상부토양에서는 대부분의 시료가 주택에서 약간 떨어진 농경지 서쪽 사면(control 2)에서 검출된 19.2

ppm(Table 2)에 비하여 부화된 경향을 보이고 있다. 하지만 Kloke가 제시한 토양에서 허용한계치 100 ppm을 초과하는 시료는 하나도 없었다. 이로부터 연구지역 농경지 토양에서 Cr의 오염은 진행

되지 않았음을 알 수 있다.

Co

연구지역 토양의 Co함량은 상부토양에서 11.7~21.2 ppm(평균 16.2 ppm), 하부토양에서 2.9~50.7 ppm(평균 15.2 ppm)로 대부분의 시료가 비오염지역 토양(control soil 2)에서의 6.5 ppm이나 산토양(control soil 1)의 13.5 ppm(Table 2)에 비하여 다소 부화되어 있었으나 Kloke의 허용한계값 50 ppm을 초과하지 않고 있다.

As

연구지역 토양의 As 총합량은 상부토양에서 11.8~270 ppm(평균 65.2 ppm), 하부토양에서 12.1~5,316 ppm(평균 603.6 ppm)으로 일부 몇 개의 시료를 제외하고 대부분의 시료가 Kloke의 허용한계값 20 ppm을 초과하고 있었으며 비오염 지역의 토양(control soil 2)에서의 함량 3.5 ppm(Table 6)에 비해 상부에서는 최대 77배, 하부에서는 최대 1518배까지 높게 오염되어 Pb, Zn 과 함께 연구지역 농경지토양에서 중요한 오염원으로 작용하고 있다고 있음을 추정할 수 있다.

5.3.2 0.1N HCl을 이용한 중금속 함량

국내 토양오염공정시험방법³⁹⁾에 따라 0.1N HCl을 이용한 분석을 실시하였다.

Pb

0.1N HCl분석에서 상부토양은 0~936 ppm(평균값 116.3 ppm), 하부토양이 0~3633 ppm(평균값 516.2 ppm)으로 전체적으로 상. 하부의 중금속 함량 격차가 심하고 불규칙한 오염 분포를 보이고 있으며 하부토양에서는 대부분의 시료가 국내 토양환경보전법상⁴⁰⁾ 농경지 토양오염 우려

기준(100 ppm)을 초과하고 있으며 절반정도의 시료가 대책기준(300 ppm)을 초과하고 있다. 특히 ssb12번 시료와 ssc31번 시료에서는 농경지 대책 기준인 300 ppm을 10배이상 초과하는 높은 함량을 보이고 있다. 중금속 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석값의 용출율은 상부가 9.1%, 하부가 9.2%로 상부는 평균 1/21, 하부는 1/13 정도 낮은 함량 검출되었다(Table 1).

Zn

0.1N HCl분석에서 상부토양은 30.7~1258 ppm(평균 279.3 ppm), 하부토양은 6.2~3405 ppm(평균 386.2 ppm)으로 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석값의 용출율은 상부가 14.9%, 하부가 6.5%로 상부는 평균 1/7.2, 하부에서는 1/18 정도 낮게 검출되었다(Table 1).

Cu

0.1N HCl 분석에서 연구지역의 토양의 Cu함량은 상부토양에서 0~21.9 ppm(평균값 5.7 ppm), 하부토양에서 0~29.4 ppm(평균값 3.7 ppm)으로 국내 토양환경보전법상의 농경지 토양오염 우려 기준(50 ppm)을 초과하는 시료는 하나도 없었다. 한편 여러 학자들이 제시한 일반적인 토양 평균값보다도 낮은 값을 나타내고 있으나(Table 8), 주변 배경 토양에 비해서는 다소 부화된 경향을 보인다(Table 6). 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석값의 용출율은 상부가 6.6%, 하부가 2.2%로 상부에서는 1/19, 하부에서는 1/87 정도 낮게 검출되었다(Table 1). 이러한 결과로부터 이 지역의 토양 중 Cu는 약산에서 용출되기 어렵다는 것을 알 수 있다.

Cd

연구지역 토양에서 Cd함량은 상부토양 2.9~43.4 ppm(평균값 12.5 ppm), 하부토양

0.8~88.9 ppm(평균값 14.7 ppm)으로 ssb19와 ssb24번 시료를 제외한 모든 시료가 국내 토양환경보전법상의 농경지 토양오염 우려기준(1.5 ppm)을 초과하고 있으며 거의 모든 시료가 농경지 대책기준(4 ppm)을 초과하여 심하게 오염되어 있었다. 특히 ssc31번 시료는 대책기준을 20배 이상 초과하는 높은 함량을 나타내었다. 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석값의 용출율은 상부에서 59.2%, 하부에서 26.8%로 상부토양에서는 평균 1/1.6, 하부토양에서는 1/3.8배 낮게 검출되었다(Table 1).

Cr

상부토양에서 0~0.4 ppm(평균 0.05 ppm)으로 매우 낮은 함량을 나타내고 있으며 하부토양에서는 단지 몇 개의 시료에서만 0.004~0.16 ppm으로 극소량 검출되었으나 주변 배경토양(0.04~0.05 ppm)에 비하여는 다소 부화되어 있었다. 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석값의 용출율은 상부토양에서 0.16%, 하부토양에서는 0.08%로 상부는 1/535.2배, 하부는 1/619.7배로 매우 낮게 검출되었다(Table 1). 한편 국내 토양환경보전법에서 Cr^{6+} 의 농경지 토양오염 우려기준과 대책 기준 값은 각각 4 ppm과 10 ppm으로 제한하고 있다.

Co

상부토양이 0.7~5.6 ppm(평균값 1.9 ppm), 하부토양이 0.1~2.7 ppm(평균값 0.8 ppm)으로 광산 주변 배경토양에 비하여는 약간 높게 나타나지만 여러 학자들이 제시한 토양 중 평균함량에도 미치지 못하는 낮은 값을 나타내고 있어 Co의 경우는 거의 오염이 되지 않았음을 알 수 있다. 총합량 분석값에 대한 0.1N HCl 분석 값의 용출율은 상부토양에서 11.8%, 하부토양에서 6.3%로 상부에서는 평균 1/8.5배, 하부에서는 1/19배의 값을

나타내었다(Table 1).

6. 토 의

6.1 원소별 상관성

연구지역 토양에서 중금속 원소들의 총합량 간의 상관성을 그래프로 나타낸 결과 As와 Cd, Zn, Cu, Pb 등이 상관계수(r^2)는 As-Cd(0.88), As-Zn(0.79), As-Cu(0.67) As-Pb(0.56), Cd-Cu(0.65), Cd-Pb(0.50), Cd-Zn(0.87), Cu-Zn(0.67), Zn-Pb(0.49)로 서로간에 높은 정의 상관성을 나타내었으며 Co는 어떤 원소와도 상관성을 나타내지 않았다(Fig 8). 이렇게 As와 Cd, Zn, Cu, Pb 사이에 유의한 정의 상관성을 보이는 것은 연구지역의 주 산출광물인 방연석(PbS)과 섬아연석(ZnS)이 황동석(CuFeS₂)이나 유비철석(FeAsS) 등과 공존 산출되기 때문이며, 특히 Cd와 Zn의 상관성이 매우 높은 것은 앞에서 언급한 바와 같이 연구지역 주요 아연 광석광물인 섬아연석 구조에 일정량의 Cd가 결합하여 존재하기 때문으로 판단된다. 한편 모든 원소에 있어 Cr과는 부의 상관성을 나타내고 있다.

6.2 오염지수

중금속에 의한 종합적인 토양오염 양상을 파악하기 위하여 오염지수(Pollution Index:PI)를 구하였다. 오염지수란 각 원소의 함량을 오염허용한계값(Kloke의 중금속의 허용한계치: Pb:100, Zn:300, As:20, Cu:100 Cd:3)으로 나누어준 후, 이들을 합한 값을 지수에 부여된 원소의 수로 나눈 값으로서 지수가 1이상은 오염지역, 1이하 비오염지역으로 구분된다^{41),42)}. 연구지역 토양에서는 Pb, Zn, As, Cu, Cd에 있어서 상당한 오염수준을 보이기 때문에 이들 다섯 개 원소를 사용하여 계산하였다.

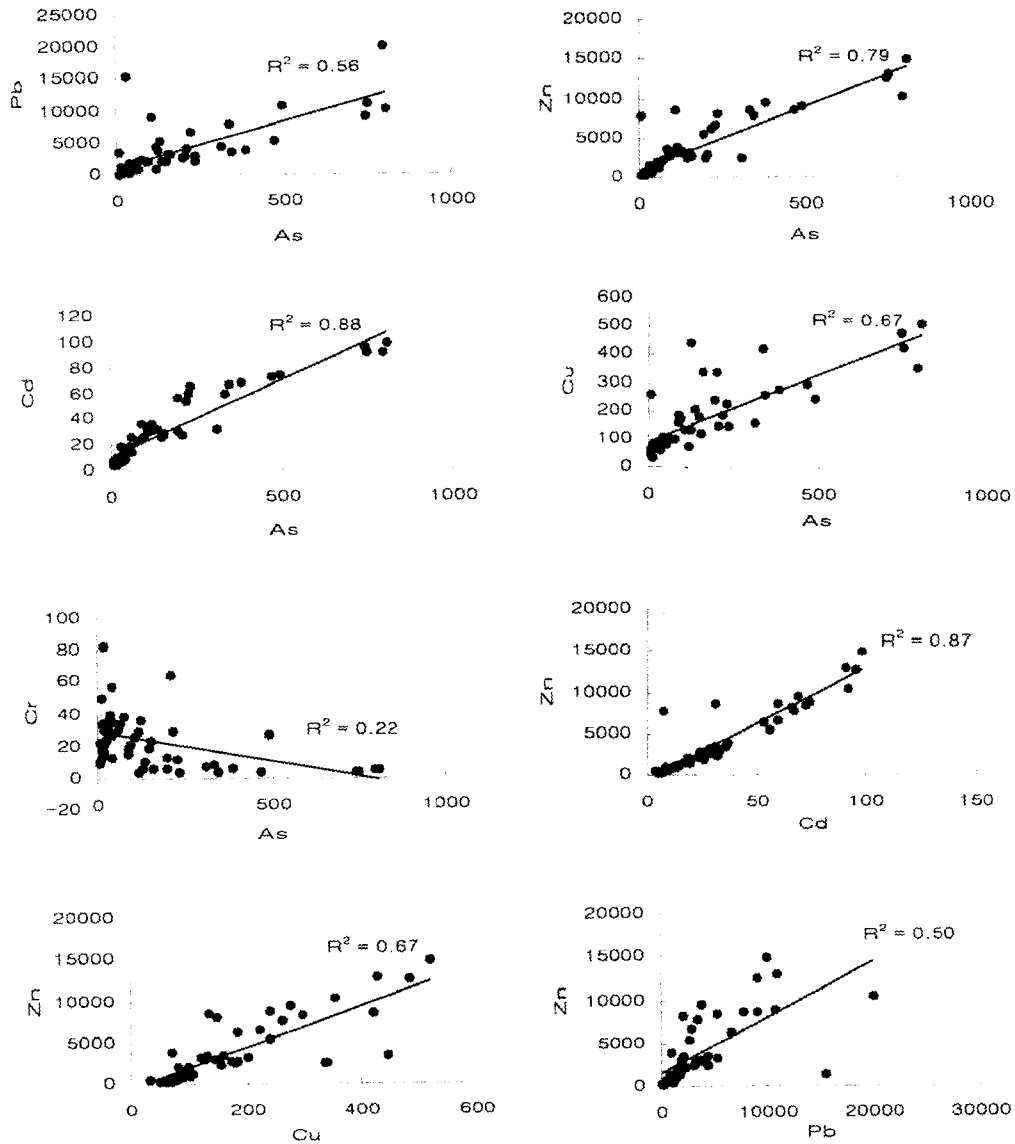


Fig. 8. Scatter diagram showing the relationship of inter-element in the paddy soil.

$$PI = \frac{\frac{Pb}{100} + \frac{Zn}{300} + \frac{As}{20} + \frac{Cu}{100} + \frac{Cd}{3}}{5}$$

광미가 매립된 연구지역 농경지 토양에서 계산된 오염지수를 살펴보면 상부토양에서

1.7~33.7(평균 8.4), 하부토양에서는 1.3~124.2(평균 28.6)로 상부보다 하부가 중금속들의 부하가 높게 이루어져 있었으며 분석한 모든 시료가 오염지수 1을 초과하여 농경지 전 구간에 걸쳐 중금속으로 인한 오염이 심각함을 예측할 수 있다. 한편 광산 주변의 농경지 서쪽에 위치한 주

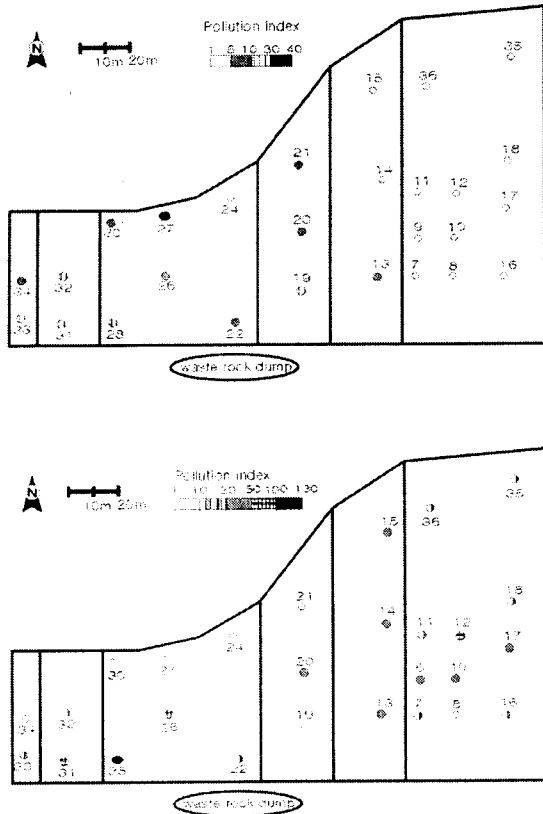


Fig. 9. Pollution index map of surface soil(upper) and subsurface soil(lower) of paddy soil in the Seosung mine area.

택가 뒤쪽 사면(Control soil 2)에서 오염지수는 0.6으로 오염되지 않았지만 광산 맞은 편 산사면(Control soil 1)에서의 오염지수는 1.5로 채광활동으로 인한 영향을 약간 받은 것으로 판단된다. 채취된 각각의 시료에 대한 오염지수를 상부와 하부로 구분하여 Fig. 9에 도시하였다.

6.3 국내광산과 오염 비교

광미가 매립된 서성광산 농경지 토양의 오염 수준을 알아보기 위하여 국내의 몇몇 금속광산들의 광미장에서 중금속 함량과 비교 분석한 결과, 금왕

광산¹³⁾을 비롯한 타 광산들에 비하여 Pb, Zn, Cd, As, Cu가 상당히 부화되어 있었다(Table 3). 혼합산을 이용하여 추출한 토양시료의 중금속 총합량에 대해 살펴보면 Pb의 경우 광미가 매립된 연구지역 농경지토양에서 Pb의 함량은 255.3~26,110ppm(평균 4,612ppm)으로서 석담 광산 광미장에서 Pb함량(평균 6,097ppm)을 제외하고 금왕광산(평균 58.3ppm), 구봉광산(평균 635.4 ppm), 상곡광산(평균 1,372ppm), 금정광산(평균 240.5ppm), 임천광산(142~8,500ppm) 등에 비하여 매우 높은 함량 오염되어 있었다(Table 3). 연구지역 토양에서 As의 함량은 평균 334.4ppm으로 금정광산에서 As의 함량(평균 1,203ppm)에 비하면 1/3 수준이지만 금왕광산(평균 40.9ppm)에 비해서는 8배정도, 구봉광산(평균 127.2ppm)보다는 2.5배정도 높게 검출되었다. Zn과 Cd, Cu의 경우에 있어서도 다른 금속광산들 보다 수배에서 수십배 이상 초과하여 상당히 심각한 오염 양상을 보여주고 있다.

광산 주변의 환경오염 양상은 그 지역의 지질이나 광석 및 맥석광물의 종류, 광산의 규모, 기후, 채광과 광물제련 방법, 지화학과 생화학적인 과정 등에 의해 달라질 수 있다. 폐금속 광산으로부터 발생된 중금속의 이동과 분산은 토양의 pH에 의해 크게 영향을 받으며 토양 pH는 그 지역 기반암에 기인된 것이다. 광미장을 농경지로 사용할 경우 논과 밭토양 중의 매우 높은 중금속 함량은 잠재적으로 인간에게 매우 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 그러나 토양 중에 중금속 함량이 높다고 해서 그 함량이 모두 동식물에 흡수되는 것은 아니다. 토양의 pH가 낮을 경우 중금속의 이동성은 높아지게 되므로 이러한 환경에서 재배되는 농작물은 중금속의 흡입 가능성이 커지게 되지만 높은 pH에서 중금속은 2차광물로 침전하거나 음이온과 착물을 형성하게 되어 이동성에 제한을 받게 된다. 대부분의 광산오염의 문제는 산성광산배수와 관계가 있지만

연구지역 광산은 기반암인 석회암의 영향으로 농경지 토양 전체가 중성에서 약 알칼리성의 특성을 갖 으며 이로인해 침출수 중에 용출되어 나오는 중금속 함량(Table 1)은 소량에 지나지 않는다. 그러

Table 3. Comparison of Heavy metal contamination with Seosung mine and others.

Mine name	Analytical method	pH	Metal concentration(ppm)					A note
			Pb	Zn	As	Cu	Cd	
ShiHeung mine ⁴⁾	HClO ₄ -HNO ₃ (AAS)	5.52~7.25	2942~22320	5000~41200	—	948~13980	34~248.8	Tailings
Geumwa- ng mine ¹³⁾	HNO ₃ -HClO ₄ -HCl (AAS)	8.4	14~195	35~202	0.4~71.9	7~60	0.4~1.4	Tailings
Sanggok mine ¹⁷⁾	ICP-MS	5.96~7.33	1372	2231	2278	206	7	Tailings
Sukdam mine ¹⁸⁾	HNO ₃ -HClO ₄	4.6~5.7	189~558	70.1~223	—	22.3~47.9	0.50~4.46	Paddy soil filled with Tailing
	HCl (AAS)	3.1~3.9	1379~31378	177~1007	—	99.9~1139	3.28~58.1	Tailings
Gubong mine ²⁰⁾	(AAS)	7.8~8.4	12.79~1752.70	4.09~1103.82	2.17~298.50	0.13~44.96	0.14~31.88	Tailings
Keumjung mine ²³⁾	0.1N HCl (AAS)	2.1~4.7	3.0	—	—	10.4	0.1	Tailings
	HNO ₃ -HClO ₄ -HCl(AAS)		240.5	—	1203	260.7	17.1	
Imcheon mine ²⁴⁾	0.1N HCl (AAS)	1.9~7.4	0.15~70.3	33.4~410	—	12.2~26.4	0.15~1.35	Tailings
	HCl-HNO ₃ (AAS)		142~8500	283~1640	—	26.6~229	0.6~9.4	
Seosung mine (This study)	0.1N HCl (ICP-AES)	6.55~8.26	0~3633 (316.2)	6.2~3405 (332.7)	—	0~29.4 (4.6)	0.8~89.9 (13.6)	Paddy soil filled with Tailing
	HNO ₃ -HClO ₄		255.3	249.3	11.8	33	3.8	
	HCl		~	~	~	~	~	
	(ICP-AES)		26110 (4612)	20708 (4468)	5316 (334.4)	1752 (214.1)	175.5 (37.6)	

므로 농작물로의 중금속의 흡수는 거의 극소량일 것으로 판단된다. 하지만 농작물로의 중금속 집적이 토양 중 중금속 함량에 의해 크게 좌우되고 뿌리와 토양간의 직접적인 반응 등에 의해 달라질 수 있기 때문에 Zn과 Pb의 함량이 높은(최고치: 20,708ppm, 26,110ppm,) 본 광산지역에서 Zn나 Pb를 잘 흡수하는 배추나 상추, 고추, 담배 등^{7),18)}의 재배는 피하는 것이 바람직하리라고 사료된다. 이무성 외(1996)는¹²⁾ 객토된 농경지에서 산출된 농작물의 중금속 함량이 전반적으로 오염 농경지의 것에 비해 낮고 비오염 농경지의 것보다는 높거나 비슷한 수준의 중금속 함량을 갖는다는 연구 결과를 보고하였다. 따라서 광미장을 객토한 본 연구지역에서 생육하는 농작물 또한 중금속 오염 가능성을 내포한다고 할 수 있기 때문에 명확한 오염 수준을 규명하고 적절한 복구대책을 수립하기 위해서는 연구지역 농작물 속의 중금속 함량 조사와 함께 토양에서 중금속 존재형태 등의 식물의 금속흡수에 영향을 주는 인자에 대한 차후 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

6.4 토양공정법과 산분해방법의 비교

연구지역 농경지 토양 시료에 대하여 국내 토양 오염 공정시험방법에 따라 0.1N HCl을 이용하여 분석한 중금속 함량은 강산을 이용하여 분석한 중금속 총함량과는 많은 차이가 있었고 최대 수백분의 일까지 함량이 적은 것으로 나타났다(Table 1). 이렇게 강산추출에 대한 약산추출에서 중금속의 용출율이 극히 낮은 것은 국내 공정법에서 정하는 약산 추출법이 토양 중의 2차광물인 산화광물과 유기물에 흡착된 중금속을 대부분 분리해 내지 못할 뿐만 아니라 본 연구지역 토양에 다량 함유되어 있는 탄산염광물 등과 같이 $[H^+]$ 을 소모하는 물질로 인하여 pH가 증가해 실제 산농도가 0.1N이 유지되지 않아 용출되는 중금속 양이 줄었기 때문

로 판단된다(Table 1). 또한 As나 Cu의 경우 총함량 분석 값에서는 여러 학자들이 제시한 토양오염 허용기준에^{36), 37), 39), 43)} 비추어 볼 때 매우 오염된 퇴적물로 규정지어 지지만 0.1N HCl을 이용하여 분석한 함량은 토양오염 허용기준이나 국내 토양오염 우려기준과 대책기준을 초과하고 있지 않아 오염되지 않은 것으로 결론지어졌다. 이러한 문제점은 외국기준을 참고하여 국내의 토양환경보전법의 우려 및 대책기준을 정하였음에도 불구하고, 중금속을 분석하는 전처리방법은 강산으로 완전분해하는 외국의 방법과는 다르게 약산추출법으로 규정하였기 때문에 발생한 것이다. 따라서, 토양환경보전법의 우려 및 대책기준 또는 토양오염 공정시험방법상 중금속 전처리방법에 대한 재검토가 필요하리라고 사료된다. 연구지역 광미 중 중금속 총함량에 대하여 0.1N HCl로 추출할 수 있는 추출율을 타 광산과 비교해 보면 연구지역 토양의 높은 pH로 인하여 산성환경의 삼보광산(5~20%)이나 임천광산(10~30%)에⁴⁴⁾ 비하여 전체적으로 낮은 값을 나타내지만 Pb는 최대 50% 이상, Cd는 최대 86.9%까지 높은 추출율을 보이고 있어 지구화학적 환경이 변할 경우 토양에서 쉽게 용출되어 농작물로 흡수될 가능성이 높다고 할 수 있다(Table. 1)

7. 결 론

서성 연-아연광산 주변 농경지 토양의 중금속 오염상태를 알아보기 위하여 토양 및 물 시료를 채취·분석하여 연구된 결과는 다음과 같다.

1. 연구지역 논과 밭 토양의 pH는 6.55~8.26(평균 7.35), 토양 간극수의 pH는 6.80~7.65(평균 7.15)로 중성에서 약알칼리성을 나타내며 이것은 이 지역 기반암에 협재된 석회암의 영향으로 광미에 다량 존재하는 탄산염광물에서 기인된 결과로 판

- 단된다.
2. 연구지역 농경지 토양의 오염원의 출처를 밝히기 위해 연구지역 폐석을 연마편으로 제작하여 관찰한 결과 방연석과 섬아연석이 주 광석광물로 산출됨이 확인되었으며 소량의 황철석과 황동석이 미량의 유비철석, 자류철석, 함연, 황염광물 및 백철석 등과 함께 관찰된다. 이들 황화광물들의 존재는 광미장에서 높은 중금속 함량과 SO_4^{2-} 이온의 생성을 설명해 줄 수 있을 것으로 사료된다.
 3. 중금속 함량이 높고 색깔이 다른 토양시료에 대하여 X-선 회절분석을 실시한 결과 농경지 토양시료의 대표적인 광물조성은 철백운석, 능철석, 석영, 운모, 녹니석, 각섬석 및 점토광물 등으로 확인되었다. Pb와 Zn 함유 광물상의 유화광물은 검출되지 않았지만 농경지 토양에서 높은 오염도와 폐석의 연마편 관찰 결과를 고려할 때 황철석이나 섬아연석 등의 황화광물이 존재할 가능성이 높다고 사료된다.
 4. 광미를 매립한 농경지토양의 상·하부를 모두 합한 중금속 평균함량은 HNO_3-HClO_4-HCl 의 혼합산을 이용한 분석 결과 Pb(4,612 ppm), Zn(4,468 ppm), As(334.4 ppm), Cu(214.1 ppm), Cd(37.6 ppm), Co(15.7 ppm), Cr(21.9 ppm)로서 Co와 Cr을 제외한 모든 원소에 있어서 토양오염 허용한계값을 초과하여 심각하게 오염되어 있는 것으로 나타났다. 하지만 0.1N HCl을 이용한 분석에서는 Pb(316.2 ppm), Zn(332.7 ppm), Cd(13.6 ppm), Cu(4.6 ppm), Co(1.3 ppm), Cr(0.04 ppm)로 혼합산을 이용한 총합량 분석 결과에 비추어 수 십분의 일에서 수 백분의 일까지 매우 낮게 용출되었으며, 특히 Cu는 거의 오염이 되지 않은 것으로 나

타났다.

5. 연구지역 토양 중 환경적 독성원소인 Pb, Zn, As, Cu, Cd 등 5가지 원소에 대하여 계산된 오염지수는 상부토양(1.7~33.7)과 하부토양(1.3~124.2)의 모든 시료가 1을 초과하고 있어 연구지역 농경지토양 전구간에 걸쳐 오염이 심각한 것으로 나타났다.
6. 광미에 의한 토양의 중금속 오염 수준을 알아보기 위하여 국내 다른 금속광산들과 비교한 결과 Pb, Zn, As, Cu, Cd 등의 중금속 원소가 시흥광산 광미에서의 함량을 제외하고 금왕광산, 구봉광산, 상곡광산, 금정광산, 임천광산 등 다른 금속광산 광미에서 조사된 함량을 모두 초과하는 심각한 오염수준을 보여 주고 있다.

참 고 문 헌

1. 이순영, "경산폐광산 부근의 토양, 하천수 및 식생의 중금속 오염에 관한 지구화학적 연구", 경북대학교 석사학위 논문, pp.66(1993).
2. 김상현, 전효택, "삼보 연-아연-중정석 광산 주변 하상퇴적물에서의 중금속오염 연구", 한국자원공학회지, 30, pp.217~226(1993).
3. Jung, M. C., and Thornton, I., "Heavy metal contamination of soil and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea", Applied Geochemistry, 11, pp.53~59(1996).
4. 황호송, 전효택, "시흥 Cu-Pb-Zn 광산 주변에서의 중금속 원소들의 분산 및 존재형태와 흡착 처리", 자원환경지질, 28, pp.455~467(1995).
5. 박천영, 박영석, 정연중, "광양광산 주변 토양의 중금속 오염에 관한 연구", 한국자원공학회지, 32, pp.163~174(1995).
6. 전동진, 전효택, 전용원, "신예미 Pb-Zn-Fe 광산과 거도 Cu-Fe광산 주변 토양·하상 퇴적물

- 및 하천수의 중금속 오염”, 한국 자원공학회지, 32, pp.409~423(1995).
7. 나춘기, 전서령, “모악 금 · 은광산에 방치된 폐석이 주변 수계 및 생태계에 미치는 환경적 영향”, 자원환경지질, 28, pp.221~229(1995).
 8. 김경웅, 백성희, 이현구, “유구-광천 금은광화대지역에서의 토양 및 농작물의 중금속오염”, 자원환경지질학회지, 28, pp.389~394(1995).
 9. 김경웅, 홍영욱, 김택남 달성광산 주변지역에서의 중금속 오염과 이의 제거방안. 자원환경지질학회지, 29, pp.57~63(1996).
 10. 이재영, 이인호, 이순영 금속 폐광산 주변의 토양, 식물 및 하천의 중금속오염에 대한 지화학적 연구(달성 및 경산광산), 자원환경지질, 29, pp.597~613(1996).
 11. 이인호, 이재영, 김석기, “달성폐광산 주변 식물의 중금속 오염에 대한 지화학적 연구”, 자원환경지질, 31, pp.223~233(1998).
 12. 이무성, 전서령, 나춘기, 정재일, “동진 금 · 은 · 동광산 주변에 방치된 폐석의 환경적 영향. 자원환경지질, 29, pp.45~55(1996).
 13. 박종진, 김명균, 전효택, “금왕 금 · 은광산 주변 지구화학적 환경에서의 중금속 원소들의 분산”, 자원환경지질, 30, pp.407~416(1997).
 14. 이종표, “덕음광산 주변 토양의 중금속 오염 특성”, 조선대학교 석사 학위 논문”, pp.93(1997).
 15. 이찬희, 이현구, 이종창, “나립광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한 지구화학적 특성, 자원환경지질, 31, pp.297~310(1998).
 16. 이현구, 이찬희, 유봉철, 조애란, “삼광 금 · 은광산 일대의 하상퇴적물과 토양내 함유된 환경적 독성원소의 지구화학적 부화과 이동”, 자원환경지질, 31, pp.111~125(1998).
 17. 이현구, 이찬희, “충주호 상류, 삼곡광산 수계에 분포하는 토양과 하상퇴적물의 중금속오염, 한국지하수환경학회지, 5, pp.10~20(1998).
 18. 조현순, “석담광산 주변 토양, 하상퇴적물 및 식물 중금속 원소의 지구화학적 분산, 강원대학교 석사 학위 논문, pp.65(1998).
 19. 정덕호, “전주일광산 부근의 지질”, 전북대학교 대학원 석사학위 논문, pp.36(1998).
 20. 이도경, 정덕영, 이규승, “구봉광산 주변 중금속의 분포양상 및 인근 농경지와 하천수계에 미치는 영향”, 한국토양환경학회지, 2, pp.69~80(1997).
 21. 김종욱, 문희수, 송윤구, 유장한, “구봉광산 일대 광미, 하상퇴적물 및 주변 토양에서의 중금속 원소의 존재 형태”, 자원환경지질, 32, pp.261~271(1999).
 22. 김선태, 윤양희, 박제안, 심의섭, “구봉광산 주변 토양에서의 중금속과 시안의 분포”, 한국토양환경학회지, 4, pp.35~47(1999).
 23. 이기철, 이승길, 한인호, 최광호, 정덕영, “금정광산 주변 토양의 중금속 오염현황 및 그 처리방안”, 대한지하수환경학회 · 한국토양환경학회 공동 심포지엄 및 추계학술대회 논문집, pp.189~194(1998).
 24. 전효택, 김주용, 안주성, 제현국, “길곡 금은광산 주변지역의 중금속오염 평가”, 대한자원환경지질학회 · 한국자원공학회 공동학술발표회논문집, pp.318~320(1999).
 25. 홍영국, 지세정, “일광폐광산 토양의 중금속 원소 오염과 존재형태”, 대한자원환경지질학회 춘계 공동학술발표회, pp.50~51(1999).
 26. 김근수, 황진연, 박맹언, “일광광산 주변의 산성배수 및 토양의 중금속 오염 특성”, 대한지하수환경학회 · 한국토양환경학회 정기총회 및 춘계 공동 학술발표회, pp.50~50(1999).
 27. 김선태, 윤양희, 박제안, 심의섭, “진곡광산 광미와 주변 토양의 오염조사”, 토양환경학회지, 4, pp.175~183(1999).

28. Foos, A., "Geochemical modeling of coal mine drainage, Summit County, Ohio. Environmental geology", 31(3), pp.205~210(1996).
29. Martin, H. W., and Mills, W. R., Jr., "Water pollution caused by inactive ore and mineral mines", U.S. Environmental Protection Agency, Contract Report 68-03-2212, pp.184(1976).
30. Nordstrom, D. K., and Alpers, C. N., "Geochemistry of Acid Mine Water", Reviews in Economic Geology, 7a, pp.1~28(1998).
31. 대한광업진흥공사, "한국의 광상 1호", pp.163~164(1968).
32. 김동학, 황재하, "한국지질도 대산.이곡도폭 (1:50000)", 한국동력자원연구소(1982).
33. Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. Method of Soil Analysis, Agronomy, No.9, Part 2, Chemical and Microbiological Properties, 2nd Edition, American Society of Agronomy, Inc. and Soil Society of America, Inc. Publisher, pp.208-209(1982)
34. 환경부, "토양오염공정시험방법", pp.122-135(1998).
35. Lee, P. K., Baillif, P., Touray, J. C., and Ildefonse, J. P., "Heavy Metal Contamination of settling Particles in a Retention Pond along the A-71 Motorway in Splogne, France", Science Total Environment, 201, pp.1~15(1997).
36. Lindsay, W. L., "Chemical equilibria in soils", John Wiley and Sons, New York, Chichester, pp.449(1979).
37. Kloke, A., "Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, nickel in the plants grown on contaminated soil", UN-ECE Symposium(1979).
38. 이민효, 유흥일, 서윤수, "연·아연 금속광산 주변 농경지 토양중 중금속의 수직분포와 토양 특성과의 관계", 대한지하수환경학회지, 1(2), pp.80~84(1994).
39. Alloway, B. J., "Heavy Metals in Soils", 2nd(Ed.), Blackie Academic and Professional, pp.105~151(1995).
40. 환경부, "토양환경보전법시행규칙", 법제처, 대한민국 현행 법령집, 39(I), 70-375~70-381(1996).
41. 김경웅, "달성광산지역 토양의 중금속함량 분석결과의 평가", 한국지하수환경학회지, 1, pp. 20~26(1997).
42. Chon, H. T., Kim, K. W., and Kim, J. Y., "Metal contamination of soils and dusts in Seoul metropolitan city, Korea. Environ. Geochem. and Health, 17, pp.139~146(1995)
43. Kabata-Pendias, A., and Pendias, H., "Trace elements in soils and plants", 2nd(Eds.). CRC press(1991).
44. 정명채, "휴/폐광 금은광산 주변의 토양오염 조사와 복구시스템 연구", 자원환경지질, 1, pp.73~82(1999).