

토현광산 수계에 분포하는 토양과 퇴적물의 지구화학적 특성, 이차적 오염 및 중금속의 거동

이찬희* · 이현구 · 윤경무

충남대학교 지질학과

Geochemistry, Secondary Contamination and Heavy Metal Behavior of Soils and Sediments in the Tohyun Mine Creek, Korea

Chan Hee Lee*, Hyun Koo Lee and Jingwu Yin

Department of Geology, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

Environmental pollution of the Tohyun mine creek area was investigated on the basis of geology, mineralogy and geochemistry. In soils and sediments of the mine area, Al_2O_3/Na_2O and K_2O/Na_2O ratios are partly negative correlation against SiO_2/Al_2O_3 , respectively. Geochemical characteristics of some trace and rare earth elements such as V/Ni, Ni/Co, La/Ce, Th/Yb, Th/U, La/Th, La_N/Yb_N , Co/Th, La/Sc and Sc/Th are revealed a narrow range and homogeneous compositions may be explained by simple source lithology. These results suggest that sediments source of the host shale around the mine area could be originated by basic to intermediate igneous rocks. Mineral compositions of soil and sediment near the mine area were partly variable mineralogy, which are composed of quartz, mica, feldspar, chlorite, clay minerals and some pyrite. Soils and sediments with highly concentrated heavy minerals, gravity separated mineralogy, are composed of some pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, goethite and various kinds of hydroxide minerals on the polished sections. As normalized by bed rock composition, average enrichment indices of major elements in sediments, precipitates, farmland soils and paddy soils are 1.0, 1.7, 0.9 and 0.8, respectively. Maximum concentration of environmental toxic elements in the mine creek are detected with Ag = 186 ppm, As = 17,100 ppm, Bi = 127 ppm, Cd = 77 ppm, Cu = 12,299 ppm, Pb = 8,897 ppm, Sb = 1,350 ppm, W = 599 ppm and Zn = 12,250 ppm, which are increasing with total FeO increasing, and extremely high concentrations of surface sediments and precipitates near the waste rock dump. These toxic elements (As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W and Zn) of the samples, normalizing by host rock concentration, revealed that average enrichment index is 106.0 for sediments, 279.6 for precipitates, 3.5 for farmland soils and 1.6 for paddy soils. However, on the basis of EPA values, enrichment indices of all the samples are 40.7, 121.4, 1.3 and 0.6, respectively.

Key words : environmental pollution, Tohyun mine creek, geochemical characteristics, heavy mineral, toxic element

이 연구는 토현광산 수계의 환경오염에 관하여 지질, 광물 및 지구화학적으로 고찰한 것이다. 광산부근에 분포하는 토양과 퇴적물의 Al_2O_3/Na_2O 와 K_2O/Na_2O 의 비는 SiO_2/Al_2O_3 에 대하여 부분적인 부의 상관관계를 갖는다. 또한 일부 미량 및 희토류 원소의 지구화학적 특성(V/Ni, Ni/Co, La/Ce, Th/Yb, Th/U, La/Th, La_N/Yb_N , Co/Th, La/Sc 및 Sc/Th)들은 비교적 좁은 범위를 보이며 균질한 조성을 갖는다. 이는 광산의 모암인 셰일의 근원암이 중성 또는 염기성 화성암에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것임을 지시하는 것이다. 토양과 퇴적물의 대표적인 광물종은 석영, 운모, 장석, 각섬석, 녹니석 및 점토광물 등이나, 함량비는 시료에 따라 다소 차이가 있다. 독성원소의 함량이 높은 토양과 퇴적물에서는 황철석, 유비철석, 설아연석, 황동석, 방연석, 침철석 등의 중광물과 다양한 종류의 수산화물이 많이 산출된다. 기반암의 조성으로 표준화한 주원소의 부화지수는 퇴적물 = 1.0, 침전물 = 1.7, 밭 토양 = 0.9, 논 토양 = 0.8 이다. 이 광산 수계에서 검출된 중금속의 최대함량은 Ag = 186 ppm, As = 17,100 ppm, Bi = 127 ppm, Cd = 77 ppm, Cu = 12,299 ppm, Pb = 8,897 ppm, Sb = 1,350 ppm, W = 599 및 Zn = 12,250 ppm 이다. 이 독성원소들

*Corresponding author: chanlee@cnu.ac.kr

은 광폐석 야적장 주변의 퇴적물과 침전물에서 특히 높고, total FeO의 함량과 밀접한 관계가 있다. 기반암의 조성을 기준으로 이 독성원소(As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W, Zn)들의 부화지수를 구하면, 퇴적물 = 106.0, 침전물 = 279.6, 발토양 = 3.5, 논 토양 = 1.6 이나, EPA의 기준치로 표준화된 부화지수는 각각 40.7, 121.4, 1.3 및 0.6 이다.

주요어 : 환경오염, 토현광산 수계, 지구화학적 특징, 중광물, 독성원소

1. 서 언

토현광산에는 소규모의 도광장, 선광장 및 제련장이 있었으며 갯도와 선광장 부근에는 상당량의 광폐석 및 광미가 방치되어 있다. 또한 폐광도에서 유출되는 갯내수와 광폐석장의 침출수는 여과없이 하천을 따라 주민들의 식수원 및 농경지로 유입되고 있는 실정이다 (Fig. 1A). 이는 수계의 점오염원으로서 강수 및 지표수와 반응에 의하여 오염요소가 생산되고 수계를 따라 이동하며 지각구성물질 또는 인공구조물을 산화시켜 유해중금속을 부화시킬 것이다(Nordstrom and Ball, 1986; Boulton *et al.*, 1994; Merrington and Alloway, 1994; Salomons, 1995). 현재 토현광산의 수계에도 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 많이 있어 시각적 혐오와 함께 오염이 진행되고 있음을 보여준다(Fig. 1B).

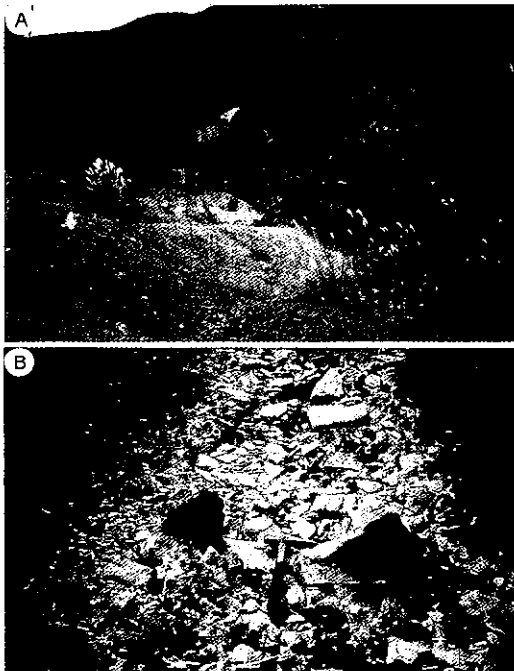


Fig. 1. Photograph showing waste rock and ore dump of the Tohyun mine (A), white precipitates along the Tohyun mine drainage (B).

이 광산은 칼데라 구조를 이루는 금성산 화산암 복합체의 북부인 경북 의성군 사곡면 토현리 오토산의 동남쪽 사면에 위치하며, 과거 의성광산 또는 동일광산으로도 불리던 곳이다. 이 지역은 소규모 열수맥상의 다금속(동, 연-아연, 금-은) 광상들이 밀집 분포하여 하나의 광상구를 이루는 지역이다. 토현광산은 경상누층군의 세일과 이를 관입한 중성 맥암내에 배태된 금-은 광상으로서 오토광상과 인접하고 있으며, 광맥의 주향과 경사는 두 광상이 거의 동일하다. 광상 부근의 지질과 금성산 칼데라의 암석학적 특성에 관하여는 장기홍(1977), 윤성효(1993), 윤혜수 등(1993), 황상구와 김상욱(1995), 황상구 등(1995), 이현구 등(1997)의 연구가 있고, 광상과 광석의 산출상태 및 생성환경에 대하여는 이현구 등(1993a; 1993b), 이현구와 김상중(1995), 지세정 등(1991), Chi *et al.*(1989), Choi *et al.*(1992a; 1992b)의 연구가 있다.

이 연구는 토현광산 수계에 분포하는 토양, 퇴적물과 침전물의 지구화학적 특성을 밝히고, 광업활동에 의한 수계주변 농경지와 수로의 이차적인 오염 및 중금속 원소들의 거동을 규명한 것이다. 따라서 광상의 모암과 광산, 선광장 및 광폐석장이 분포하는 수계를 대상으로 하상퇴적물, 수계 침전물, 발과 논 토양을 채취하여 분석하였다. 또한 채광과 선광 및 광폐석과 갯내수 등의 폐광에 따른 환경적 독성원소들의 오염상태와 이들의 지구화학적 분산, 이동 및 부화를 고찰하였다. 이는 수계의 수질분석 및 오염도 평가결과와 함께 연구지역의 환경을 복원하는 자료로 이용될 것이다.

2. 지질 및 광상

토현광산 부근의 지질은 중부 백악기 경상누층군의 하양층군에 속하는 퇴적암류와 이를 관입 또는 분출한 유천층군의 화산암류로 구성되어 있다(Fig. 2). 또한 화산암류와 거의 동시기로 알려진 산성 및 중성 맥암들이 분포한다. 이 지역은 금성산 화산암 복합체의 북쪽 연변에 해당되며, 퇴적암류와 화산암류의 주향 및 경사는 금성산 칼데라의 중심을 향한다. 광산 주변의 지질, 화산활동, 절대연령, 광상 및 광화작용은 이현구 등

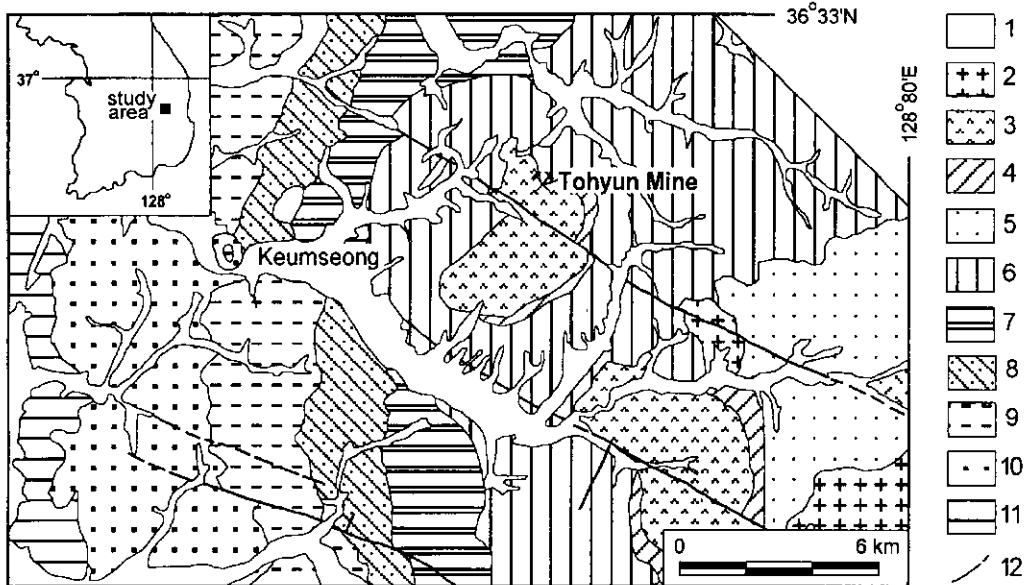


Fig. 2. Simplified geologic map of the Tohyun mine area. 1 = alluvium, 2 = Bulgugsa intrusive rock, 3 = Yucheon volcanic Group, 4 = Shinyangdong Formation, 5 = Chunsan Formation, 6 = Sagog Formation, 7 = Jeomgog Formation, 8 = Hupyeongdong Formation, 9 = Iljig Formation, 10 = Jinju Formation, 11 = Hasandong Formation, 12 = faults.

(1993a; 1993b)에 의하여 연구된 바 있기 때문에 여기에서는 간단히 기술하고자 한다.

하양층군의 퇴적암류는 하부로부터 점곡층, 사곡층, 춘산층 및 신양동층으로 나누어 진다. 토현광산 부근의 기반암이자 광상의 모암은 사곡층으로서 자색 셰일, 녹회색 미사암 및 사암의 호층으로 구성되며 중부에는 녹회색의 응회질 사암이 협재한다. 금성산 화산암 복합체의 암석은 현무암과 현무암질 응회암으로 구성된 화산암류와 이를 피복한 응회질 각력암, 응회암 및 유문암으로 구성된다. 또한 화산체의 함몰에 의하여 생성된 것으로 보이는 환상단층이 발달하며, 이를 따라 관입한 석영반암, 산성 및 중성 암맥이 분포한다.

토현광산의 광맥은 N5°W~N5°E의 주향과 70~85°NE의 경사를 갖는 전기의 광맥과, 이를 절단한 N80°E의 주향과 50~70°SE의 경사를 갖는 후기의 맥으로 구분된다. 전술한 맥의 폭은 1m 정도이나 3m에 달하는 곳도 있으며, 530m 정도가 연맥굴진되어 있다. 광석의 품위는 1.46~5.88% Cu, 2.48~16.0% Pb, 0.28~11.48% Zn, 305 ppm Ag 및 0.1~16.4 ppm Au 이다(Chi *et al.*, 1989). 이를 개발하기 위하여 지표에는 채굴적, 수평갱 및 수갱 등이 개설되어 있으나, 대부분 붕락되었거나 침수되어 있어 입갱이 어려운 상태이다.

광화작용은 3시기에 있었으며, 주요 광화시기는 II기이다. 이 광상에서 산출되는 주요 광석광물은 황철석, 황동석, 유비철석, 방연석, 섬아연석, 자류철석 등이며 황석석, 차골석, 휘안석, 자연창연, 보우란저리이트(boulangerite), 갈레노비스무타이트(galenobismuthite)가 미량 산출된다. 백석광물로는 석영과 방해석이, 모암변질광물로는 견운모, 녹니석 및 고령석이 관찰된다. 이 견운모의 K-Ar 연령은 66.01 ± 1.45 Ma로서 후기 백악기에 속한다(이현구 등, 1993a). 이 광상의 광물조성, 공생관계, 화학조성, 유체포유물, 안정동위원소 및 물리화학적 생성조건은 이현구 등(1993a) 및 Chi *et al.* (1989)에 의하여 연구된 바 있다.

3. 분석 및 결과

3.1. 시료 및 분석

이 연구를 위하여 광산수계에서 광상의 모암이자 기반암(3 시료), 수계의 퇴적물(7 시료)과 침전물(4 시료), 경작지의 토양(10 시료)을 채취하여 주성분, 미량 및 희토류 원소를 분석하였다. 연구지역의 기반암에 관한 지구화학적 특성은 이현구 등(1997)에 의하여 보고된 바 있어, 여기에서는 광상의 모암인 사곡층에서 3 시료를 대상으로 분석하였고 이를 하나의 평균치로 나타

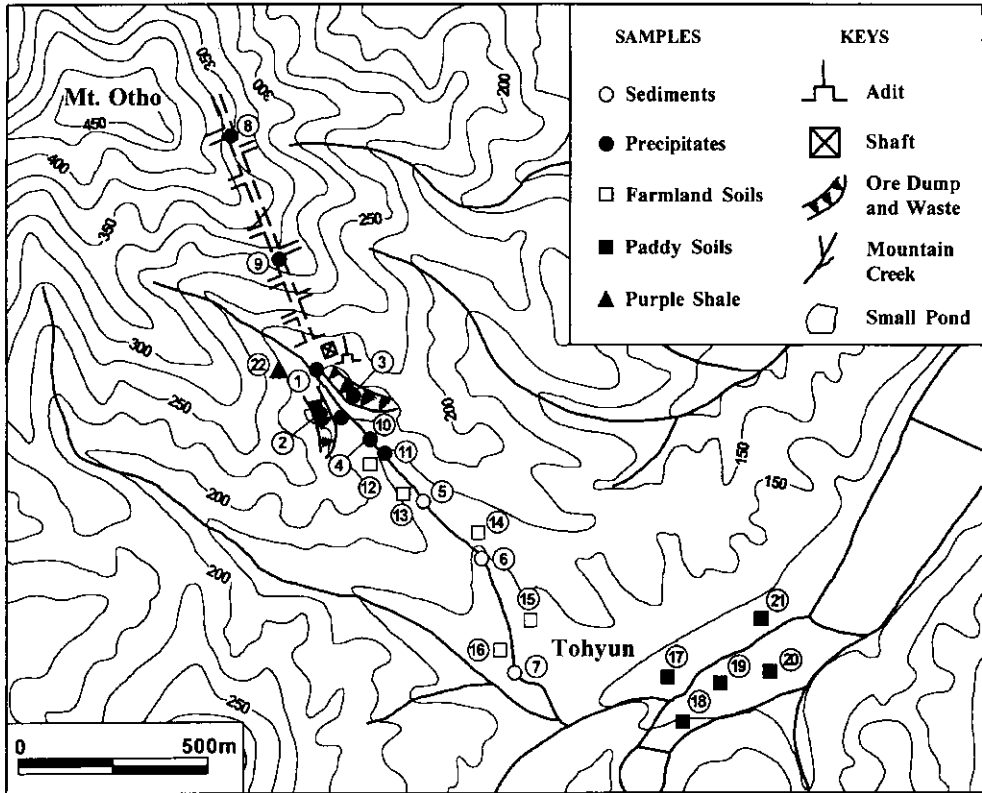


Fig. 3. Sample locations of soils, sediments, precipitates and shale in the Tohyun mine creek. Sample numbers are the same as those in Table 1.

내었다. 모든 시료의 종류와 채취위치는 Fig. 3에 표시하였다.

토양시료는 오거를 이용하여 1 m 간격의 격자상으로 9 지점에서 채취하고, 이를 합하여 하나의 완전한 시료로 하였다. 하상퇴적물은 물의 흐름이 없는 곳에서 표면의 부유물과 유기물을 제거한 후에, 플라스틱 삽을 이용하여 1~10 cm 깊이로 채취하였다. 이 시료들은 100 mesh 미만의 입도로 체질한 것을 실내에서 자연건조하고 분말화하여 분석하였다. 침전물 시료들은 갱내수 및 하천수의 교란을 최소화하기 위하여 합성수지 병에 담아 실험실로 옮긴 후, 0.45 μm 공극의 질산염 섬유소 여과지로 여과하여 실내에서 건조한 것이다.

일부 시료의 주성분, 희토류 및 미량원소의 분석은 캐나다의 ACTLABS에 의뢰하여 유도결합 아르곤 플라즈마 질량 분석분석기(ICP-MS)와 중성자 활성분석기(INAA)를 이용하여 정량하였다. 또한 일부 시료의 주성분 및 미량원소는 충남대학교 공동실험실습관의 XRF(Rigaku제 RIX 2100), ICP-AES(Perkin-Elmer, Optima 3000XL) 및 ICP-MS(Perkin-Elmer, Elan

6000)를 이용하여 정량분석하였다.

하상퇴적물과 토양의 광물조성을 밝히고자 일부 시료에 대하여 전자현미경(Link의 에너지 분산형 X선 분석기 EDXA PV 9100/60이 장착된 Shimadzu ISI-SX-40) 관찰과 X선 회절분석(XRD)을 실시하였다. 분석기기는 Rigaku제 D/Max-IIIB였고, X선은 $\text{CuK}\alpha$ 에 조건은 30 kV와 15 mA 였다. 또한 중금속 함량이 높은 토양시료를 비중분리하고, 추출된 중광물을 대상으로 연마편을 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다.

3.2. 주성분 및 희토류 원소

시료의 종류에 따라 광산수계의 상부 토양과 퇴적물, 황갈색 침전물, 밭 토양 및 논 토양, 기반암으로 세분하고, 각각의 조성과 평균치를 구하였다(Table 1). 주성분 원소의 함량(wt.%)과 조성변화는 $\text{SiO}_2 = 18.39\sim 73.06$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.05\sim 15.63$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3.38\sim 38.61$, $\text{MnO} = 0.01\sim 1.84$, $\text{MgO} = 0.51\sim 1.69$, $\text{CaO} = 0.08\sim 2.82$, $\text{Na}_2\text{O} = 0.10\sim 1.98$, $\text{K}_2\text{O} = 2.07\sim 5.81$, $\text{TiO}_2 = 0.39\sim 0.89$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0.12\sim 0.37$, $\text{LOI} = 4.74\sim 25.29$ 로서 대부

Table 1. Concentrations of major (wt.%) and some rare earth (ppm) elements in sediments, precipitates, soils and shale from the Tohyun mine area.

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	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	
<i>sediments and top-soils of the mine creek</i>																				
TH-1	46.86	14.04	13.82	0.62	1.35	2.82	0.24	4.40	0.73	0.19	11.21	48	85	36	6.0	1.0	<0.5	2.0	0.30	
TH-2	52.91	12.91	15.18	0.07	1.14	0.31	0.66	4.21	0.82	0.13	9.21	40	76	32	4.9	0.9	<0.5	2.2	0.33	
TH-3	56.09	15.63	12.59	0.01	0.63	0.08	0.13	5.81	0.83	0.26	7.70	54	92	41	6.3	0.9	<0.5	2.1	0.30	
TH-4	61.57	13.45	7.91	0.14	1.26	0.38	1.01	3.71	0.75	0.14	7.79	39	78	29	5.0	0.9	<0.5	1.9	0.31	
TH-5	68.91	13.37	5.18	0.05	1.11	0.39	1.58	2.99	0.70	0.12	5.74	34	63	23	4.1	0.7	0.5	1.6	0.24	
TH-6	72.40	12.30	4.07	0.10	1.10	0.53	1.65	2.77	0.61	0.15	4.74	34	65	24	4.0	0.8	<0.5	2.0	0.26	
TH-7	66.16	12.37	5.26	0.10	1.30	0.65	1.50	2.93	0.67	0.19	8.33	39	73	26	4.8	0.9	0.5	2.3	0.30	
mean	60.70	13.43	9.14	0.15	1.12	0.73	0.96	3.83	0.73	0.16	7.81	41	76	30	5.0	0.9	<0.5	2.0	0.29	
<i>yellowish brown precipitates of the mine drainage</i>																				
TH-8	51.66	12.67	15.55	0.40	1.26	0.46	0.63	3.53	0.63	0.14	9.38	40	76	29	5.3	1.0	1.2	1.8	0.28	
TH-9	18.39	7.05	38.61	1.84	0.51	0.08	0.10	2.07	0.39	0.24	25.29	10	19	5	2.2	0.5	<0.5	1.7	0.27	
TH-10	49.76	14.93	15.06	0.02	0.93	0.14	0.35	5.13	0.64	0.27	8.92	56	99	38	6.2	1.0	1.0	2.3	0.35	
TH-11	47.86	15.42	17.60	0.24	0.89	0.15	0.40	4.89	0.54	0.37	9.34	29	38	18	2.9	0.1	<0.5	1.0	0.15	
mean	41.91	12.51	21.70	0.62	0.89	0.20	0.37	3.90	0.55	0.25	13.23	34	58	23	4.2	0.7	0.8	1.7	0.26	
<i>farmland soils near the mine creek</i>																				
TH-12	64.60	13.62	6.12	0.11	1.59	0.41	0.98	4.27	0.89	0.08	7.51	47	94	36	5.8	1.2	0.7	2.4	0.39	
TH-13	72.75	12.54	3.56	0.07	0.91	0.37	1.87	2.51	0.67	0.28	5.28	36	71	24	4.0	0.8	0.5	1.9	0.29	
TH-14	72.61	12.43	4.02	0.06	1.01	0.26	1.78	2.75	0.70	0.22	4.77	38	73	27	4.5	0.8	0.6	2.2	0.28	
TH-15	70.80	12.85	4.49	0.09	1.46	0.42	1.92	2.93	0.67	0.21	4.82	40	76	29	4.8	0.9	0.6	2.5	0.33	
TH-16	64.89	13.38	4.09	0.03	1.67	0.48	1.53	3.04	0.72	0.26	8.17	44	86	30	5.6	1.1	0.8	2.6	0.34	
mean	69.13	12.96	4.45	0.07	1.32	0.38	1.61	3.10	0.73	0.21	6.11	41	80	29	4.9	1.0	0.6	2.3	0.32	
<i>paddy soils near the mine creek</i>																				
TH-17	64.42	12.66	3.38	0.06	1.43	0.58	1.57	2.77	0.70	0.20	8.05	42	74	27	5.2	0.9	<0.5	2.4	0.38	
TH-18	73.66	11.53	3.47	0.09	1.19	0.51	1.98	2.47	0.62	0.23	4.65	35	64	23	4.7	0.8	0.6	2.1	0.35	
TH-19	66.15	13.59	4.15	0.09	1.69	0.56	1.62	2.86	0.75	0.15	6.81	42	74	30	5.4	1.0	0.6	2.4	0.40	
TH-20	70.66	12.42	3.84	0.07	1.51	0.54	1.74	2.51	0.68	0.18	4.92	35	62	21	4.3	0.8	<0.5	2.1	0.33	
TH-21	71.54	11.94	3.67	0.07	1.40	0.62	1.56	2.40	0.82	0.13	5.86	38	71	24	5.1	1.0	<0.5	2.5	0.42	
mean	69.28	12.42	3.70	0.07	1.44	0.56	1.69	2.60	0.71	0.17	6.05	38	69	25	4.9	0.9	0.5	2.3	0.37	
<i>purple shale of the basement rock</i>																				
TH-22	53.06	12.31	4.00	0.11	3.14	9.47	3.18	2.45	0.50	0.20	10.18	27	57	23	4.2	0.9	0.6	1.7	0.25	

Sample numbers are the same as those of Fig. 3.

분은 시료와 원소에 따라 큰 편차를 갖는다.

이를 SiO_2 의 함량에 따라 변화경향을 검토한 결과, 일반적인 화성암류와는 다소 다른 경향을 보였다. 특히 SiO_2 의 함량이 증가함에 따라 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , P_2O_5 , LOI는 부의 상관관계를 가지나 CaO , Na_2O 및 K_2O 는 특별한 경향을 보이지 않았다. 한편 SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O 와 TiO_2 의 함량은 모든 시료에서 기반암의 함량보다 높고 퇴적물보다는 토양에서 높았다. 그러나 CaO , MgO 및 Na_2O 의 함량은 위와 반대의 경향을 보였으며, LOI는 기반암보다 토양에서 낮고 퇴적물과 침전물에서 높은 함량을 갖는다. Al_2O_3 와 P_2O_5 의 조성변화는 아무런 경향을 갖지 않았다. 특히 오염된 수계의 퇴적물과 침전물에서 Fe_2O_3 의 함량이 아주 높아 12.59~38.61 wt.%의 범위를 갖는다.

희토류 원소의 조성은 Table 1과 같다. 분석치의 평균값과 표준편차를 가지고 일반적인 운석 값으로 표준화한 희토류 원소의 변화는 보통의 화성암류와 거의 비슷한 경향을 보였다. 이를 Al_2O_3 의 함량과 일부 원소의 상관관계로 도시하여 본 결과, 거의 모든 원소들은 Al_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 미약한 증가경향을 갖는다. 침전물 시료에서는 이들 원소의 함량이 상당히 높아 전체적으로 불균질하였으나, 토양과 퇴적물의 차이 또는 오염수계와 비오염 수계의 차이를 구분할 수 있는 근거는 없었다. 전반적으로 모든 시료에서 기반암보다 높고 발 토양과 퇴적물에서 LREE가 부화되어 있으나 HREE는 일정한 경향을 보이지 않았다.

3.3. 미량 및 독성원소

이 연구에서 분석된 시료들의 주요 미량원소 함량은 Table 2와 같다. 특히 환경적으로 높은 독성을 갖는 것으로 알려진 원소들과(Crouse *et al.*, 1983; Goyer, Mehlman, 1977; Kubota, 1983; Merrington, Alloway, 1994), 각각의 함량범위는 $\text{Ag} = <1\sim 186$ ppm, $\text{As} = 28\sim 1,7100$ ppm, $\text{Bi} = <5\sim 127$ ppm, $\text{Cd} = <1\sim 77$ ppm, $\text{Cu} = 79\sim 12,299$ ppm, $\text{Pb} = 50\sim 8,897$ ppm, $\text{Sb} = 3\sim 1,350$ ppm, $\text{W} = <3\sim 599$ ppm 및 $\text{Zn} = 96\sim 12,250$ ppm 으로서 넓은 조성범위와 아주 높은 함량을 갖는다. 이 원소들은 모두 기반암의 함량보다 월등히 높은 값이며, 광산부근의 퇴적물과 침전물에서 최고의 함량을 갖는다.

이외에도 $\text{Ba}(334\sim 968)$, $\text{Co}(11\sim 814)$, $\text{Cr}(49\sim 78)$, $\text{Ni}(3\sim 72)$, $\text{Rb}(108\sim 307)$, $\text{Sc}(5\sim 11)$, $\text{Sr}(82\sim 141)$, $\text{Th}(4\sim 18)$, $\text{V}(63\sim 121)$ 및 $\text{Zr}(72\sim 348)$ 들도 비교적 조성(ppm)의 변화폭이 크다. 그러나 Be , Cs , Ir , Hg , Mo ,

Se , Ta 의 함량은 검출한계(3 ppm) 미만의 것이 대부분이었으며, 광산수계의 퇴적물에서는 각각 $\text{Be} = 2\sim 5$ ppm, $\text{Ta} = 1\sim 2$ ppm, $\text{U} = 1\sim 7$ ppm 정도가 검출되었다. 이 중에서 Ba , Sc , Sr , Th 및 V 을 제외한 모든 원소는 기반암의 함량보다 높았으며, Zr 을 제외한 모든 원소들은 오염도가 심한 토양과 퇴적물일수록 높은 함량을 갖는다.

미량원소의 함량을 SiO_2 의 변화경향에 따라 검토하여 보면, SiO_2 가 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 갖는 원소는 거의 없다. 그러나 SiO_2 가 증가함에 따라 Ba , Co , Ni , Rb , Sc , U , V , Y 및 Zr 은 감소하는 경향이 뚜렷하며, 대부분의 중금속 원소들은 일정한 관계를 갖지 않았다. 일반적으로 중금속 오염지역의 지질시료는 Cu 의 함량변화에 따른 독성원소(As , Bi , Cd , Ni , Pb , W 및 Zn)의 거동특성이 동일한 것으로 알려져 있다. 토현광산 수계의 시료에서도 공통적으로 퇴적물과 침전물에 아주 높은 함량의 중금속이 포함되어 있으며 거의 모든 중금속 원소가 동일한 거동특성을 갖는 것으로 나타났다.

3.4. 지구화학적 특성

이 연구에서 분석된 토양의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 는 7.14~13.90으로 거의 일정하나, 퇴적물과 침전물에서는 아주 불균질 하였다. 또한 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 비는 퇴적물 = 5.60~44.69, 토양 = 1.25~4.36로서 양자 모두 비교적 균질하며 조성의 변화도 거의 없다(Table 3). 이를 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (토양 = 4.68~6.39, 퇴적물 = 2.61~5.89)비에 대하여 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 와 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 의 관계를 도시하여 보았다. 이들은 상호 부의 관계를 갖는 것과, 아무런 경향성을 보여주지 않는 것이 혼재되어 있다. 이는 근원암의 조성 및 분화도를 반영하는 것으로서(Gromet *et al.*, 1984), 광상의 모암인 사곡층의 세일이 다소 불균질한 조성을 갖는 화성암에서 유래한 것임을 시사한다.

주성분 원소의 조성을 Kroonenburg(1994)가 제시한 SAM(sitica-alkali-mafic)도에 도시하면(Fig. 4), 일반적인 화성기원의 퇴적암이 갖는 분화경향을 보여준다. 이 결과는 의성지역의 퇴적암류가 화성기원의 퇴적물이 우세하였다는 이현구 등(1997)의 해석과 일치하는 것이다. 또한 이 지역의 퇴적물과 토양을 구성하는 근원암의 기원은 분급도가 아주 좋은 화성기원 퇴적물에서 유래한 것으로 추정된다. 따라서 연구대상 시료들의 미량 및 희토류 원소의 함량을 이용하여, 화성암류의 조성 및 분화와 관계가 깊은 일부 원소의 비를 구하여 보았다(Table 3). 이 중에서 V/Ni 는 1.14~ 9.00이고

Table 2. Concentrations (ppm) of minor elements in sediments, precipitates, soils and shale from the Tohyun mine area.

No.	Ag	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	U	V	W	Zn	Zr
<i>sediments and top-soils of the mine creek</i>																				
TH-1	46	3290	460	39	77	36	75	4664	44	8897	294	443	11	106	16	5	113	579	12250	179
TH-2	104	7370	801	71	6	94	67	7587	26	2668	195	360	11	113	13	1	91	599	1009	181
TH-3	96	5090	874	74	3	7	58	2819	3	4940	307	830	11	88	18	5	121	533	540	164
TH-4	39	2780	562	30	14	82	58	5500	33	1403	158	160	9	104	12	3	83	193	1813	230
TH-5	13	933	418	10	6	29	49	2855	30	442	122	34	8	96	10	3	70	79	1665	224
TH-6	1	93	380	5	1	15	56	157	28	63	111	6	8	90	11	3	65	14	165	273
TH-7	8	713	423	8	6	32	66	1196	35	302	128	28	10	95	12	3	71	70	939	348
mean	44	2896	560	34	16	42	61	3540	28	2674	188	266	10	99	13	3	88	295	2626	228
<i>yellowish brown precipitates of the mine drainage</i>																				
TH-8	99	17100	609	116	39	814	72	12299	72	3650	200	330	11	107	14	1	82	308	4586	167
TH-9	9	15400	107	6	9	35	27	664	24	1573	179	500	11	19	4	5	67	33	780	72
TH-10	186	7080	968	126	2	9	79	3645	14	4341	290	1100	10	95	17	7	104	455	629	172
TH-11	156	12100	887	127	1	5	58	2099	11	4148	196	1350	5	86	8	1	99	243	187	186
mean	113	12920	643	94	13	216	59	4677	30	3428	216	820	9	77	11	4	88	260	1546	149
<i>farmland soils near the mine creek</i>																				
TH-12	1	123	714	<5	1	21	72	223	35	190	218	9	11	141	14	4	87	18	227	286
TH-13	1	40	334	<5	1	11	56	79	20	55	112	3	8	88	12	4	63	<3	126	318
TH-14	<1	48	376	<5	<1	14	66	117	25	51	108	3	9	82	12	3	68	8	96	297
TH-15	1	70	405	<5	<1	19	70	211	30	70	125	5	10	87	12	4	70	13	112	282
TH-16	1	28	427	8	1	15	78	137	35	50	117	16	11	87	13	4	105	<3	171	225
mean	1	62	451	5	1	16	68	153	29	83	136	7	10	97	13	4	79	9	146	282
<i>paddy soils near the mine creek</i>																				
TH-17	<1	18	422	<5	<1	11	70	74	31	44	119	4	10	96	12	4	70	4	122	191
TH-18	<1	22	435	<5	<1	11	66	45	24	32	93	2	8	103	11	4	61	3	77	271
TH-19	1	24	462	<5	<1	15	69	68	33	42	135	3	11	93	12	4	75	3	110	204
TH-20	1	16	414	<5	<1	12	68	45	28	30	94	2	9	99	10	3	70	3	80	232
TH-21	1	13	456	<5	<1	12	68	54	27	25	97	2	10	112	11	4	73	3	79	244
mean	1	19	438	<5	<1	12	68	57	29	35	108	3	10	101	11	4	70	3	94	228
<i>purple shale of the basement rock</i>																				
TH-22	<1	13	614	<5	<1	12	60	23	40	50	89	1	10	328	10	3	74	3	48	126

Sample numbers are the same as those of Fig. 3.

Table 3. Selected elemental ratios in sediments, precipitates, soils and shale from the Tohyun mine area.

No.	Si/Al ¹⁾	Al/Na ²⁾	K/Na ³⁾	V/Ni	Cr/V	Ni/Co	Th/U	Th/Yb	Co/Th	Sc/Th	La/Th	La/Sc	La/Ce	La/Yb ⁴⁾
<i>sediments and top-soils of the mine creek</i>														
TH-1	3.34	58.50	18.33	2.57	0.66	1.22	0.87	8.00	2.25	0.69	3.00	4.36	0.56	14.82
TH-2	4.10	19.56	6.38	3.50	0.74	0.28	2.04	5.91	7.23	0.85	3.08	3.64	0.53	11.23
TH-3	3.59	120.23	44.69	40.33	0.48	0.43	0.40	8.48	0.39	0.62	3.03	4.91	0.59	15.88
TH-4	4.58	13.32	3.63	2.52	0.70	0.40	3.27	6.32	6.83	0.75	3.25	4.33	0.50	12.68
TH-5	5.15	8.46	1.89	2.33	0.70	1.03	5.28	6.25	2.90	0.80	3.40	4.25	0.54	13.16
TH-6	5.89	7.45	1.68	2.32	0.86	1.87	6.55	5.50	1.36	0.73	3.09	4.25	0.52	10.50
TH-7	5.35	8.27	1.95	2.03	0.93	1.09	6.04	5.13	2.71	0.85	3.31	3.90	0.53	10.47
mean	4.52	33.68	3.99	3.14	0.69	0.67	3.53	6.50	3.23	0.77	3.15	4.10	0.54	12.66
<i>yellowish brown precipitates of the mine drainage</i>														
TH-8	4.08	20.11	5.60	1.14	0.88	0.09	2.50	7.78	58.10	0.79	2.86	3.64	0.53	13.73
TH-9	2.61	70.50	20.70	2.79	0.40	0.69	0.21	2.59	7.95	2.50	2.27	0.91	0.53	3.63
TH-10	3.33	42.66	14.66	7.43	0.76	1.56	1.16	7.39	0.53	0.59	3.29	5.60	0.57	15.04
TH-11	3.10	38.55	12.23	9.00	0.59	2.20	0.65	8.00	0.63	0.63	3.63	5.80	0.76	17.91
mean	3.35	33.81	10.54	2.93	0.67	0.14	1.07	6.64	19.10	0.80	3.01	3.78	0.59	12.35
<i>farmland soils near the mine creek</i>														
TH-12	4.74	13.90	4.36	2.49	0.83	1.67	3.21	5.83	1.50	0.79	3.36	4.27	0.50	12.10
TH-13	4.68	8.31	1.34	3.15	0.89	1.82	9.24	6.53	0.89	0.65	2.90	4.50	0.51	11.70
TH-14	5.84	6.98	1.55	2.72	0.97	1.79	7.57	5.32	1.20	0.77	3.25	4.22	0.52	10.67
TH-15	5.51	6.69	1.53	2.33	1.00	1.58	7.86	4.80	1.58	0.83	3.33	4.00	0.53	9.88
TH-16	4.85	8.75	1.99	3.00	0.74	2.33	6.64	5.08	1.14	0.83	3.33	4.00	0.51	10.45
mean	5.33	8.05	1.93	2.72	0.86	1.81	6.60	5.52	1.26	0.79	3.23	4.10	0.51	11.01
<i>paddy soils near the mine creek</i>														
TH-17	5.09	8.06	1.76	2.26	1.00	2.82	6.80	5.00	0.92	0.83	3.50	4.20	0.57	10.81
TH-18	6.39	5.82	1.25	2.54	1.08	2.18	8.66	5.14	1.02	0.74	3.24	4.38	0.55	10.29
TH-19	4.87	8.39	1.76	2.27	0.92	2.20	6.80	5.00	1.25	0.92	3.50	3.82	0.57	10.81
TH-20	5.69	7.14	1.44	2.50	0.97	2.33	6.94	4.76	1.20	0.90	3.50	3.89	0.56	10.29
TH-21	5.99	7.65	1.54	2.70	0.93	2.25	6.83	4.20	1.14	0.95	3.62	3.80	0.54	9.39
mean	5.58	7.35	1.54	2.42	0.97	2.42	7.15	4.79	1.09	0.91	3.45	3.80	0.55	10.21
<i>purple shale of the basement rock</i>														
TH-22	4.31	3.87	0.77	1.85	0.81	3.33	12.72	5.76	1.22	1.02	2.76	2.70	0.47	9.81

¹⁾Si/Al = SiO₂/Al₂O₃, ²⁾Al/Na = Al₂O₃/Na₂O, ³⁾K/Na = K₂O/Na₂O, ⁴⁾La/Yb = La_N/Yb_N

Sample numbers are the same as those of Fig. 3.

Ni/Co는 0.99~3.33의 범위로서, 토현지역의 기반암을 이루는 근원퇴적물은 중성-염기성 화성암류였을 가능성을 제시하였다(McLennan *et al.*, 1984).

한편 연구지역의 토양과 퇴적물에 함유되어 있는 La/Ce 비(0.47~0.76)는 좁은 범위를 보여 상대적으로 넓은 La/Ce의 범위를 보이는 해수기원 퇴적물(Vassiliou, 1980)과는 차이를 보였다. 이는 토현리 일대에 분포하는 사곡층의 근원암이 담수에서 퇴적된 것임을 지시하는 것이나, 일부는 퇴적 및 속성작용 동안에 재평형이 있었을 가능성도 있다(Cullers, 1994a). 또한 Th/Yb = 4.20~8.00, Th/U = 0.21~12.72, La/Th = 2.76~3.63의 범위를 보이는 것으로 보아, 퇴적당시는

환경의 변화가 심하지 않은 분지였으며, 희토류 원소는 속성 및 변성에 따른 지화학적 영향이 거의 없었던 것으로 해석된다(Wronkiewicz and Condie, 1987).

La는 풍화 및 퇴적작용에 안정하여 Th와 함께 퇴적암류의 기원을 지시하는 원소로 이용되어 왔다. McLennan *et al.*(1980)은 이질 변성퇴적암에서는(La/Yb)_N과 Th는 정비례관계를 보인다고 하였다. 이 연구에서 분석된 시료의 La_N/Yb_N(3.63~15.88)는 비교적 넓은 범위를 갖는 것으로 보아, 근원암의 조성은 중성-염기성의 조성을 갖고 있었을 가능성이 높다. 또한 (La/Yb)_N 비가 Th와 아무런 상관관계를 갖지 않는다는 것은, Th가 속성작용에 대하여 민감하게 이동하였기

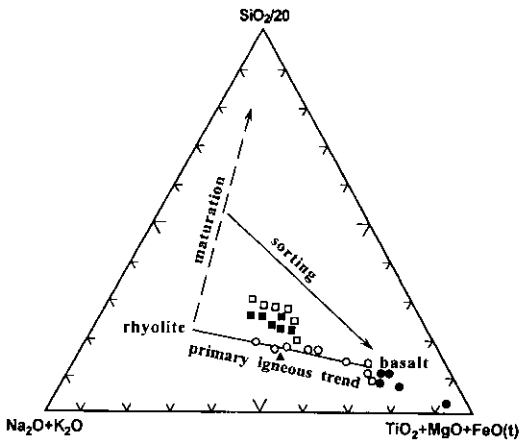


Fig. 4. Plots of silica-alkali-mafic diagram after Kroonenburg (1994) for soils, sediments, precipitates and shale from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those in Fig. 3.

때문으로 추정된다(McLennan *et al.*, 1984).

보통의 염기성 화성암 기원의 퇴적암은 Co/Th 비가 높고 La/Sc 비가 낮으며, 산성 화성암에서 유래한 퇴적암은 이와 반대의 경우를 갖기 때문에 화성기원 퇴적암이 갖는 Co/Th와 La/Sc의 관계는 반비례하며, Co/Th와 Sc/Th는 비례관계를 갖는다(McLennan *et al.*, 1980). 연구지역에 분포하는 퇴적물과 토양의 Co/Th(0.36~7.95)와 La/Sc(0.91~4.91)는 부의 상관관계를 보이며, Co/Th와 Sc/Th(0.59~1.12)는 정의 관계가 뚜렷하고, 상대적으로 La가 Th 및 Sc에 비하여 부화되어 있다(Fig. 5). 따라서 연구지역의 기반암인 세일의

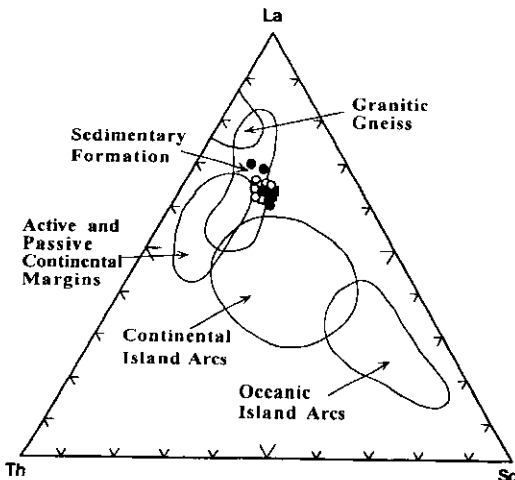


Fig. 5. Plots of La-Th-Sc diagram after Cullers (1994a; 1995) for soils, sediments, precipitates and shale from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those in Fig. 3.

근원암이 중성-염기성 암석에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 해석할 수 있다(Cullers, 1994b; 1995).

4. 고 찰

4.1. 오염원의 산출상태

토현광산의 모암인 세일은 주로 석영으로 구성되어 있으며 소량의 정장석, 사장석, 백운모와 불투명 광물이 포함되어 있다. 광산에서 산출되는 광석 및 맥석광물은 황철석, 황동석, 섬아연석, 유비철석, 방연석, 자류철석, 황석석, Sb-Bi계 황염광물, 석영, 건운모, 녹니석, 고령석 및 탄산염 광물 등이다. 따라서 연구지역의 토양과 하상퇴적물에는 위에 열거한 광물들이 포함되어 있을 것은 자명한 일이나, 어떤 광물들이 오염원으로 작용할 수 있는지를 밝히는 것이 중요하다.

따라서 중금속 원소의 함량이 높은 하상퇴적물 및 토양을 선택하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 이들은 화학분석을 실시한 시료를 그대로 분석한 것으로서, 대표적인 광물조성은 석영, 정장석, 사장석, 운모, 각섬석, 녹니석, 황철석, 고령석, 스멕타이트(smectite) 등이다(Fig. 6). 모든 시료에서 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나 거의 동일한 광물조성을 갖는 것으로 나타났다. 다만 TH-3의 퇴적물과 TH-9의 토양에서는 각섬석의 함량이 다소 높으나, 중금속의 오염원이 될 수 있는 중광물은 황철석이 검출될 뿐이다.

앞에서 기술한 바와 같이 동일시료에 대하여 중광물을 분리하고, 이를 연마편으로 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다. 거의 모든 시료에서 100~150 μm 정

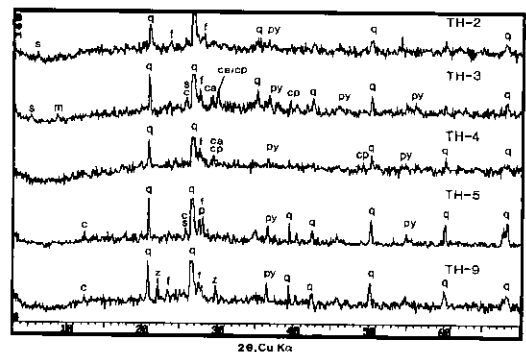


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of representative soils and sediments from the Tohyun mine creek. s = smectite group minerals, q = quartz, f = feldspar group minerals, py = pyrite (?), m = mica group minerals, c = chlorite group minerals, ca = calcite, cp = chalcopyrite, p = plagioclase, z = zeolite group minerals.

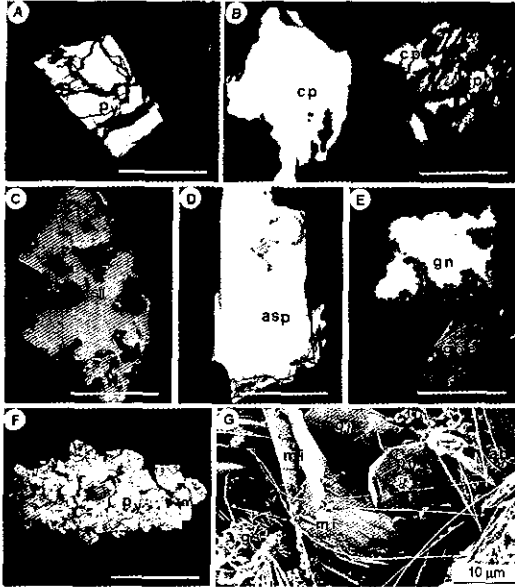


Fig. 7. Micrographs showing heavy minerals of soils and sediments from the Tohyun mine creek. A = fractured euhedral pyrite (py), B = secondary malachite and/or oxidized chalcocopyrite (cp) along the grain boundary and fractures, C = oxidized sphalerite (sl) grain, D = euhedral arsenopyrite (asp), E = secondary oxidized galena (gn) along the grain boundary and secondary goethite (goe) grain, F = secondary goethite and/or oxidized pyrite along the grain boundary and fractures. Scale bars represent 100 μm . G = scanning electron micrograph of farmland soil showing quartz (qt), albite (ab), pyrite and mica (mi) coated by gypsum (gs).

도의 황철석, 황동석, 유비철석, 섬아연석 및 방연석이 다량 관찰된다(Fig. 7). 황철석의 산출빈도가 가장 높으며 대부분의 광물은 입자의 경계나 파쇄면을 따라 침철석화 또는 이차광물로 산화되어 있으며, 광물명은 불분명하나 다양한 종류의 수산화 광물이 많이 산출된다(Fig. 7B, E, F). 이 중금속 원소들은 선광장, 광미 및 광폐석장에서 유실되어 미립 또는 극미립의 광물입자, 광물의 구성원소나 치환원소로 존재하는 것이며, 광산수계의 백화 또는 적화현상이 심한 것으로 보아 이미 수화물, 수용액 또는 원소상태로 거동하고 있음을 알 수 있다.

4.2. 중금속의 분포와 거동

환경오염에 관한 사회적 관심이 고조됨에 따라 독성 원소의 거동을 지배하는 자연 및 인위적 과정을 규명해야 할 필요성이 증대되고 있다. 특히 중금속 원소(As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se, Zn)들은, 잠재적

으로 강한 독성을 가지고 있어 생태계에 미치는 영향이 아주 중요하다(Crouse *et al.*, 1983; Kubota, 1983). 이 연구에서는 분석 대상시료에 함유된 As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W 및 Zn에 관하여, 연구지역 기반암의 평균함량 및 국제적으로 알려진 환경오염의 기준치를 적용하여 고찰하고자 한다.

토현지역 기반암의 As 함량은 13 ppm이나, 광산수계에 함유된 As의 평균 함량은 각각 퇴적물 = 2,896 ppm, 침전물 = 12,920 ppm, 발토양 = 62 ppm, 논토양 = 19 ppm으로서 Rose *et al.*(1979) 및 Kabata-Pendias, Pendias(1984)가 제시한 토양 및 퇴적물의 오염 기준치 보다 월등히 높다(Fig. 8). 특히 광미 야적장의 부근의 퇴적물에는 기반암에 비하여 최고 1,300배 이상의 As이 농집되어 있으며, 일부 발 토양에도 기반암에 비하여 약 10배의 As이 검출되었다. 폐광산의 오염 지역이라도 Bi가 검출되는 예는 거의 없었으나, 토현광산의 하상퇴적물에는 평균 34 ppm이, 침전물과 토양에는 평균 94 ppm과 6 ppm의 Bi가 검출되었다. 특히 선광장 및 광미야적장 부근의 퇴적물에는 116 ppm의 Bi가 농집되어 있다. 그러나 기반암의 Bi 함량은 5 ppm 미만이다.

한편 기반암과 토양의 Cd 함량은 모두 검출한계(<1 ppm) 미만이었으나, 퇴적물에서는 최대 77 ppm의 Cd가 검출되었다. 일반적인 토양 및 퇴적물의 Cu 함량은 25 ppm이고(Anon, 1977), 연구지역 기반암의 함량은 23 ppm 이다. 그러나 광산수계의 침전물에는 기반암에 비하여 최대 530배의 Cu가 농집되어 있다. 또한 광폐석장 하류의 발 토양에도 최고 223 ppm의 Cu가 검출되었다. 이 수계는 다른 광산수계와는 달리 Cu 뿐만 아니라 전반적으로 높은 중금속의 이상치를 갖는다. 일반적인 토양의 Pb 함량은 17 ppm 이나(Rose *et al.*, 1979), 퇴적물의 환경오염 기준치는 40 ppm 이다(Anon, 1977). 연구지역 기반암의 평균함량은 50 ppm 이나, 광산수계 퇴적물의 최대함량은 기반암에 비하여 178배가 높다. 광폐석장 부근의 토양에는 190 ppm의 Pb가 검출되는 곳도 있으나, 대부분의 토양은 기반암의 평균치와 비슷한 함량을 갖는다.

보통의 퇴적물에서 Sb의 오염한계값은 5 ppm이나, 연구지역의 기반암에 함유되어 있는 Sb는 1 ppm 정도이다. 그러나 광산수계의 퇴적물에는 최대 1,350 ppm 이, 토양에는 16 ppm이 농집되어 있다. 한편 연구지역 기반암의 W 함량은 3 ppm 정도이나, 퇴적물의 평균함량은 기반암의 약 80배에 달하며, 300배 이상 농집된 경우도 있다. 광폐석장 부근의 토양은 기반암의 6배에

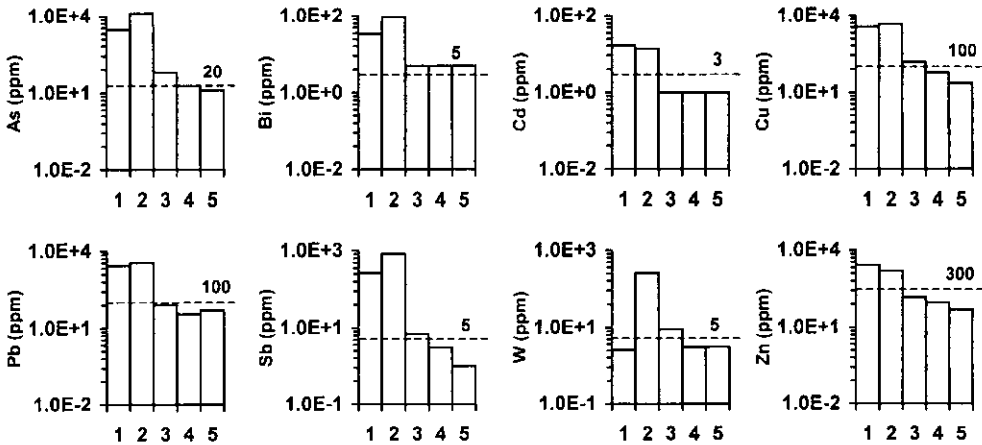


Fig. 8. Histograms showing average concentrations of environmental toxic elements for soils, sediments, precipitates and shale from the Tohyun mine creek. 1 = sediments of the mine creek, 2 = precipitates of the mine drainage, 3 = farmland soils near the mine creek, 4 = paddy soils near the mine creek, 5 = purple shale of host rock.

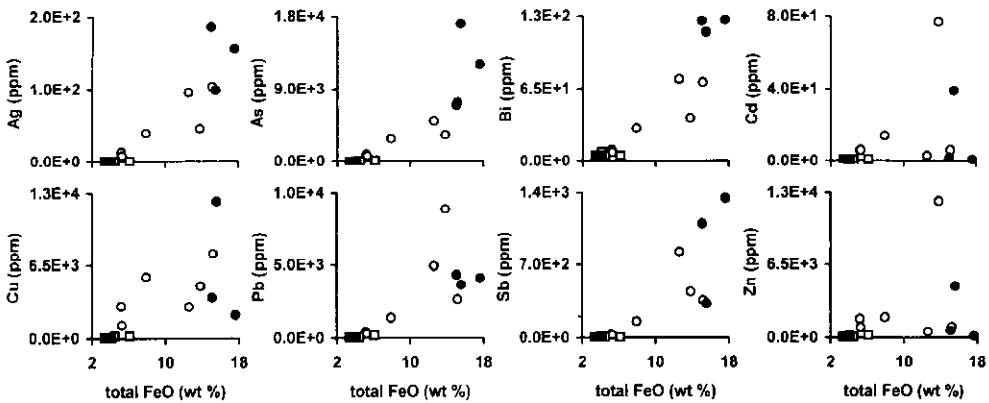


Fig. 9. Selected variation diagrams showing representative toxic elements against total FeO for soils, sediments, precipitates and shale from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those in Fig. 3.

달하는 W가 함유되어 있다. Zn의 오염기준치는 300 ppm 이나(Anon, 1977), 연구지역 기반암의 평균함량은 48 ppm 이다. 그러나 광산수계의 퇴적물에서는 기반암보다 평균 32배 이상의 Zn이 농집되어 있으며, 255배 이상이 나타난 시료도 있다. 일부 밭 토양에 227 ppm이 검출되기도 하였다.

다른 지역의 폐광산 수계에서와 마찬가지로, 토현 지역의 대부분 시료에서도 Cu의 함량이 증가함에 따라 Ag, As, Bi, Cd, Pb, Sb 및 Zn의 함량도 증가하는 경향을 보였다. 또한 대부분의 중금속 원소는 total FeO의 함량변화와도 정의 상관관계를 갖는다(Fig. 9). 토현광산에는 선광장이 있었고, 광미야적장도 분포한다. 분석시료 중에 중금속 원소의 농집도는 광산 활동이 활발하였던 곳(갱도, 광석 및 광미 야적장,

선광장 부근)의 퇴적물과 침전물에서 특히 높다. 또한 광산수계에서는 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 관찰되며, 침출수의 백화현상이나 황화광물의 산화에 의한 직접적인 영향도 많이 관찰된다. 이는 Fe, Mn, Al의 수화물, 수산화물 및 황산염화물 등으로서 다량의 중금속이 용출되고 있으며 또한 이동하고 있음을 보여주는 것이다(Nordstrom, 1982; Bigham *et al.*, 1996).

4.3. 오염도 평가

중금속의 오염지역에 대한 특정원소의 부화경향이나 독성한계값은 국제적인 기준치로 비교하는 것도 방법 중의 하나이나, 가능한 한 산출지역의 기반암을 기준으로 부화정도를 고찰하는 것이 더욱 좋은 방법일 수

있다. 또한 오염지역의 구성원소에 대한 부화는 단일 원소에 의한 오염현상이라기보다, 여러 원소들이 복합적으로 일어나는 것이기 때문에 주성분, 미량, 희토류 원소 및 환경적 독성원소에 관하여 종합적인 평가가 이루어져야 한다.

연구지역의 퇴적물, 침전물과 토양의 주성분, 미량 및 희토류 원소의 자료를, 이 지역의 기반암인 셰일의 평균조성으로 나누어, 각각의 부화계수(enrichment factor; EF)를 구하였다. 부화지수(enrichment index; EI)는 다변수 자료를 단순화시키기 위한 방법

Table 4. Enrichment indices (EI) of sediments, precipitates and soils from the Tohyun mine area.

No.	normalized by host rock composition				EPA
	Major	REE	Minor	Toxic ¹⁾	Toxic ²⁾
<i>sediments and top-soils</i>					
TH-1	1.57	1.32	79.19	180.39	59.85
TH-2	1.09	1.23	88.08	193.88	85.30
TH-3	1.08	1.40	92.54	206.20	77.79
TH-4	0.98	1.18	43.10	95.39	36.92
TH-5	0.80	0.98	17.45	38.47	13.97
TH-6	0.80	1.04	2.23	3.92	1.59
TH-7	0.88	1.17	11.18	23.92	9.62
mean	1.02	1.19	47.69	106.04	40.73
<i>precipitates</i>					
TH-8	1.32	1.33	141.68	314.19	149.20
TH-9	2.98	0.61	94.77	222.80	113.22
TH-10	1.10	1.56	120.05	260.24	96.60
TH-11	1.36	0.67	143.79	320.79	126.55
mean	1.68	1.05	125.12	279.55	121.42
<i>farmland soils</i>					
TH-12	0.94	1.48	3.13	5.59	2.22
TH-13	0.85	1.07	1.42	2.03	0.79
TH-14	0.81	1.15	1.62	2.43	0.99
TH-15	0.86	1.25	2.20	3.70	1.45
TH-16	0.86	1.40	2.35	4.03	1.20
mean	0.86	1.26	2.13	3.52	1.31
<i>paddy soils</i>					
TH-17	0.81	1.25	1.38	1.92	0.68
TH-18	0.81	1.13	1.13	1.36	0.56
TH-19	0.85	1.32	2.12	1.74	0.65
TH-20	0.80	1.07	1.11	1.31	0.52
TH-21	0.79	1.25	1.13	1.31	0.50
mean	0.80	1.19	1.24	1.57	0.59
<i>purple shale</i>					
TH-22	1.00	1.00	1.00	1.00	0.46

¹⁾ EI=(As/13+Bi/5+Cd/1+Cu/23+Pb/50+Sb/1+W/3+Zn/48)/8

²⁾ EI=(As/20+Bi/5+Cd/3+Cu/100+Pb/100+Sb/5+W/5+Zn/300)/8
Sample numbers are the same as those of Fig. 3.

(Nimick, Moore, 1991)으로 각 시료의 분석치를 주 원소, 미량원소, 환경유해원소, 희토류 원소로 표준화하여 산술평균치로 하였다(Table 4). 따라서 1 이상인 경우는 오염지역으로, 1 이하는 비오염 지역으로 나눌 수 있다. 그러나 채취시료의 위치에 따라 기계적 및 화학적 풍화 정도와 퇴적물의 침전속도가 다르기 때문에 광물조성과 화학조성에는 다소의 편차가 있을 것이다.

토현광산 수계의 퇴적물, 침전물 및 토양의 주원소에서는 기반암에 비하여 거의 모든 원소(SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, P₂O₅와 TiO₂)가 부화되어 있고 CaO, MgO 및 LOI는 결핍되어 있다. 특히 CaO와 Fe₂O₃는 극명한 대조를 이룬다(Fig. 10). 이 부화계수의 다양성으로도 오염과 비오염을 명확히 구분할 수 있다. 기반암으로 표준화한 주원소의 평균 부화지수는 광산수계 퇴적물 = 1.02, 침전물 = 1.68, 밭 토양 = 0.86, 논 토양 = 0.80으로서 토양에서 다소 결핍되어 있다(Table 4). 동일한 방법으로 희토류 원소의 조성을 표준화 시켜보면, 모든 시료에서 대부분의 원소가 부화되어 있다. 부화지수의 평균값은 광산수계 퇴적물 = 1.19, 침전물 = 1.05, 논 토양 = 1.19, 밭 토양 = 1.26로서, 오염수계의 퇴적물에서 높은 부화지수를 갖는다.

연구대상 시료에 함유된 미량 및 독성원소의 평균조

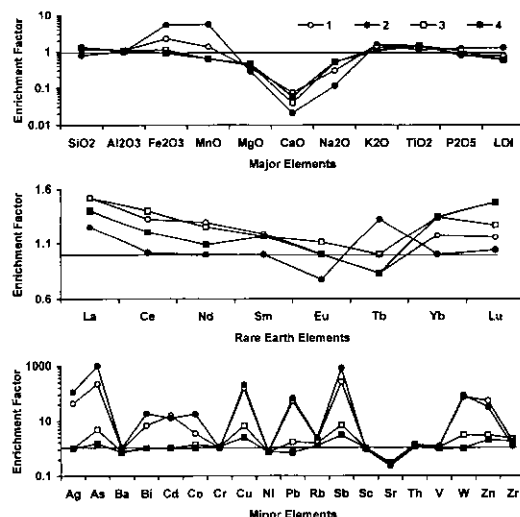


Fig. 10. Average enrichment factor, normalized by host rock composition, showing major, rare earth and minor elements for soils, sediments and precipitates from the Tohyun mine creek. Symbols are the same as those in Fig. 3.

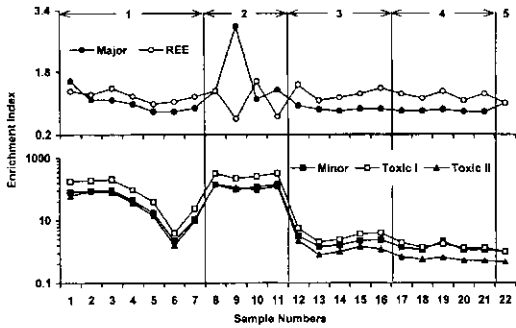


Fig. 11. Enrichment indices, normalized by host rock composition, showing major, minor, rare earth and toxic elements for soils, sediments and precipitates from the Tohyun mine creek. 1 = sediments of the mine creek, 2 = precipitates of the mine drainage, 3 = farmland soils near the mine creek, 4 = paddy soils near the mine creek, 5 = purple shale of host rock. Sample numbers are the same as those in Fig. 1.

성을 기반암의 평균치로 표준화한 결과(Fig. 10), 각각의 시료에 관계없이 Ba, Cr, Ni, Sc, Sr, Th 및 V를 제외한 모든 원소가 부화되어 있고 특히 Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Pb, Sb, W 및 Zn은 수십 내지 수백 배의 부화계수를 갖는다. 이들의 부화지수는 광산수계 퇴적물 = 47.69, 침전물 = 125.12, 밭 토양 = 2.13, 논 토양 = 1.24로서, 오염수계의 퇴적물과 침전물에서 높은 이상치를 갖는다. 따라서 미량원소의 부화지수는 수계의 오염도를 판단할 수 있는 중요한 근거로 이용될 수 있을 것이다.

환경적으로 치명적인 영향을 주는 독성원소(As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W, Zn)를 선별하여, 각각의 시료를 기반암의 평균값으로 표준화하여 부화계수를 산출하였다. 이를 평균 부화지수로 환산하면 광산수계 퇴적물 = 106.04, 침전물 = 279.55, 밭 토양 = 3.52, 논 토양 = 1.57로서 미량원소와는 동일한 거동특성을 가지나, 주 성분 및 희토류 원소와 서로 다른 경향을 갖는다(Fig. 10). 이를 EPA(Environmental Protection Agency, USA, 1986)의 토양오염 기준치로 나누어 보면, 퇴적물 = 40.73, 침전물 = 121.42, 밭 토양 = 1.31, 논 토양 = 0.59로 나타났다.

이와 같이 토현광산의 수계를 따라 유입되는 하천은 심각한 수준의 중금속이 오염되어 있다. 이를 Fig. 11에 요약하면, 주 성분 및 희토류 원소의 부화지수는 침전물 1시료를 제외하고 큰 편차가 없었다. 그러나 미량 및 독성원소들은 퇴적물과 침전물에서 아주 기형적인 부화경향을 보인다. 특히 EPA의 기준

치로 표준화된 선광장 및 광미야적장 부근의 부화지수는 149에 달한다. 따라서 이 오염원의 하류에 있는 토양과 순환수는 폐광산에서 유출되는 중금속과 계속되는 풍화 및 침전에 완전히 노출되어 있다. 그러나 지표, 수계 및 지하의 오염문제 해결을 위한 확산의 방지 및 환경개선을 위한 감시기술의 개발이 필수적이다.

5. 결 언

1. 토현광산 수계에는 상당량의 광폐석과 광미가 방치되어 있으며, 폐광도에서 유출되는 갭내수는 하천을 따라 상수원 및 농경지로 유입되고 있다. 토양과 퇴적물의 대표적인 광물종은 석영, 운모, 장석, 각섬석, 녹니석 및 점토광물 등이나, 함량비는 시료에 따라 다소 차이가 있다. 오염이 심한 토양과 퇴적물에서는 황철석, 유비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 침철석 및 다양한 종류의 수산화물이 많이 관찰된다.

2. 토양과 퇴적물의 Al_2O_3/Na_2O , K_2O/Na_2O 및 SiO_2/Al_2O_3 의 특성으로 볼 때, 토현지역 사곡층의 근원암은 화성기원 퇴적물에서 유래한 것임을 시사한다. 일부 미량원소의 비(V/Ni , Ni/Co , La/Ce , Th/Yb , Th/U , La/Th , La_N/Yb_N , Co/Th , La/Sc 및 Sc/Th)는 비교적 좁은 범위를 보이며 균질한 조성을 갖는 것으로 보아, 근원암의 조성은 중성-염기성 화성암에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 해석된다.

3. 주 성분 원소의 조성은 시료에 따라 차이가 있으나 기반암에 비하여 토양과 퇴적물에서 SiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O 와 TiO_2 가 부화되어 있고, 특히 퇴적물과 침전물에서 Fe_2O_3 (12.59~38.61 wt.%)와 MnO 의 함량이 아주 높다. 그러나 CaO , MgO 및 Na_2O 의 함량은 반대의 경향을 LOI , Al_2O_3 와 P_2O_5 의 함량은 아무런 경향성을 갖지 않았다.

4. 광산수계에서 검출된 중금속의 최대함량은 $Ag = 186$ ppm, $As = 17,100$ ppm, $Bi = 127$ ppm, $Cd = 39$ ppm, $Cu = 12,299$ ppm, $Pb = 8,897$ ppm, $Sb = 1,350$ ppm, $W = 599$ ppm 및 $Zn = 12,250$ ppm으로, 이 지역은 독성원소의 점오염에 노출되어 있으며 대부분의 독성원소는 total FeO의 함량과 밀접한 관계를 갖는다.

5. 기반암의 조성으로 표준화한 주 성분 및 희토류 원소의 부화지수는 각각 퇴적물 = 1.0과 1.2, 침전물 = 1.7과 1.1, 밭 토양 = 0.9와 1.3, 논 토양 = 0.8과 1.2이며, 미량원소의 부화지수는 퇴적물 = 47.7, 침전물 = 125.1, 밭 토양 = 2.1, 논 토양 = 1.2 이다. 이 중에서

독성원소(As, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, W, Zn)들의 부화지수는 퇴적물 = 106.0, 침전물 = 279.6, 발 토양 = 3.5, 논 토양 = 1.6 이나, EPA의 기준치로 표준화된 부화지수는 각각 40.7, 121.4, 1.3 및 0.6 이다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(KOSEF-99-2-221-004-5)의 지원을 받아 완성되었음을 밝힌다.

참고문헌

- 윤성호 (1993) 의성분지 중앙부 금성산 화산암 복합체의 화산활동과 칼드론 구조. *지질학회지*, 29권, p. 309-323.
- 윤혜수, 이현구, 문화수, 김인수, 송영수 (1993) 경상계 의성분지 퇴적암의 색깔과 그 층서적 및 고환경적 의미. *한국고생물학회지*, 9권, p. 93-114.
- 이현구, 김상중 (1995) 갈계 동-연-아연-금은 광상의 광석 광물과 유체포유물 연구. *자원환경지질*, 28권, p. 9-17.
- 이현구, 김상중, 윤혜수, 송영수, 김인수 (1993a) 경북 의성 동남부 오토산 주변의 동광화작용. *광산지질*, 26권, p. 311-325.
- 이현구, 김상중, 윤혜수, 최위찬, 송영수, 판곡철환 (1993b) 경북 의성 동남부에 분포하는 금성산 화산암류의 K-Ar 연대와 그 주변의 광화시기. *광산지질*, 26권, p. 445-454.
- 이현구, 이찬희, 김상중 (1997) 의성분지에 분포하는 백악기 경상누층군의 세일에 관한 암석지구화학. *자원환경지질*, 30권, p. 1-14.
- 장기홍 (1977) 경상분지 상부 중생계의 층서, 퇴적 및 지질구조. *지질학회지*, 13권, p. 76-90.
- 지세정, 최선규, 도성재, 고용권 (1991) 의성지역의 금-은 광화작용. *광산지질*, 24권, p. 151-165.
- 황상구, 김상욱 (1995) 금성산 칼데라내 관입용결융회암의 유상구조. *지질학회지*, 31권, p. 456-466.
- 황상구, 이기동, 김상욱, 이재영, 이윤종, 황재하, 김동학 (1995) 금성산 칼데라내 관입용결융회암의 산출형태. *자원환경지질*, 28권, p. 415-423.
- 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.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 60, p. 2111-2121.
- Boult, S., Collins, D.N., White, K.N. and Curtis, C.D. (1994) Metal transport in a stream polluted by acid mine drainage the Afon Goch, Anglesey, UK. *Environ. Pollut.*, v. 84, p. 279-284.
- Chi, S.-J., Doh, S.-J., Choi, S.-G. and Lee, J.-H. (1989) Geochemistry of Cu-Pb-Zn-Ag deposits from the Euseong mineralized area. *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 22, p. 253-266.
- Choi, S.-G., Choi, S.-H., Yun, S.-T., Lee, J.-H. and So, C.-S. (1992a) Genetic environment of hydrothermal copper deposits in Ogsan mineralized area, Gyeong-sangbukdo Province. *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 25, p. 233-243.
- Choi, S.-G., Lee, J.-H., Yun, S.-T. and So, C.-S. (1992b) Mineralogy and geochemistry of the Jeonheung and Oksan Pb-Zn-Cu deposits, Euseong area. *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 25, p. 417-433.
- Crouse, R.G., Pories, W.J., Bray, J.T. and Mauger, R.L. (1983) Geochemistry and man; health and disease. In Thornton, I. (ed.), *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, p. 267-330.
- 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.
- EPA (1986) Quality criteria for water. Environmental Protection Agency, USA. Publ. 440, 5-86-001
- Goyer, R.A. and Mehlman, M.A. (1977) Toxicology of trace elements. John Wiley and Sons, New York, 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 elements characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2462-2482.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., 315p.
- Kroonenberg, S.B. (1994) Effect of provenance, sorting and weathering on the geochemistry of fluvial sands from different tectonic and climatic environments. *Proceedings of the 29th International Geological Congress. Part A*, 69-81.
- Kubota, J. (1983) Soils and plants in the geochemical environment. In Thornton, I. (ed.), *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, p. 103-122.
- 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., Taylor, S.R. and McGregor, V.R. (1984) Geochemistry of Archean metasedimentary rocks, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1-13.
- Merrington, G. and Alloway, B.J. (1994) The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Applied Geochem.*, v. 9, p. 677-687.
- Nimick, D.A. and Moore, J.N. (1991) Prediction of water-soluble metal concentrations in fluvially deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana,

- U.S.A. Applied Geochem., v. 6, p. 635-646.
- Nordstrom, D.K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural water: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at 298K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 681-692.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W. (1986) The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters. *Science*, v. 232, p. 54-56.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. 2nd ed., Academic Press, London, 657p.
- Salomons, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Jour. Geochem. Explor.*, v. 52, p. 5-23.
- Vassiliou, A.H. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 253-272.
- 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.

2000년 12월 31일 원고접수, 2001년 2월 9일 게재승인.