

덕평지역의 탄질 변성니질암에 관한 환경적 독성원소의 지구화학적 기원, 거동 및 부화

이현구* · 이찬희*

Geochemical Origin, Behavior and Enrichment of Environmental Toxic Elements in Coaly Metapelite from the Deokpyeong Area, Korea

Hyun Koo Lee* and Chan Hee Lee*

ABSTRACT : Origin, behavior and enrichment of environmental toxic elements from the Deokpyeong area were investigated on the basis of major, trace and rare earth element geochemistry. Coaly metapelites of the Deokpyeong area are subdivided into grey phyllite, dark grey phyllite, coaly slate and black slate, which are interbedded along the Ogcheon Supergroup. The coaly slate had been mined for coal, but mining is closed. The coaly and black slates are lower contents of SiO_2 and Al_2O_3 , and higher contents of LOI, CaO, Na_2O and BaO as compared with the phyllitic rocks. Rare earth elements are highly enriched in the coaly and black slate. Average compositions (ppm) of minor and/or environmental toxic elements in the coaly and black slate are revealed as As=127, Ba=30,163, Cd=18, Cr=740, Cu=84, Mo=378, Pb=43, Sb=12, Se=44, U=144, V=8,147 and Zn=292, which are extremely high concentrations than those in the NASC compositions. Major elements (average enrichment index; 5.34) in the coaly metapelites are mostly depleted, excepting P_2O_5 and BaO, normalized by NASC. Rare earth elements (average enrichment index; 1.48) are enriched in the coaly slate. On the basis of NASC, minor and/or environmental toxic elements in the coaly metapelites were strongly enriched of all the elements with the exception of Co, Cs, Ni and Sr. Average enrichment index of trace elements in coaly metapelite is 31.51 (coaly slate; 51.94 and black slate; 15.46). Especially, enrichment index of potentially toxic elements (As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Se, U, V and Zn) of the rock is 46.10 (grey phyllite; 7.15, dark grey phyllite; 4.77, coaly slate; 88.96 and black slate; 22.11). These coal formations were deposited in basin of boundary between terrestrial and marine environments deduced to carbon, sulfur (C/S=2.2 to 275.7), trace and rare earth elements characteristics. Irregular behavior and dispersion between major, minor and rare earth elements of those metapelites indicates a variable source materials, incomplete mixing of differential source and/or reequilibrium of diagenesis and metamorphism.

서 언

남한에 분포된 탄질들은 옥천누층군, 평안누층군 및 대동누층군에 배태된 것들이 주류를 이루고, 이들의 대부분은 탄화도가 높은 무연탄이다. 일부 제3기층에서는 갈탄이 산출되며, 제4기층에는 토탄이 분포하기도 한다. 이 탄질들은 아직도 막대한 자원잠재력을 가지고 있으나, 국내 외의 석탄산업 사양화로 인하여 사회문제와 자원경제의 모순을 드러내고 있다. 또한 폐탄광에서 유출되는 폐수, 야적된 폐석과 폐탄의 대부분은 방치된채 하천과 농경지

및 인간의 생활권에까지 영향을 끼치는 심각한 환경문제를 야기하는 것이 현실이다.

한편 지질시대에 따라 다소 차이는 있으나 탄질 퇴적암에는 미량원소의 평균함량이 지각구성물질의 수백배 이상 농집되어 있다 (Gromet *et al.*, 1984; McLennan *et al.*, 1980; Vine, Tourtelot, 1970). 또한 옥천누층군에 분포하는 저품위 탄층에는 미량의 우라늄외에 바륨, 바나듐 및 몰리브덴이 함유되어 있고, 이들의 대부분은 탄질물에 흡착되어 있어 유기탄소 (organic carbon)와 거동특성이 같은 것으로 알려져 있다.

덕평지역의 옥천누층군에는 저품위 탄층이 변성니질암 내에 협재되어 있으며, 이를 대상으로 개발한 탄광이 있었으나 현재는 모두 폐광되었다. 이 탄층과 주변의 지질

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

에 대하여는 지질학 및 구조지질학적 연구 (이종혁, 김정환, 1972; Cluzel *et al.*, 1990; Koh, Kim, 1995; 김현철 등, 1995), 광물, 광상 및 지구화학적 연구 (김옥배, 전용원, 1980; 박봉순, 소철섭, 1980; 이민성, 전효택, 1980; 이상만 등, 1981; 이민성, 김상욱, 1985; 이대성 등, 1986; Kim, 1989; 이찬희, 이현구, 1997a)가 있다.

최근 옥천누층군에 분포하는 흑색 셰일과 하상퇴적물 및 토양에 관하여는 환경지질학적 관점에서 많은 연구가 이루어지고 있다 (전효택, 정명채, 1991; Kim, Thornton, 1993; 김경용, 1994; 이진수 등, 1996; Chon *et al.*, 1996; 김중신, 전효택, 1997; 이찬희, 이현구, 1997b). 그러나 중금속 원소의 공급원인 저품위 탄층에 관한 암석학적 및 잠재적 독성원소의 거동과 부화에 대한 지구화학적 연구는 아직도 부족한 실정이다. 이 연구는 덕평리와 지촌리 일대의 옥천누층군에 분포하는 탄질 변성지질암을 대상으로 주성분, 미량 및 희토류원소의 함량과 변화에 따른 특징을 밝혀 이들의 지구화학적 거동을 고찰한 것이며, 환경적 독성원소들의 기원, 분산 및 부화를 규명한 것이다.

지질개요

연구지역은 충북 괴산군 청천면 덕평리, 대전리 및 지

촌리 일대 (36°43'N, 127°48'E)로서 옥천누층군의 중부에 위치한다. 이 지역은 Cluzel *et al.* (1990)이 분류한 옥천누층군의 다섯개 지구조 단위중 보은 지구조에 속하는 곳으로, 동서 양측에는 각각 백악기와 쥐라기의 화강암류가 저반상으로 노출되어 있어 변성퇴적암류의 폭은 비교적 좁은 지역이다. 지질은 하부로부터 오르도비스기의 미동산층 (규질 사암), 운교리층 (사질 천매암), 화전리층 (결정질 석회암 및 탄질 천매암), 구룡산층 (흑색 점판암 및 셰일), 이원리층 (합력 사질 천매암), 문주리층 (이질 천매암) 및 황강리층 (역질 천매암) 등으로 구성되어 있다 (이종혁, 김정환, 1972). 이층 우라늄 및 바나듐을 함유하고 있는 탄층은 구룡산층의 이질 점판암 또는 천매암이다. 이 변성퇴적암류들의 엽리는 N25-45°E의 주향에 55-70°SE로 경사한다.

덕평지역의 층서와 지질은 국내외의 많은 학자들에 의하여 심도 있는 연구가 이루어져 있다. 최근에 Koh (1995)는 이 지역의 지질을 하부로부터 대항산층, 운교리층, 문주리층 및 황강리층으로 통합하여 구분하고 시대는 미상으로 하였으며, 탄층을 함유한 구룡산층은 문주리층의 일부로 해석하였다 (Fig. 1). 한편 김현철 등 (1995)은 변성퇴적암류의 광물 및 열역학적 연구를 통하여 4.2-8.2 kbar의 압력과 490-540°C의 온도에 의한 광역변성작용이

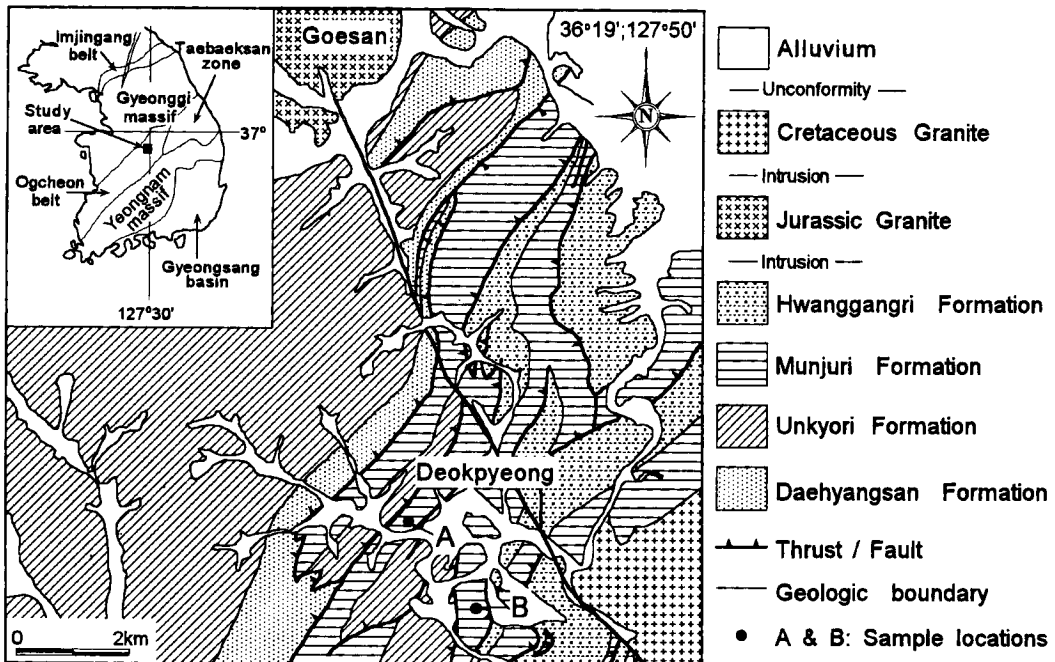


Fig. 1. Geologic map of the Deokpyeong area (after Koh, 1995).

있었음을 보고하였다. 따라서 이 연구에서는 상세한 지질 및 층서에 대하여 생략하기로 하며 지질, 층서 및 암상, 지질구조, 변형 및 변성작용은 가장 최근의 연구인 Koh (1995), Koh, Kim (1995) 및 김현철 등 (1995)의 결과를 따르기로 한다.

시료 및 분석

이 연구에서는 덕평지역의 변성니질암을 회색 천매암 (grey phyllite), 암회색 천매암 (dark grey phyllite), 탄질 점판암 (coaly slate) 및 흑색 점판암 (black slate)의 구분 하였다. 탄질 점판암은 저품위 탄층중에서 석탄으로 채광 되었던 암석이고, 흑색 점판암은 탄층에 협재되어 있으나 채광대상이 되지 못한 암석들이다. 그러나 탄질 및 흑색 점판암에 관한 객관적인 분류기준이 불분명하여 산출상태, 암상 및 암질에 따라 정성적으로 나누고 화학분석을 하였다. 여기에는 다소의 문제점이 있으나, 앞으로 많은 연구와 분석결과를 가지고 고찰하여야 할 것으로 판단된다.

연구대상의 탄질 변성니질암은 지촌리 일대와 덕평초등학교 북부에 노출되어 있는 것이다. 여기에는 각각 2매의 탄층이 노출되어 있으나 팽축이 심하며 연속성이 불량하다. 이 탄질 변성니질암의 지구화학적 조성을 검토하기 위하여 총 22개의 시료를 분석하였다 (Fig. 2). 주원소, 미량 및 희토류원소의 분석은 캐나다의 ACTLABS에 의뢰하여 유도분극 아르곤 플라즈마 질량분광분석기 (ICP-MS)와 중성자 활성분석기 (INAA)를 이용하여 총 51원소를 정량화하였다. 탄소 (유기탄소, 무기탄소, 총탄소 및 이산화탄소)와 환원황의 분석은 적외선 분광 기술 (Infrared Spectrometry technique)을 이용한 LECO COMBUSTION으로 하였다.

분석결과

주성분 및 희토류원소

연구지역의 탄질암에 관한 일부 주성분, 미량 및 희토류원소의 함량은 이찬희, 이현구 (1997a)에 의하여 보고된 바 있다. 여기에서는 탄질 변성니질암을 암상에 따라 4가지로 세분하고, 각각의 평균조성을 구하였다 (Table 1). 이중 MnO의 함량은 낮으며 조성의 변화폭도 작다.

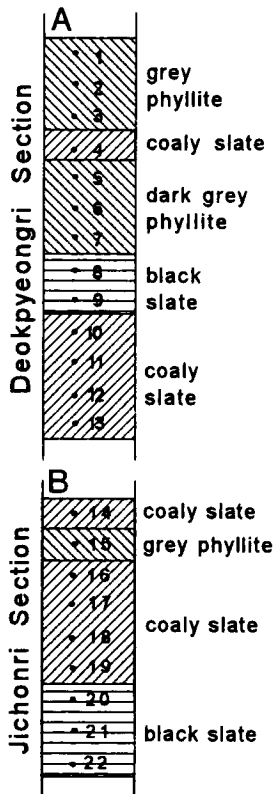


Fig. 2. Schematic columnar sections and sample locations of coaly metapelite near the Deokpyeongri (A) and Jichonri (B) area.

Table 1. Mean contents (wt.%) of major and rare earth elements (ppm) in coaly metapelite from the Deokpyeong area.

No.	1	2	3	4
SiO ₂	62.92	57.38	53.19	48.35
TiO ₂	0.66	0.69	0.51	0.70
Al ₂ O ₃	17.18	19.39	13.29	13.92
Fe ₂ O ₃	2.38	7.26	2.84	2.43
MnO	0.02	0.04	0.01	0.03
MgO	1.05	2.81	1.10	1.58
CaO	0.02	0.04	0.53	3.69
Na ₂ O	0.23	0.47	1.52	0.13
K ₂ O	4.44	4.41	3.58	3.33
P ₂ O ₅	0.02	0.03	0.22	1.21
BaO	0.89	0.30	3.02	3.86
La	23.25	35.33	61.60	34.80
Ce	58.25	69.00	101.80	102.60
Nd	21.00	29.00	55.50	28.40
Sm	3.55	4.87	9.36	5.00
Eu	1.05	1.23	2.29	1.78
Tb	0.93	1.10	2.15	1.02
Yb	3.50	3.20	8.91	3.56
Lu	0.52	0.47	1.29	0.55

1; mean value of 4 grey phyllites, 2; mean value of 3 dark grey phyllites, 3; mean value of 10 coaly slates, 4; mean value of 5 black slates.

그러나 SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , BaO , LOI (작열감량, loss on ignition)의 함량은 넓은 조성변화를 갖는다.

일반적으로 퇴적암 또는 탄질암의 주원소는 유기탄소, SiO_2 및 Al_2O_3 를 기준으로 거동특성을 고찰한다 (Bregger, 1958; Vine, Tourtelot, 1970). 이 연구의 주성분원소 조성을 SiO_2 의 함량에 따라 변화경향을 검토한 결과 (Fig. 3), SiO_2 의 함량이 증가함에 따라 Na_2O 및 TiO_2 의 함량은 증가하는 경향을 보여주며 Fe_2O_3 , MgO , LOI는 미약한 부의 상관관계를 갖는다. 그러나 SiO_2 의 함량변화와 Al_2O_3 , CaO , K_2O 및 P_2O_5 의 조성은 아무런 경향을 갖지 않았다. 퇴적기원 암석의 지시원소인 Al_2O_3 와 BaO 를 기준으로 하여 원소들의 상관도를 작성하여 보아도 규칙적인 변화경향을 찾을 수 없었다. 그러나 탄질 및 흑색 점판암은 천매암질암에 비하여 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량이 낮고 LOI, CaO , Na_2O 및 BaO 의 함량은 월등히 높은 특징이 있다.

변성퇴적암류의 회토류원소 함량은 Al_2O_3 및 K_2O 를 갖고 있는 점토광물의 함량과 밀접한 관계가 있으며, 보통

Al_2O_3 의 함량이 증가하면 회토류원소의 총량도 증가하여 거의 비례관계를 갖는다 (Condie, 1991; Gao, Zhang, 1991). 이는 근원암의 기원 및 퇴적작용 (풍화, 운반, 속성)의 차이를 반영하는 것이며, 운석으로 표준화한 회토류원소의 변화도는 거의 평행한 양상을 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 또한 변성퇴적암에서 La와 Ce는 정비례 관계를 갖고, 특히 해양성 퇴적물의 La/Ce 비는 0.25-2.80 범위이며, 열수의 영향을 받을수록 높아진다 (McLennan *et al.*, 1984).

이 지역의 변성니질암에 관한 회토류원소의 평균조성을 각각의 암상에 따라 나누어 보면 Table 1과 같다. 분석치의 평균값과 표준편차를 가지고 Haskin *et al.* (1968)이 제시한 운석 (chondrite) 및 미국의 표준셰일 (North American Shale Composite; NASC) 값으로 표준화한 회토류원소의 변화는 거의 평행한 경향을 보였다. 이를 Al_2O_3 의 함량과 일부 회토류원소의 상관관계로 도시하여 본 결과, 기존의 보고와는 달리 거의 모든 원소들은 Al_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 미약한 감소경향을 갖는다 (Fig. 4). 그러나 대부분의 회토류원소들은 탄질 점판암과

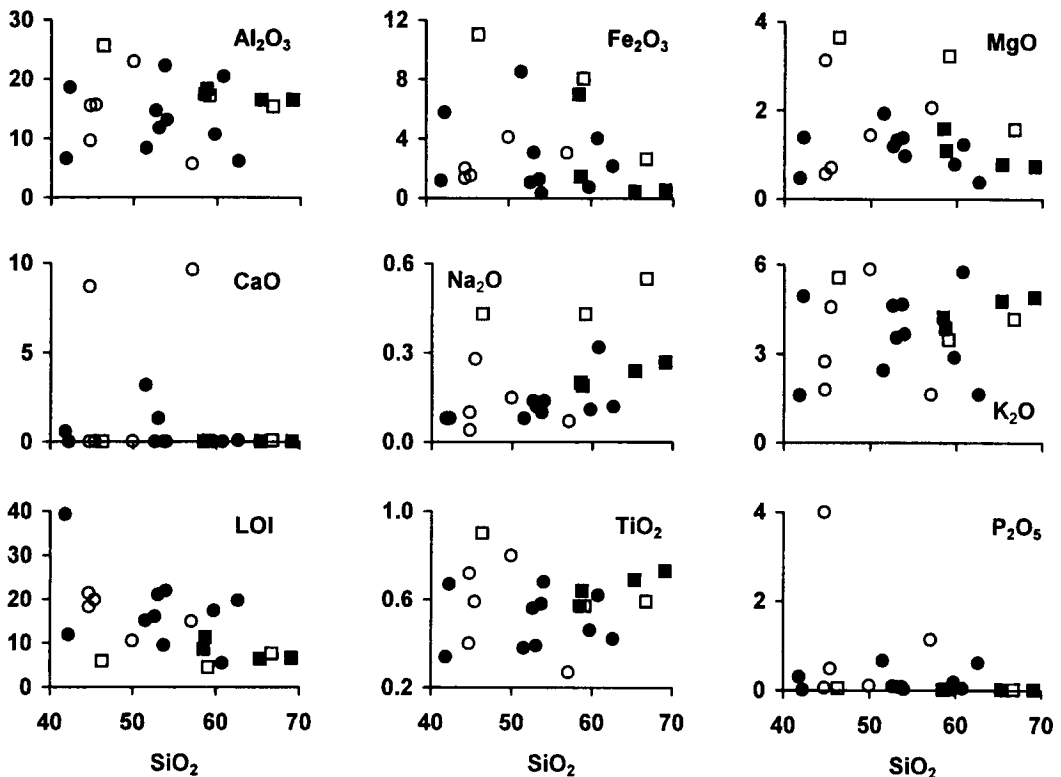


Fig. 3. Variation diagrams of major element concentrations (wt.%) against SiO_2 in coaly metapelite from the Deokpyeong area. closed squares; grey phyllite, open squares; dark grey phyllite, closed circles; coaly slate, open circles; black slate.

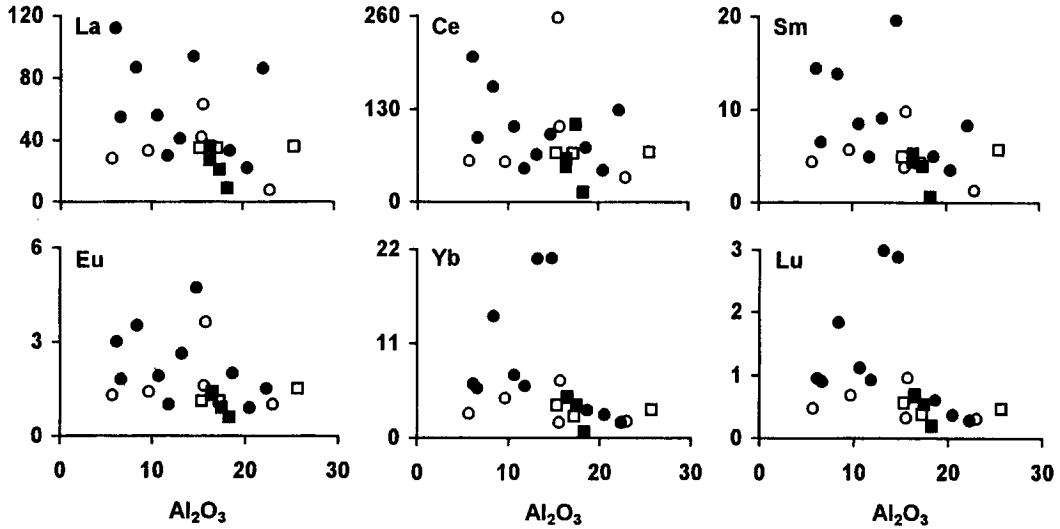


Fig. 4. Selected variation diagrams of rare earth element concentrations (ppm) against Al_2O_3 (wt.%) in coaly metapelite from the Deokpyeong area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

흑색 점판암에서 부화되어 있고, La와 Ce의 함량이 특히 두드러진 특징을 보인다. La/Ce 비는 0.19-0.99로서 아주 좁은 범위내에 포함되며 양자는 명확한 정비례관계를 갖는다. 일부 시료에서는 이들 원소의 함량이 상당히 높아 전체적으로 아주 불균질하다.

미량 및 독성원소

쇄설성 변성퇴적암의 미량원소 조성은 지질환경에 따라 다양하나, 숙성 및 변성작용에 따라서는 다양한 거동 특성을 보인다. 그럼에도 불구하고 보통의 흑색 셰일에는 지각의 수심에서 수백배에 달하는 미량원소가 농집되었다 (Gromet *et al.*, 1984; McLennan *et al.*, 1980; Vine, Tourtelot, 1970; Alloway *et al.*, 1988). 이 연구에서 분석된 시료의 주요 미량원소 함량은 Table 2와 같다. 환경적으로 치명적인 독성을 갖고 있는 것으로 알려진 원소들 (Goyer and Mehlman, 1977; Thornton, 1983; 최석원, 김억수, 1996)과, 각각의 함량범위는 As=<2-1,180, Cu=5-354, Mo=<5-1,100, Pb=7-79, Sb=1-29, Se=<3-132, U=2-580 및 Zn=7-2,440 ppm 으로서 아주 높다.

Ag, Cd 및 W의 함량은 검출한계 (1 ppm) 미만의 것이 대부분이었으나, 탄질 및 흑색 점판암에서는 각각 Ag=2-6, Cd=7-29, W=5-29 ppm 정도가 검출되었다. 한편 Ba (1,893-80,001), Be (2-49), Co (2-25), Cr (70-1,740), Cs (1-12), Hf (4-7), Ni (4-659), Sc (6-32), Th

(3-18), Rb (47-246), Sr (31-488) V (217-18,848), Y (4-33) 및 Zr (57-209) 들도 비교적 조성 (ppm)의 변화 폭이 크다. 그러나 Bi, Br, Hg, Ir 및 Ta는 모든 시료에서 검출한계 미만이었다.

탄질 변성니질암의 미량원소도 유기탄소, SiO_2 , Al_2O_3 및 Ba에 따라서 명확한 거동특성을 보이는 것으로 알려져 있다 (Breger, 1958). 덕평지역 변성니질암의 조성은 LOI , Al_2O_3 및 Ba의 함량변화와 밀접한 관계를 가지고 있는 것과, 이들의 함량변화와 무관함을 보이는 것이 있어, 전체적으로 아주 불균질하다. SiO_2 의 함량을 기준으로 각 원소의 함량변화를 검토하여 보면, SiO_2 가 증가함에 따라 Ba와 V의 함량도 증가하는 경향을 보여주나 U, Mo, As, Cu는 일정한 관계를 갖지 않는다. Ba를 기준으로 하여 각 원소의 상관도를 작성한 결과, Fig. 5와 같이 Ba의 함량이 증가함에 따라 Mo, As, Cr, Sb, U 및 Sc의 함량은 다소 증가하는 경향을 가지나, 아무런 경향성을 보이지 않는 원소가 대부분이다. 그러나 대부분의 중금속 원소는 흑색 및 탄질 점판암에서 높은 함량을 갖는다.

퇴적암내의 V은 U, Mo, Ba, Al 등의 퇴적기원 암석에서 상대적으로 높은 원소들과 거동을 같이 하며 As, Cu, Ni, Zn 등과는 부의 상관관계를 갖는 것이 일반적이다 (Breger, 1958). 한편 Cu의 함량은 As, Pb, Sb 및 Zn 등의 중금속 원소와 정의 상관관계를 갖는다 (Bell, 1978; Szilagyi; 1971). 덕평지역의 탄질암에서 Cu와 As, Sb, Pb 및 Zn의 함량변화는 일정한 경향이 없어 보이고, V의 함량에 따른 Mo, Ni, Ba 및 U의 변화에도 특별한 영향을 미치지

Table 2. Representative contents and mean values (ppm) of trace and/or environmental toxic elements in colay metapelite from the Deokpyeong area.

No.	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Se	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
1	2	1893	24	145	5	115	37	73	39	197	1	18	<3	3	16	10	583	30	147	126
2	<2	2404	2	122	5	5	12	4	60	206	2	21	<3	43	7	5	657	43	15	155
3	<2	2381	2	142	5	5	<5	5	27	212	1	22	<3	38	17	4	723	43	17	150
4	<2	6217	3	287	8	30	13	9	15	242	1	24	<3	50	15	14	1661	23	62	113
5	<2	1910	7	131	5	13	33	30	22	156	1	18	<3	47	8	4	593	43	37	131
6	7	2764	9	145	8	5	<5	14	12	141	1	23	<3	47	9	2	217	23	179	108
7	61	4196	18	253	12	32	<5	116	13	222	1	32	<3	60	19	4	394	31	233	162
8	22	24837	8	157	6	91	98	27	7	197	10	24	52	116	18	12	431	14	93	144
9	22	80001	19	179	2	127	58	54	10	70	4	31	8	120	16	31	618	15	7	134
10	17	57613	2	208	2	18	341	13	34	64	12	8	129	337	6	163	2394	96	16	57
11	8	62425	14	1740	8	354	691	99	42	234	12	21	90	101	14	67	18848	29	69	170
12	5	29066	2	546	8	32	80	42	11	199	3	23	<3	136	12	8	6204	20	21	134
13	22	5472	20	260	3	166	1100	659	66	100	12	10	46	126	9	332	5651	222	2440	117
14	1180	7751	25	268	4	73	72	287	40	130	1	13	<3	113	9	41	4288	86	233	85
15	5	28684	3	133	2	78	15	20	34	145	20	21	10	98	15	5	406	4	22	117
16	9	28357	2	204	3	102	298	19	79	102	17	15	<3	70	10	190	12739	134	23	107
17	14	50409	4	184	1	23	1030	26	40	47	29	11	132	440	10	580	1470	169	19	88
18	8	26812	3	354	4	5	79	8	68	157	21	17	<3	125	3	16	9438	341	15	209
19	9	27507	2	3350	8	9	80	8	32	246	11	18	26	105	10	31	18778	333	24	161
20	9	66583	2	293	4	172	160	16	9	167	17	29	<3	488	14	125	2631	74	13	126
21	4	9068	11	70	1	76	135	124	12	69	4	6	10	298	7	42	1316	39	596	78
22	7	12236	4	286	4	26	34	45	16	107	9	11	<3	210	6	28	2394	77	764	103
M1	3	8841	8	136	4	51	15	26	40	190	6	16	5	46	11	6	592	30	50	137
M2	23	2957	11	176	8	17	14	53	16	173	1	24	3	51	9	3	401	32	150	137
M3	127	30163	8	740	5	84	378	170	43	152	12	16	44	160	10	144	8147	145	292	124
M4	13	38545	9	197	3	98	97	53	11	122	9	20	15	246	12	48	1478	44	295	117

Sample numbers of 1 to 22 are the same as those of Fig. 2. M1; mean value of 4 grey phyllites, M2; mean value of 3 dark grey phyllites, M3; mean value of 10 coaly slates, M4; mean value of 5 black slates.

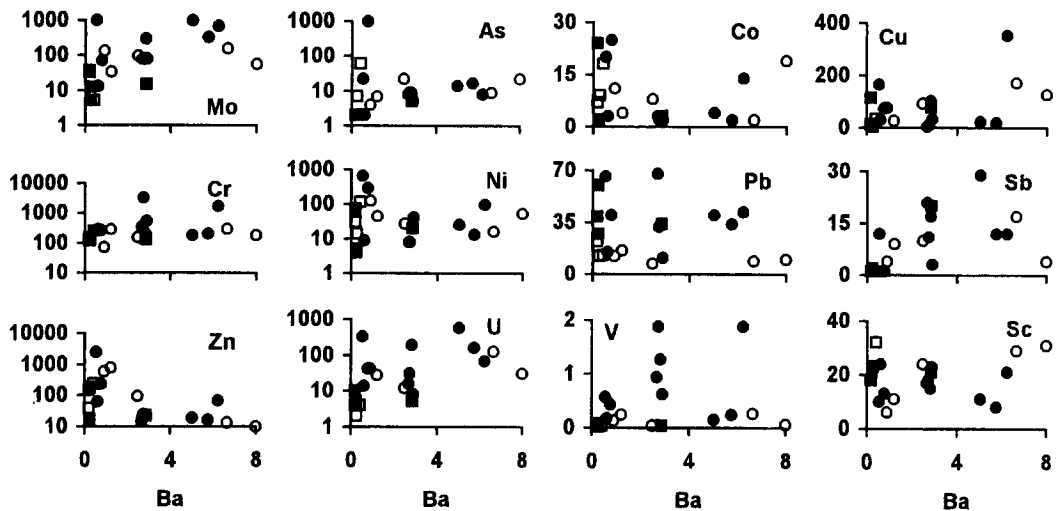


Fig. 5. Selected variation diagrams of minor element concentrations (V in wt.%, and the others in ppm) against Ba (wt.%) in colay metapelite from the Deokpyeong area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

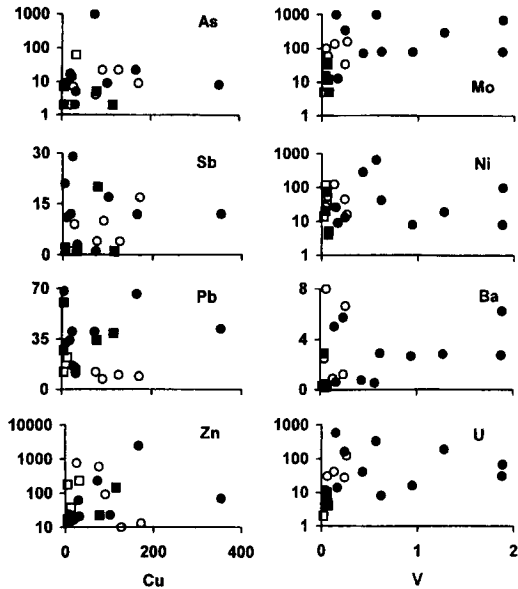


Fig. 6. Selected variation diagrams of environmental toxic element concentrations (all in ppm, with the exception of Ba and V in wt.%) against Cu and V in coaly metapelite from the Deokpyeong area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

않은 것으로 보인다 (Fig. 6). 그러나 일부 시료를 제외하고는 흑색 및 탄질 점판암에서 모두 높은 함량을 갖는다.

탄소 및 황

한반도의 옥천누층군 및 세계적으로 분포하는 흑색 셰일과 탄질 변성니질암에 함유된 미량원소의 대부분은 유기탄소와 거동을 함께하는 것으로 알려져 있고, 중금속들도 서로 동일한 거동특성을 가지며 이들의 함량도 유기탄소의 함량과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있다 (Breger, 1958; Vine, Tourtelot, 1970; Szilagyi, 1971; Bell, 1978; Alloway *et al.*, 1988). 또한 해저에서 퇴적된 퇴적암에서 유기탄소와 환원황의 관계는 거의 정비례관계를 가지나, 담수에 퇴적된 퇴적암의 유기탄소와 환원황의 비 (C/S)는 10이상으로 황의 함량이 아주 낮다고 한다 (Bernier, 1984; Bernier, Raiswell, 1983).

덕평 및 회남지역에 분포하는 탄질 변성니질암의 일부 시료에 관하여 탄소와 황을 분석하였다 (Table 3). 덕평 지역 탄질암의 유기탄소 함량은 0.85-24.10 wt.% 이고 환원황의 함량은 0.01-4.21 wt.% 이다. C/S의 비는 2.2-275.7로서 상당히 넓은 범위를 갖는다. 유기탄소와 흑연질탄소의 관계는 일부를 제외하고 양자 모두 반비례 경향을 보여준다. 또한 유기탄소의 함량이 높을수록 황의 함

Table 3. Contents (wt.%) of carbon, CO₂ and sulfur in coaly metapelite from the Deokpyeong and Hoenam area

No.	Organic carbon	Graphitic carbon	Total carbon	Carbon dioxide	Reduced sulfur
DP4	0.85	0.76	1.68	0.26	0.01
DP8	1.82	3.19	5.74	2.67	0.09
DP9	4.70	5.70	10.90	1.83	1.89
DP10	24.10	11.80	41.00	18.70	0.52
DP12	1.11	3.19	4.36	0.22	0.02
DP13	9.08	1.32	11.40	3.66	4.21
DP14	15.50	2.29	19.00	4.39	1.26
DP17	4.50	10.90	15.40	0.00	0.26
DP18	19.30	0.51	20.60	2.93	0.07
DP20	10.01	5.74	16.60	2.93	0.38
HN7	11.87	3.03	16.30	5.12	0.01
HN8	7.55	2.06	9.87	0.95	0.01
HN13	1.92	3.64	5.56	0.00	0.01
HN16	10.50	2.63	13.10	0.00	0.00
HN17	15.40	0.15	12.70	0.73	0.00
HN18	10.50	0.12	10.90	1.10	0.03
HN30	3.11	1.86	7.81	10.40	0.00
HN31	5.31	8.79	14.10	0.00	0.01
HN32	4.24	5.01	4.34	4.21	0.03
HN33	5.88	7.72	14.60	3.66	0.03

Sample numbers from DP4 to DP20 are the same as those of Fig. 2. Numbers of HN7 to HN33 are coaly metapelite from the Hoenam area (Lee, Lee, 1997b).

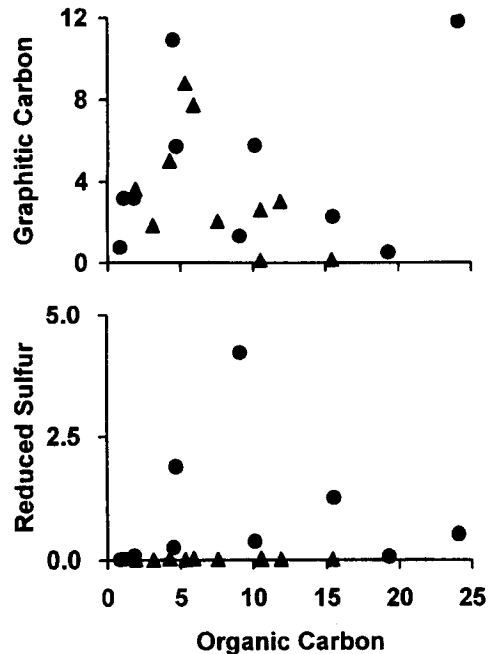


Fig. 7. Plot of organic carbon versus graphitic carbon and reduced sulfur in coaly metapelite from the Deokpyeong (solid circles) and Hoenam (solid triangles) area.

량도 높아지는 것 (C/S=2.2-26.6)과, 일정한 경향성을 갖지 않는 것 (C/S=46.3-275.7)이 있어 다소 복잡한 양상을 갖는다 (Fig. 7).

고찰

독성원소의 거동과 분산

연구지역의 탄질암내에 포함된 중금속 독성원소 함량과 거동특성을 규명하고자, 암상을 세분하여 각각의 평균 조성을 구하였다 (Table 2). 중금속 원소 (As, Ba, Cu, Mo, Pb, U, V 및 Zn)들은 탄질 및 흑색 점판암에서 특히

높은 함량을 갖는 것으로 보아 이들이 환경오염원으로 작용하고 있었음을 지시한다 (Fig. 8). 탄질 점판암에 함유되어 있는 각각의 평균함량은 As=127, Ba=30,163, Cd=18, Cr=740, Cu=84, Mo=378, Pb=43, Sb=12, Se=44, U=144, V=8,147 및 Zn=292 ppm이다. 이 자료와 회남 지역의 연구 (이현구, 이찬희, 1996b)를 종합하여 중금속 원소와 유기탄소의 상관관계를 검토하였다 (Fig. 9). 대부분의 시료에서 중금속 원소들은 유기탄소의 함량이 높아짐에 따라 증가하는 경향을 보여주나, 일부 원소는 아무런 경향성이 없었다.

지표환경에 노출된 암석, 토양 및 퇴적물을 구성하는 주성분, 미량 및 희토류 원소들의 일부는 아직까지도 환

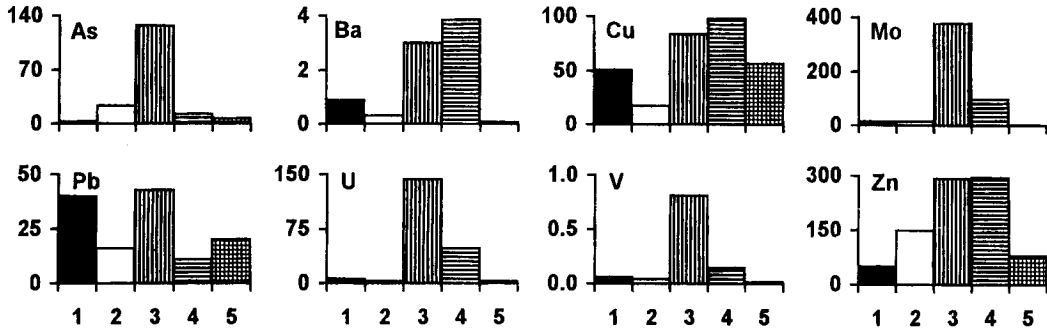


Fig. 8. Comparison histograms of environmental toxic element concentrations (Ba and V in wt.%, and the others in ppm) in coaly metapelite from the Deokpyeong area. 1; grey phyllite, 2; dark grey phyllite, 3; coaly slate, 4; black slate, 5; NASC.

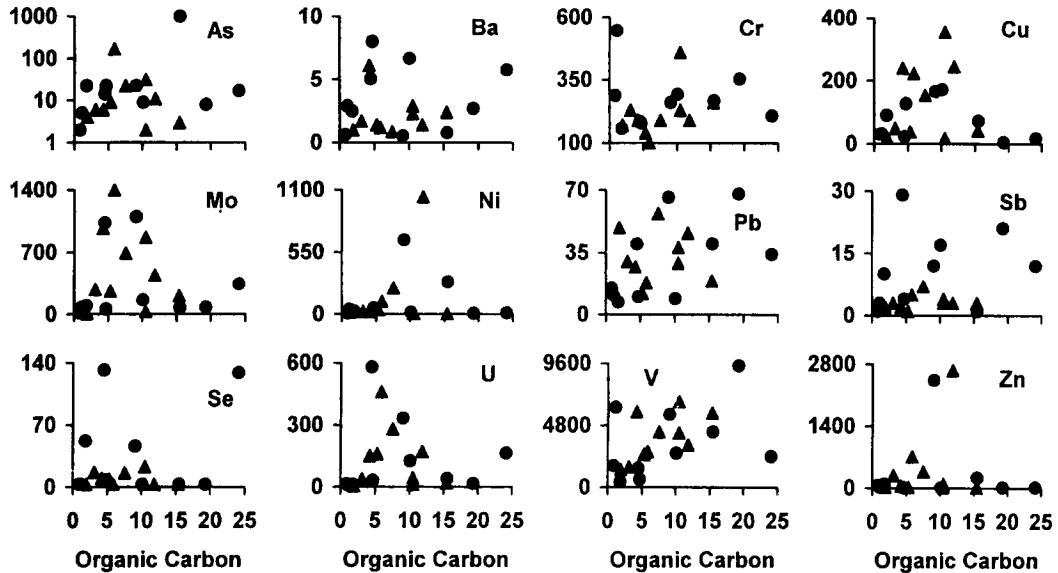


Fig. 9. Selected variation diagrams of environmental toxic element concentrations (all in ppm, with the exception of Ba in wt.%) against organic carbon in coaly metapelite from the Deokpyeong (solid circles) and Hoenam (solid triangles) area.

경적 유해여부가 불분명한 것이 많다. 그러나 미량원소중 에 특히 중금속 원소들은 잠재적으로 강한 독성을 가지고 있어 생태계에 막대한 영향을 끼친다. 여기에서는 As, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U, V 및 Zn에 관하여 Gromet *et al.* (1984)과 Rose *et al.* (1979)이 보고한 NASC의 기준치와 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 오염의 허용한계치와 기준치를 적용하여 고찰하고자 한다. 아래에 인용된 인체에 미치는 각 원소의 특성들은 최석원, 김억수 (1996)의 '의학환경지구화학'을 참고로 하였다.

As는 지표환경하에서도 쉽게 용해되며 As^{3+} 는 강한 독성을 가지고 있기 때문에, 과다노출될 경우 인간의 신진대사와 신경계통에 부작용을 유발한다. 연구지역의 탄질암에 포함되어 있는 As의 최대 함량은 1,180 ppm이고, 대부분의 시료 (탄질 세일의 평균; 127 ppm)에서도 Rose *et al.* (1979) 및 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 흑색 세일, 토양 및 퇴적물의 평균치 (20 ppm)에 비하여 상당히 높다. 이 As는 Ba 및 유기탄소와 동일한 거동 특성을 갖는 것으로 보인다 (Fig. 5, 9).

Ba는 $Ba(OH)_2$ 상태에서 독성을 나타내며, 이에 중독되었을 때는 심장병과 구루병 및 신진대사의 불균형을 유발한다. 연구지역의 탄질암에는 최대 8.00 wt.% (평균; 38, 545 ppm)의 Ba가 포함되어 있으며, 이는 NASC (평균 636 ppm)의 125배를 초과하는 상당히 높은 값이다. 이 Ba의 함량은 Fig. 5, 6 및 9과 같이 V, U, Mo 및 유기탄소의 조성변화와 밀접한 관계가 있다.

인체내에 존재하는 Cu는 주로 Cu^{2+} 이며, 인체의 필수원소이나 축적되면 빈혈, 구토 및 설사 등을 야기한다. NASC의 평균 함량은 50 ppm이며, 토양 및 퇴적물의 평균치는 25 ppm이고 (Anon, 1977), 환경오염의 허용한계치는 100 ppm이다. 연구지역 탄질암중의 최대 함량은 354 ppm이고, 흑색 및 탄질 세일에서는 평균 84-98 ppm의 범위이다. 이 지역의 Cu는 Pb 및 Zn과 함께 거동하나, 유기탄소와는 밀접한 연관성이 없다 (Fig. 9).

Mo는 동식물의 필수 미량원소이나 MoO_4^{2-} 로 인체내에 농축되며 발암작용, 구루병, 연골 및 충치를 유발하는 것으로 알려져 있다. 일반적인 세일의 Mo 평균 함량은 3 ppm이나, 오염의 기준치는 5 ppm이다. 연구지역 탄질암중의 최대 함량은 1,100 ppm이고, 흑색 및 탄질 세일에서는 평균 97-378 ppm의 범위로서 상당히 부화되어 있다. 이 Mo는 Ba 및 V과는 거동을 함께하나, 기존의 보고와는 달리 유기탄소와는 아무런 경향성이 없었다 (Fig. 9).

Ni의 인체에 관한 유해여부는 불분명하나 $NiCO_3$ 는 맹독성이다. Ni에 중독되었을 때는 만성적 중추신경 장애와

폐 및 장질환을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다. Ni에 관한 NASC의 평균 조성은 58 ppm이고, 토양 및 퇴적물의 환경오염의 허용한계치는 20 ppm이다 (Anon, 1977). 덕평지역 흑색 및 탄질점암의 최대 최대 함량은 656 (평균 170) ppm이나, 다른 원소와의 관계는 불분명하다.

Pb는 Hg 및 Cd와 더불어 인체의 모든 분야에 매우 유해한 원소로 알려져 있다 (Goyer, Mehlman, 1977). 전세계의 세일에 포함되어 있는 Pb의 평균 함량은 20 ppm이고, 토양중의 평균 함량은 17 ppm이나 (Rose *et al.*, 1979), 퇴적물의 허용한계치는 40 ppm이다 (Anon, 1977). 연구지역 탄질암의 Pb 함량은 최대 79 ppm이고, 유기탄소 및 Cu와의 상관관계를 갖는다.

Sb는 인체의 모든 분야에 매우 유해한 원소로서 이에 중독되면 신경계, 장기능, 생식기능 및 호흡기관 등에 장애를 수반한다. NASC에 포함되어 있는 Sb의 평균 함량은 2 ppm이나, 오염의 허용한계치는 5 ppm이다. 덕평지역 탄질암의 Sb 최대 함량은 29 (평균; 12) ppm으로서, 이는 Ba 및 유기탄소와 함께 거동한다.

Se도 Pb 및 Sb와 함께 인체의 모든 분야에 매우 유해한 원소로서 풍토병의 원인이 되기도하고, 이에 장기간 노출되었을 때는 발암, 생식장애, 맹목증 등의 많은 질병을 유발한다. NASC에 포함되어 있는 Se의 평균 함량은 0.6 ppm이나, 환경오염의 허용한계는 10 ppm이다. 덕평지역 탄질암의 최대 함량은 132 (평균; 44) ppm으로 상당히 부화되어 있으나, 유기탄소와의 관계는 불분명하다 (Fig. 9).

U은 화학적 및 방사능적 독성을 공유하고 있어, UO_2^{2+} 에 과다노출되었을 경우에는 인체의 모든 부분에 장애를 초래하며, 특히 생식, 내외분비, 폐, 혈관 등의 기능에도 장애를 유발한다. NASC에 포함되어 있는 U의 평균 함량은 4 ppm이나, 덕평지역 탄질암의 최대 함량은 1,580 (평균 144) ppm으로 상당히 부화되어 있다. 이 U은 Ba 및 V과는 비교적 양호한 정도의 상관관계를 가지나, 기존의 보고와 달리 유기탄소와는 반비례관계를 갖는 것으로 도시되었다 (Fig. 9).

독성 V의 대부분은 V_2O_5 와 같은 화합물로 존재하며, 인체의 유해여부는 불분명하나 중독되었을 경우 신경쇠약과 신체의 마비를 가져온다. NASC의 V 함량은 130 ppm이나, 덕평지역 탄질암의 최대 함량은 18,778 (평균 8,148) ppm으로 상당히 부화되어 있다. 이 V은 Ba의 함량과 아무런 연관성이 없었고, 유기탄소와 양호한 정도의 관계를 보였다.

Zn은 인체의 필수원소중에 하나이나 과다농축될 경우에는 미각, 후각 및 시각의 장애를 유발한다. Zn의 NASC 평균 함량은 100 ppm이고, 오염의 허용한계는 300 ppm이

다. 연구지역 탄질암의 최대 Zn 함량은 2,400 (평균 295) ppm이며, 유기탄소 및 Ba과는 아무런 경향이 없다.

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 변성 니질암에 포함된 각각의 주성분, 미량 및 희토류원소의 함량을 NASC 및 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 각각의 분석치를 주원소, 미량원소, 환경유해원소, 희토류원소로 나누어 Gromet *et al.* (1984), Rose *et al.* (1979) 및 Haskin *et al.* (1968) 자료로 표준화한 것을 산술평균치로 하였다 (Table 4). 따라서 1이상은 부화지역으로, 1이하 는 비부화지역으로 나눌 수 있다.

Table 4. Enrichment index of major, minor, toxic and rare earth elements in coaly metapelite from the Deokpyeong area

No.	Major	Minor	Toxic	REE
1	0.96	5.08	7.12	0.92
2	0.90	4.34	6.14	1.02
3	0.88	4.36	6.07	1.21
4	1.70	9.43	13.85	0.68
5	0.85	4.52	6.41	1.01
6	1.20	2.17	2.71	0.74
7	1.63	3.92	5.18	1.08
8	5.15	11.00	11.83	0.52
9	14.92	12.39	18.10	1.16
10	10.88	37.13	45.44	1.57
11	16.21	119.55	176.08	1.03
12	5.80	32.01	48.79	1.33
13	1.90	71.39	105.84	3.10
14	1.88	34.02	51.94	1.16
15	5.67	6.77	9.26	0.30
16	5.59	74.10	114.02	1.82
17	9.78	63.08	85.25	2.62
18	5.27	49.40	75.84	3.08
19	5.46	94.53	143.31	4.10
20	12.78	25.78	39.27	1.98
21	2.90	13.11	19.12	0.89
22	5.11	15.03	22.71	1.17
Mean	5.34	31.51	46.10	1.48

Sample numbers are the same as those of Fig. 2.

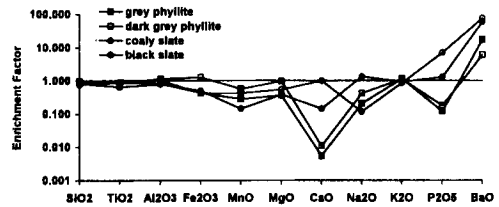


Fig. 10. Diagram showing enrichment factor of major elements in coaly metapelite from the Deokpyeong area. Normalized by Gromet *et al.* (1984) and Rose *et al.* (1979).

덕평지역에 분포하는 탄질 변성니질암의 주원소를 NASC의 평균값으로 표준화한 결과, 암상의 종류와 관계 없이 P₂O₅와 BaO를 제외한 모든 원소가 결핍되어 있고, 특히 Ca는 상당히 부족함을 보여준다 (Fig. 10). 그러나 주원소의 부화지수는 평균 5.34 (회색 천매암; 2.10, 암회색 천매암; 1.23, 탄질 점판암; 7.01, 흑색 점판암; 8.17)로서 높은 이상치를 갖는다 (Table 4). 이는 Ca를 제외한 결핍원소의 함량에는 큰 차이가 없이 전반적으로 조금씩 결핍되어 있는 정도이나, 부화원소인 P₂O₅와 BaO의 함량이 상대적으로 높는데 원인이 있다.

탄질 변성니질암의 희토류원소를 NASC의 평균값으로 표준화한 것은 Fig. 11과 같이, 탄질 점판암을 제외한 모든 암상의 시료에서 거의 모든 원소가 결핍되어 있다. 부화지수는 평균 1.48 (회색 천매암; 0.83, 암회색 천매암; 0.98, 탄질 점판암; 2.07, 흑색 점판암; 1.13)로서, 탄질 및 흑색 점판암에서 높음을 보인다. 따라서 기반암내에 포함된 희토류원소의 함량변화와 표준화된 부화계수 및 지수는 환경오염의 지표로 이용될 수 있음을 보여준다.

미량 및 독성원소를 NASC와 전세계 셰일의 평균치로 표준화한 결과 (Fig. 12), 암상에 관계없이 Co, Cs, Ni, Pb 및 Sr을 제외한 모든 원소가 부화되어 있고 특히 As, Ba, Cr, Mo, Sb, Se, U, V 및 Zn은 수십배지 수백배의 부화계수를 갖는다. NASC의 평균조성으로 계산된, 이 암석

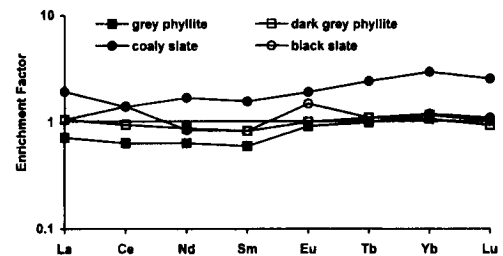


Fig. 11. Diagram showing enrichment factor of rare earth elements in coaly metapelite from the Deokpyeong area. Normalized by Haskin *et al.* (1968).

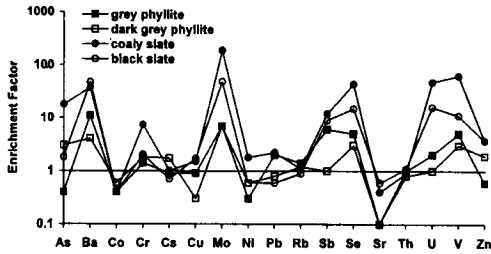


Fig. 12. Diagram showing enrichment factor of minor and/or toxic elements in coaly metapelite from the Deokpyeong area. Normalized by Gromet *et al.* (1984) and Rose *et al.* (1979).

의 부화지수는 평균 31.51 (회색 천매암; 5.14, 암회색 천매암; 3.45, 탄질 점판암; 51.94, 흑색 점판암; 15.46)로서, 탄질 및 흑색 점판암에서 아주 높은 이상치를 갖는다. 따라서 이 탄질 변성니질암이 덕평지역에 환경유해원소를 제공하는 중요한 근원암임을 입증하는 것이다.

환경적으로 치명적인 영향을 주는 독성원소 (As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Se, U, V 및 Zn)를 선별하고, 각각의 암상에 따라 NASC로 표준화하여 부화계수를 산출하였다. 이를 평균 부화지수로 환산하면 46.10 이고, 암상에 따라 세분하면 회색 천매암; 7.15, 암회색 천매암; 4.77, 탄질 점판암; 86.96, 흑색 점판암; 22.11로서 미량 및 희토류원소와 동일한 경향을 갖는다 (Fig. 13).

생성환경과 이동

앞에서 설명한 바와 같이 덕평지역의 탄질 변성니질암에는 일반적인 흑색 셰일에 비하여 상당량의 환경적 독성원소가 농집되어 있고, 이들의 대부분은 유기탄소와 함께 거동하는 것으로 알려져 왔다. 이 원소들의 근원을 규명하기 위해서는 먼저 탄질암의 퇴적환경이 밝혀져야 하나, 아직까지 육천누층군을 구성하는 변성퇴적암의 퇴적환경에 관한 정량적인 연구는 불충분하다. 그러나 중금속 및 천이원소가 풍부한 탄층이 형성되기 위하여는 퇴적물을 구성하는 유기물, 퇴적물 및 공극수내에 해당원소의 용해도가 높아야 한다. 이런 분지가 생성되려면 열대 또는 아열대의 비교적 염농도, 이산화탄소 및 조류의 생산력이 높고, 산소가 결핍된 강환원환경의 폐쇄분지가 적합하다 (Bell, 1978; Hansley, Spirakis, 1992; Wanty *et al.*, 1990).

일반적으로 해수기원 퇴적물의 Th/U 비는 0.1 미만으로 상당히 낮으나 (Vine, Tourtelot, 1970; Vassiliou, 1980), 이 지역의 탄층내에 함유되어 있는 Th/U의 비는 0.02~4.75 으로 변화폭이 상당히 넓고 높은 함량비를 갖는다. 일부시료의 Th/U 비가 높은 것은 탄질퇴적물이 탄

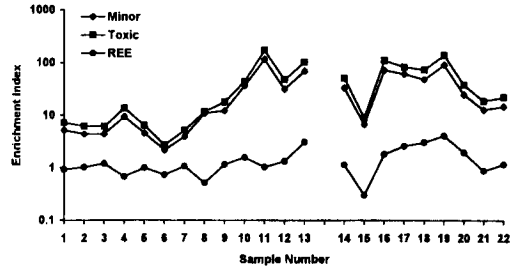


Fig. 13. Diagram showing enrichment index of minor, rare earth and toxic elements in coaly metapelite from the Deokpyeong area. See Fig. 2 for explanation of sample numbers.

화 및 광역변성작용에 의하여 일부 주성분 및 미량원소의 이동과 치환이 있었던 것으로 해석할 수 있다 (Wanty *et al.*, 1990). Th/Yb의 비는 0.14~21.43, La/Th의 비는 0.44~13.67의 범위를 갖는 것으로 보아, 이 지역의 변성니질암은 비교적 퇴적환경의 변화가 심한 연근해에서 퇴적 및 숙성작용이 진행된 것으로 추정된다 (Taylor *et al.*, 1986; Wronkiewicz, Condie, 1987).

연구지역의 탄층을 구성하는 주성분 원소중에 SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃/Na₂O 및 K₂O/Na₂O의 비는 각각 1.80~10.21, 27.8~388.8 및 7.6~61.8의 범위로서 상당히 넓은 조성변화를 가지며 또한 상당히 불균질하다. 일부 미량원소의 비 (V/Ni; 8~2,347, Cr/V; 0.02~0.67, Ni/Co; 1.56~32.95)도 아주 불균질하다. 이는 탄층을 형성시킨 퇴적물의 근원암은 퇴적암과 중성-염기성의 화성암이 혼재되었을 가능성이 높은 것이며, 불균질한 조성변화를 보이는 것은 양자의 변성도가 조금씩 다른데도 원인이 있는 것으로 보인다 (이찬희, 이현구, 1997a).

또한 덕평지역의 탄질암은 상당히 넓은 C/S 비 (2.2~275.7)를 갖는 것으로 보아, 퇴적환경은 담수와 해수의 교류가 가능한 대륙연변부에 위치한 분지였을 것으로 추정된다 (Berner, 1984; Berner, Raiswell, 1983; Leventhal, 1983). 그러나 덕평리와 비교적 가까운 회남지역 육천누층군에 배대된 탄질암의 유기탄소 함량은 1.92~15.40 wt.% 이며 환원황은 0.00~0.03 wt.% 로서, C/S는 모든 시료에서 140 이상 (141~1, 540)으로서 전형적인 담수퇴적암의 특징을 갖는다 (Table 3).

연구지역에 농집된 대부분의 중금속들은 퇴적물의 모암에서 유래하여 식물성 유기물의 탄화중에 생성되는 유기산 (humic and sulfuric acid)의 환원작용에 의하여 생성되는 착염에 흡착, 이온교환, 교질물 및 유기화합물을 이루어 퇴적물내에 농집되었을 것으로 보인다 (Goldhaber *et al.*, 1990). 이중 Ba과 V는 Ba²⁺와 V(OH)₃ 상태로 퇴적물내에 존재하다가 숙성작용이 진행되면서 저온

에서 안정한 광물상인 스멕타이트 (smectite) 또는 일라이트 (illite)의 팔면체 자리인 Al^{VI} 와 층간 양이온인 K^+ 를 각각 치환하여 백운모내에 구성원소로 존재함이 규명되었다 (이찬희, 이현구, 1997a; 이찬희 등, 1997). 그러나 탄질암의 주성분, 미량 및 희토류 원소들의 대부분은 특정 원소에 따른 일정한 거동특성을 갖지 않는 것으로 밝혀졌다. 이는 퇴적물의 근원암이 불균질하거나, 속성 및 변성과정에서 유기탄소와 함께 중금속 원소의 재평형이 있었던 결과로 추정된다 (McLennan *et al.*, 1980; 1984; Taylor, McLennan, 1984).

한편 일부를 제외한 중금속 원소의 대부분은 넓은 산화-환원 전위를 갖고 자연수에 쉽게 용해된다. 따라서 수용액상태로 존재할 수 있기 때문에 이동거리도 길고 오염의 확산효과도 탁월하나 (Davies and Ballinger, 1990; Levy *et al.*, 1992), 길항관계에 있는 원소가 많기 때문에 특정 원소가 농집되었다고 모두 오염에 노출되어 있는 것은 아니다 (Underwood, 1979; Alloway *et al.*, 1988).

덕평지역의 탄층은 최근까지 가행중 이었고 채광장과 갱도가 산재하며 광폐석이 방치되어 있으나, 광산수계의 백화현상이나 황화광물의 산화에 의한 직접적인 영향은 관찰되지 않는다. 이는 중금속 원소들이 미립 또는 극미립의 광물입자내에 구성 및 치환원소 또는 흡착되어 존재하기 때문으로 보인다. 그러나 이들과 갱내수의 유출이 장기간 방치된다면 계속되는 풍화와 침전에 의하여 광산의 하류는 상당한 중금속 오염이 야기될 것이다.

따라서 덕평지역의 폐탄광에서부터 수계를 따라 유입되는 하천은 심각한 수준의 중금속 오염이 있을 것으로 보인다. 그러나 각각의 수계에 따라 토양, 하상퇴적물, 하천수 및 지하수에 관한 유해원소의 특성과 거동은 연구되지 않았기 때문에, 오염원소들이 기반암에서 출발하여 자정작용을 거친후에 인간의 생활권에 어느정도의 영향을 주었는지는 불분명하다. 이 문제와 오염확산 및 개선방안에 관하여는 앞으로도 지속적인 연구가 있어야 할 것이다.

결 언

1. 덕평지역의 옥천누층군은 회색 및 암회색 천매암과 탄질 또는 흑색 점판암으로 구성된다. 탄질 점판암에는 저품위 탄층이 협재되어 있어 이를 대상으로 개발한 실적이 있는 탄광이 분포하나 모두 폐광되어 있다.

2. 탄질 및 흑색 점판암은 천매암질암에 비하여 SiO_2 와 Al_2O_3 의 함량이 낮으나 LOI, CaO, Na_2O 및 BaO의 함량은 월등히 높다. 희토류원소 (La, Ce, Yu 및 Lu)는 탄질 점판암과 흑색 점판암에서 부화되어 있다.

3. 미량 및 중금속 독성원소는 탄질 및 흑색 점판암에서 높은 평균함량 (ppm)을 가지며, 이들은 각각 As=127, Ba=30,163, Cd=18, Cr=740, Cu=84, Mo=378, Pb=43, Sb=12, Se=44, U=144, V=8147 및 Zn=292로서, NASC에 비하여 수십에서 수백배 이상 농집되어 있다.

4. 탄질 변성니질암의 주원소는 암상과 관계없이 NASC에 비하여 P_2O_5 와 BaO를 제외한 모든 원소가 결핍되어 있으나 부화지수 (평균 5.34)는 높은 이상치를 갖는다. 희토류원소는 탄질 점판암에서만 부화되어 있으나 부화지수는 평균 1.48 이다.

5. 미량원소는 NASC에 비하여 As, Ba, Cr, Cs, Cu, Mo, Pb, Rb, Sb, Se, U, V 및 Zn가 상당히 부화되어 있다. 이들의 부화지수는 평균 31.51 (탄질 점판암; 51.94, 흑색 점판암; 15.46)로서 아주 높은 이상치를 갖는다.

6. 잠재적 독성원소 (As, Ba, Cr, Cu, Mo, Ni, Sb, Se, U, V 및 Zn)의 부화지수는 평균 46.10 (회색 천매암; 7.15, 암회색 천매암; 4.77, 탄질 점판암; 88.96, 흑색 점판암; 22.11) 이다.

7. 덕평지역 탄질암의 퇴적은 탄소, 황 (C/S=2.2~275.7), 미량 및 희토류 원소들의 지구화학적 특성으로 보아, 육상의 담수가 우세한 환경하에서 해수의 유입이 가능한 분지였을 것으로 추정된다.

8. 이 암석의 주성분, 미량 및 희토류 원소들의 대부분은 특정 원소에 따른 일정한 거동특성을 갖지 않는다. 이는 퇴적물의 근원암이 불균질하였거나, 속성 및 변성과정에서 원소의 재평형이 있었던 결과로 해석된다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비와 1997년도 한국학술진흥재단의 박사후 과정 연구지원 연구비에 의하여 이루어 졌음을 명기하며, 연구비 지원에 깊이 감사한다. 원고를 세심히 심사하여 주시고 건설적인 비평과 조언을 주신 세명대학교 정명채 교수께도 깊이 감사한다. 또한 야외조사, 시료채취 및 실내연구를 도와준 충남대학교 지질학과의 신미애 석사와 이종창 및 고재현 학사에게도 사의를 표한다.

참고문헌

- 김경용 (1994) 국내 흑색세일 분포지역 농작물내 미량원소 함량을 지배하는 토양 및 식물인자들. 한국자원공학회지, 31권, p. 124-130.
 김옥배, 전용원 (1980) 옥천계 함우라늪 탄층중에 존재하는 우라늄의 성인에 관한 연구. 대한광산학회지, 17권, p. 57-66.

- 김종신, 전효택 (1997) 추부지역 흑색셰일 및 점판암 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화. *자원환경지질*, 30권, p. 89-103.
- 김현철, 조문섭, 고희재 (1995) 증평-덕평 지역에 분포하는 중부 옥천변성대의 변성 지구조적 진화. *지질학회지*, 31권, p. 299-314.
- 박봉순, 소칠섭 (1980) 한반도 옥천대에 분포하는 함우라늄층의 지질구조규계 및 조성광물과 우라늄 분포와의 상관관계 연구. *광산지질*, 13권, p. 215-227.
- 이대성, 윤석규, 이종혁, 김정택 (1986) 옥천대 우라늄광층의 구조규계 및 지구화학적 특성연구. *광산지질*, 19권, 특별호, p. 19-41.
- 이민성, 김상욱 (1985) 옥천계 함우라늄 탄질암층의 우라늄의 존재상태와 광물종. *광산지질*, 18권, p. 135-138.
- 이민성, 전효택 (1980) 옥천계 함우라늄 지층층의 우라늄과 타성분의 상관관계. *광산지질*, 13권, p. 241-246.
- 이상만, 박희인, 김수진, 박봉순, 이상현 (1981) 괴산군 덕평지역 변성퇴적암내에 배태된 우라늄광상의 성인. *지질학회지*, 17권, p. 53-68.
- 이종혁, 김정환 (1972) 한국지질도 괴산도폭 (1:50,000) 및 설명서. *국립지질조사소*, 22p.
- 이진수, 전효택, 김경웅 (1996) 추부지역 흑색셰일 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화. *자원환경지질*, 29권, p. 495-508.
- 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 지화학적 거동, 분산 및 부화. *자원환경지질*, 30권, p. 209-222.
- 이찬희, 이현구, 신미애 (1997) 회남지역 옥천누층군의 탄질 변성니질암에서 산출되는 바름-바나듐 백운모. *지질학회지*, 33권, p. 55-64.
- 전효택, 정명채 (1991) 함우라늄 흑색셰일 분포지역에서의 유독성원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. *광산지질*, 24권, p. 245-260.
- 최석원, 김익수 (1996) 의학환경지구화학. *한국학술진흥재단 번역총서* 201, 춘광, 서울, 434p.
- 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.
- Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1996) The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. *Applied Geochim.*, v. 11, p. 69-76.
- Cluzel, D., Cadet, J.P. and Lapierre, H. (1990) Geodynamics of the Ogcheon belt (South Korea). *Tectonophysics*, v. 183, p. 41-56.
- Condie, K.C. (1991) Another look at rare earth elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 55, p. 2527-2531.
- 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.
- Goldhaber, M.B., Reynolds, R.L., Campbell, J.A., Wanty, R.B., Grauch, R.I. and Northrop, H.R. (1990) Genesis of the tabular-type vanadium-uranium deposits of the Henry basin, between brine and meteoric water. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 236-250.
- 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 Wildman, T.T. (1968) Tentative 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.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. *CRC Press Inc.*, 315p.
- Kim, J.H. (1989) Geochemistry and genesis of the Guryongsan (Ogcheon) uraniferous black slate. *Jour. Kor. Inst. Mining Geol.*, v. 22, p. 35-63.
- Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniferous black shales on the trace element composition of soils and food crops, Korea. *Appl. Geochem. Suppl. Issue*, 2, p. 245-255.
- Koh, H.J. (1995) Structural analysis and tectonic evolution of the Ogcheon Supergroup, Goesan, Central part of the Ogcheon Belt, Korea. *Seoul National University, Graduate School, Ph.D. Thesis*, 282p.
- Koh, H.J. and Kim, J.H. (1995) Deformation sequence and characteristics of the Ogcheon Supergroup in the Goesan area, central Ogcheon belt, Korea. *Jour. Geol. Soc. Kor.*, v. 31, p. 271-298.
- 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.
- 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 elements-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. *Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1-13.
- 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.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in Mineral Exploration*. 2nd ed., Academic Press, London, 657p.
- Szilagy, 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 Eriksson, K.A. (1986) Rare earth element patterns in Archean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 50, p. 2267-2279.
- Thorton, I. (1983) *Applied environmental geochemistry*. Academic Press, London, 501p.
- Underwood, E.J. (1979) Trace elements and health: An overview. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, B288, p. 5-14.
- Vassiliou, A.H. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 609-617.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits, a summary report. *Econ. Geol.*, v. 65, p. 253-272.
- Wanty, R.B., Goldhaber, M.B. and Northrop, H.R. (1990) Geochemistry of vanadium in an epigenetic sandstone-hosted vanadium-uranium deposits, Henry Basin, Utah. *Econ. Geol.*, v. 85, p. 270-284.
- 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.

1997년 10월 7일 원고접수