

추부지역 흑색세일 및 점판암 분포지역에서의 잠재적 독성원소들의 분산과 부화

김종신* · 전효택*

Dispersion and Enrichment of Potentially Toxic Elements in Chubu Area Covered with Black Shales and Slates in Korea

Jong Shin Kim* and Hyo Taek Chon*

ABSTRACT : The purpose of this research is to investigate the enrichment and distribution patterns of naturally occurring potentially toxic elements in soils derived from black shales and slates. Soil samples were collected from the Chubu area covered with uranium-enriched black shales and slates of the Changri Formation of the Okchon Super Group, and analysed for multiple-elements using INAA, ICP-AES and AAS. Soil pH and loss-on-ignition were also measured. Trace element contents in black shale and slate of the Chubu area are relatively lower than those in black shales, and higher than those in black slates reported elsewhere (Chon, Jung, 1991; Chon *et al.*, 1996). Soil pH values range from 3.5 to 6.5, and loss-on-ignition values are in the range from 3 to 10%. Potentially toxic elements including As, Ba, Cr, Cu, Mo and U are highly enriched in residual soils with maximum content of 540 µg/g, 35,000 µg/g, 280 µg/g, 300 µg/g, 240 µg/g and 860 µg/g, respectively. Significant concentrations of those elements were found in soils taken from the Tojangkol, the Chubu tunnel and the Meokti areas. Soils derived from black shales and slates, calcareous and phyllitic rocks, and intrusions were discriminated in terms of As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Sc and U contents. Enrichment index was calculated using the concentrations of As, Ba, Cr and Mo, and enrichment index map shows very similar trend with U distribution in soils.

서 론

암석이나 토양중에 분포하는 원소들은 지표수 및 지하수, 또는 대기에 의해 이동, 분산되면서 동식물의 성장에 영향을 주며, 동식물 및 인체에 축적됨으로써 심각한 건강 장해를 일으킬 수 있다 (Brooks, 1983). 현재까지 알려진 동물과 인간의 건강에 해로운 영향을 미치는 잠재적 독성원소들로는 Al, As, Ba, Be, B, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Mg, Hg, Ni, Sb, Se, Tl, Th, Sn, U, V, Zn 등이 있으며 (ATSDR, 1995), 이들 원소는 자연적 혹은 인위적인 원인에 의해 대기, 자연수, 토양 등의 지질매체를 통하여 분산된다. 흑색세일은 각각의 평균함량보다 잠재적 독성원소들이 수십에서 수백배 부화되어 있으며 U, Cu, Pb, Zn, As, Au, Ag, Mo, V, Ni, Bi, Sb, Se와 같은 미량원소들의

지구화학적 수반관계가 양호하고 U, V, Cd, As, Se, Mo 등이 다른 암석에 비해 상대적으로 부화되어 있다 (Turekian, Wedepohl, 1961). Vine (1984)에 의하면 흑색세일은 암색(暗色)의 점토질 해성기원의 암석을 이르며, 광물학적 및 지구화학적인 특징으로 인하여 지구화학과 지질학에서 오랜 관심의 대상이 되어 왔다. 국내의 경우에도 옥천계 흑색세일에 대하여 많은 지질학적, 광물학적 및 지구화학적 연구가 행하여져 왔는데 (김문영, 이동진, 1984; 김선억 등, 1970; 김옥배, 전용원, 1980; 김종환 등, 1974; 김종환 등, 1979; 박중권 등, 1983; 소칠섭, 강정극, 1978; 이대성 등, 1986; 이대성, 윤현수, 1979; 이동진, 1986; 이민성, 1978; 이민성, 전효택, 1980; Kim, 1989), 이러한 흑색세일은 남한 중부의 남서해안에서 북동해안 까지 동북방향의 주향을 가지고 연장되어 있는 옥천계의 남서부에서 나타나는 변성퇴적암류 중에 존재하고 있으며, 옥천계 북부지역의 구룡산층, 남부지역의 창리층에 비교적 넓은 지역에 걸쳐 나타난다. 옥천계에 대해서는 상

* 서울대학교 공과대학 자원공학과 (Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

하 지층구조, 지질시대 및 기원에 대한 해석에서 학자간에 따라 차이가 존재하며, Kim (1989)은 Th/U가 0.07로 해수성으로, 해수의 주기적인 교체가 가능한 사이클릭 퇴적구조가 해수에 비교하여 우라늄을 포함한 다른 금속의 고부화의 원인이라고 하였다. 한편 Kim (1993)은 흑색세일중 원소의 부화는 해수에서의 부화에 의한 원인만으로는 설명될 수 없으며, 부화된 원소의 함량으로부터 추정할 수 있는 퇴적기간이 충분히 길지 못하므로 (Coveney, Glascock, 1989), 우라늄과 상관성이 높은 원소들의 부화는 후생적인 원인도 존재하는 것으로 파악하여 이를 1) 퇴적, 2) 해수의 유입, 3) 후생적인 부화의 3단계의 성인적인 모델로 제시한 바 있다.

국내에서 U과 Th을 함유하는 광물이 알려진 것은 1910년대부터이며, 1950년대 후반에서 1980년대까지 옥천계의 방사능 이상대에 대한 조직적인 지도제작과 우라늄을 대상으로 한 탐사가 진행되었다 (이대성 등, 1986). 창리총의 흑색점판암대에 협재된 함탄대는 우라늄광상탐사와 관련하여 70년대~80년대 초에 많은 지구화학적 연구가 수행되었다. 이러한 함탄대는 남서부의 금산에서, 대전, 옥천, 보은, 미원, 괴산에 이르고 있으며, 석영세맥이 많이 발달한 충준의 변성도가 낮은 암석에서 다량의 황철석을 수반하여 저품위의 우라늄광상이 형성되어 있으나, 변성도가 높은 천매암질암에 이를수록 그 품위가 점차 낮아지는 경향을 보인다 (이상만 등, 1980; 김규한, 1986).

일반적으로 흑색세일 중에는 U, Mo, V, Cu, Zn, Cd, Pb가 기타 암석에 비해 수십에서 수백배 부화되어 있는 것으로 알려져 있으며, 최근에 이러한 지역에서 암석-토양-식물-인간의 복합적인 계를 대상으로 환경지구화학적인 연구가 시도되었다 (전효택, 정명채, 1991; Chon *et al.*, 1996; Kim, 1993; Kim, Thornton, 1993). 환경지구화학적인 면에서 이들 흑색세일에 대한 연구는 90년대 초에 주로 암석과 토양에서의 유독성 중금속 원소들의 존재와 분산형태의 규명, 중금속함량에 의한 자연적 부화지역과 비부화지역의 구분, 토양심도별 잠재적 독성원소의 분포, 여러 가지 토양특성 (pH, 양이온교환능력, 작열감량)이 토양과 그 위에 자라고 있는 식물중 중금속농도에 미치는 영향 등을 평가하고자 하였다. 위와 같은 연구에서 얻어진 잠재적 독성중금속들의 토양에서의 함량을 이용한 지구화학도의 작성결과 과거 우라늄탐사와 관련하여 덕평리 지역과 마전리지역에서 이러한 중금속들에 의해 높은 부화지수가 나타남이 확인되었으며 (Chon *et al.*, 1996), 암석중 Cd, Mo, Se, U 함량이 토양에서의 유독성 원소수준에 영향을 미치는 중요한 인자임이 확인되었다

(Kim, Thornton, 1993).

이 연구에서는 우라늄광화지역으로 알려진 대전 동남부 추부터널부근을 중심으로 암석과 토양을 대상으로 하여 잠재적 독성중금속들의 분산과 그 부화양상을 파악하고, 이를 타연구지역의 자료와 비교하였으며, 궁극적으로 이러한 잠재적 독성원소의 함량이 환경에 미치는 영향을 파악할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다.

지질개요

연구대상 지역은 행정구역상 충청남도 금산군 추부면 일부로 북위 $36^{\circ}10'27''$ ~ $36^{\circ}13'54''$, 동경 $127^{\circ}24'12''$ ~ $127^{\circ}28'22''$ 에 위치하고 있으며, 면적은 약 41 km^2 에 해당한다. 연구대상지역의 지질은 하부로부터 시대미상의 각종 변성퇴적암류와 이들을 관입한 쥬라기의 화강암류 및 백악기 내지는 제3기의 각종 맥암류로 분류될 수 있으며, 이들을 부정합으로 덮는 충적층이 현 하천을 따라 발달하고 있다 (이상만 등, 1980).

변성퇴적암류의 충서에 관하여는 이론이 많으나, 김옥준 등 (1982)에 의하면 하부로부터 향산리총, 마전리총, 창리총, 대덕리총, 황강리총으로 구분할 수 있으며, 연구 지역에는 마전리총과 창리총, 그리고 이들을 관입하는 화강암류가 존재한다.

마전리총은 연구대상지역의 동남부에 분포하며, 주로 결정질석회암으로 구성되어있다. 남동부의 화강암과의 접촉부 부근에 석회질암의 변성작용에 의한 석회규산염암이 광범위하게 분포한다. 마전리총은 풍화작용, 특히 화학적 풍화작용에 약하여 낮은 구릉이나 저지대를 이루는 것이 보통으로, 토양의 색은 황적색 또는 황갈색이며, 구성암석은 결정질석회암, 석회질 슬레이트, 석회규산염암 등으로 이들이 서로 교호되어 나타나는 것이 보통이다 (이상만 등, 1980).

창리총은 연구대상지역의 변성퇴적암류 중 가장 광범위한 분포를 이루고 있으며, 주로 흑색천매암질 내지는 편암과 흑색 점판암 및 녹색천매암으로 구성되어있다. 이 중 흑색 점판암 내에는 2 m~30 m의 석탄암층을 수매 협재하며 흑연질 내지는 탄질 점판암을 수반한다. 흑색점판암은 우라늄을 함유하는 흑연질 저질탄층이 발달하며 폭은 약 15 m에 달하나 팽창현상이 심하며 최저 2~3 m에서 최고 38 m에 달하는 것도 있는데, 이 지역에서 우라늄의 품위는 U_3O_8 0.034% (시추공 자료)로 옥천계지역의 평균품위 (0.027~0.042%; 김종환 등, 1974)보다는 낮은 편이다 (한국동력자원연구소, 1985). 암석에 편리와 선상구조가 잘 발달하며, 변성도가 낮은 탄질의 슬레이트 중

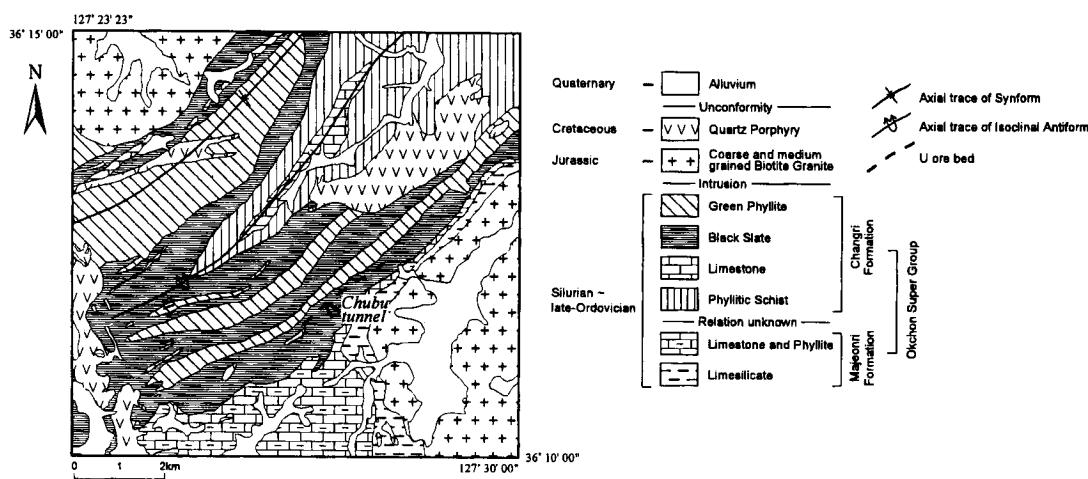


Fig. 1. Geologic map of the Chubu area (Lee et al., 1980; Kim, 1989).

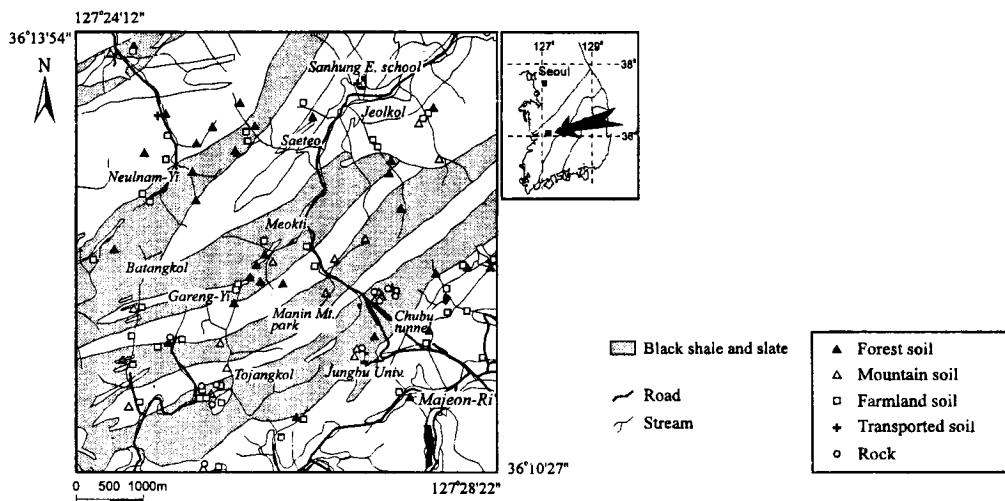


Fig. 2. Sampling location map in the study area.

에 우라늄 광물이 배태되어 있기도 하다 (이상만 등, 1980). 토양은 대개 암회색, 흑색, 암갈색으로 낮은 구릉, 혹은 높은 산지에 테일러스를 형성하기도 한다.

연구지역에서는 지질도록상 흑색점판암이 가장 넓은 면적을 차지하며 연구지역 전체 면적의 38.5%에 해당한다. 마전리층과의 접촉관계를 가장 잘 보여주는 곳이 추부터널 남쪽으로, 이곳의 부정합면은 단층에 의하여 심히 교란되어 있다. 연구지역에 분포하는 창리층은 중앙부의 배경축에 해당하는 코아부분을 중심으로 서로 대칭적으로 분포함을 볼 수 있으며 흑색 점판암은 습곡축의 양측으로 발달하여 수매 반복되어 노출된다 (이대성 등, 1986: Fig. 1).

한편 화강암류가 위의 변성암류를 판입하는데, 주로 편마상 화강암, 각섬석 화강암, 조립 및 중립질 흑운모 화강암, 복운모 화강암으로 구성되어 있다 (이상만 등, 1980).

시료채취

암석시료는 주로 흑색세일 및 점판암이 분포하는 옥천 계의 창리층을 중심으로 채취하였으며, 우라늄광화대가 존재하는 추부면 추부터널의 북동쪽 적상부가 주대상지역이었다 (Fig. 2). 이곳은 만인산휴게소 전너편 산기슭에서부터 대전자연학습원 조성공사로 인해 흑색세일 및 점판암의 절단면이 잘 노출되어 있다. 이곳의 점판암은 박

층으로 쪼개짐이 발달해 있으며, 탄질물이 관찰되는 곳은 광택을 띤다. 2차적인 방해석과 소량의 석영세맥이 관찰되며, 단층면을 따라 단층점토가 관찰된다. 층리를 따라 황화물이 2차적으로 침전하여 노란색의 침전물을 보이며, 층리와 단층면은 거의 수직으로 교차해 있다.

토양시료는 흑색세일 및 점판암지역과 녹색천매암지역에서 주로 채취되었으며, 심도 0~15 cm의 상부토양을 대상으로 하였다. 시료채취시 대표성을 높히기 위하여 15~20개의 부분시료를 합하여 하나의 완전시료로 취하였다. 채취시 토지이용에 따라 산림토양, 산토양 (도로공사 등으로 인하여 사면에 노출되거나 혹은 자연적으로 테일러스를 형성한 곳의 토양), 밭토양 등으로 구분 기재하였다. 해당지역의 지질단위는 대개 북동방향으로 연장되어 있으며, 하천의 발달방향은 이와 교차되는 경우가 많으므로 하천을 거슬러 올라가면 여러지질단위에 해당되는 토양을 채취할 수 있다. 각 기반암별로 토양중 원소의 분산을 파악하기 위하여 연구지역 전역에 고르게 분포하고 있는 소규모 하천을 따라 상류로 거슬러 올라가며 시료를 채취하였다 (Fig. 2). 시료채취는 1995년 4월에서 5월 중순에 걸쳐 실시하였다.

시료처리 및 화학분석

암석시료는 Jaw crusher를 이용하여 파쇄한 후 -200 mesh로 분쇄하여 캐나다의 ACTLAB (Activation Laboratories Ltd.)에서 중성자활성분석기 (INAA)를 이용하여 As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mo, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, W, Yb 등 24개 원소를, 다원소용 유도분극 플라즈마 원자흡광분광도계 (ICP-AES)를 이용하여 Al, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Y, Zn의 15개의 원소등 모두 39개 원소에 대한 전암분석을 실시하였다.

토양시료는 공기 중에서 자연건조시킨 후 막대와 유발을 이용하여 분쇄하여 일반적으로 토양특성 측정을 위해 사용되는 입도인 -10 mesh (<2 mm)로 체질하였다 (Rump, Krist, 1988; Crépin, Johnson, 1993). 체질된 시료의 일부는 pH와 작열감량의 측정을 위해 사용하였고, 전체시료 부피의 약 1/4은 화학분석을 위해 -80 mesh로 체질하였다. As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mo, Na, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, W, Yb, Zn 등은 암석시료와 마찬가지로 캐나다의 ACTLAB에 분석을 의뢰하여 중성자활성분석기(INAA)를 이용하여, 그리고 Cd, Cu, Pb 등 3개 원소는 원자흡광분광도계(AAS)를 이용하여 총 30개의 원소를 분석하였다.

토양의 pH 및 작열감량의 측정

토양의 pH는 Carter (1993)에 의해 정리된 방법에 의해 측정 (토양:0.01M CaCl_2 용액=1:2)하였다. 즉 -10 mesh의 토양시료 10 g에 증류수 20 mL를 가한 후, 30분간 자동교반기를 이용하여 교란시킨 후 1시간 동안 방치시킨 다음 pH 4.0, 7.0, 10.0의 완충용액으로 보정한 Orion pH meter (SA-720)를 이용하여 일정한 값이 얻어진 pH값 (25°C 의 온도로 보정)을 측정하였고, 각 시료 측정시마다 증류수로 전극을 세척한 후 물기를 제거하였다. 이 때 사용된 CaCl_2 용액의 전기전도도는 25°C 에서 2.27~2.29 mS/cm였다. 토양내의 유기물 함량을 측정하기 위하여 측정된 작열감량은 Hesse (1971)가 제안한 방법대로 측정하였다. 즉 도가니에 토양시료를 넣어 무게를 재고, 105°C 에서 2~3시간 가열하여 건조시킨 후, 450°C 에서 8시간 이상 가열하여, 실리카겔을 이용한 건조기에서 냉각시킨 후 감량률을 측정하였다. 한편 흑색세일과 점판암 상부토양중 높은 중금속 함량이 기대되는 시료 20개를 선택하여 양이온교환능력을 측정하였다 (Hesse, 1971). 대상시료를 NaOAc 로 포화시킨후, NH_4OAc 로 재포화시켜 교환된 Na 의 양을 원자흡광분광석기로 측정 후 양이온교환능력을 계산하였는데, 계산된 값은 작열감량과 양호한 양의 상관관계 ($r=0.78$; $p<0.001$)를 보여 유기물에 의한 금속흡착은 주로 양이온교환반응을 통한 것으로 판단된다 (Fig. 3). 분석에 정밀도를 높이기 위해 전체 시료의 약 15%에 대해 재분석을 실시하여, 재분석된 시료에 대해서는 그 평균값을 취하였으며, 재분석시 정밀

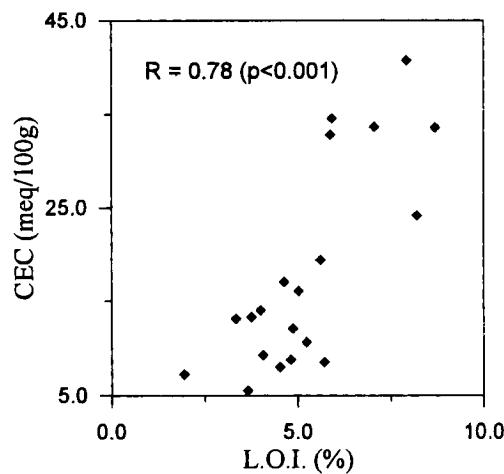


Fig. 3. Relationship between L.O.I. (loss-on-ignition) and CEC (cation exchange capacity) of residual soils derived from black shales and slates (n=20).

도는 pH와 작열감량 각각 2.17%, 10.85% 였다.

화학분석 결과 및 고찰

추부지역 암석시료에 대한 화학분석결과를 Table 1에 나타내었으며, 비교를 위하여 Sweden의 Alum shale과 일반적인 흑색세일중 원소함량을 기재하였다. 주성분원소의 경우 추부지역 흑색세일 및 점판암에서 가장 특징적인 원소는 Al과 Ca로 Al은 다른 지역의 흑색점판암에 비해 감소되어 있는 특징을, Ca는 부화되어 있는 특징을 보인다. 추부지역 흑색세일 및 점판암 시료중 Al함량은 10% 미만이며, Al과 높은 상관성을 보이는 원소들은 유기물질(생물학적, 혹은 화학적으로 침전된 부분)보다는 쇄설성 광물에서 더 높은 함량을 나타내게 된다 (Kim, 1987).

Ca는 퇴적환경에서 화학적 혹은 생물학적인 침전과 관련된 원소로 연구지역의 암석내 주성분원소중 가장 넓은 분산범위를 가진다.

추부지역의 흑색세일 및 점판암 시료중에 우라늄과 상관성이 좋은 원소들인 Ba, Cd, Ni, Zn, V 등의 원소함량은 함우라늄흑색세일에 비해 낮은 수준이나 U, Ba, Cd, Mo의 경우 지각중 평균함량에 비하여는 각각 7.4배, 3.3배, 10.6배, 5.1배 부화되어 있으며, 암석중 U와 Mn, Cd, Ni, P, Zn, V는 높은 상관관계를 나타내지만, Mo는 다른 원소들과는 상관성을 보이지 않는다 (Fig. 4, Table 2).

미량원소의 경우 일반적으로 토양의 오염과 관련되어 나타나는 원소들인 As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb 등의 원소함량은 옥천계 흑색세일 평균함량에 비하여 낮은 함량을 보이나, 이를 다른 지역의 흑색점판암과 비교해 보

Table 1. Element concentrations in earth crust, average black shale, and Chubu black shales and slates.

| Element | Earth crust ^a | Average shale ^b | Average black shale ^c | Average alum shale ^d | Okchon shale ^e | Chubu black shale & slate ^f | Enrichment factor | | |
|---------|--------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------|--|-------------------|------|------|
| | | | | | | | e/a | f/a | f/c |
| Al* | 8.10 | 10.45 | 7.0 | 6.5 | 5.89 | 6.07 | 0.73 | 0.75 | 0.87 |
| Fe | 4.65 | 3.33 | 2.0 | 7.1 | 5.86 | 3.67 | 1.26 | 0.79 | 1.84 |
| Mg | 1.70 | 1.34 | 0.7 | 0.5 | 1.66 | 1.60 | 0.98 | 0.94 | 2.29 |
| Ca | 3.30 | 2.53 | 1.5 | 0.7 | 2.44 | 6.04 | 0.74 | 1.83 | 4.03 |
| Na | 2.50 | 0.66 | 0.7 | 0.17 | 0.22 | 1.10 | 0.09 | 0.44 | 1.57 |
| K | 2.50 | 2.28 | 2.0 | 3.6 | 2.12 | 1.74 | 0.85 | 0.70 | 0.87 |
| Ti | 0.44 | 0.45 | 0.2 | 0.4 | 0.25 | 0.29 | 0.57 | 0.66 | 1.45 |
| Mn | 0.10 | 0.067 | 0.015 | 0.02 | 0.12 | 0.15 | 1.20 | 1.50 | 10 |
| P | 0.09 | 0.07 | | 0.74 | 0.27 | 0.20 | 3.00 | 2.22 | |
| As** | 2 | 6.6 | | 17 | | 2.96 | | 1.48 | |
| Ba | 580 | 800 | 300 | 500 | 13300 | 1903 | 23 | 3.28 | 6.34 |
| Cd | 0.1 | 0.3 | 1.0 | | 6.3 | 1.06 | 63 | 10.6 | 1.06 |
| Co | 25 | 20 | 10 | <50 | 20 | 13.7 | 0.80 | 0.55 | 1.37 |
| Cr | 100 | 100 | 100 | 94 | 200 | 83.8 | 2.00 | 0.84 | 0.84 |
| Cu | 50 | 57 | 70 | 190 | 280 | 38 | 5.60 | 0.76 | 0.54 |
| Mo | 1.5 | 2.0 | 10 | 270 | 360 | 7.7 | 240 | 5.13 | 0.77 |
| Ni | 75 | 95 | 50 | 160 | 620 | 59.3 | 8.27 | 0.79 | 1.19 |
| Pb | 10 | 20 | 20 | 140 | 110 | 17.1 | 11 | 1.71 | 0.86 |
| Rb | 150 | 200 | | 140 | | 93.3 | | 0.62 | |
| Sb | 0.1 | 2.0 | | 20 | | 0.59 | | 5.90 | |
| Sr | 300 | 450 | 200 | 100 | 270 | 291 | 0.9 | 0.97 | 1.45 |
| Th | 10 | 11 | | | | 15.9 | | 1.59 | |
| U | 2.5 | 3.2 | | 206 | 245 | 18.4 | 98 | 7.36 | |
| V | 150 | 130 | 150 | 680 | 3200 | 199 | 21.3 | 1.33 | 1.33 |
| Zn | 80 | 80 | <300 | 150 | 1700 | 125.9 | 21.3 | 1.57 | 0.42 |

* average of contents in granite and mafic rocks (Rose *et al.*, 1979)

^b Govett (1983)

^c median of the medians of 20 sets of black shales (Vine, Turtelot, 1970)

^d upper Cambrian Sweden 39 samples (Armands, 1972)

^e 369 ore samples for U and V, 68 samples for most of major oxides (Kim, 1989)

^f this study

*Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, Mn, P; wt.%

**As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, Th, U, V, Zn; ppm

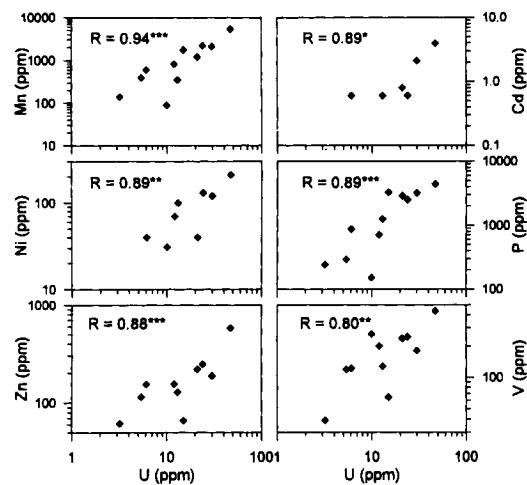


Fig. 4. Relationships between U and some trace elements in black shales and slates from Chubu area. (*; $p<0.02$, **; $p<0.01$, ***; $p<0.001$)

면 As, Ba, Cd, Co, U, V 등은 약간 높은 함량으로 존재하며, Cr, Cu, Mo, Pb, Sb, Zn 등의 원소는 약간 작거나 거의 유사한 함량값을 나타낸다 (Table 3).

일반적으로 토양오염과 관련되어 나타나는 원소는 As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, Zn 등이며, 자연적 혹은 인위적인 원인에 의하여 토양중에 부화되어 나타나게 되는데, 이러한 원소의 부화는 부화의 원인에 따라 다른 분산양상을 나타내게 된다. 연구지역에서 기반암의 영향으로 인해 흑색세일 및 점판암 상부토양중에 심각하게 부화된 것으로 나타난 원소는 As (최고 540 ppm), Ba (최고 35000 ppm), Cd (최고 20 ppm), Cr (최고 280 ppm), Cu (최고 300 ppm), Mo (최고 240 ppm), U (최고 860 ppm)으로 이들 원소들의 부화가 상당히 진행되었으며, 또한 이들 원소들끼리의 상관성이 좋은 것으로 나타났다 (Table 4). 특히 도장풀은 우라늄정밀탐사가 진행되었던 곳으로 (Fig. 2), 이곳의 산토양에서 As, Ba, Cd, Mo, Ni, Sb, U,

Table 2. Geochemical association of elements in Chubu black shales and slates. (Elements are listed in order of decreasing correlation coefficients, which the level of significance exceeds 99% (italic), and 95%)

| → Negative correlation | Element | ← Positive correlation |
|---------------------------|--|---|
| Sc, Cr, Yb, Th, Al, Lu | Mn P As Ba Cd Ce Co Cr Cs Cu Eu Hf La Lu Mo Nd Ni Pb Rb Sb Sc Sm Ta Ti Sr Ta Sb K As, Sb, Sr, Ca | U, Zn, Cd, P, Ni, V U, Mn, Ni, Zn, Mg, Cd, Y Ca, Sr, Sb Eu, Ce, La, Sm, Mg, Pb, Hf Ni, Mn, U, Zn, V, P La, Sm, Eu, Fe, Nd, Hf, Sc, Ti, Co, Ba, Yb, Rb Fe, Ce, Sm, La, Nd Al, Th, Sc, Hf, Yb, Lu, Cs, Ta Sc, Rb, K, Al, Cr, Th, Hf, Fe, Ti Pb Sm, Ce, La, Ba, Nd, Fe, Hf, Y, Ti, Yb, Sc, Tb Sc, Ce, Al, Cr, La, Yb, Sm, Ti, Lu, Eu, Fe, Rb, Th, K, Cs, Ba Sm, Ce, Eu, Fe, Nd, Hf, Sc, Ti, Ba, Co, Yb, Rb, Th, Lu Yb, Al, Th, Cr, Hf, Sc, Ti, Sm, La Tb, Y Sm, La, Ce, Eu, Y, Fe, Tb, Co Cd, U, Mn, Zn, P, V Cu, Ba K, Cs, Sc, Ti, Hf, Al, Fe, Ce, La Sr, Ca, As Al, Hf, Cr, Th, Cs, Rb, Ti, K, Ce, Yb, La, Fe, Sm, Lu, Eu La, Ce, Eu, Fe, Nd, Hf, Sc, Ti, Co, Ba, Yb, Lu Sr, Ca, As Cr, Al Nd, Y, Mo, Eu Al, Cr, Sc, Yb, Lu, Cs, Hf, Ti, La Mn, Cd, Ni, P, Zn, V Zn, U, Mn, Cd, Ni Lu, Th, Al, Cr, Hf, Sc, Ti, Sm, Ce, La, Eu Mn, U, Cd, Ni, V, P |

Table 3. Element concentration in black shales and slates (unit in ppm)

| | Area | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Mo | Ni | Pb | Sb | U | V | Zn |
|--------------------------------|---|------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Chubu | black slate ^a (n=10) | Mean | 2.96 | 1903 | 1.1 | 13.7 | 83.8 | 38.0 | 7.7 | 59.3 | 17.1 | 0.59 | 18.4 | 199 |
| | | Med. | 3.20 | 1950 | 0.6 | 16.5 | 69.5 | 40.5 | 1.0 | 41.5 | 14.0 | 0.60 | 14.0 | 191 |
| | | Min. | <0.50 | 240 | <0.5 | 1.0 | 59.0 | 16.0 | <1.0 | 4.0 | 5.0 | 0.10 | 5.4 | 64 |
| | | Max. | 6.20 | 4100 | 3.9 | 20.0 | 130.0 | 57.0 | 23.0 | 152.0 | 38.0 | 0.90 | 47.0 | 435 |
| Yiwon Gosuk Jungbang | black slate ^b (n=4) | Mean | 1.3 | 1160 | 0.8 | 8.0 | 86.8 | 47.8 | 7.0 | 31.5 | 18.0 | 1.1 | 6.5 | 157 |
| | | Med. | 1.2 | 1205 | 0.5 | 7.5 | 87.0 | 32.5 | 8.5 | 26.5 | 18.5 | 1.2 | 6.6 | 138 |
| | | Min. | 0.8 | 530 | 0.5 | 4.0 | 73.0 | 18.0 | 1.0 | 24.0 | 5.0 | 0.3 | 4.2 | 108 |
| | | Max. | 1.9 | 1700 | 1.5 | 13.0 | 100.0 | 108.0 | 10.0 | 49.0 | 30.0 | 1.7 | 8.7 | 245 |
| Dukpung ^c | black slate & grey chlorite schist (n=16) | Mean | | | 0.7 | 9.9 | 13.1 | 42.9 | 2.7 | 22.4 | 20.8 | | 4.2 | 61.3 |
| | | Med. | | | 0.8 | 11.0 | 11.4 | 26.2 | 1.4 | 20.3 | 17.5 | | 3.3 | 52.0 |
| | | Min. | | | 0.1 | 1.0 | 3.8 | 6.0 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | | 2.5 | 3.6 |
| | | Max. | | | 1.7 | 27.6 | 33.8 | 173.7 | 9.8 | 56.4 | 74.0 | | 9.7 | 144.2 |
| Dukpyung Geumkwang Chubu | uraniferous black shale (n=24) | Mean | | | 6.3 | 9.7 | 48.1 | 118.8 | 136.1 | 105.6 | 44.8 | | 83.1 | 211 |
| | | Med. | | | 1.3 | 10.7 | 29.8 | 84.8 | 20.9 | 42.7 | 24.0 | | 12.4 | 49 |
| | | Min. | | | 0.4 | 1.2 | 5.4 | 8.6 | 0.03 | 1.2 | 1.0 | | 2.7 | 5.4 |
| | | Max. | | | 46.2 | 28.6 | 143.4 | 526.0 | 992.0 | 28.6 | 221.0 | | 616.3 | 1395 |
| Dukpyung Geumkwang Chubu | black shale ^b (n=6) | Mean | 8.2 | 12933 | 1.0 | 5.2 | 124.5 | 173.3 | 25.7 | 47.0 | 153.0 | 32.1 | 14.6 | 1008 |
| | | Med. | 6.8 | 5950 | 0.7 | 5.5 | 99.5 | 75.5 | 20.5 | 25.5 | 38.5 | 5.1 | 8.8 | 216 |
| | | Min. | 1.2 | 1300 | 0.5 | 1.0 | 80.0 | 33.0 | 7.0 | 3.0 | 12.0 | 1.0 | 3.3 | 109 |
| | | Max. | 21.0 | 32000 | 2.5 | 11.0 | 230.0 | 663.0 | 56.0 | 186.0 | 731.0 | 170.0 | 38.0 | 3690 |

^a this study, ^b Chon *et al.* (1996), ^c Kim (1993)

Table 4. Geochemical association of elements in residual soils overlying black shales and slates. (Elements are listed in order of decreasing correlation coefficients, which the level of significance exceeds 99.9% (*italic*), and 99%)

| → | Element | ← |
|----------------------|---------|---|
| Negative correlation | | Positive correlation |
| Hf | As | <i>Sb, Yb, Lu, W, Nd, Eu, La</i> |
| <i>Sm</i> | Ba | <i>U, W, La, Nd, Cu, Eu, Ce, Zn, Lu, Cd, Yb, Sb, Tb, Cr</i> |
| | Cd | <i>Zn, Mo, Ni, Sb, Ba, U, W, Cu, Fe, Eu, Co</i> |
| | Ce | <i>La, Nd, Lu, Eu, U, Yb, Cu, Co, W, Ba, Cr, Th, Tb, Fe, Sb, Sc</i> |
| | Co | <i>Ce, Fe, Cu, Ni, Sc, Mo, Cd, Eu, Yb, Nd, La</i> |
| | Cr | <i>Yb, Lu, La, Nd, U, Ce, Eu, Cu, W, Sc, Rb, Tb, Ba, Ni</i> |
| | Cs | <i>Rb, Th, Br, Sc</i> |
| | Cu | <i>Nd, U, La, Eu, Lu, W, Yb, Ba, Ce, Cr, Zn, Tb, Cd, Sb, Co, Pb, Ni, Fe</i> |
| | Eu | <i>Nd, La, U, Yb, Lu, Cu, W, Ce, Ba, Cr, Tb, Sb, Zn, Cd, As, Co, Fe</i> |
| | Fe | <i>Co, Sc, Mo, Ni, Cd, Zn, Cu, Ce, Eu</i> |
| As, Sb, Sm | Hf | Br |
| | La | <i>Nd, Lu, Eu, Yb, U, Ce, Cu, W, Cr, Ba, Tb, Sb, As, Co</i> |
| | Lu | <i>Yb, La, Nd, U, Cr, Eu, W, Cu, Ce, Ba, Tb, As, Sb</i> |
| | Mo | <i>Cd, Zn, Ni, Sb, Fe, Co</i> |
| | Nd | <i>La, Eu, Lu, Yb, U, Cu, W, Ce, Cr, Ba, Tb, Sb, As, Co, Zn</i> |
| | Ni | <i>Mo, Cd, Zn, Sb, Fe, Co, Yb, Cu, Cr</i> |
| | Pb | <i>Cu, Zn</i> |
| Sb | Rb | <i>Cs, Sc, Cr</i> |
| Rb, Hf | Sb | <i>Cd, As, Zn, W, Mo, Ba, Ni, U, Eu, Cu, Yb, Nd, Lu, La, Tb, Ce</i> |
| | Sc | <i>Fe, Rb, Cr, Co, Cs, Ce</i> |
| Hf, Ba | Sm | |
| | Tb | <i>U, Nd, Yb, La, Eu, Lu, W, Ba, Cu, Cr, Ce, Sb, Zn</i> |
| | Th | <i>Ce, Cs</i> |
| | U | <i>W, Ba, Nd, La, Lu, Eu, Cu, Yb, Ce, Cr, Tb, Zn, Sb, Cd</i> |
| | W | <i>U, Ba, Nd, La, Lu, Yb, Eu, Cu, Ce, Tb, Cr, Sb, Zn, Cd, As</i> |
| | Yb | <i>Lu, Nd, La, Cr, Eu, U, W, Cu, Ce, Tb, Ba, As, Sb, Ni, Co</i> |
| | Zn | <i>Cd, Mo, Ba, Sb, Ni, Cu, W, U, Eu, Fe, Pb, Nd, Tb</i> |

Table 5. Average concentrations of pH, L.O.I., major and trace elements in residual soils derived from various bedrocks (unit in ppm).

| | pH | L.O.I. (%) | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Fe (%) |
|--------------------------------|----------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------|------------------|-----------------|----------------|
| Black shale & slate (n=53) | 4.5 (0.75)* | 5.9 (2.10) | 49.5 (91.36) | 2236 (5064) | 1.7 (2.76) | 26.0 (11.51) | 108.1 (36.24) | 68.2 (51.85) | 4.93 (1.14) |
| Limestone & Phyllite (n=25) | 4.4 (0.63) | 4.8 (1.39) | 32.2 (89.62) | 944 (846.5) | 0.8 (0.31) | 17.6 (4.90) | 83.0 (15.51) | 32.1 (13.94) | 4.16 (1.06) |
| Intrusive rocks** (n=13) | 4.3 (0.72) | 5.5 (2.22) | 10.2 (4.12) | 1684 (1521) | 1.9 (3.64) | 16.6 (3.20) | 89.5 (28.85) | 39.9 (16.43) | 3.94 (0.35) |
| Transported (N=2) | 6.5 (0.78) | 0.8 (0.64) | 13.5 (4.95) | 645 (191.0) | 0.9 (0.14) | 13.5 (3.54) | 47.0 (38.18) | 22.0 (11.81) | 4.32 (1.13) |
| Total (n=93) | 4.5 (0.77) | 5.5 (2.08) | 38.6 (83.80) | 1777 (3915) | 1.5 (2.50) | 22.2 (10.13) | 97.4 (33.40) | 53.5 (43.62) | 4.57 (1.11) |

| | Mo | Ni | Pb | Sb | Sc | Th | U | Zn |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Black shale & slate (n=53) | 14.3 (33.68) | 75.3 (98.52) | 48.0 (35.20) | 2.0 (1.97) | 17.3 (2.96) | 18.6 (3.30) | 42.0 (136.5) | 189.7 (160.5) |
| Limestone & Phyllite (n=25) | 3.0 (2.14) | 47.6 (51.85) | 40.0 (22.15) | 2.2 (4.58) | 15.4 (3.86) | 17.8 (2.19) | 4.3 (1.33) | 117.2 (42.77) |
| Intrusive rocks** (n=13) | 9.9 (7.94) | 40.7 (43.23) | 34.8 (12.85) | 0.9 (0.25) | 13.7 (2.72) | 17.6 (2.36) | 8.0 (7.12) | 160.9 (83.06) |
| Transported (N=2) | 3.5 (3.54) | 29.5 (12.02) | 27.8 (8.77) | 0.3 (0.28) | 12.0 (1.41) | 38.0 (24.04) | 6.2 (2.69) | 165.0 (21.21) |
| Total (n=93) | 10.4 (25.99) | 62.0 (81.71) | 43.6 (29.69) | 1.9 (2.81) | 16.2 (3.46) | 18.7 (4.79) | 26.3 (104.3) | 165.6 (130.0) |

* Figures in parenthesis are standard deviations ($+1\sigma$)

** Quartz porphyry and Biotite granite

Zn 등의 원소가 높고 값을 나타내었으나, Cd와 Sb, Zn은 이외의 시료에서는 대부분 낮은 함량을 보여 이들 원소의 기반암에 의한 부화가 광범위하게 진행되었다고 보기는 어렵다. 도장골 이외에 추부터널 직상부의 사면잔류토양과 과거에 소규모로 저질탄이 생산되었던 멍치의 산림토양에서도 중금속함량이 높은 것으로 나타났다.

기반암에 따른 토양중 원소의 분산

연구대상지역은 비교적 좁은 지역으로 면적은 약 41

km^2 ($6.25 \times 6.5 \text{ km}$)에 해당한다. 시료채취시에 사용된 지형도의 축척은 1:25,000이며, 사용된 지질도의 축척은 1:50,000이었다. 1:25,000지형도는 한 장에 약 160 km^2 ($11.5 \times 14 \text{ km}$)의 지역을 포함하므로, 면적 약 100 km^2 내외의 국지적 규모의 지역 (Govett, 1983)에 대한 환경지구화학적인 조사를 행할 시에, 조밀한 시료채취위치를 기재하기 위해서는 1:50,000보다는 1:25,000 축척의 지형도가 현실적으로 더 이용가능성이 있으리라 판단된다. 이와 같은 이유로 토양시료 채취시에는 1:25,000 축척의 지형도를 이용하게 되며, 이 경우에 연구에 사용되는 지질도와

지형도의 축척이 다름으로 인하여 기반암을 확인하기 어려운 경우 채취된 토양시료가 어떤 암종을 기반암으로 하고 있는지를 결정하기 어렵게 되며, 시료의 수가 많을 경우 이러한 문제는 더욱 심각해진다. 이 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 서로 다른 축척의 지질도와 시료채취위치가 표시된 지형도를 digitizer를 이용하여 좌표를 수치화한 후 이를 raster형 GIS 프로그램인 IDRISI (Eastman, 1992)를 이용하여 하나로 결합하여 시료채취지점의 기반암종을 결정하였다.

pH는 기반암별로 별 차이를 보이지 않으나, 산림토양과 밭토양에서 이동토양에 비해 낮은 값을 보여, 원소들의 이차분산에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 일반적으로 중금속의 양이온들은 산성조건에서 식물에 흡수 가능성이 높아지게 되며 (Alloway, 1995), As, Mo, Se 등의 원소는 산성토양보다 알칼리토양에서 생물학적 흡수 가능성 (bioavailability)이 증가하는 것으로 알려져 있다 (Adriano, 1986).

작열감량도 pH와 마찬가지로 기반암별로 구별하였을 때 유의한 차이를 보이지 않으나, As, Ba은 흑색세일 및 점판암분포지역에 부화되어 있으며, Ba은 최고 3.5%까지 존재 한다 (Table 5). 기반암별 차이가 잘 드러나는 원소는 As, Ba, Co, Cr, Cs, Fe 등으로 흑색세일 및 점판암의 상부토양에 가장 부화되어 나타나며, Cd, Br, Eu, Nd, Sb, Sm, Ta, Tb, Th, U, W, Yb, Zn 등의 원소는 기반암별로 큰 차이를 보이지 않으나, U은 As, Cu, Mo와 마찬가지로 흑색세일 및 점판암의 상부토양에서 이상값 (전체 범위의 상위 75% 이상)을 보이지만, Mo는 관입암인 석영반암지역의 토양에 도 부화되어 있다. Cd, Sb등의 원소도 흑색점판암 상부토양에서 최고로 부화되어 있는 양상을 보인다.

토양종류에 따른 토양중 원소의 분산

토양종류에 따른 원소의 분산을 알아보기 위하여 흑색세일 및 점판암 지역 상부토양에 대하여 살펴보면, pH는 토양별로 별 차이를 보이지 않으나, 산토양의 경우 가장 산성을 띠며 그 분산범위는 토양종류별로 거의 동일하게 나타난다 (Table 6). 작열감량은 산림토양이 제일 높은 값을 보이며, 밭토양, 산토양 순으로 감소한다. 한편 pH와 작열감량 모두 분석대상 원소 대부분에 대해 유의한 상관관계를 나타내지 않아 이들 토양특성이 원소분산에 미치는 영향이 기반암의 특성에 비해 상대적으로 약한 것으로 판단된다. As, Co, Cu, Fe, Pb, Sb, Th, U, W 등의 원소는 밭토양이나 산림토양에 비해 산토양에서 더 높은 함량을 나타내고 있다. Cd, Cs, Mo는 밭토양에서 가장 높은 값을 보

Table 6. Element concentrations in various soils overlying black shale and slate (unit in ppm).

| | Farmland (n=21)* | Forest (n=19) | Mountain (n=13) | Total (n=53) |
|---------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| pH | 4.7 (3.7~6.5)** | 4.3 (3.6~6.5) | 4.4 (3.4~6.4) | 4.5 (3.4~6.5) |
| L.O.I. (%) | 5.8 (1.9~13.6) | 6.8 (3.6~9.8) | 5.0 (2.2~9.0) | 5.9 (1.9~13.6) |
| As | 22.8 (6~100) | 47.4 (12~340) | 86.0 (11~540) | 49.5 (6~540) |
| Ba | 1827 (370~15000) | 1407 (520~4000) | 3805 (560~35000) | 2236 (370~35000) |
| Cd | 2.09 (0.40~20.1) | 1.19 (0.20~2.90) | 1.82 (0.40~5.00) | 1.69 (0.20~20.1) |
| Co | 22.8 (13.0~57.0) | 27.5 (13.0~75.0) | 28.1 (13.0~50.0) | 26.0 (13.0~75.0) |
| Cr | 98.0 (23~130) | 113.9 (79~280) | 113.6 (75~210) | 108.1 (23~280) |
| Cu | 55.6 (25.6~174.9) | 70.8 (20.1~216) | 80.8 (28.7~300) | 68.2 (20.1~300) |
| Fe(%) | 4.79 (3.30~8.80) | 4.69 (3.48~7.03) | 5.41 (3.68~8.49) | 4.93 (3.30~8.80) |
| Hf | 6.8 (4.0~9.0) | 7.1 (3.0~9.0) | 7.0 (3.0~9.0) | 7.0 (3.0~9.0) |
| Mo | 18.6 (<1~240) | 11.5 (<1~51) | 12.5 (<1~42) | 14.3 (<1~240) |
| Pb | 50.8 (13.6~182.4) | 39.2 (18~166) | 55.6 (22.4~134) | 48.0 (13.6~182) |
| Sb | 1.97 (0.3~11.0) | 1.63 (0.9~4.4) | 2.47 (1.0~9.8) | 1.99 (0.3~11.0) |
| Th | 17.5 (9.0~24.0) | 18.7 (16.0~23.0) | 20.0 (15.0~28.0) | 18.6 (9.0~28.0) |
| U | 23.7 (1.4~320) | 37.5 (2.9~450) | 70.8 (4.0~860) | 42.0 (1.4~860) |
| W | 3.53 (<1~14) | 3.47 (<1~17) | 5.20 (<1~32) | 3.98 (<1~32) |
| Zn | 213 (77~1100) | 140 (50~380) | 223 (83~540) | 190 (50~1100) |

* number of soil samples

** range of pH, L.O.I. and elements

이며, 밭토양에서 그 분산범위가 넓게 나타난다.

암석-토양간 원소의 분산

암석에 일차분산된 원소는 모암의 풍화 작용의 결과로

형성되는 토양이나 표사 등에 재분포되며, 이러한 풍화산물이 운반 퇴적될 때 기계적 및 화학적 요인에 의해 자연수와 같은 새로운 모체에 재분포되기도 한다. 그 분산의 정도는 원소의 지구화학적 환경에 따른 이동도에 좌우되므로, 시료채취 지점의 Eh, pH, CEC, 유기물 함량 등에 따라 토양중에 분산되는 중금속의 분산양상이 달라진다 (전효택 등, 1993).

암석과 토양에서 공통적으로 분석된 원소는 As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, W, Yb, Zn 등 29개 원소로, 이들 원소들이 암석과 토양에서 다른 원소들에 대하여 나타내는 상관도 분석을 통하여 암석과 토양중 분산특성에 유사성을 파악하고자 하였다. 이들 원소 중 암석과 토양중에서 다른 원소들과의 상관관계가 유사하게 나타나는 원소는 Ba, Cd, Ce, Co, Cs, Eu, La, Nd, Sc, Yb 등의 원소들로, Perel'man에 의한 구분 (Rose *et al.*, 1979)에 따르면 이들 원소들은 pH 5~8의 산화환경에서 이동도가 상대적으로 낮은 원소들이며 (Ba, Cd, Co의 경우 상대적인 이동도 K=0.1~1; slightly mobile, Ce, Cs, Eu, La, Nd, Sc, Yb의 경우 K<1; immobile)가 낮은 원소의 경우 암석과 토양에서의 상관관계에 유사성이 큰 것으로 나타나는데, 이는 이들 원소들의 지구화학적 이동도가 다른 원소들에 비해 상대적으로 낮아 분산의 정도가 크지 않기 때문으로 판단된다.

암석이 채취된 지점에서 함께 채취된 9개시료에 대하여

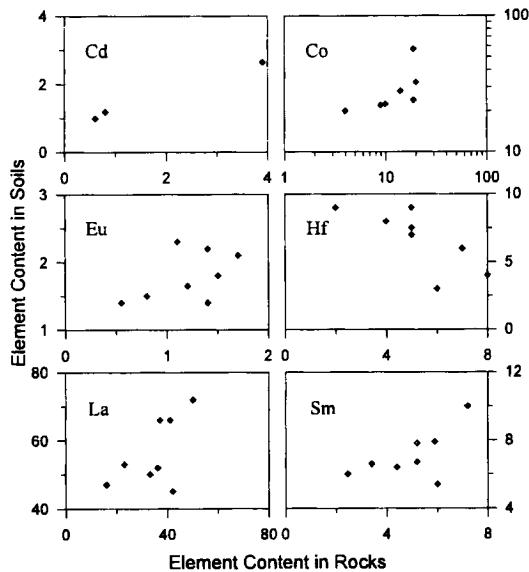


Fig. 5. Relationship between element concentration in rock and residual soils (unit in ppm).

암석중 원소함량과 토양중 원소함량과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서도 알 수 있는 바와 같이, 비록 비교가능한 시료의 개수는 많지 않으나, Cd, Co 등의 원소와 Eu, La, Sm 등의 희토류 원소의 경우 암석에서의 함량과 토양중 원소함량에 상관성이 존재하며, Hf만이 암석에서의 함량과 토양중 원소함량사이에 예외적으로 (-)의 상관성을 나타낸다. Table 7에는 암석과 토양중 원소함량을 이용하여 계산된 상대적인 비값을 나타내었는데, 잠재적 독성원소인 As, Ba, Co, Cs, Mo, Ni, Pb, Sb, U, Zn 등의 원소에서 높은 상대적인 비값이 구해지므로, 이들 원소들은 암석에서보다 그 상부토양에서 집적되는 것으로 나타났다.

판별분석 (Discriminant analysis)

판별분석은 자료들을 집단들로 구분하여 집단간 분산은 커지게 하고 집단내의 분산은 작아지도록 하여 집단을 구분할 수 있는 선형결합식을 도출하고, 여러 독립변수들 가운데서 집단구분에 영향을 미치는 의미있는 변수를 발견하기 위한 통계적 기법이다 (Davis, 1986).

Table 7. Relative ratios of trace element concentrations in soils to those in black shales and slates.

| Element | Mean | Median | Range | |
|---------|-------|--------|-------|----------|
| As | 30.68 | 9.87 | 1.70 | — 158.82 |
| Ba | 5.06 | 3.00 | 0.38 | — 25.42 |
| Cd | 1.27 | 1.38 | 0.68 | — 1.66 |
| Ce | 1.62 | 1.40 | 1.05 | — 2.56 |
| Co | 2.51 | 2.35 | 1.26 | — 5.00 |
| Cr | 1.61 | 1.60 | 0.67 | — 3.24 |
| Cu | 2.34 | 2.34 | 0.62 | — 3.74 |
| Cs | 3.53 | 3.53 | 0.54 | — 8.00 |
| Eu | 1.61 | 1.57 | 1.00 | — 2.55 |
| Fe | 2.18 | 1.95 | 0.97 | — 5.05 |
| Hf | 1.63 | 1.50 | 0.50 | — 4.50 |
| La | 1.76 | 1.61 | 1.07 | — 2.94 |
| Lu | 1.17 | 1.02 | 0.78 | — 2.30 |
| Mo | 2.70 | 2.70 | 0.53 | — 4.86 |
| Na | 1.49 | 1.00 | 0.08 | — 3.86 |
| Nd | 2.08 | 1.73 | 0.78 | — 4.33 |
| Ni | 4.97 | 4.98 | 0.86 | — 13.49 |
| Pb | 3.88 | 3.88 | 1.54 | — 7.12 |
| Rb | 1.32 | 1.31 | 0.53 | — 2.35 |
| Sb | 4.47 | 2.98 | 0.81 | — 16.33 |
| Sc | 1.61 | 1.55 | 0.80 | — 3.52 |
| Sm | 1.53 | 1.45 | 0.90 | — 2.45 |
| Th | 1.31 | 1.31 | 0.79 | — 2.01 |
| U | 9.04 | 1.60 | 0.19 | — 59.26 |
| Yb | 1.50 | 1.46 | 1.00 | — 3.04 |
| Zn | 5.35 | 5.35 | 0.53 | — 16.92 |

옥천대에서 우라늄을 함유하는 지층은 소위 구룡산층(또는 창리층)의 중부에 국한해서 협재하는 흑색점판암층으로 (이대성 등, 1986), 이 연구에서는 채취된 잔류토양을 대상으로 이를 흑색세일과 점판암의 잔류토양을 한 집단으로 구분하고, 천매암 및 석회암질과 판입암의 잔류토양을 집단으로 구분하여 자료집단간에 지구화학적 특성차이를 가장 잘 설명할 수 있는 원소를 도출하고자 하였다. 판별분석에는 토양에서 첫째, 흑색세일 및 점판암지역에 부화되어 있는 원소와 둘째, 기반암의 영향을 잘 반영하는 원소라는 기준을 고려하여 As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sc, U, Zn 등의 12개 원소를 투입하였다.

Fig. 6에서 eigenvalue는 시료집단간의 분산을 집단내의 분산으로 나누어준 값으로 이 값이 클수록 좋은 판별함수가 된다. 판별함수 1의 eigenvalue는 0.857로 57.92%의 분별력을 가지며 판별함수 2의 eigenvalue는 0.623으로 42.08%의 분별력을 갖고 있다. 표준화된 canonical discriminant function coefficient는 판별식 1에서 Cr (0.737), U (-0.693), Mo (0.610), Sc (-0.559)의 순으로 나타났으며, 판별식2에서 U (2.275), Cr (-2.251), Sc (1.834), Ba (-0.905)의 순으로 나타났다. 따라서 이들 원

소가 기반암별 토양구분시 가장 큰 영향을 미치는 원소로 나타났다. 판별분석 결과로 얻어진 판별점수를 각 지역별로 도시하여 나타내면 판별함수1에 의해 흑색세일 및 점판암 지역 (group 1)과 천매암 및 석회질암 지역 (group 2)으로 구분되었으며, 판별함수2에 의해 흑색세일 및 점판암지역, 천매암 및 석회암질 지역 (group 1, 2)과 판입암 지역 (group 3)으로 구분되었다 (Fig. 6). 이 때 구해진 판별함수에 원소를 재투입한 결과 원래의 그룹에 정확히 재분류된 비율은 86.0%였다.

잠재적 독성원소들의 분산패턴

중금속의 분산특성 결과는 각각 원소들의 부화특성 결과를 나타낼 수 있지만 여러 원소에 의한 종합적인 부화양상을 규명하기는 힘들다. 중금속에 의한 토양내 부화정도를 평가하기 위해서는 각 원소에 대한 분산특성 외에 이를 원소들로부터 부화정도 평가에 의미있는 함수를 도출해 내는 것이 필요하다. 자연적이든 인위적인 원인이든 환경에의 영향을 평가하기 위해서는 부화의 정도를 비교할 수 있는 의미있는 배경값의 설정이 중요한데 (Porter *et al.*, 1995), 부화지수는 토양에 포함되어 있는 잠재적 독성중금속의 함량을 토양내의 건강에 악영향을 미친다고 판단되는 기준값 (tolerable level)으로 나누어 준 후 합한 값을 지수산출에 투여된 원소의 수로 나누어 준 값이다. 이 때 기준값으로는 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 토양중 독성중금속의 허용한계치를 이용하였으며, Ba의 경우에는 네델란드의 오염된 토양에 대한 기준값중 c-level indicative value (indicative value for cleaning-up)를 이용하였다.

부화지수 (Enrichment Index; E.I.)를 구하기 위해서 토양오염과 관련된 원소종에 연구지역에서 심각하게 부화된 것으로 나타난 As, Ba, Cr, Mo 등의 원소함량을 이용하였으며, Fig. 7에 이들 원소들의 분산유형을 나타내었다. 이때 부화지수는 다음과 같은 식으로 구하였다.

$$E.I. = \frac{As20 + Ba2000 + Cr100 + Mo5}{4}$$

이렇게 구해진 부화지수는 과거 우라늄정밀탐사와 관련하여 지하심부 (150m)에서 이상대가 발견되었던 곳의 상부토양에서 높은 값 (E.I.5)을 보임이 확인되었으며, 이는 우라늄에 대한 토양지구화학도의 작성결과와 유사한 경향성을 나타낸다 (Fig. 8).

흑색세일 및 점판암분포지역과의 비교

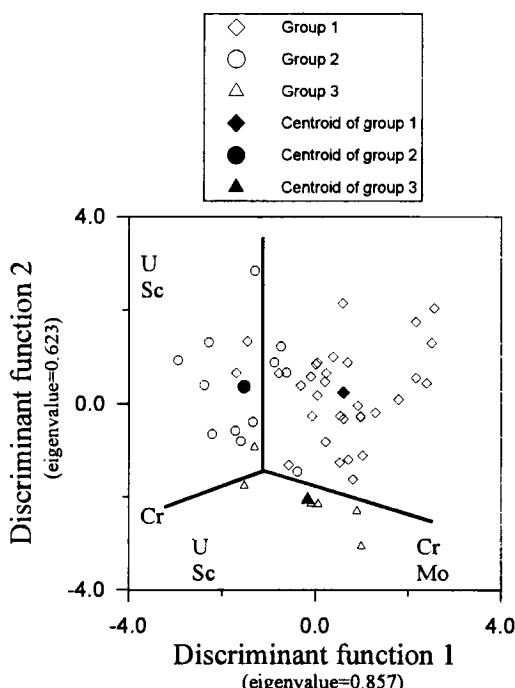


Fig. 6. Plot showing scores and centroids on first and second discriminant functions. Group 1; Residual soil derived from black shale and slate, Group 2; Residual soil derived from Calcareous and Phyllitic rock, Group 3; Residual soil from Quartz porphyry and Biotite granite.

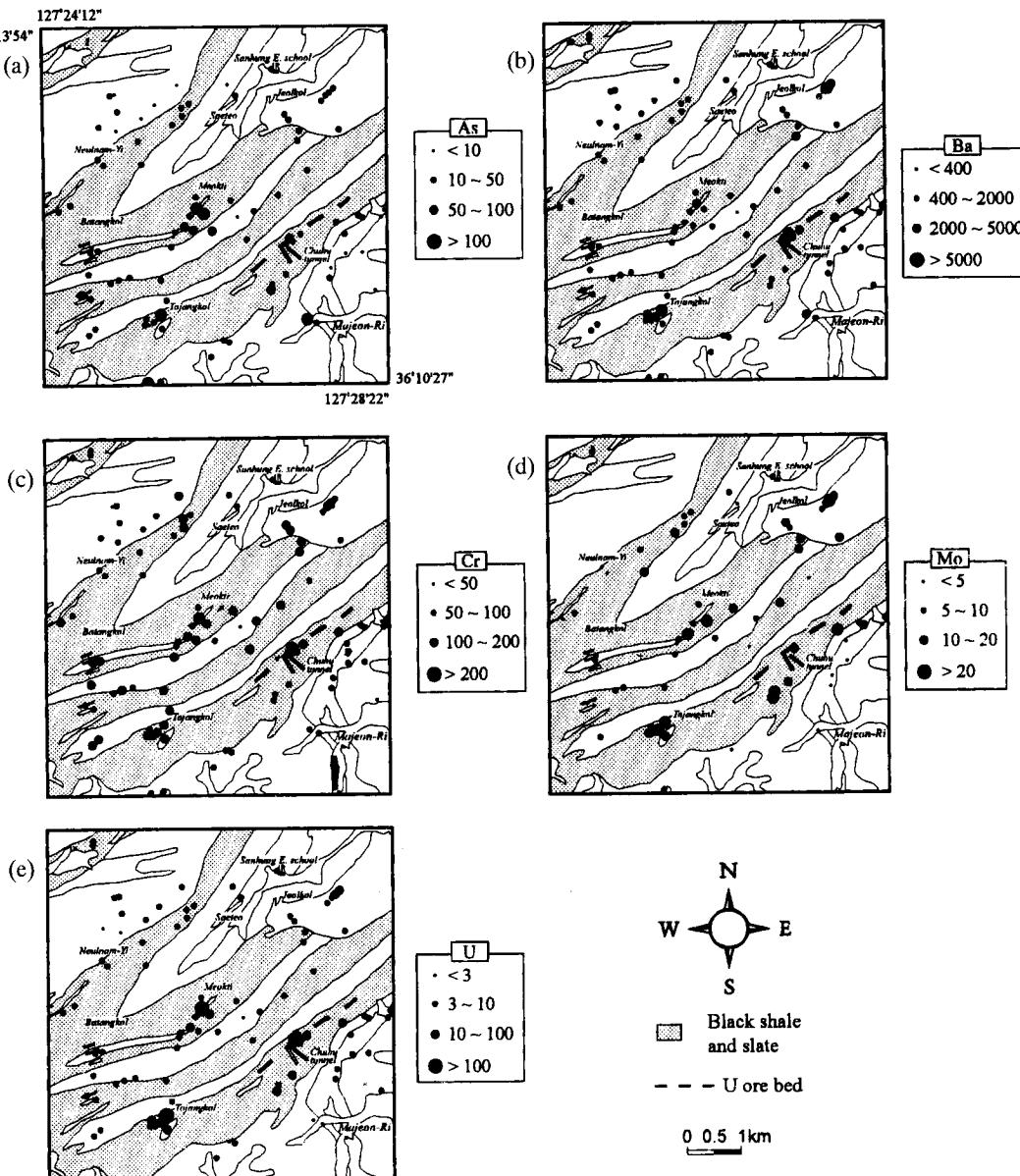


Fig. 7. Element concentration of soils (unit in ppm) and enrichment index in the study area. (a) As; (b) Ba, (c) Cr; (d) Mo; (e) U. Dotted part means the area covered with black shale and slate.

흑색세일과 점판암분포지역에서 지역별로 나타나는 토양중 원소함량의 차이를 알아보기 위하여 기존의 환경지구화학적인 연구에 의해 발표된 자료를 정리하였다 (전효택, 정명채, 1991; Kim, 1993; Chon *et al.*, 1996). 상기한 자료들은 연구자에 따라 서로 다른 분석방법을 이용하였으므로 직접적인 비교에는 어려움이 있다.

덕평리지역은 암석과 토양에 대한 환경지구화학적인

연구가 많이 수행된 곳으로, 이 지역에 대한 자료는 3개의 자료집단의 평균을 구한 것이다. 덕평리 지역은 오르도비스기의 이원리층 (함력 사질 천매암), 구룡산층 (흑색세일 및 점판암), 화전리층 (결정질 석회암, 석탄질 점판암)이 분포하며, 구룡산층에 함우라늄 흑색세일이 협재하는 것으로 알려져 있다. 금관리 지역 역시 구룡산층으로 이루어져 있으며, 주로 흑색점판암이 분포하고 있고, 구룡산

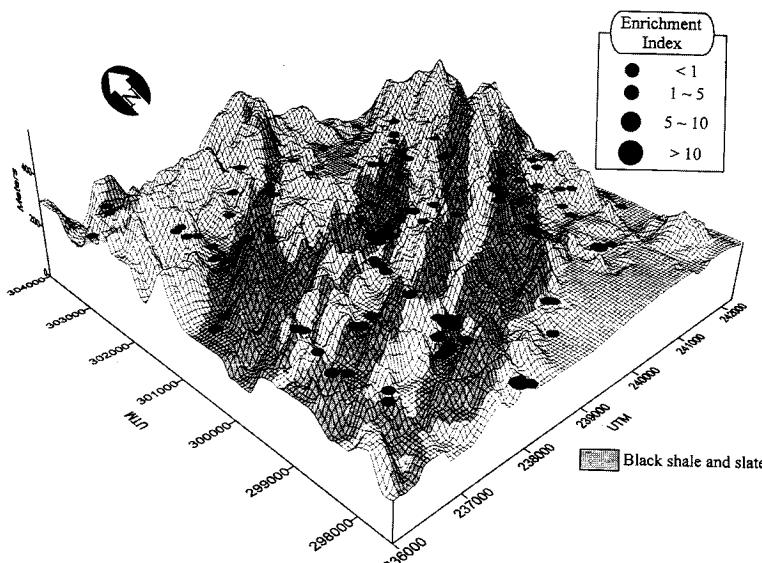


Fig. 8. Perspective enrichment index map of soils in the study area. Dotted part means the area covered with black shale and slate.

층의 흑색점판암내에 협재되어 나타나는 흑색세일은 거의 존재하지 않는다. 이원리지역은 구룡산층, 운교리층, 이원리층 및 후기 오르도비스기의 문주리층(천매암)이 분포하며 쥬라기의 보은화강암이 배태되어 있다. 문주리층의 주요 구성암은 이질원암인 연녹희색 천마암 또는 점판암이며 그밖에 약간의 탄질물이 함유된 흑색세일도 상부에 협재한다.

잠재적 독성원소의 대부분이 덕평리 지역과 추부지역에서 최고치를 나타남을 관찰할 수 있었다. 잠재적 독성원소 중 As, Cd, Co, Cr, U, Zn은 추부지역에서 최고치를, Cu, Mo, Ni, Se, V는 덕평리의 친류토양에서 최고치를 나타내었으며, 다음이 금관리, 이원리의 순이나, 추부지역의 자료는 분산이 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 덕평리와 추부지역에서 독성원소 함량의 최고치는 과거에 우라늄탐사와 공간적으로 관련을 보여, 덕평리에서는 우라늄개발을 위해 개도굴진 및 사면절단을 하였던 곳에서 최고치 (314.2 ppm As, 347 ppm Mo, 30.1 ppm Se, 45.8 ppm Sb)를 나타내었으며 (Chon *et al.*, 1996), 추부지역에서는 우라늄광화대가 존재하는 것으로 알려진 추부터널의 북동쪽 직상부와 우라늄정밀탐사가 진행되었던 도장골의 친류토양에서 최고치를 나타내었다. Fig. 9는 이들 지역의 원소함량을 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 토양중 잠재적 독성원소의 허용한계치로 나누어 표시한 것이며, U는 전세계 토양중 U 함량의 평균값 (0.79~11 ppm)인 10 ppm으로 원소함량을 나누어 표시한 것이다. 이 값이 1을

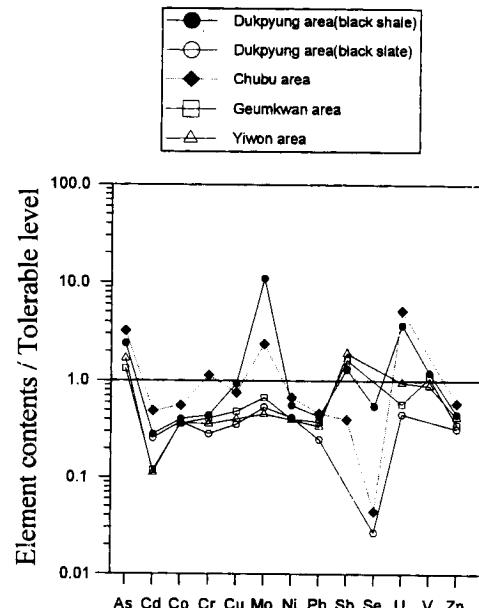


Fig. 9. Element concentrations in residual soils derived from black shales and slates in different areas (normalized by tolerable level).

넘을 경우 인간과 동물의 건강에 악영향을 미칠 것이라고 판단할 수 있다. As, Mo, Sb의 경우 이 값을 훨씬 상회하는 것을 알 수 있으며, 특히 As와 Sb는 비록 지역내 토양 중 원소함량의 평균값을 이용한 것이긴 하나 네 지역 모두

에서 1이상의 값을 나타내었으며, Mo는 덕평리의 잔류토양에서 10이상의 높은 값을 나타내었다.

결 론

옥천계 흑색세일 및 점판암이 존재하는 추부지역의 암석과 토양을 대상으로 화학분석을 수행하고, 토양의 pH와 작열감량을 측정하고, 통계분석과 부화지수를 도출한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 암석중 주성분원소의 경우 추부지역의 흑색세일 및 점판암은 국내 다른 지역 (이원리, 고석리, 정방리, 덕평리)의 흑색점판암에 비해 Al은 감소된 특징을, Ca는 부화되어 있는 특징을 보이며, 분석된 미량원소의 대부분이 옥천계 흑색세일중 평균함량보다는 그 함량이 낮게 나타나나, 다른 지역의 흑색점판암에 비해서는 부화되어 있는 양상을 보인다.

2. 토양의 pH 측정결과, 대부분의 토양이 산성환경 ($\text{pH } 3.5\sim6.5$)에 속하였으며, 흑색세일 및 점판암 분포지역의 토양을 밭토양과 산림토양, 산토양으로 구분하였을 산토양에서 가장 낮은 값을 보였으나, 그 분산범위는 거의 유사한 것으로 나타났다.

3. 토양의 작열감량 측정결과 산림토양에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 밭토양, 산토양순으로 감소하는 데, 그 차이는 크게 나타나지 않았으며, 밭토양의 경우에 그 분산범위가 가장 큰 것으로 나타났다.

4. 암석과 토양이 같은 지점에서 채취된 시료에 대한 상관관계 분석결과, 산성산화환경에서 상대적인 이동도가 낮은 Ba, Cd, Co 등의 원소 ($K=0.1\sim1$; slightly mobile) 와 Ce, Cs, Eu, La, Nd, Sc, Yb 등의 원소 ($K<0.1$; immobile)에서 암석과 토양중 원소함량을 이용한 상관관계에 유사성이 나타나므로 이들 원소의 비교적 짧은 거리에서의 암석에서 토양으로의 분산은 지구화학적 이동도에 의해 설명될 수 있다.

5. 토양중 원소함량을 이용한 판별분석 결과 기반암별로 토양을 구분하였을 때, 구분에 영향을 주는 원소는 As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Sc, U 등으로 이 중 U, Sc, Cr, Mo의 원소가 구분에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

6. 연구지역내에서 토양내에 부화된 것으로 나타난 As, Ba, Cr 및 Mo에 대하여 부화지수를 구하고, 이를 도시하였을 때, 흑색세일 및 점판암 분포지역을 따라 부화지수가 높게 나타났으며, 토양중 우라늄함량을 이용한 지구화학도와 일치하는 결과를 보여, 이 지역에서 우라늄의 부화가 토양에서의 잠재적 독성원소의 부화와 관련되어 있음을 알 수 있었다.

7. 흑색세일 및 점판암이 분포하는 덕평리, 이원리, 금관리와 추부지역에서 네 지역 모두 토양에서 As, Mo, Sb, V에 의한 부화가 진행된 것으로 나타났다.

사 사

이 연구는 교육부의 “옥천대의 지질환경학적 연구 (BSRI-94-5415)”의 일부이며 분석비의 일부는 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터의 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 김규한 (1986) 옥천변성대내에 분포하는 우라늄광상의 동위원소 지구화학적 연구. 광산지질, 19권특별호, p. 163-173.
- 김문영, 이동진 (1984) 옥천충군내 우라늄 광물에 대한 광물학적 연구. 한국동력자원연구소 조사보고서, 83-광물자본-4-12, p. 129-155.
- 김선억, 정창순, 박석환, 배용환, 임춘탁, 강양평 (1970) 함우라늄 및 바나듐 흑색 세일과 점판암에 대한 조사연구보고. 광상연구보고 4호, p. 232-292.
- 김옥배, 전용원 (1980) 옥천계 함우라늄 단층중에 존재하는 우라늄의 성인에 관한 실험적인 연구. 대한광산학회지, 17권, p. 57-66.
- 김옥준 등 (1982) 한국의 지질과 광물자원. 김옥준교수 정년 퇴임기념 논문집, 연세대학교 지질학과 동문회, p. 33-44.
- 김종환, 김길승, 장태진 (1979) 우라늄 광역 지질조사 (강릉단전, 충남단전). 자원개발연구소 조사연구 5호, p. 149-169.
- 김종환, 조규장, 김선억, 정현숙, 조진동 (1974) 괴산지역 우라늄 탐사 종합 보고. 지질광물연구소 지질광상조사보고 2호, p. 1-122.
- 박중권, 김종환, 김정택, 김대업, 임현철 (1983) 미원 동북부 지역 우라늄 광상조사연구. 우라늄 정밀조사연구, 한국동력자원연구소 조사보고서 82-핵연자료-2-14, p. 7-56.
- 소칠섭, 강정국 (1978) 옥천계 함우라늄 변성지질과 광물학적 지구화학적 연구. 지질학회지, 14권, p. 93-102.
- 이대성, 윤석규, 이종혁, 김정택 (1986) 옥천대 우라늄지층의 구조규제 및 지구화학적 특성연구. 광산지질, 19권특별호, p. 19-41.
- 이대성, 윤현수 (1979) 해남지역에 분포된 우황리층내 흑색세일의 유기 지구화학적 연구. 광산지질, 12권, p. 207-221.
- 이동진 (1986) 옥천계 흑색슬레이트내 부존하는 저품위 우라늄광석에 대한 광물학적 연구. 광산지질, 19권, p. 133-146.
- 이민성 (1978) 옥천계 함우라늄 지층 주변에 관입분포하는 화강암류의 지구화학. 대한지질학회지, 14권, p. 113-119.
- 이민성, 전효택 (1980) 옥천대 함우라늄 지층중의 U과 타성분과의 상관관계. 광산지질, 13권, p. 242-246.
- 이상만, 김형식, 나기창 (1980) 한국지질도 대전도록 및 설명서. 자원개발연구소.
- 전효택, 김종대, 김옥배, 민경원, 박영석, 윤정한 (1993) 응용지구화학. 서울대학교 출판부, 380p.
- 전효택, 정명채 (1991) 함우라늄 흑색세일 분포지역에서의 유독성원소들의 분산에 관한 지구화학적 연구. 광산지질, 24권, p. 245-260.
- 한국동력자원연구소 (1985) 우라늄 정밀조사연구. 한국동력자원연구소 연구보고서 85-23, 75p.

- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer-Verlag, 533p.
- Alloway, B.J. (ed.) (1995) Heavy metals in soils. 2nd ed., Blackie Academic & Professional, 368p.
- Armands, G (1972) Geochemical studies of uranium and vanadium in a Swedish alum shale. Stockholm Contribution in geology, No. 27, p. 1-148.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) (1988~1995) Public Health Statement; <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxProfiles/>, ToxFAQs; <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxFAQs/>.
- Brooks, R.R. (1983) Biological methods of prospecting for minerals. John Wiley and Sons Inc., 321p.
- Carter, M.R. (ed.) (1993) Soil sampling and methods of analysis, LEWIS PUBLISHERS, 823p.
- Chon, H.T., Cho, C.H., Kim, K.W. and Moon, H.S. (1996) The occurrence and dispersion of potentially toxic elements in areas covered with black shales and slates in Korea. Applied Geochemistry, v. 11, p. 69-76.
- Coveney, R.M.Jr. and Glascock, M.D. (1989) A review of the origins of metal-rich Pennsylvanian black shales, central U.S.A., with an inferred role for basinal brines. Appl. Geochem., v. 4, p. 347-367.
- Crépin, J and Johnson, R.L. (1993) Soil sampling for environmental assessment. In Carter, M.R. (ed.), Soil sampling and Methods of Analysis. LEWIS PUBLISHERS, p. 19-24.
- Davis, J.C. (1986) Statistics and data analysis in geology. 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 646p.
- Eastman, J.R. (1992) IDRISI User's guide. Worcester, Massachusetts, Clark University, 213p.
- Govett, G.J.S. (1983) Rock geochemistry in mineral exploration. Elsevier Sci. Pub. Co., 460p.
- Hesse, P.R. (ed.) (1971) A textbook of soil chmical analysis. New York, Chemical Pub. Co., 520p.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., 315p.
- Kim, J.H. (1987) Caledonian Ogcheon orogeny of Korea with special reference to the Ogcheon uraniferous marine black slate, PhD thesis.
- Kim, J.H. (1989) Geochemistry and genesis of the Gu-ryongsan (Ogcheon) uraniferous black slate. J. Korean Inst. Mining Geol. v. 22, p. 35-63.
- Kim, K.W. (1993) Influence of uraniferous black shales on trace elements in soils and crops in Korea. PhD thesis, University of London.
- Kim, K.W. and Thornton, I. (1993) Influence of Ordovician uraniferous black shales on the trace element composition of soils and food crops in Korea. Appl. Geochem., Suppl. Issue No. 2, p. 249-255.
- Porter, E.L., Kent, R.A., Andersen, D.E., Keenleyside, K. A., Milne, D., Cureton, P., Smith, S.L., Drouillard, K. G. and MacDonald, D.D. (1995) Development of proposed Canadian environmental quality guidelines for cadmium. J. Geochem. Expl., v. 52, p. 205-219.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) Geochemistry in mineral exploration. 2nd ed., Academic Press, 657p.
- Rump, H.H. and Krist, H. (1988) Laboratory manual for the examination of water, waste water and soil. VCH Verlagsgesellschaft, 190p.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, Geological society of America bulletin, v. 72, p. 175-192.
- Vine, J.D. and Tourtelot, E.B. (1970) Geochemistry of black shale deposits - a summary report. Econ. Geol., v. 65, p. 253-272.
- Vine, J.D. (1984) History of investigations of geochemistry of black shale. Proc. 27th Int. Geol. Cong., v. 21, p. 85-98.

1997년 3월 22일 원고접수