

충주호 상류, 상곡광산 수계에 분포하는 토양과 하상퇴적물의 중금속 오염

Heavy Metal Contamination of Soils and Stream Sediments at the Sanggok Mine Drainage, Upper Chungju Lake, Korea

이현구(Hyun - Koo Lee)* · 이찬희(Chan - Hee Lee)*

요 약 : 상곡광산은 캄브로-오르도비스기의 석회질암내에 발달된 열극을 교대한 다금속광산이다. 광산 부근에는 상당량의 폐석과 광미가 방치되어 있으며, 폐갱도에서 유출되는 갱내수는 여과없이 하천을 따라 이동되어 상수원 및 농경지로 유입되고 있다. 토양과 퇴적물의 주성분 원소는 시료에 따라 조성 차이가 심하나 Fe, Mn, Ca 및 Na이 부화되어 있고, 특히 광미야적장 토양에서는 Fe (평균 18.58 wt.%)와 Mn (4.18 wt.%)의 함량이 아주 높다. 광미야적장 토양에서 검출된 중금속의 평균함량은 Ag=10, As=2278, Cd=7, Cu=206, Pb=1372, Sb=14 및 Zn=2231 ppm이며, 광산수계의 퇴적물에는 Ag=1, As=146, Cd=1, Cu=39, Pb=146, Sb=2, Zn=259 ppm이 함유되어 있는 것으로 보아, 독성원소들은 적어도 수 km 하류까지 이동되었을 것으로 보인다. 비광산수계 퇴적물의 조성으로 표준화한 주원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=1.54, 광미야적장 토양=6.84로서 높은 이상치를 갖는다. 희토류원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=0.92, 광미야적장 토양=0.52이다. 환경적 독성원소 (As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn)를 비광산수계 퇴적물의 조성으로 표준화한 부화지수는 광산수계 퇴적물=2.42, 광미야적장 토양=25.47 이다. EPA의 환경오염 기준치로 표준화된 부화지수는 비광산수계 퇴적물=0.53, 광산수계의 퇴적물=1.84, 광미야적장 토양=23.71 이다. 퇴적물과 토양의 X-선 회절분석 결과, 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나 모든 시료에서 동일한 광물조성(방해석, 돌로마이트, 마그네사이트, 석영, 운모, 녹니석 및 점토광물)을 갖는다. 중금속 오염이 심한 토양과 퇴적물을 비중분리하여 반사현미경으로 관찰하면 황철석, 유비철석, 섬아연석, 방연석, 침철석 및 수산화 광물들이 많이 관찰되는 것으로 보아, 이 광물들이 오염원으로 작용하고 있음을 보인다.

Abstract : Heavy metal contamination in subsurface soils and stream sediments at the Sanggok mine area were investigated on the basis of major, trace and rare earth elements geochemistry and mineralogy. The Sanggok mine area is mainly composed of Cambro-Ordovician carbonate rocks. The mine had been mined for Pb-Zn-Fe and Au-Ag, but already closed in past. For major elements, especially Fe (mean value=18.58 wt.%) and Mn (mean value=4.18 wt.%) are enriched in soils, and the average enrichment indices of soils and sediments are 6.84 and 1.54, respectively. The average enrichment index of rare earth elements are 0.92 of mining drainage sediments and 0.52 of subsurface soils on the tailing dam. Concentrations of minor and/or environmental toxic elements in those samples range from 29 to 3400 for As, 1 to 11 for Cd, 35 to 292 for Cu, 50 to 1827 for Pb, 1 to 22 for Sb and 112 to 2644 for Zn. Extremely high concentrations (mean values) are found in subsurface soils on the tailing dam (As=2278, Cd=7, Cu=206, Pb=1372, Sb=14 and Zn=2231 ppm, respectively). Average enrichment index normalized by composition of non-mining drainage sediments is 2.42 in mining drainage sediments and 25.47 in subsurface soils on the tailing dam. Based on EPA value, enrichment index of toxic elements is 0.53 in non-mining drainage sediments, 1.84 in mining drainage sediments and 23.71 in subsurface soils on the tailing dam. As a results from X-ray powder diffraction method, mineral composition of soils and sediments near the mine area varied in part, and are calcite, dolomite, magnesite, quartz, mica, chlorite and clay minerals. With the separation of heavy minerals, soils and sediments of highly concentrated toxic elements included some pyrite, arsenopyrite, sphalerite, galena, goethite and hydroxide minerals on the polished sections.

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

서 언

폐광지역의 광해문제는 장기간 지속적으로 발생하는 현상이기 때문에 심각한 사회문제를 유발할 수 있으며, 적절한 대응책이 강구되지 않을 경우에는 오염의 영향권이 점차 확대되어 자연경관을 해치는 것은 물론 생태계의 파괴를 초래할 수도 있다. 지표환경에서 지구화학적 오염원소들의 존재와 거동은 기반암의 종류에 따라 다르고, 독성원소들의 재분배를 조절하는 과정은 기후 및 풍화의 조건에 따라 차이가 있다. 이들은 지하수, 토양, 퇴적물 및 식생에도 직접적인 영향을 끼친다(Axtmann and Luoma, 1991; Fuge *et al.*, 1989). 선진국에서는 이미 환경유해원소의 오염이 주거환경, 토양, 지하수, 경작활동 및 인간의 건강에 미치는 영향을 연구하고 있으며, 특히 광업활동에 따른 점오염원의 영향과 환경문제 해결에 관한 많은 연구가 있다(Levy *et al.*, 1992; Merrington and Alloway, 1994; Boulton *et al.*, 1994; Schuiling, 1990).

옥천대의 중앙부에 속하는 황강리 광화대는 약 60여개의 크고 작은 금속(W-Mo, Fe, Cu-Pb-Zn 및 Au-Ag) 및 비금속(형

석, 중정석, 활석, 석회석, 흑연 및 무연탄) 광상이 분포하는 우리나라의 대표적인 광화대이다. 대부분의 금속광상은 옥천누층군 및 조선누층군의 퇴적암류를 관입한 주라기의 제천화강암체, 백악기의 월악산, 무암사 및 수산 화강암체 부근에 부존하는 것으로서, 접촉 및 열수교대형 광상과 열수맥상광상이다(김옥준과 김규한, 1974; 박희인 외, 1981; 윤석규 외, 1986; So and Yun, 1992).

상곡광산은 황강리 광화대의 동북단에 위치하며 연-아연 및 금-은을 채광한 광산이다. 광산부근에는 대규모의 갱도(수갱, 수평갱)가 개설되어 있으며 선광장도 있었다(대한광업진흥공사, 1987; 1988). 선광장 주변에는 광미를 폐기한 것으로 보이는 계단식 야적장이 있다. 이 야적장은 사방공사의 흔적이 있으며, 표면의 식생과 토양의 특성으로 볼 때 매립시에는 광미와 흙을 혼합하여 시공한 것으로 보인다. 또한 식목과 육림에 의하여 어느 정도 복원된 모습을 보이거나(Figure 1A), 곳곳에서 침출수가 유출되어 소규모의 하천을 이루고 있다. 이 소하천에는 적화 및 백화현상이 뚜렷하며 회백색 및 적갈색의 침전물들이 많이 관찰된다(Figure 1B).

이 연구는 상곡광산의 수계와 주변의 토양에 존재하는 환경유해원소를 대상으로 지구화학적 오염특성을 규명한 것이다. 따라서 광산부근에 발달하는 수계를 광산수계(광상, 선광장 및 광미야적장이 분포하는 수계)와 비광산수계(광화작용 및 광산활동이 없는 수계)로 나누어 하상퇴적물 및 광미야적장의 토양을 채취하여 주원소, 희토류원소 및 미량원소를 분석하였다. 또한 광업활동(채광 및 선광)과 폐광(광폐석, 광미 및 갱내수)에 따른 환경적 독성원소들의 오염상태와 이들의 지구화학적 분산, 이동 및 부화를 고찰하였다.

지질 및 광상

상곡광산은 한때 삼보연철광산 또는 광산광산으로 불리던 연-아연 광상으로서, 충주호 상류의 충청북도 단양군 적성면 상원곡리(37°02'45" N, 128°14'10" E)에 위치한다. 광산부근의 지질은 캄브로-오르도비스기의 대석회암층군에 대비되는 홍월리층과 삼태산층의 석회암질암이 분포하며, 옥천누층군에 대비되는 서창리층 및 이를 부정합으로 피복한 금수산 규암층으로 구성되어 있다. 이 지층들은 백악기 이후의 흑운모 화강암과 산성암맥에 의하여 관입되어 있다(Figure 2).

연구지역의 북동부에 분포하는 홍월리층은 영월형 조선누층군의 외곡층에 대비되며, 주로 돌로마이트(dolomite)로 구성되어 있다. 암상은 담회색 내지 암회색을 보이는 것이 대부분이나 부분적으로 회백색 또는 담홍색을 보이기도 한다. 거의 결정질로 이루어져 있으며 편리의 발달이 희미한 피상을 이룬다. 삼태산층은 홍월리층을 정합적으로 피복하며 영월지역의 문곡층에 대비되던 층이다(김기완 외, 1967). 암상은 담회색 내지 암회색으로 층리의 발달이 양호한 석회암질암이나, 부분적으로 호운펠스화되어 있기도 하며 일부는 석회규산염화 작용을 받았다. 이 층들의 주향은 N35~55°W에 60~80°NW로 경사하며, 부분적으로 습곡 및 소단층에 의하여 교란되어 있다.

옥천누층군에 대비되는 서창리층은 조선누층군의 석회암질

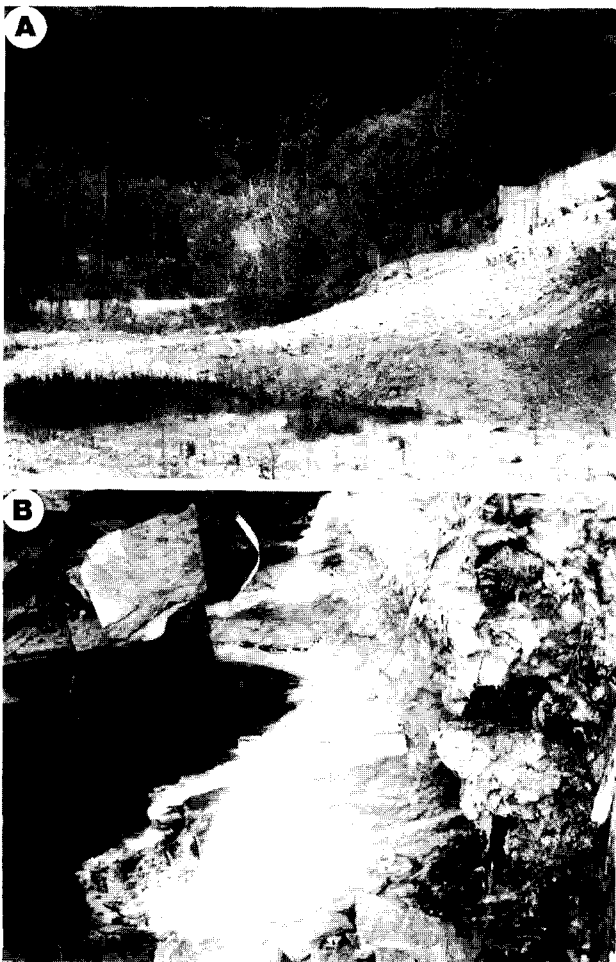


Figure 1. Dressing plant and tailing dam (A), white and/or yellow boy and white precipitates along the stream (B) of the Sangkok mine area.

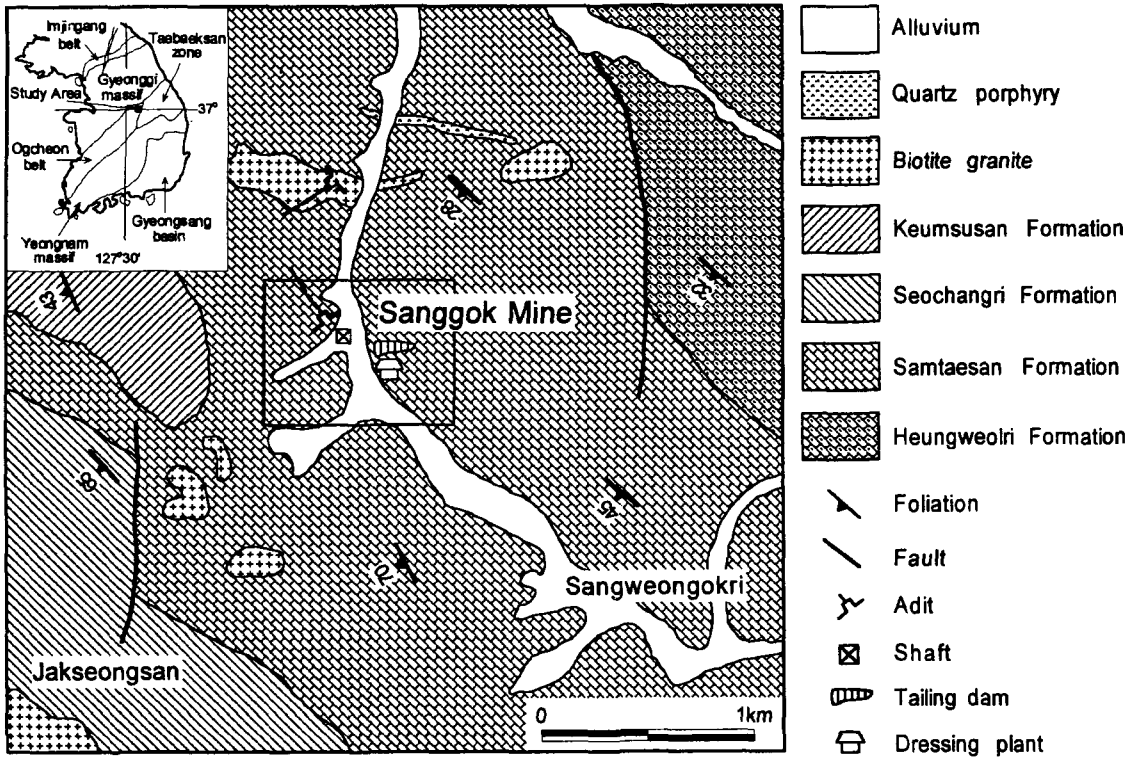


Figure 2. Geologic map of the Sanggok mine area (modified after Kim *et al.*, 1967). The area in box is the same as in Figure 3.

암을 부정합으로 피복하였으며, 운모편암, 녹니석편암, 천매암 등으로 구성된다(김기완 외, 1967). 운모편암은 주로 담회색을 띠며 부분적으로 점문상 조직을 보이기도 한다. 금수산 규암층은 석영편암, 규암, 운모편암으로 구성되어 있으며, 조선누층군의 석회암질암을 부정합으로 피복하였다. 이 층과 서창리층의 관계는 불분명하나, 지질시대는 옥천누층군의 퇴적 이후에서 대동누층군의 퇴적이전으로 해석한 바 있다(김기완 외, 1967).

이 지역의 지질과 지질구조 및 조선누층군과 옥천누층군의 접촉관계에 관하여는 많은 연구가 있다(이민성과 박봉순, 1965; 김옥준, 1968; 손치무, 1971; 김옥준과 김규한, 1974; Cluzel *et al.*, 1990). 최근에 김유홍 외(1996)는 봉화재 단면에서 양자의 관계를 정합적으로 해석하였다. 이들은 조선누층군의 상위에 서창리층이 정합으로 놓이며, 이를 다시 복노리층이 정합적으로 피복한다고 하였다. 한편 서창리층의 기저부에는 규암이 발달함을 보고하였다.

백악기 화강암질암은 연구지역의 남서부와 수갱 북쪽 600 m 지점에 소규모로 발달되며, 조립 내지 중립질의 담회색을 보인다. 남서부의 화강암질암은 이미 무암사 화강암으로 명명된 것이나(김기완 외, 1967), 중앙부의 화강암류는 이 연구에서 처음 발견된 것이다. 이 화강암류의 암상은 양자가 거의 동일하며, 부분적으로 1 cm 정도의 정장석이 반정상으로 산출된다. 특히 무암사 화강암체의 주변에는 크고 작은 금속광상이 많이 분포하고 있어 하나의 광상구를 이룬다. 산성암맥은 석영반암으로 석회암을 관입하였으며, 광체부근에서는 황철석과 소량의 방연석, 섬아연석을 산포상 또는 세맥상으로 배대하는 것이 특

징이다.

광상은 삼태산층의 석회암층을 모암으로 한 열수교대광상으로서 부광부는 침니(chimney)의 형태를 이룬다. 광체는 N50°W 주향에 80°SW로 경사한다. 노두에서는 고산(gossan)으로 산출되며 섬아연석, 방연석, 황동석, 황철석, 자류철석, 유비철석, 방해석, 석영 및 능망간석이 관찰된다. 고산광체의 폭은 10~15 m이며 연장은 약 50 m이고, 이 하부에는 본광체와 잠두광체가 분포한다(대한광업진흥공사, 1990). 지표의 고산대에는 수갱과 수평갱이 개설되어 있으나 입갱은 불가능하며 개발정도도 불확실하다.

본광체는 노두에서 고산의 형태로 나타나며 하7번항까지는 사수갱으로, 이 하부에서는 수갱을 따라 하9번항까지 탐채광하였다. 광화대의 폭은 2~15 m로서 확인된 광체는 원통상(pipe)이며, 플런지(plunge)는 S30~55°W의 주향과 거의 수직에 가까운 경사를 갖는다. 광석광물로는 방연석, 섬아연석, 황철석, 자류철석 등이 수반된다. 이중 섬아연석과 방연석은 석영맥의 주변부에서 고품위를 형성하며, 하6번항에서 부터는 방연석보다 섬아연석의 함량이 높다. 광석의 품위는 Au=0.0-5.1 g/t, Ag=tr-60.8 g/t, Pb=tr-38.2%, Zn=tr-13.6% 이다.

잠두광체는 대한광업진흥공사의 1988년도 물리탐사결과 포착된 이상대를 시추하여 얻은 것이다. 이 광체는 석회암과 화강암의 접촉부를 따라 발달된 것으로서 황철석, 섬아연석, 방연석, 유비철석이 수반되며, 약 6.6 m와 1.1 m의 위폭을 갖는다. 이들의 품위는 Au=tr, Ag=127-191 g/t, Pb=4.05-5.63%, Zn=3.15-7.59%, As=0.06-1.49% 이다(대한광업진흥공사, 1990).

시료 및 분석

황강리 광화대에 관하여는 금속, 비금속 및 에너지 자원의 탐사와 관련된 지질, 광상 및 지화학적 연구와 옥천누층군의 지질 시대 및 조선누층군과 옥천누층군의 접촉관계에 관한 연구가 대부분이었다. 그러나 최근에는 국내외를 막론하고 광업활동과 폐광으로 인한 중금속 원소들의 분산과 잠재적 독성이 알려지면서, 이들의 분포상태, 거동과 부화 등의 환경지구화학적 연구가 활발히 진행되고 있다(Davies and Ballinger, 1990; Merrington and Alloway, 1994; Salomons, 1995). 이 연구에서는 상곡광산의 수계를 광산수계(오염수계)와 비광산수계(비오염수계)로 나누어 광상의 모암이자 기반암(석회암질암), 하상퇴적물, 광미야적장의 토양 시료를 대상으로 주원소, 미량원소 및 희토류원소를 분석하였다(Table 1).

하상퇴적물은 광산수계에서 4 시료, 비광산수계에서 1 시료를 채취하였다. 기반암은 1 시료, 토양은 광미야적장에서 4 시료를 채취하였다(Figure 3). 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 대상으로 실내에서 자연건조하고 분말

화하여 분석하였다.

화학분석은 캐나다의 ACTLABS에 의뢰하여 유도분극 아르곤 플라즈마 질량 분광분석기(ICP, ICP-MS)와 중성자 활성분석기(INNA)를 이용하여 51원소를 정량하였다. 하상퇴적물과 토양의 광물조성을 밝히고자 일부 시료에서 X-선 회절분석을 하였다. 분석기기는 Rigaku제 D/Max-IIB였고, X-선은 CuK α 에 조건은 30 kV와 15 mA였다. 또한 중금속 함량이 높은 토양 시료를 비중분리하고, 추출된 중광물의 연마편을 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다.

하천수의 수소이온농도(이하 pH)와 전기전도도(electric conductivity, 이하 EC)는 현장에서 시료채취와 동시에 측정하였다. 이는 하상퇴적물의 채취장소에서 직접 측정한 것이다. 광미야적장의 pH 측정은 토양을 30 cm 깊이로 웅덩이를 만들어 여기에 스며드는 침출수를 측정하는 것이다. 측정은 완충용액(pH=4, 7, 10)으로 보정하여, HANNA instruments의 potable pH 및 EC meter를 이용하였다.

분석결과

광물구성

상곡광산의 모암인 석회암질암은 주로 방해석과 돌로마이트(dolomite)로 구성되어 있으나 부분적으로 마그네사이트(magnesite), 석영, 견운모, 녹니석과 불투명 광물이 관찰된다. 한편 상곡광산에서 산출되는 광석 및 맥석광물은 섬아연석, 방연석, 유비철석, 황철석, 황동석, 자류철석, 백철석, 석영, 견운모, 녹니석 및 탄산염 광물(방해석, 돌로마이트, 능간간석) 등이다. 이 차광물로는 공작석, 남동석, 침철석 등이 관찰된다. 광업활동의 영향을 받은 수계의 토양과 하상퇴적물에는 위에 열거한 광물들이 포함되어 있을 것은 분명하나, 오염원으로 작용하는 유해 원소들의 산출상태와 거동은 불분명하다.

따라서 중금속 원소의 함량이 높은 광미야적장의 토양과 하상퇴적물을 선택하여 X-선 회절분석을 실시하였다(Figure 4). 이것은 화학분석한 시료를 그대로 분말화하여 분석한 것이다.

Table 1. Sample description in the study area

No.	descriptions
SG-1	subsurface soils of tailing dam
SG-2	subsurface soils of tailing dam
SG-3	subsurface soils of tailing dam
SG-4	subsurface soils of tailing dam
SG-5	stream sediments of confluent drainage
SG-6	stream sediments of confluent drainage
SG-7	stream sediments of confluent drainage
SG-8	stream sediments of confluent drainage
SG-9	stream sediments of non-mining drainage
SG-10	host carbonate rock near the main adit

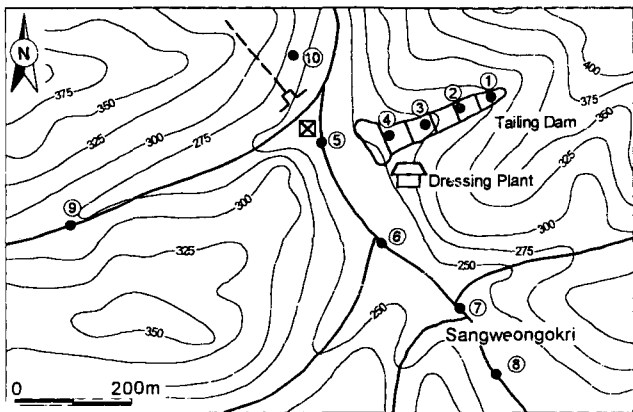


Figure 3. Sampling locations of soils, sediments and carbonate rock from the Sangweongokri mine area. Sample numbers are the same as those in Table 1.

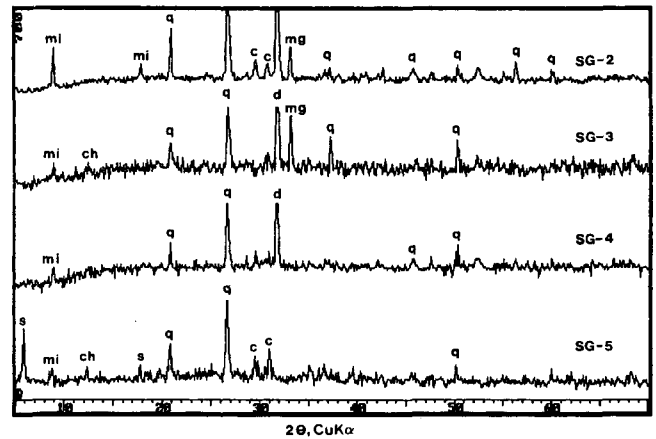


Figure 4. X-ray diffraction pattern of representative soils and sediments of the Sangweongokri mine area. mi=mica (muscovite and/or biotite), q=quartz, c=calcite, mg=magnesite, ch=chlorite, d=dolomite, s=smectite group minerals.

이 결과 토양의 구성광물은 석영, 방해석, 돌로마이트, 마그네사이트 및 미량의 운모와 녹니석 등이고, 하상퇴적물은 석영, 방해석, 운모, 녹니석과 스멕타이트(smectite) 군의 점토광물이 산출된다. 이를 종합하면 시료에 따라 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나, 모든 시료에서 거의 동일한 광물조성을 갖는 것으로 보인다. 그러나 중금속의 오염원으로 작용하였을 것으로 추정되는 광물은 검출되지 않았다.

주성분 및 희토류원소

이 연구에서는 시료의 종류에 따라 광산수계, 비광산수계 및 광미야적장의 토양, 기반암 등의 4가지로 세분하고, 각각의 조성과 평균치를 구하였다(Table 2). 기반암을 제외한 주성분원소의 함량(wt.%)과 조성변화는 다음과 같이, Al=2.23-7.27, Fe=3.42-24.70, Mn=0.08-4.99, Mg=0.54-3.00, Ca=0.61-14.03, Na=0.02-0.60, K=0.69-2.71, Ti=0.03-0.28, P=0.03-0.13이다.

이를 Al의 함량에 따라 변화경향을 검토한 결과(Figure 5),

Al의 함량이 증가함에 따라 Mg, Ca, Na, Ti, P는 양의 상관관계를 갖는다. Al의 함량변화와 Fe 및 Mn은 부의 관계를 가지나, K는 특별한 경향을 갖지 않았다. 한편 Al, Ca 및 Na의 함량은 퇴적물에서 비교적 높고, 오염된 토양에서 특히 낮다. Fe와 Mn은 퇴적물에서 낮으나 오염된 토양에서 아주 높고, K와 Mg는 양자의 차이가 없다.

희토류원소의 조성은 Table 3과 같다. 이를 Al의 함량과 일부 희토류원소의 상관관계로 도시하여 본 결과, 거의 모든 원소들은 Al의 함량이 증가함에 따라 미약한 증가경향을 갖는다(Figure 5). 일부 시료에서는 이들 원소의 함량이 상당히 높아 전체적으로 불균질하며, 특히 LREE에서 불균질한 경우가 많다. 그러나 희토류원소(La, Ce, Nd 및 Lu)들의 대부분은 오염된 토양시료에서 낮게 검출되는 경향이 있다.

미량 및 독성원소

이 연구에서 분석된 시료들의 미량원소 함량은 Table 4와 같

Table 2. Contents of selected major elements (wt.%) in soils and sediments from the Sanggok mine area

No.	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
SG-1	5.85	14.00	4.99	1.03	3.84	0.03	2.71	0.08	0.03
SG-2	2.82	16.20	4.36	0.74	4.42	0.02	1.18	0.03	0.03
SG-3	2.23	24.70	3.95	0.54	0.61	0.09	0.69	0.03	0.03
SG-4	2.49	19.40	3.43	1.01	3.24	0.17	0.74	0.03	0.04
mean	3.35	18.58	4.18	0.83	3.03	0.08	1.33	0.04	0.04
SG-5	7.27	5.60	0.54	3.00	5.41	0.28	2.22	0.28	0.07
SG-6	5.00	3.84	0.30	1.67	10.81	0.36	1.21	0.22	0.11
SG-7	4.93	3.00	0.19	1.67	14.03	0.32	1.16	0.22	0.13
SG-8	6.35	4.03	0.18	1.83	4.13	0.47	1.79	0.21	0.07
mean	5.89	4.12	0.30	2.04	8.60	0.36	1.60	0.23	0.10
SG-9	5.92	3.42	0.08	1.31	3.92	0.60	1.24	0.21	0.07
SG-10	0.43	0.29	0.01	9.09	19.84	0.03	0.32	0.01	0.01

Sample numbers are equivalent as Table 1.

Table 3. Contents of selected rare earth elements (ppm) in soils and sediments from the Sanggok mine area

No.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
SG-1	30	37	14	3.1	0.8	0.5	1.5	0.24
SG-2	26	32	12	2.8	0.6	0.5	1.1	0.21
SG-3	31	40	9	3.4	0.9	0.5	2.3	0.63
SG-4	28	44	18	3.5	0.8	0.5	1.8	0.47
mean	29	38	11	3.2	0.8	0.5	1.7	0.39
SG-5	58	80	40	7.5	1.7	1.1	3.7	0.67
SG-6	47	62	36	5.2	1.1	0.8	2.4	0.42
SG-7	42	58	29	4.7	1.0	0.5	2.3	0.42
SG-8	59	79	48	6.6	1.4	1.0	2.7	0.57
mean	52	70	38	6.0	1.3	0.9	2.8	0.52
SG-9	52	72	42	6.1	1.4	1.2	3.0	0.55
SG-10	6	8	5	0.7	0.2	0.5	0.4	0.06

Sample numbers are equivalent as Table 1.

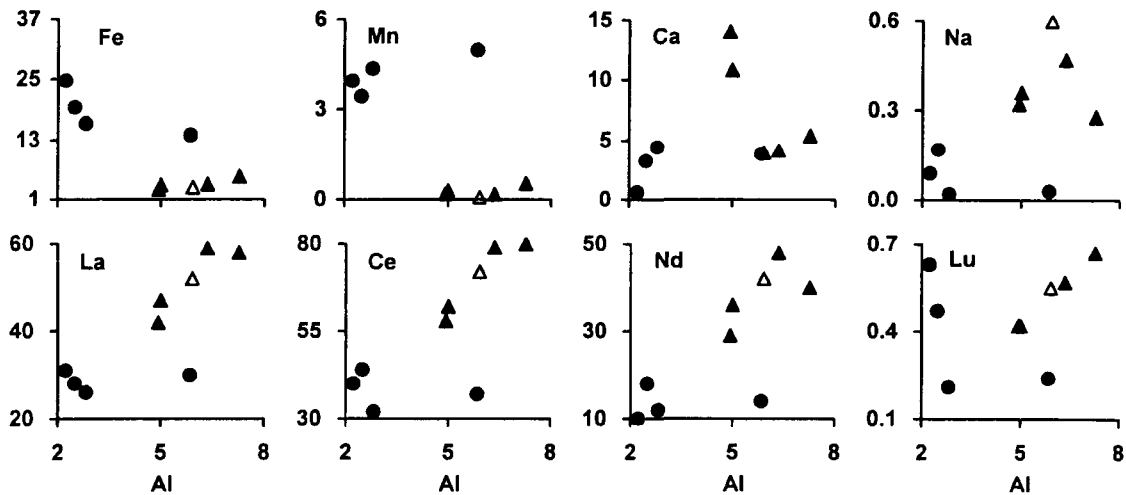


Figure 5. Selected scatter plots of major (wt.%) and rare earth elements (ppm) against Al in soils and sediments of the Sanggok mine area. black circles=subsurface soils, black triangles=sediments of confluent drainage and white triangles=sediments of non-mining drainage.

Table 4. Contents of selected trace elements (ppm) in soils and sediments from the Sanggok mine area

No.	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn
SG-1	7	910	200	11	3	64	291	3	1479	200	7	7	83	10	24	13	2437
SG-2	13	2000	100	10	4	41	292	6	1827	86	11	4	81	6	14	8	2644
SG-3	13	3400	260	5	5	27	150	8	1716	44	22	5	27	5	10	20	2132
SG-4	8	2800	100	3	8	22	92	6	466	47	15	5	47	6	10	14	1712
mean	10	2278	165	7	5	39	206	6	1372	94	14	5	60	7	58	14	2231
SG-5	2	290	360	1	15	69	50	33	352	130	3	15	96	18	82	32	681
SG-6	1	130	320	1	12	51	36	20	65	80	1	10	150	12	58	19	226
SG-7	1	84	330	1	10	54	35	20	52	79	1	10	181	11	55	19	202
SG-8	1	80	280	1	14	64	36	27	116	110	1	12	63	15	65	23	195
mean	1	146	323	1	13	60	39	25	146	100	2	12	123	14	65	23	326
SG-9	<1	29	290	<1	13	59	35	28	50	90	1	12	62	12	64	25	112
SG-10	<1	1	<50	<1	1	88	4	2	7	8	<1	1	50	1	6	4	5

Sample numbers are equivalent as Table 1.

다. 특히 환경적으로 높은 독성을 갖고 있는 것으로 알려진 원소들(Goyer and Mehlman, 1977; Thornton, 1983; Davies and Ballinger, 1990)의 함량(ppm)범위는 Ag=1-13, As=29-3400, Cd=1-11, Cu=35-292, Pb=50-1827, Sb=1-22 및 Zn=112-2644 으로서 넓은 조성범위를 갖는다. Mo, U 및 W의 함량은 검출한계(1 ppm) 미만의 것이 대부분이었으나, 광산수계의 퇴적물에서는 각각 U=1-2, W=1-6 ppm 정도가 검출되었다.

한편 Ba(100-360), Co(3-15), Cr(22-69), Ni(3-33), Rb(44-200), Sc(4-15), Sr(27-181), Th(5-18), V(10-82) 및 Y(8-32)들도 비교적 조성(ppm)의 변화폭이 크다. 그러나 Be, Bi, Br, Hg, Ir 및 Ta는 모든 시료에서 검출한계 미만이었다. 미량원소의 함량을 Al을 기준으로 변화경향을 검토하여 보면, Al의 함량이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 갖는 원소는 없는 반면 Al가 증가함에 따라 Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb 및 Zn의 함량은 감소하는 경향이 뚜렷하다.

이를 수계에 따라 나누어 보면, 광미야적장 토양의 평균함량(ppm)은 Ag=10, As=2278, Cd=7, Cu=206, Pb=1372, Sb=14

및 Zn=2231으로서 미국 EPA(U.S. Environmental Protection Agency)의 토양의 독성분류 기준(Baudo and Muntau, 1990)을 수심에서 수백배까지 초과하는 아주 높은 값을 갖는다. 비광산수계 퇴적물의 평균값은 Ag=<1, As=29, Cd=<1, Cu=35, Pb=50, Sb=1, Zn=112 ppm이고, 양자가 합류하는 수계에서는 Ag=1, As=146, Cd=1, Cu=39, Pb=146, Sb=2, Zn=259 ppm로 다시 상당히 높아졌다(Figure 6). 따라서 이 지역의 광업활동은 주변환경의 지구화학적 점오염원으로 작용함을 지시하는 것이며, 독성원소들은 근원으로부터 적어도 수 km 하류까지 영향을 미쳤을 것이 예상된다(Figure 7).

고찰

분산과 거동

중금속 원소들은 잠재적으로 강한 독성을 갖고 있어 생태계의 오염에 많은 영향을 끼친다. 이들의 거동과 부화는 국제적인 기준치에 따라 논의하는 것도 중요하나, 특정지역의 지구화학적 오염은 대상지역 지질시료의 화학조성을 기준으로 고찰하는 것도 좋은 방법이라 판단된다. 이 연구에서는 분석대상 시료에 함유된 As, Cd, Cu, Pb, Sb 및 Zn에 관하여, 연구지역 비광산수계 퇴적물과 기반암의 조성 및 국제적인 환경오염의 허용한계 값을 적용하여 고찰하였다.

연구지역의 기반암과 비광산수계의 퇴적물에 포함되어 있는 As의 함량(1 및 29 ppm)은 낮다. 그러나 광산수계의 퇴적물과 광미야적장의 토양에 함유되어 있는 As의 평균 함량은(146 및 2278 ppm)은 Rose *et al.*(1979), Levinson(1974) 및 Kabata-Pendias and Pendias(1984)가 제시한 토양 및 퇴적물의 환경오염 허용 한계치 보다 월등히 높다. 특히 광미야적장의 토양에는 기반암에 비하여 최고 2000배 이상의 As가 농집되어 있고, 비광산수계의 퇴적물보다 78배가 농집되어 있다. 오염수계의 퇴적물에는 비오염수계의 퇴적물에 비하여 평균 5배의 As가 농집되어 있으며, 이들은 Cu와 동일한 거동특성을 갖는다(Figure 8).

이 연구에서 분석된 기반암 및 비광산수계 퇴적물의 Cd 함량은 모두 검출한계(<1 ppm) 미만이었다. 광산수계의 퇴적물에는 1 ppm의 Cd가 검출되었으나, 광미야적장 토양에서는

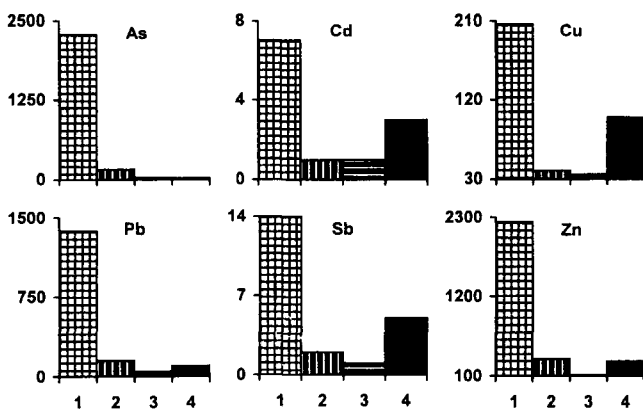


Figure 6. Histograms of environmental toxic element concentrations (ppm) in soils and sediments of the Sanggok mine area. 1=subsurface soils, 2=sediments of confluent drainage, 3=sediments of non-mining drainage, 4=mean value of tolerable level in EPA (Kabata-Pendias and Pendias, 1984).

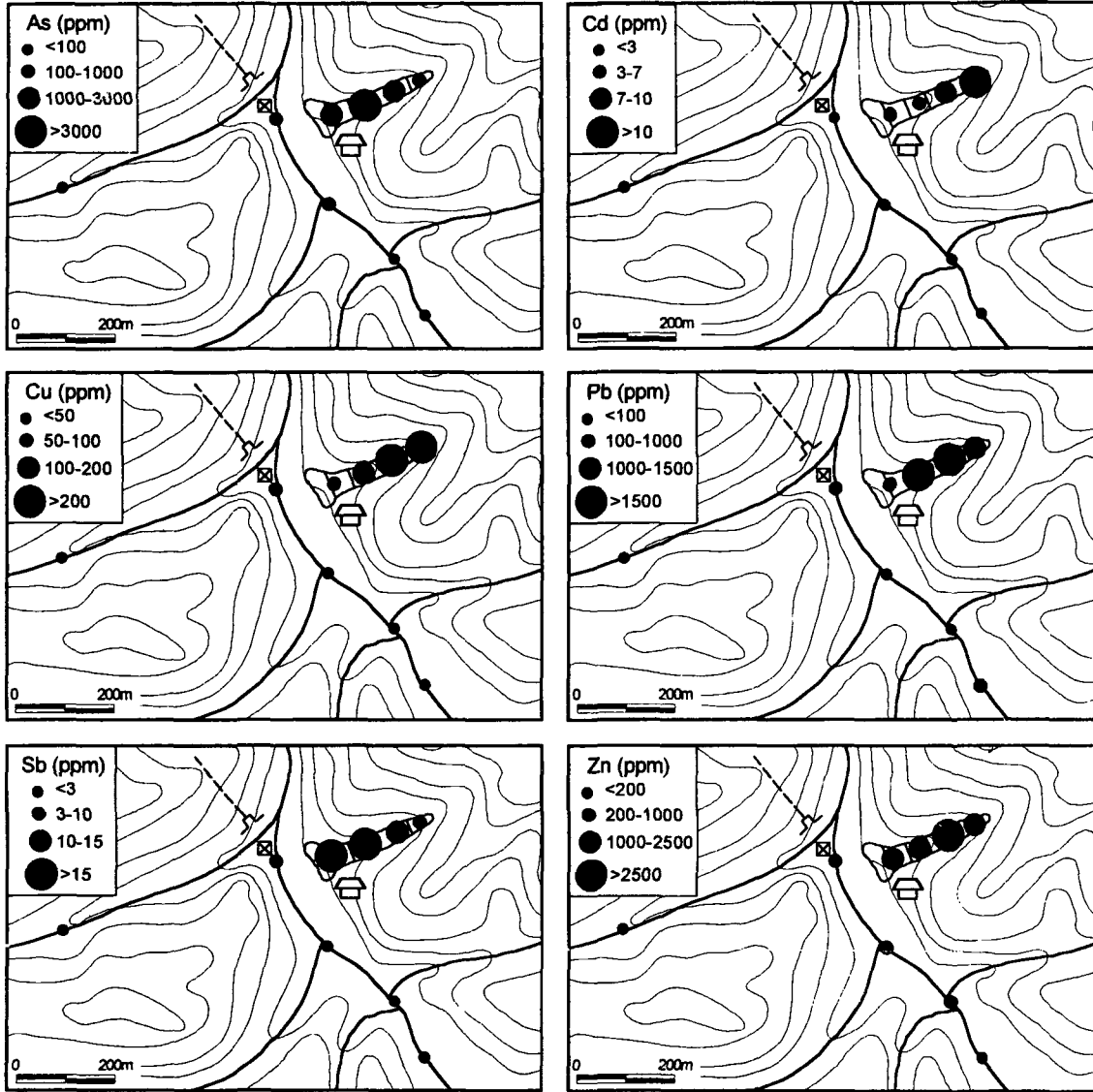


Figure 7. Maps showing environmental toxic element concentrations in soils and sediments of the Sanggok mine area.

3~11 ppm이 검출되었다. Cu의 토양 및 퇴적물의 평균함량은 25 ppm이고(Anon, 1977), 연구지역 기반암의 평균함량은 4 ppm이다. 그러나 광산수계의 퇴적물중에는 기반암에 비하여 최대 13배의 Cu가 농집되어 있다. 광미야적장 토양의 Cu 평균 함량은 206 ppm으로서 비광산수계의 퇴적물보다 5.8배 이상이 농집되어 있다. 한편 모든 시료에서 Cu의 함량이 증가함에 따라 Ag, As, Cd, Pb, Sb 및 Zn의 함량도 증가하는 경향을 보인다(Figure 8).

토양중의 평균 Pb 함량은 17 ppm 이나(Rose *et al.*, 1979), 퇴적물의 환경오염 기준치는 40 ppm이다(Anon, 1977). 연구 지역 기반암의 평균함량은 7 ppm이나, 광산수계 퇴적물의 최대 함량은 기반암에 비하여 50배가 높고, 비광산수계의 퇴적물보다 7배 정도의 Pb가 농집되어 있다. 특히 광미야적장 토양에는 비광산수계 퇴적물보다 평균 27배의 Pb가 농집되어 있어, 전반적으로 높은 이상치를 갖는다.

Sb의 퇴적물에 관한 오염한계값은 5 ppm이나, 연구지역의 기반암 및 퇴적물에 함유되어 있는 Sb는 1 ppm 정도이다. 그러나 광산수계 하상퇴적물에는 2 ppm이, 광미야적장 토양에는 평균 14 ppm이 농집되어 있다. Zn의 환경오염 기준치는 90 ppm이나(Anon, 1977), 연구지역 기반암의 평균함량은 50 ppm이다. 광산수계 퇴적물에서는 기반암의 함량보다 평균 65배 이상의 Zn이 농집된 것도 있으며, 비광산수계의 평균값 보다 거의 3배 이상 높게 검출된다. 광미야적장 토양에서 광산수계와 비광산수계 퇴적물의 평균함량에 비하여 6.8배 및 20배 정도의 Zn이 농집되어 있다.

상곡광산에는 대규모의 선광장이 설비되어 있었고, 광미야적장도 분포한다. 분석시료중에 중금속 원소의 농집도는 광산활동이 활발하였던 곳(갱도, 광석 및 광미 야적장, 선광장 부근)의 토양과 퇴적물에서 특히 높다. 또한 광산수계에서는 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 관찰되며, 침출수의 백화현상이나 황

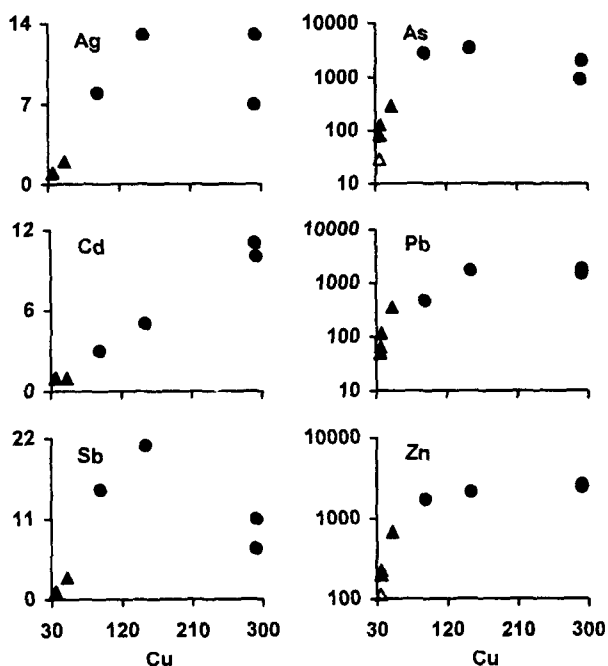


Figure 8. Selected scatter plots of environmental toxic elements against Cu (ppm) in soils and sediments of the Sanggok mine area. black circles= subsurface soils, black triangles= sediments of confluent drainage and white triangles= sediments of non-mining drainage.

화광물의 산화에 의한 직접적인 영향도 많이 관찰된다. 이는 Fe, Mn, Al의 수화물, 수산화물 및 황산염화물 등으로서 다량의 중금속을 흡착할 수 있고 또한 이동시킬 수 있다(Nordstrom, 1982; Nordstrom and Ball, 1986; Bigham *et al.*, 1996). 따라서 이 문제와 오염확산 및 개선방안에 관하여는 지속적인 연구가 있어야 할 것이다.

부화계수 및 지수

중금속 오염지역에 대한 특정원소의 부화경향이나 독성 기준치는 세계적인 평균조성을 기준으로 비교하는 것도 방법중의 하나이나, 가능한 한 특정지역의 모암 또는 기반암을 기준으로 부화정도를 고찰하는 것이 더욱 좋은 방법일 수 있다. 또한 기반암의 구성원소에 대한 부화는 단일원소에 의한 오염이라기 보다는 여러 원소들이 복합적으로 일어나는 것이기 때문에 주 성분, 미량, 희토류 및 환경적 독성원소에 관하여 종합적인 평가가 이루어져야 한다. 그러나 이 연구지역의 기반암은 석회암 질암으로서 환경유해원소의 함량이 매우 낮아, 점오염원의 부화계수를 산출하는 표준값으로는 적당치 않다.

따라서 연구지역의 비광산 수계에 퇴적된 하상퇴적물 분석치를 표준값으로 광산수계 토양과 퇴적물의 모든 원소에 관하여 부화계수(enrichment factor; EF)를 구하였다. 부화지수(enrichment index; EI)는 다변수 자료를 단순화시키기 위한 방법(Nimick and Moore, 1991)으로 모든 시료의 부화계수를 주원소, 미량원소, 환경유해원소, 희토류원소로 세분하여 산출 평균치로 구하였다(Table 5). 따라서 1 이상인 경우는 부화지역

Table 5. The pH and EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) of water and enrichment index of soils and sediments normalized by composition of sediment from non-mining drainage at the Sanggok mine area

No.	pH	EC	major	REE	minor	toxic	toxic*
SG-1	7.33	1337	8.03	0.48	9.25	18.17	12.73
SG-2	5.96	1218	7.00	0.41	15.23	26.41	22.59
SG-3	6.62	2050	6.54	0.61	19.76	33.65	33.64
SG-4	6.42	1399	5.80	0.57	13.69	23.63	25.88
mean	6.58	1501	6.84	0.52	14.48	25.47	23.71
SG-5	7.82	1518	1.99	1.12	2.90	4.76	3.62
SG-6	8.05	337	1.55	0.81	1.61	1.80	1.47
SG-7	8.26	353	1.47	0.72	1.35	1.46	1.16
SG-8	8.43	317	1.24	1.03	1.46	1.64	1.12
mean	8.14	631	1.54	0.92	1.83	2.42	1.84
SG-9	8.34	267	1.00	1.00	1.00	1.00	0.53

*Normalized by EPA value (Kabata-Pendias and Pendias, 1984). Sample numbers are equivalent as Table 1.

으로, 1 이하는 비부화지역으로 나눌 수 있다. 그러나 채취시료의 위치에 따라 기계적 및 화학적 풍화정도와 퇴적물의 침전속도가 다르기 때문에 광물조성과 화학조성에는 다소의 편차가 있을 것이 예상된다.

상곡광산 수계의 하상퇴적물과 토양의 주원소에서는 비광산수계 퇴적물에 비하여 Fe, Mn, Mg 및 Ca만이 부화되어 있고, 특히 Fe와 Mn은 토양에서 상당히 부화되어 있다(Figure 9). 이 부화계수의 다양성은 오염수계와 비오염수계를 구분하는 명확한 자료를 제공한다. 비광산수계 퇴적물의 조성으로 표준화한 주원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=1.54, 광미야적장 토양=6.84로서 높은 이상치를 갖는다(Table 5). 여기에서 오염의 정도를 판단할 수 있는 근거는 Fe와 Mn이며, 퇴적물에 비하여 토양의 부화지수가 월등히 높음을 보여준다.

비광산수계 퇴적물의 평균조성으로 각 시료의 희토류원소 조성을 표준화한 것은 Figure 9와 같다. 모든 시료에서 모든 원소가 상당히 결핍되어 있다. 희토류원소의 부화지수는 광산수계

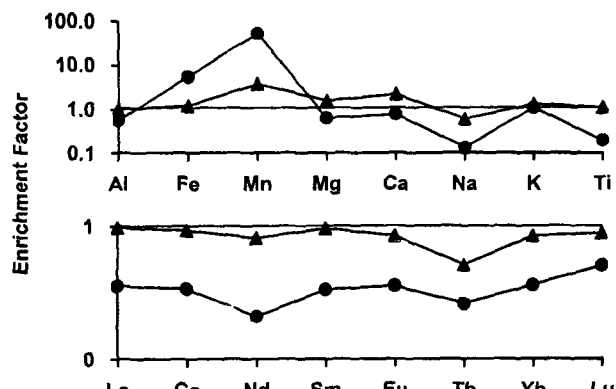


Figure 9. Diagrams showing enrichment factor of major and rare earth elements in soils and sediments normalizing by composition of non-mining sediment near the Sanggok mine area. black circles= subsurface soils, black triangles= sediments of confluent drainage and white triangles= sediments of non-mining drainage.

퇴적물=0.92이고 광미야적장 토양=0.52이다. 그러나 오염의 정도를 판단할 수 있는 근거는 없고, 오염수계의 토양이 광산수계의 퇴적물에 비하여 부화계수 및 지수가 아주 낮은 특징은 있다 (Table 5). 한편 기반암의 조성으로 표준화한 부화지수는 광산수계 퇴적물=7.17, 비광산수계 퇴적물=7.61, 광미야적장 토양=4.04로서, 오염수계의 토양에서 가장 낮은 부화지수를 갖는다.

연구지역의 퇴적물과 토양에 함유된 미량 및 독성원소의 평균조성을 비광산수계 퇴적물이 갖는 평균조성으로 표준화한 결과(Figure 10), 각각의 시료에 관계없이 Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb 및 Zn은 수십배지 수백배의 부화계수를 갖는다. 이들의 부화지수는 광산수계 퇴적물=1.83 및 광미야적장 토양=14.48로서, 이 미량원소의 부화지수는 수계의 오염도를 판단할 수 있는 중요한 근거로 이용될 수 있을 것이다.

한편 환경적으로 치명적인 영향을 주는 독성원소(As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn)를 선별하여, 각각의 시료를 비광산수계의 평균값으로 표준화하여 부화계수를 산출하였다. 이들 시료의 특성에 따라 세분하면 광산수계 퇴적물=2.42, 비광산수계 퇴적물=25.47로서 미량원소와는 동일한 거동특성을 가지나, 주성분 및 희토류원소와 다른 경향을 갖는다. 한편 미국의 EPA에서 제안한 환경오염의 기준치를 가지고 표준화하면, 비광산수계의 퇴적물은 0.53으로 양호한 경향을 보이나, 광산수계의 퇴적물은 1.84로서 다소 오염된 결과를 갖는다. 그러나 광미야적장 토양의 부화지수는 23.71로서 치명적인 오염이 있는 곳이다.

이와 같이 상곡광산의 수계를 따라 유입되는 하천은 심각한 수준의 중금속이 오염되어 있다. 이를 Figure 11에 요약하면, SG-5를 기준으로 모든 원소의 부화지수와 pH 및 EC에 커다란 차이가 있음을 잘 보여준다. 특히 EPA의 기준치로 표준화된 선광장 및 광미야적장 부근의 부화지수는 24에 달하여 비오염수계의 48배 이상이다. 비오염수계와 오염수계의 하천수가 합류된 곳에서 하류로 약 1.5 km내에도 평균 1.84 정도의 부화지수를 갖는다. 그러나 각각의 수계에서 하천수 및 지하수에 관한 유해원소의 특성과 거동이 연구되지 않았기 때문에, 어느 정도의 자정작용을 거친후에 인간의 생활권에 영향을 주었는지는 불분명하다.

pH, EC 및 오염원의 산출상태

연구지역의 하상퇴적물과 토양을 채취한 지점에서 하천수 및 침출수의 pH와 EC를 측정된 결과는 Table 5와 같다. pH는 수계에 따라 다소 차이가 있으나 광미야적장의 오염수계에서 5.96~7.33(평균 6.58)의 범위이며, 합류수계의 하천수는 평균 8.14

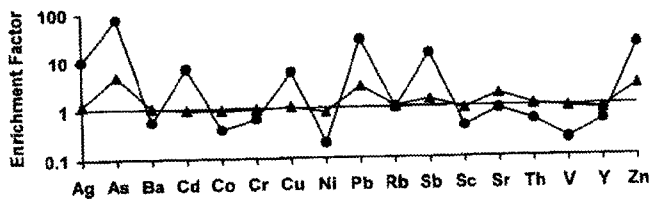


Figure 10. Diagram showing enrichment factor of minor elements in soils and sediments normalizing by composition of non-mining sediment near the Sanggok mine area. black circles=subsurface soils, black triangles=sediments of confluent drainage and white triangles=sediments of non-mining drainage.

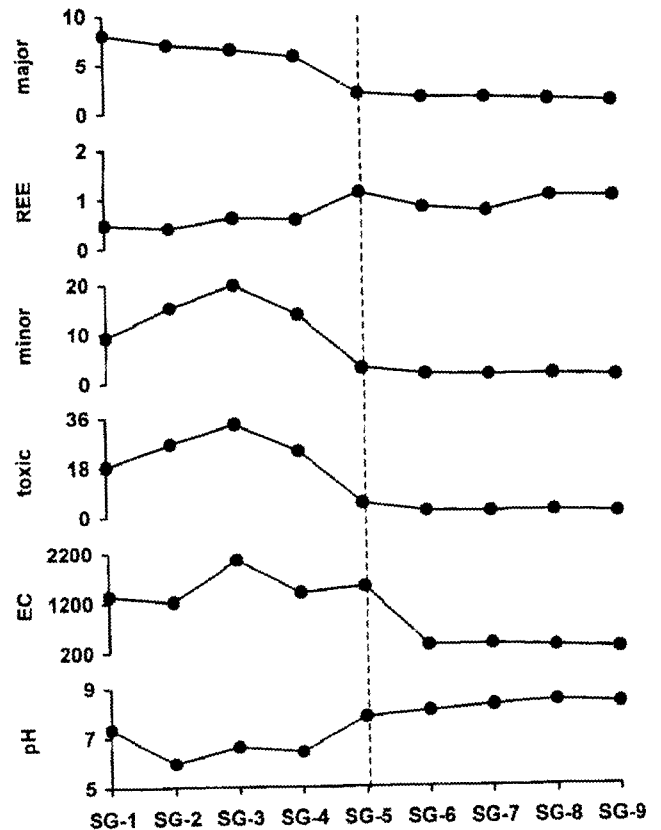


Figure 11. Diagrams showing pH, EC and enrichment index of major, minor, rare earth and toxic elements in soils and sediments of the Sanggok mine area. Sample numbers are equivalent as Table 1 and Figure 1.

(7.82~8.43)로서 거의 중성에 가깝다. 그러나 비광산수계의 pH는 8.34이다. 광미야적장 침출수의 EC는 1218~2050(평균 1501) $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 비오염수계의 하천수(267) 및 광산수계의 하천수의 값(317~1581, 평균 631 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 보다 월등히 높다. 이는 일반적인 자연수 값의 4배에서 30배를 초과하는 것으로서, 하류로 가며 감소하는 경향이 뚜렷하다.

원소에 따라 차이는 있으나 중금속의 부화 및 오염지수 (pollution index)가 높을수록 pH는 낮아지고 EC는 높아지는 것으로 알려져 있다(Nimick, Moore, 1991; Xian, Shokohifard, 1989; Alloway *et al.*, 1988). 연구지역의 자료에서도 pH와 중금속 원소(As, Cu, Pb 및 Zn)는 양호한 부의 상관관계를 가지며, EC와 As, Cu, Pb 및 Zn은 정의 관계를 갖는다(Figure 12). 또한 EC가 높을수록 주성분, 희토류, 미량 및 독성원소의 부화지수도 높다.

연구지역의 토양과 하상퇴적물에 포함되어 있는 중금속의 오염원이 어떤 광물상태로 존재하는지를 검토하였다. 앞에서 기술한 바와 같이 동일시료에 대하여 중광물을 분리하고, 이를 9마편으로 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다. 거의 모든 시료에서 100~150 μm 정도의 황철석, 유비철석, 섬아연석 및 연석이 다량 관찰된다(Figure 13A, C, D, E). 황철석의 산력도가 가장 높으며 대부분의 광물은 입자의 경계나 파쇄면을 따라 침철석 또는 수산화(이차광물화)되어 있다(Figure 13B).

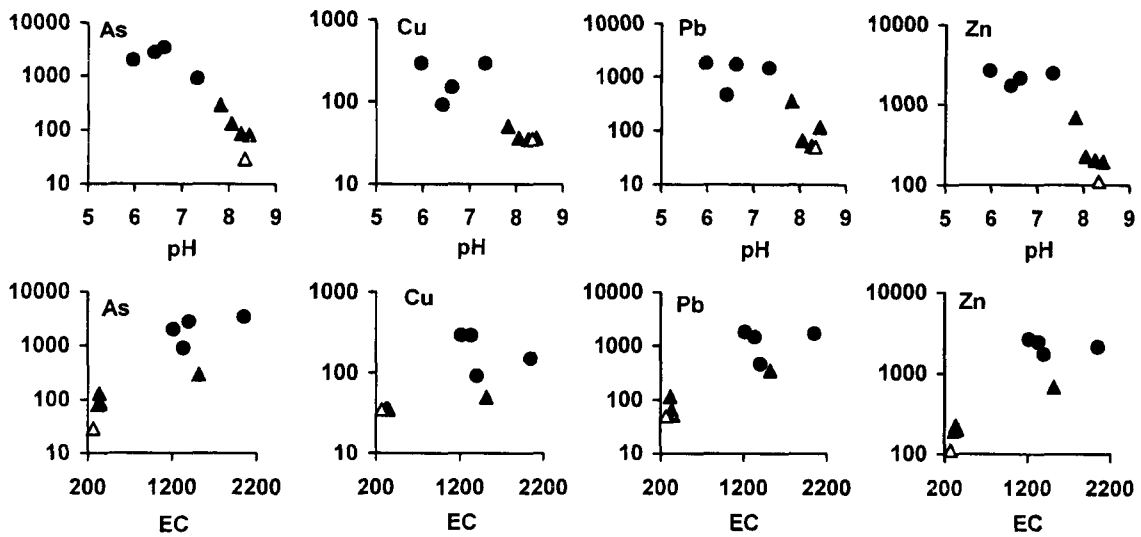


Figure 12. Selected scatter plots of As, Cu, Pb and Zn (ppm) against pH and EC in soils and sediments of Sanggok mine area. black circles=subsurface soils, black triangles=sediments of confluent drainage and white triangles=sediments of non-mining drainage.

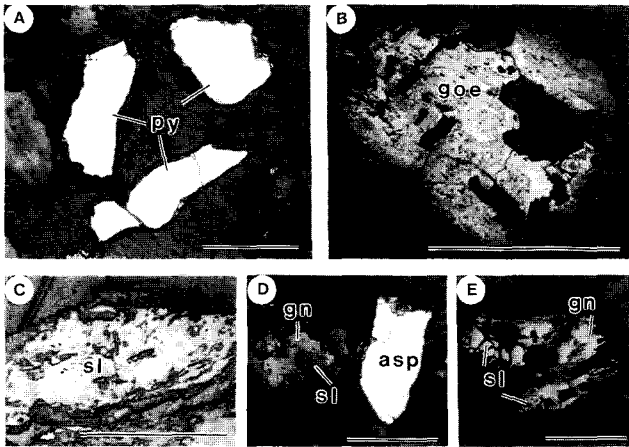


Figure 13. Microphotographs of ore minerals from soils and sediments of the Sanggok mine area. A=pyrite (py), B=goethite (goc), C=sphalerite (sl), D=arsenopyrite (asp), coexisting galena (gn) and sphalerite assemblage, E=coexisting sphalerite and galena. Bar scales are 100 μm.

따라서 연구지역의 하상퇴적물과 토양에서 검출된 위 원소들의 오염원은 선광장, 광미 및 광폐석의 야적장이 될 것이다. 이 중금속 원소들은 미립 또는 극미립의 광물입자내에 광물의 구성원소나 치환원소로 존재할 것으로 보이며, 광산수계의 백화 또는 적화현상이 심한 것으로 보아 수화물, 수용액 또는 원소상태로 거동하고 있음을 보인다. 이들과 갭내수의 유출이 장기간 방치된다면 계속되는 풍화와 침전에 의하여 광산의 하류는 상당한 중금속 오염이 야기될 것이다. 그러나 각 원소의 이동에 관한 암석과 토양, 암석과 퇴적물, 토양과 퇴적물 사이의 상호관계는 불분명하다.

결 언

1. 퇴적물과 토양의 X-선 회절분석 결과, 구성광물의 함량비

는 다소 차이가 있으나 모든 시료에서 동일한 광물조성(방해석, 돌로마이트, 마그네사이트, 석영, 운모, 녹니석 및 점토광물)을 갖는다.

2. 주성분 원소의 조성은 시료에 따라 차이가 심하나 토양과 퇴적물에서 Fe, Mn, Ca 및 Na이 부화되어 있고, 특히 광미야적장 토양에서는 Fe(평균 18.58 wt.%)와 Mn(4.18 wt.%)의 함량이 아주 높다.

3. 광미야적장 토양에서 검출된 중금속의 평균함량(ppm)은 Ag=10, As=2278, Cd=7, Cu=206, Pb=1372, Sb=14 및 Zn=2231이며, 광산수계의 퇴적물에는 Ag=1, As=146, Cd=1, Cu=39, Pb=146, Sb=2, Zn=259 ppm이 함유되어 있는 것으로 보아, 독성원소들은 오염원으로 적어도 수 km 하류까지 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

4. 비광산수계 퇴적물의 조성으로 표준화한 주원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=1.54, 광미야적장 토양=6.84로서 높은 이상치를 갖는다. 희토류원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=0.92, 광미야적장 토양=0.52 이다.

5. 환경적 독성원소(As, Cd, Cu, Pb, Sb, Zn)를 비광산수계 퇴적물의 조성으로 표준화한 부화지수는 광산수계 퇴적물=2.42, 광미야적장 토양=25.47 이다. EPA의 환경오염 기준치로 표준화된 부화지수는 비광산수계 퇴적물=0.53, 광산수계의 퇴적물=1.84, 광미야적장 토양=23.71이다.

6. 중금속의 오염이 심한 토양과 퇴적물을 비중분리하여 반사현미경으로 관찰하면 황철석, 유비철석, 섬아연석, 방연석 및 침철석들이 많이 관찰되는 것으로 보아, 이 광물들이 오염원으로 작용하고 있음을 보인다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비와 교육부 기초과학연구소 육성지원사업(BSRI-97-5419)의 결과임을 명기하며, 연구비 지원에 깊이 감사한다. 필자들의 원

고에 관심을 가져주시고 미비점에 관하여 상세한 지적과 건설적인 비평을 하여주신 서울대학교 공과대학의 전효택 교수님과 익명의 심사위원께도 깊이 감사드린다. 또한 야외조사, 시료채취 및 실내연구에 많은 도움을 준 충남대학교 지질학과의 이종창, 최경국 및 유재형 학사에게도 사의를 표한다.

참고문헌

- 김기완, 박봉순, 이흥규, 1967, 제천도폭 지질도(1:50,000) 및 설명서, 국립지질조사소, 46p.
- 김옥준, 1968, 충주-문경간 옥천계의 층서와 구조, 광산지질, 1, p. 35-46.
- 김옥준, 김규환, 1974, 수산리-황강리 지역의 지질구조와 암석학적 연구, 광산지질, 7, p. 101-122.
- 김유홍, 김정환, 고희재, 1996, 충청북도 제천군 덕산면 일대의 지질: 조선누층군과 옥천누층군의 접촉관계, 지질학회지, 32, p. 483-499.
- 대한광업진흥공사, 1987, 광상시추조사보고, 10, p. 251-253.
- 대한광업진흥공사, 1988, 광상시추조사보고, 11, p. 190-191.
- 대한광업진흥공사, 1990, 한국의 광상, 12, p. 463-464.
- 박희연, 이상만, 이민성, 김수진, 1981, 황강리지역 금속광상의 성인에 관한 연구, 지질학회지, 17, p. 201-222.
- 손치무, 1971, 옥천층군의 지질시대에 관한 토론, 광산지질, 3, p. 231-244.
- 이민성, 박봉순, 1965, 황강리도폭 지질도(1:50,000) 및 설명서, 국립지질조사소, 43p.
- 윤석규, 김규환, 우종상, 1986, 옥천대의 지질 및 광물자원에 관한 연구 -무암사화강암 주위에서의 광화작용에 관하여-, 광산지질, 19, 특별호, p. 3-17.
- Alloway, B.J., Thornton, I., Smart, G.A., Sherlock, J.C. and Quinn, M.J., 1988, Metal availability, *Sci. Total Environ.*, 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.
- Axtmann, E.V. and Luoma, S.N., 1991, Large-scale distribution of metal contamination in the fine-grained sediments of the Clark Fork River, Montana, U.S.A., *Applied Geochem.*, 6, p. 75-88.
- Baudo, R. and Muntau, H., 1990, Lesser known in-place pollutants and diffuse source problems, In Baudo, R. (ed.), *Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants*. Lewis Pub. Inc., p. 1-14.
- 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*, 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.*, 84, p. 279-284.
- Cluzel, D., Cadet, J.P. and Lapierre, H., 1990, Geodynamics of the Ogcheon belt (South Korea), *Tectonophy.*, 183, p. 41-56.
- 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*, 12, p. 291-300.
- Fuge, R., Paveley, C.F. and Holdham, M.T., 1989, Heavy metal contamination in the Tanat valley, North Wales, *Environ. Geochem. Health*, 11, p. 127-135.
- Goyer, R.A. and Mehlman, M.A., 1977, *Toxicology of trace elements*, John Wiley and Sons, 303p.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 1984, *Trace elements in soils and plants*, CRC Press Inc., 315p.
- Levinson, A.A., 1974, *Introduction to exploration geochemistry*, Applied Pub. Ltd., Maywood, 614p.
- 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.*, 21, p. 185-195.
- 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.*, 9, p. 677-687.
- Nimick, D.A. and Moore, J.N., 1991, Prediction of water-soluble metal concentrations in fluviially deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A., *Applied Geochem.*, 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*, 46, p. 681-692.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W., 1986, The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters, *Science*, 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.*, 52, p. 5-23.
- Schuling, R.D., 1990, Geochemical engineering: some thoughts on a new research field, *Applied Geochem.*, 5, p. 251-262.
- So, C.-S. and Yun, S.-T., 1992, Geochemistry and genesis of hydrothermal Au-Ag-Pb-Zn deposits in the Hwanggangri mineralized district, Republic of Korea, *Econ. Geol.*, 87, p. 2056-2084.
- Thornton, I., 1983, *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, 501p.
- Xian, X. and Shokohifard, G.I., 1989, Effect of pH chemical forms and plant availability of cadmium, zinc and lead in polluted soils, *Water, Air and Soils Pollution*, 45, p. 265-273.