

나림광산 수계의 토양과 퇴적물에 관한 지구화학적 특성: 중금속 원소의 분산, 부화 및 기원

이찬희* · 이현구* · 이종창*

Geochemical Characteristics of Soils and Sediments at the Narim Mine Drainage, Korea: Dispersion, Enrichment and Origin of Heavy Metals

Chan Hee Lee*, Hyun Koo Lee* and Jong Chang Lee*

ABSTRACT : Geochemical characteristics of environmental toxic elements at the Narim mine area were investigated on the basis of major, minor, rare earth element geochemistry and mineralogy. Ratios of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ in soils and sediments range from 11.57 to 22.21 and from 1.86 to 3.93, and are partly negative and positive correlation against $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.41 to 4.78), respectively. These suggested that sediment source of host granitic gneiss could be due to rocks of high grade metamorphism originated by sedimentary rocks. Characteristics of some trace and rare earth elements of V/Ni (0.33 to 1.95), Ni/Co (2.00 to 6.50), Zr/Hf (11.27 to 53.10), La/Ce (0.44 to 0.55), Th/Yb (4.07 to 7.14), La/Th (2.35 to 3.93), La_N/Yb_N (6.58 to 13.67), Co/Th (0.63 to 2.68), La/Sc (3.29 to 5.94) and Sc/Th (0.49 to 1.00) are revealed a narrow range and homogeneous compositions may be explained by simple source lithology. Major elements in all samples are enriched Al_2O_3 , MgO , TiO_2 and LOI, especially Fe_2O_3 (mean=7.36 wt.%) in sediments than the composition of host granitic gneiss. The average enrichment indices of major and rare earth elements from the mining drainage are 2.05 and 2.91 of the sediments and are 2.02 and 2.60 of the soils, normalizing by composition of host granitic gneiss, respectively. Average composition (ppm) of minor and/or environmental toxic elements in sediments and soils are Ag=14 and 1, As=199 and 14, Cd=22 and 1, Cu=215 and 42, Pb=1770 and 65, Sb=18 and 3, Zn=3333 and 170, respectively, and extremely high concentrations are found in the subsurface sediments near the ore dump. Environmental toxic elements were strongly enriched in all samples, especially As, Cd, Cu, Pb, Sb and Zn. The level of enrichment was very severe in mining drainage sediments, while it was not so great in the soils. Based on the EPA value, enrichment index of toxic elements is 8.63 of mining drainage sediments and 0.54 of soils on the mining drainage. Mineral composition of soils and sediments near the mining area were partly variable being composed of quartz, mica, feldspar, amphibole, chlorite and clay minerals. From the gravity separated mineralogy, soils and sediments are composed of some pyrite, arsenopyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, goethite and various hydroxide minerals.

서 언

산업활동의 규모가 커지고 복잡해짐에 따라 환경문제는 이미 전 인류적 문제로 부상하고 있다. 특히 폐광에서 발생되는 환경의 오염문제는 다양한 형태로 나타나나 가장 심각한 것은 산성화된 폐수의 계속적인 유출과 확산일 것이다. 이는 수계의 점오염원으로서 순환수와 황화광물의 산화작용에 의하여 발생되고, 수계를 따라 이동하며

지각구성물질 또는 인공구조물과 반응하여 독성원소를 용해시키고 유해중금속을 부화시킨다 (Boult *et al.*, 1994; Nordstrom, Ball, 1986; Merrington, Alloway, 1994; Salomons, 1995).

나림광산은 한때 우인광산 또는 수왕광산으로도 불리던 곳으로서, 광산부근에는 소규모의 선광장과 상당량의 광폐석 및 광미가 방치되어 있다. 폐광도에서 유출되는 쟁내수는 아무런 여과없이 하천을 따라 상수원 및 농경지로 유입되고 있는 실정이다. 광폐석과 폐수는 자연의 황폐화, 유실에 의한 수로와 도로의 차단, 사태, 농경지 및 가옥파괴의 원인을 제공하고 중금속 오염, 산도와 탁

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

도의 증가, 구조물의 노화를 유발한다. 나림광산의 수계에도 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 많이 있어 시각적 혐오와 함께 중금속의 용출이 진행되고 있음을 보여준다.

이 광산은 충북 영동군 용화면과 전북 무주군 설천면의 접경에 위치하며, 이 지역은 소규모의 금-은 광상이 밀집 분포하여 하나의 광상구(설천 금-은 광상구)를 이루고 있다(Kim, 1971). 광상들은 선캄브리아기의 편마암류를 관입한 백악기의 반상화강암체를 중심으로, 화강암체내에는 용화광산과 월전광산이, 화강암체의 주변부에는 월성광산, 나림광산 및 길영광산이 위치한다. 광상 부근의 지질, 반상화강암의 암석학적 특성과 광상과 광석의 산출상태 및 생성환경에 대하여는 윤석규, 박병권(1968), 최선규 등(1988), 윤석태(1991), 윤석태, 박희인(1991; 1993; 1994; 1995; 1997), So *et al.*(1994)의 연구가 있다.

이 연구는 나림광산의 광업활동에 의한 광산수계와 주변의 환경유해원소에 관한 지구화학적 특성을 규명한 것이다. 따라서 광산부근에 발달하는 수계를 광산수계(광상, 선광장 및 광미야적장이 분포하는 수계)와 비광산 수계(광화작용 및 광산활동이 없는 수계)로 나누어 모암, 하상퇴적물, 토양 및 하천수의 시료를 채취하여 분석하였고 광업활동(채광 및 선광)과 폐광(광폐석, 광미 및 개내수)에 따른 환경적 독성원소들의 오염실태와 이들의 지구화학적 분산, 이동 및 부화를 고찰하였다.

지질 및 광상

광상부근의 지질은 선캄브리아기의 소백산 편마암 복합체와 각섬암, 운모편암 및 이를 관입한 백악기의 반상화강암, 염기성 및 중성-산성의 맥암류로 구성되어 있다(Fig. 1). 이 지역의 소백산 편마암 복합체는 우백질 편마암, 혼성편마암 및 화강편마암으로 구성되며 운모편암, 규암 및 각섬암이 협재한다(윤석규, 박병권, 1968; 윤석태, 1991). 설천 및 무주도록 지질도(윤석규, 박병권, 1968; 홍승호 등, 1980)에서는 이 편마암 복합체를 호상 흑운모편마암 또는 주입편마암으로 기재하였으나, 송용선(1987)은 사질기원 준편마암으로 설명하였다.

반상화강암은 나림광상의 서쪽에 분포하며 동서로 1.5 km, 남북으로 2 km 정도의 타원형을 보이나, 광상부근에서는 암맥상으로 산출된다. 이 암체의 중심부는 중립질의 입상조직을 갖는 석기와 반정질 홍색장석으로 이루어져 있다. 이 홍장석 반정은 보통 1~1.5 cm의 크기를 갖는다. 석기는 석영, 정장석, 사장석이 대부분이고 소량의 흑운모, 저어콘, 인회석, 각섬석 및 불투명 광물을 포함한다.

이 화강암체는 화학조성으로 볼 때 전형적인 칼크-알카리 계열, I-형 및 자철석형의 화강암질암에 속하며, 흑운모의 K-Ar 연령은 98.7 ± 3.60 Ma로서 후기 백악기의 관입암이다(윤석태, 박희인, 1991; 1995).

나림광상은 우백질 편마암, 화강편마암 및 중성-산성 맥암내에 발달한 N10°W의 주향과 58°SW의 경사를 갖는 제1맥과, N25°W의 주향과 76°NE의 경사를 갖는 제2맥으로 구성되어 있으며, 이를 개발하기 위하여 개설한 제1 및 2개가 있다. 제1개는 일제시대부터 개발된 쟁도로 알려져 있으나 입개이 불가능하다. 제2개의 광맥은 보통 30~100 cm의 폭을 가지나 부광부는 3 m에 달하며 연장은 150 m 정도이다. 광석은 구조와 산출상태 및 산출광물의 특징에 따라 4 시기로 구분되는 전형적인 천연수성의 복성맥이다(윤석태, 1991).

이 광상에서는 자철석, 적철석 및 금홍석 등의 산화광물과 황철석, 유비철석, 자류철석, 백철석, 황동석, 섬아연석, 빙연석 등의 황화광물이 산출된다. 특히 섬아연석은 다양한 색과 FeS 함량을 갖는 것이 있다(윤석태, 1991). 또한 에렉트럼(electrum), 자연은, 희은석, 농홍은석 및 프라이버자이트(freibergite) 등의 금-은 광물과 보오노나이트(bournonite)와 같은 Sb-황염광물도 산출된다. 맥석광물로는 석영, 옥수질 석영, 방해석, 능칠석, 앵커라이트(ankerite), 중정석이 관찰된다.

광맥과 접하는 화강편마암 및 염기성 맥암의 열수변질대에는 견운모화, 녹니석화 및 점토광물화 되어 있으며, 부분적으로 녹색을 띠는 크롬 견운모(이현구, 이찬희, 1997)가 광석과 함께 놓집되어 있다. 이 견운모의 K-Ar 연령은 97.1 ± 3.60 Ma로서, 광화작용은 반상화강암과 시공간적으로 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다. 광상에서 산출되는 광석과 맥석광물, 안정동위원소 및 유체포유물 등에 관하여는 윤석태(1991)에 의하여 연구된 바 있다.

연구방법

이 연구에서는 나림광산 수계를 광산수계(오염 수계)와 비광산 수계(비오염 수계)로 나누어 광상의 모암이자 기반암(화강편마암), 하상퇴적물, 경작지의 토양 시료를 대상으로 주원소, 미량원소 및 희토류원소를 분석하였다(Table 1). 하상퇴적물은 광산수계에서 7 시료, 비광산 수계에서 1 시료를 채취하였다. 기반암은 1 시료, 토양은 광산수계에서 6 시료를 채취하였다(Fig. 2).

토양시료는 오거를 이용하여 1 m 간격의 격자상으로 9 지점에서 채취하고, 이를 합하여 하나의 완전한 시료로 하였다. 하상퇴적물은 물의 흐름이 없는 곳에서 표면의

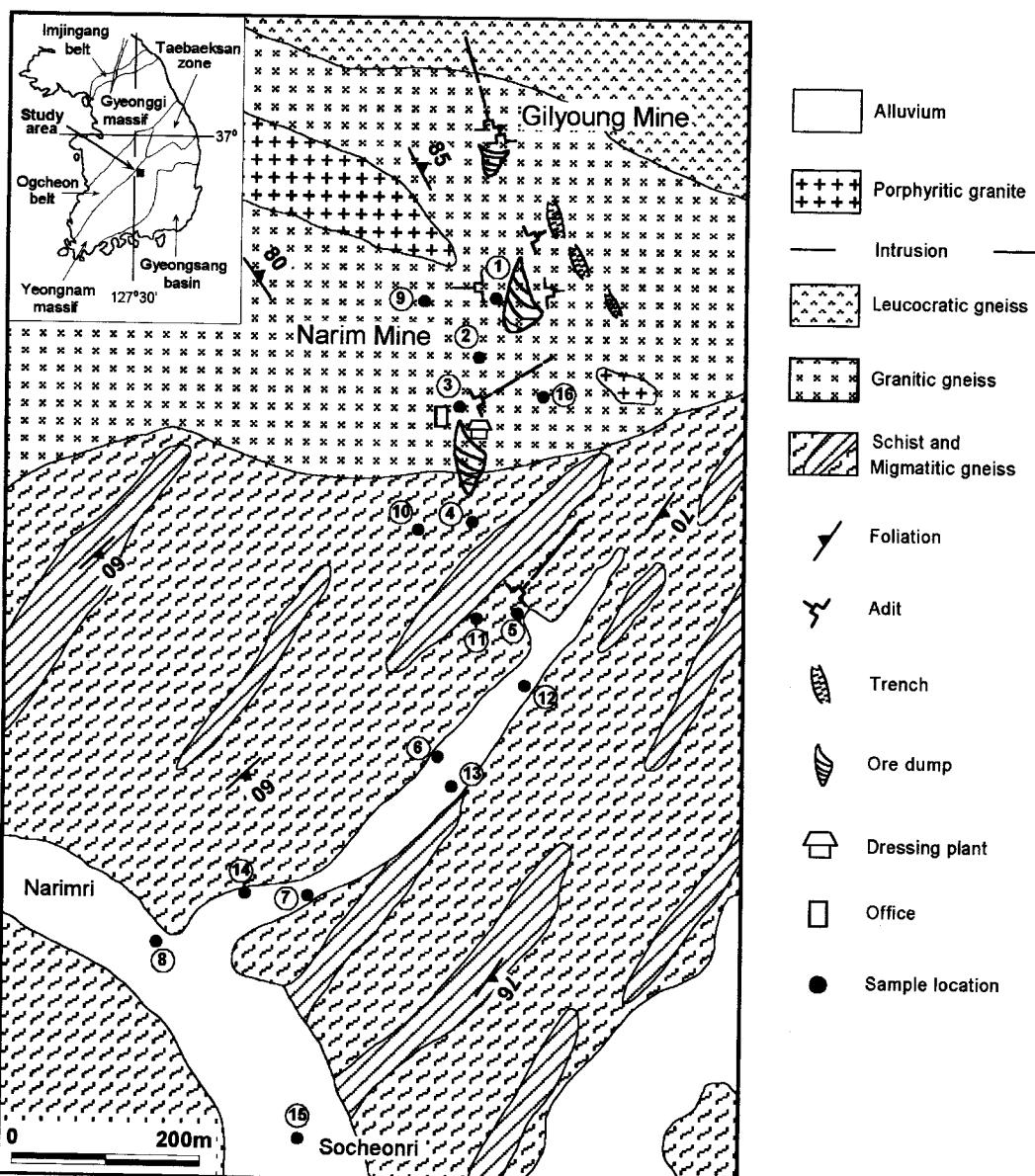


Fig. 1. Geologic map of the Narim mine area.

부유물과 유기물을 제거한 후에, 플라스틱 삽을 이용하여 1-10 cm 깊이로 채취하였다. 이 시료들은 100 mesh 미만의 입도로 체질한 것을 대상으로 실내에서 자연건조하고 분말화하여 분석하였다. 하천수의 수소이온농도 (pH), 산화-환원전위 (Eh)와 전기전도도 (electric conductivity, EC)는 시료채취와 동시에 측정하였다. 측정은 원충용액 (pH=4, 7, 10)으로 보정하여, HANNA instruments의 potable pH-Eh 및 EC meter를 이용하였다.

화학분석은 카나다의 ACTLABS에 의뢰하여 유도결합

아르곤 플라즈마 질량분광분석기 (ICP, ICP-MS)와 중성자 활성분석기 (INAA)를 이용하여 51원소를 정량하였다. 이 연구에서 암석, 토양 및 퇴적물에 대한 화학분석 결과는 분석과정에서 필수적인 신뢰도 측정을 이용하여 평가되었다 (Ramsey *et al.*, 1987). 중복시료와 참고시료를 이용하여 평가한 정확도와 정밀도는 10% 미만으로 분석되었다.

하상퇴적물과 토양의 광물조성을 밝히고자 일부 시료에서 X-선 회절분석을 하였다. 분석기기는 Rigaku제 D/

Table 1. Description of samples in the study area.

I.D.	descriptions
NR-1	sediment near the ore dump
NR-2	sediment of mining drainage
NR-3	sediment near the main adit
NR-4	stream sediment of mining drainage
NR-5	stream sediment of mining drainage
NR-6	stream sediment of mining drainage
NR-7	stream sediment of mining drainage
NR-8	stream sediment of confluent drainage
NR-9	farmland soil near the ore dump
NR-10	farmland soil of mining drainage
NR-11	farmland soil of mining drainage
NR-12	farmland soil of mining drainage
NR-13	farmland soil of mining drainage
NR-14	farmland soil of mining drainage
NR-15	stream sediment of non-mining drainage
NR-16	granitic gneiss of host rock

Max-IIIB였고, X-선은 $\text{CuK}\alpha$ 에 조건은 30 kV와 15 mA였다. 또한 중금속 함량이 높은 일부 시료를 비중분리하고, 추출된 중광물의 연마편을 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

지구화학적 특성

시료의 종류에 따라 광산수계, 비광산 수계 및 합류수계의 퇴적물, 광산수계의 토양, 기반암 등의 4가지로 세분하고 (Table 1), 각각의 조성과 평균치를 구하였다 (Table 2). 주성분원소의 함량 (wt.%)과 전체 조성변화는 다음과 같이, $\text{SiO}_2=57.54\sim72.45$, $\text{Al}_2\text{O}_3=12.02\sim16.88$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=4.21\sim11.45$, $\text{MnO}=0.04\sim0.59$, $\text{MgO}=0.66\sim2.45$, $\text{CaO}=0.39\sim1.53$, $\text{Na}_2\text{O}=0.28\sim2.91$, $\text{K}_2\text{O}=2.31\sim3.84$, $\text{TiO}_2=0.45\sim1.60$, $\text{P}_2\text{O}_5=0.06\sim0.37$, LOI (작열감량, loss on ignition)=1.14~11.84이다.

이를 SiO_2 의 함량변화에 따라 검토한 결과, 일반적인 화성암류와는 달리 거의 모든 원소가 아무런 경향성이 없음을 보인다. 한편 SiO_2 , Al_2O_3 과 LOI의 함량은 토양과 퇴적물이 거의 비슷하나, SiO_2 의 함량은 모암보다 낮고 Al_2O_3 과 LOI는 높다. Fe_2O_3 , MnO , MgO 및 TiO_2 는 토양보다는 퇴적물에서 높은 함량을 가지며, 양자 모두 기반암보다는 높다. CaO , Na_2O 와 P_2O_5 는 양자의 차이는 거의 없으나, 기반암보다는 토양과 퇴적물에서 높은 함량을 갖는다.

회토류원소의 조성은 Table 3과 같다. 분석치의 평균값과 표준편차를 가지고 일반적인 운석 (chondrite) 값으로

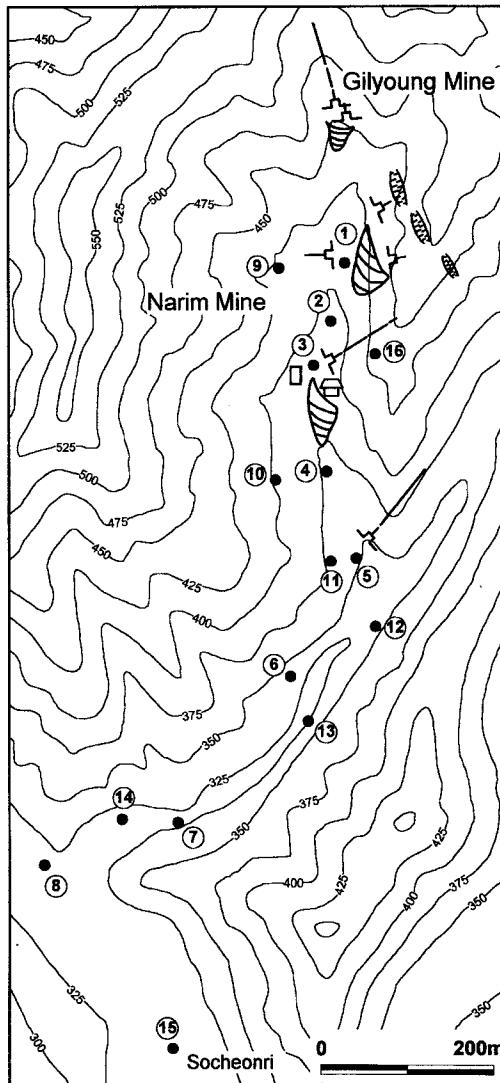


Fig. 2. Sampling locations of soil, sediment and granitic gneiss of the Narim mine area. Sample numbers are the same as those in Table 1.

표준화한 회토류원소의 변화는 일반적인 화강암류와 비슷한 경향을 보였다. 이를 Al_2O_3 의 함량과 일부 회토류원소의 상관관계로 도시하여 본 결과, 퇴적물에서는 거의 모든 원소들은 Al_2O_3 의 함량증가에 관계없이 특별한 경향을 갖지 않는다. 주성분 및 회토류 원소의 조성을 퇴적물과 토양으로 나누고 분석된 모든 원소들의 상관관계를 표현하면 양자의 차이 또는 광산수계와 비광산 수계의 차이를 구분하기는 어려움이 있다.

이 연구에서 분석된 토양의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=11.57\sim22.21$ 이며, 하나의 시료를 제외한 퇴적물의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=13.11\sim$

Table 2. Contents (wt.%) of major elements in sediment, soil and granitic gneiss from the Narim mine area.

I.D.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
1	57.74	13.26	11.46	0.50	1.40	0.72	0.28	3.71	1.19	0.16	7.38	97.79
2	60.92	16.62	6.86	0.06	1.94	0.67	0.87	3.19	1.04	0.06	7.07	99.30
3	61.02	13.08	7.82	0.59	2.03	1.53	0.84	3.25	1.01	0.11	7.40	98.68
4	62.76	14.35	7.22	0.17	1.83	1.09	0.90	2.85	0.98	0.12	8.69	100.96
5	64.07	13.39	5.33	0.10	1.95	0.84	0.75	2.53	1.60	0.08	8.19	98.82
6	61.33	14.43	7.01	0.12	2.12	0.89	0.77	2.58	1.42	0.11	9.05	99.83
7	57.46	15.25	6.33	0.14	1.95	1.05	1.12	2.56	0.93	0.15	12.02	98.95
8	60.47	14.68	6.86	0.14	1.87	1.10	1.12	2.77	0.92	0.16	9.24	99.32
mean	60.72	14.38	7.36	0.23	1.89	0.99	0.83	2.93	1.14	0.12	8.63	99.22
9	57.54	16.88	7.60	0.10	2.41	0.92	0.76	2.99	1.21	0.30	9.94	100.65
10	63.55	16.67	6.38	0.07	1.80	0.39	0.90	2.85	1.05	0.13	7.05	100.83
11	62.86	15.94	6.22	0.10	1.89	0.57	0.88	2.76	1.10	0.17	8.15	100.63
12	62.75	16.04	5.76	0.11	1.82	0.46	1.29	2.94	0.98	0.24	7.46	100.85
13	59.00	14.35	5.58	0.09	2.45	0.58	1.24	2.31	0.85	0.37	11.84	98.65
14	58.68	15.77	5.35	0.04	2.10	0.71	1.30	2.74	0.95	0.25	11.09	98.97
mean	60.73	15.94	6.15	0.09	2.08	0.61	1.06	2.77	1.02	0.24	9.26	99.95
15	62.58	14.26	5.88	0.13	1.75	1.32	1.17	2.73	0.87	0.16	9.16	100.00
16	72.45	12.02	4.21	0.09	0.66	0.96	2.91	3.84	0.45	0.10	1.14	98.83

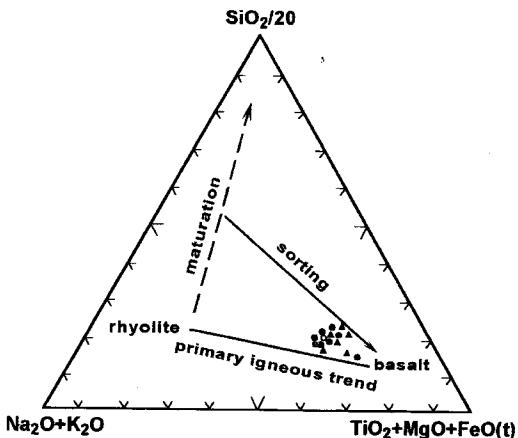
Sample numbers are the same as those of Table 1 and Fig. 2.

Table 3. Contents (ppm) of rare earth elements in sediment, soil and granitic gneiss from the Narim mine area.

I.D.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
1	51.6	107	41	7.8	1.3	1.0	3.1	0.51
2	63.8	130	47	9.0	1.7	<0.5	4.6	0.75
3	58.6	122	52	9.0	1.4	<0.5	5.4	0.86
4	101.0	204	80	14.4	1.5	<0.5	4.9	0.75
5	66.9	126	51	9.8	1.9	0.5	3.6	0.52
6	73.4	152	57	10.7	2.0	<0.5	3.7	0.58
7	58.6	120	47	8.6	1.7	1.7	3.4	0.53
8	56.8	114	47	8.1	1.5	0.7	3.4	0.55
mean	66.3	134	53	9.7	1.5	1.0	4.0	0.64
9	78.6	143	58	9.8	2.0	<0.5	3.8	0.66
10	63.3	134	52	9.0	1.8	1.0	3.3	0.56
11	56.4	165	37	8.1	1.2	<0.5	2.5	0.40
12	64.0	136	58	8.8	1.8	1.1	3.7	0.61
13	46.3	104	38	6.8	1.1	1.0	3.9	0.63
14	51.2	109	41	7.1	1.3	0.7	3.2	0.52
mean	60.0	132	47	8.3	1.4	0.8	3.4	0.56
15	60.5	125	51	8.6	1.6	1.0	3.7	0.57
16	39.3	73	30	5.4	0.7	0.9	0.6	0.10

Sample numbers are the same as those of Table 1 and Fig. 2.

19.10이다. 또한 K₂O/Na₂O비는 퇴적물=2.28~3.87 및 토양=1.86~3.93로서 양자 모두 비교적 균질하며 조성의 변화도 거의 없다. 이를 SiO₂/Al₂O₃(토양=3.41~4.11, 퇴적물=3.67~4.78)비에 대하여 K₂O/Na₂O와 Al₂O₃/Na₂O의 관계를 도시하여 보았다. 이들은 상호 반비례하는 것과, 아무런 경향성을 보여주지 않는 것이 혼재되어 있다. 이는 균원암의 조성 및 분화도를 반영하는 것으로서 (Gromet *et al.*,

**Fig. 3.** Plot of SAM (silica-alkali-mafic) diagram after Kroonenburg (1994) for soil and sediment of the Narim mine area. black dots=sediments of mining drainage, black triangles=soils of mining drainage, open dot=sediment of non-mining drainage.

1984), 양자 모두 퇴적기원 고변성도의 변성암에서 유래한 것임을 시사한다.

주성분 원소의 조성을 Kroonenburg (1994)가 제시한 SAM (silica-alkali-mafic)도에 도시하면 (Fig. 3), 일반적인 화성기원의 퇴적물이 갖는 분화경향을 따르지 않는다. 이 결과는 나림광산 부근의 화강편마암이 사질기원 준편마암이라는 송용선 (1987)의 해석과 일치하는 것이다. 따라서 이 지역의 퇴적물과 토양을 구성하는 근원암의 기원은 분급도가 아주 좋은 퇴적물에서 유래한 것으로 추정된

다. 이 연구에서 분석된 시료의 미량원소 함량 (Table 5)을 이용하여, 화성암류의 조성 및 분화와 관계가 있는 일부 미량원소의 비 ($V/Ni=0.33\sim1.95$, $Ni/Co=2.00\sim6.50$, $Zr/Hf=11.27\sim53.10$)를 구하여 보았다. 이는 나림지역의 기반암을 이루는 근원퇴적물이 중성-염기성 화성암류였을 가능성을 제시하는 것이다 (McLennan *et al.*, 1984).

일반적으로 해수기원 퇴적물의 La/Ce 의 범위는 상대적으로 넓으나 (Vassiliou, 1980), 연구지역의 토양과 퇴적물에 함유되어 있는 La/Ce 비 ($0.44\sim0.55$)는 좁은 범위를 갖는다. 이는 나림리 일대에 분포하는 화강편마암의 근원암이 육상의 담수에서 퇴적된 것임을 지시하는 증거이나, 미량원소의 일부는 퇴적 및 속성작용 동안에 재평형이 있었을 가능성도 있다 (Cullers, 1994a). 한편 Th/Yb 비는 $4.07\sim7.14$, La/Th 비는 $2.35\sim3.93$ 의 범위를 보이는 것으로 보아, 퇴적당시는 환경의 변화가 심하지 않은 분지였으며, 희토류원소는 속성 및 변성에 따른 지화학적 영향이 거의 없었던 것으로 해석된다 (Taylor *et al.*, 1986; Wronkiewicz, Condie, 1987).

La 는 풍화 및 퇴적작용에 안정하여 Th 와 함께 퇴적암류의 기원을 지시하는 원소로 이용되어 왔다 (McLennan, Taylor, 1980; Sholkovitz, 1990). McLennan *et al.* (1980)은 이질 변성퇴적암에서는 $(La/Yb)_N$ 과 Th 는 정비례관계를 보인다고 하였다. 이는 REE (La 및 Yb)와는 다르게 Th , V 등이 퇴적 및 속성작용을 받으면서 소실되기 때문이다 (McLennan *et al.*, 1984). 이 연구에서 분석된 시료의 La_N/Yb_N ($6.58\sim13.67$)는 비교적 좁은

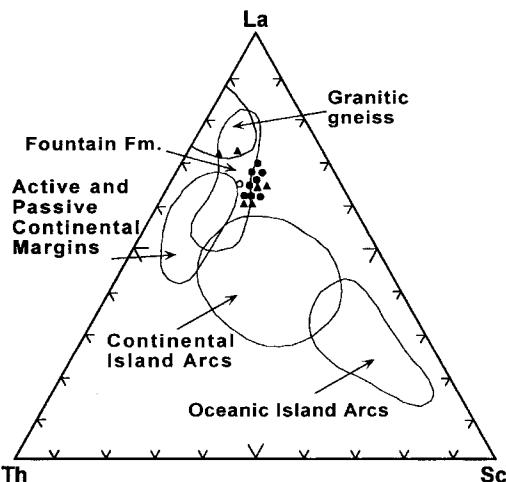


Fig. 5. Plot of La-Th-Sc diagram after Cullers (1994b; 1995) for soil and sediment of the Narim mine area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

범위를 갖는 것으로 보아, 근원암의 조성은 중성-염기성의 조성을 갖고 있었을 가능성이 높다. 또한 $(La/Yb)_N$ 비가 Th 와 아무런 상관관계를 갖지 않는다는 것은, Th 가 변성작용에 대하여 민감하게 이동하기 때문으로 추정된다.

일반적으로 염기성 화성암 기원의 퇴적암은 Co/Th 비가 높고 La/Sc 비가 낮으며, 산성 화성암에서 유래한 퇴적암은 이와 반대의 경우를 갖는다. 따라서 화성기원 퇴적암이 갖는 Co/Th 와 La/Sc 의 관계는 반비례관계를 보여주며, Co/Th 와 Sc/Th 는 정비례관계를 갖는다 (McLennan *et al.*, 1980). 연구지역에 분포하는 퇴적물과 토양의 Co/Th ($0.63\sim2.68$)와 La/Sc ($3.29\sim5.94$)의 관계는 불균질하며, Co/Th 와 Sc/Th ($0.49\sim1.00$)는 비례 경향이 뚜렷하고 (Fig. 4), 상대적으로 La 가 Th 및 Sc 에 비하여 부화되어 있다 (Fig. 5). 이는 연구지역의 기반암인 화강편마암의 근원암이 중성-염기성 암석에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 해석할 수 있다 (Cullers, 1994b; 1995).

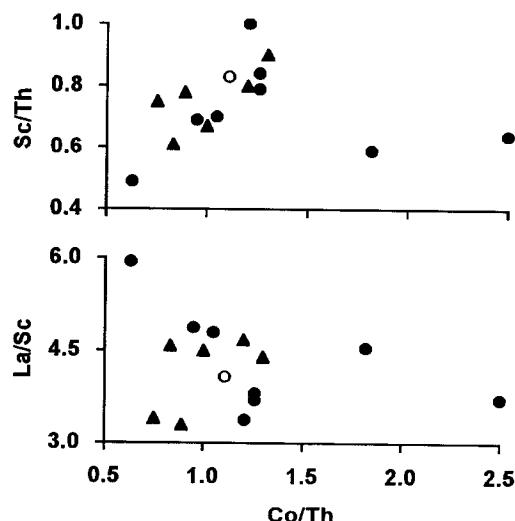


Fig. 4. Plot of correlation between La/Sc and Sc/Th versus Co/Th for soil and sediment of the Narim mine area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

미량 및 독성원소의 함량과 분포

이 연구에서 분석된 시료들의 미량원소 함량은 Table 4와 같다. 특히 환경적으로 높은 독성을 갖는 것으로 알려진 원소들 (Goyer, Mehlman, 1977; Kubota, 1983; Merrington, Alloway, 1994)과, 각각의 함량 (ppm) 범위는 $Ag=<1.87$, $As=2.829$, $Cd=<1.70$, $Cu=10.861$, $Pb=24.10175$, $Sb=1.93$ 및 $Zn=20.12744$ 으로서 넓은 범위와

Table 4. Contents (ppm) of minor and trace elements in sediment, soil and granitic gneiss from the Narim mine area.

I.D.	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Hf	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
1	87	829	5664	70	59	260	14	861	6	271	10175	174	93	14	112	22	112	29	12744	235
2	5	35	699	27	23	119	9	96	10	61	212	185	2	19	79	19	101	40	1646	398
3	6	457	1444	47	40	251	11	401	5	260	1334	176	29	13	114	22	86	44	6592	197
4	5	98	804	8	22	130	8	86	15	65	1155	161	7	17	76	35	94	48	1506	530
5	2	53	705	4	21	153	7	56	11	74	253	133	3	14	77	20	98	30	689	450
6	3	65	796	9	21	141	7	98	10	96	642	167	5	15	90	22	104	31	1870	531
7	1	36	632	8	24	117	8	71	9	70	247	169	2	16	103	19	91	30	1149	283
8	<1	22	625	3	24	106	6	49	8	49	138	154	1	15	111	19	85	34	464	288
mean	14	199	1421	22	29	160	9	215	9	118	1770	165	18	15	86	20	96	36	3333	364
9	1	32	685	<1	26	171	8	59	10	86	162	156	3	18	87	20	112	34	251	389
10	<1	10	631	1	21	105	8	35	8	50	25	164	1	14	88	21	96	29	102	325
11	<1	7	706	<1	18	85	4	56	8	47	24	120	1	12	97	15	89	27	112	345
12	<1	20	653	<1	19	101	7	34	11	41	30	173	9	14	84	23	80	35	124	323
13	<1	9	507	<1	16	99	7	34	8	40	50	159	1	14	76	18	75	36	147	242
14	1	6	613	2	15	105	7	36	9	48	96	185	1	15	87	20	71	33	286	288
mean	1	14	633	1	19	111	7	42	9	52	65	160	3	15	87	20	87	32	170	319
15	<1	15	613	<1	20	85	4	60	9	40	33	129	1	15	122	18	78	33	125	344
16	<1	2	729	<1	6	1200	3	10	3	27	24	153	1	3	126	18	33	17	20	42

Sample numbers are the same as those of Table 1 and Fig. 2.

높은 함량을 갖는다. 한편 폐석장 부근의 퇴적물에서는 745~3950 ppb의 Au가 검출되었으며, 토양에서도 5~44 ppb가 검출되었다.

이외에도 Ba (507-5664), Co (6-59), Cr (85-1200), Cs (3-14), Hf (3-15), Ni (27-271), Rb (129-185), Sc (3-19), Sr (76-114), Th (15-35), V (33-112), Y (17-48) 및 Zr (42-531)들도 비교적 조성 (ppm)의 변화폭이 크다. Be, Bi, Ir, Hg, Mo, Se, Ta 및 W의 함량 (ppm)은 검출한계 (3 ppm) 미만의 것이 대부분 이었다. 그러나 광산수계의 퇴적물에서는 각각 Be=2-5, Bi=2-6, Ta=1-2, U=2-7 및 W=5-11 ppm 정도가 검출되었으며, 광산수계의 토양에서는 60~95 ppm의 Br이 검출되었다.

SiO_2 를 기준으로 미량원소의 변화경향을 검토하여 보면, SiO_2 가 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 갖는 원소는 거의 없다. 그러나 SiO_2 가 증가함에 따라 Ba, Co, Ni, Rb, Sc, U, V, Y 및 Zr은 감소하는 경향이 뚜렷하고, As, Cu, Pb, Sr, Th, Zn은 일정한 관계를 갖지 않는다. 이 중에서 특히 높은 독성을 갖는 원소들을 각각의 시료에 따라 평균조성을 구하여 비교한 결과 (Fig. 6), 공통적으로 광산수계의 하상퇴적물에서 아주 높은 함량을 가지며, 거의 동일한 거동특성을 갖는다.

이를 수계에 따라 나누어 보면, 광산수계 퇴적물의 평균함량 (ppm)은 Ag=14, As=199, Cd=22, Cu=215, Pb=1770, Sb=18 및 Zn=3333으로서 EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 1986)의 퇴적물 독성분류 기준을 수십에서 수백배까지 초과하는 아주 높은 값을 갖는

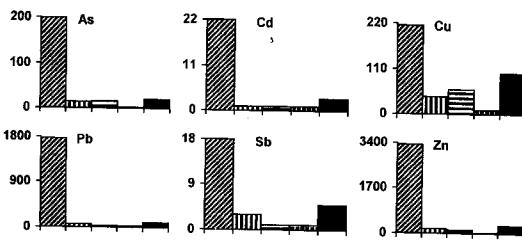


Fig. 6. Histograms showing environmental toxic elements (average, ppm) in soil and sediment of the Narim mine area. 1; sediments of mining drainage, 2; soils of mining drainage, 3; sediment of non-mining drainage, 4; host rock of granitic gneiss, 5; mean value of tolerable level in EPA (Kabata-Pendias, Pendias, 1984).

다. 그러나 비교지역으로 선택된 비광산 수계 퇴적물의 평균값은 Ag=<1, As=15, Cd=<1, Cu=60, Pb=33, Sb=1, Zn=125 ppm 이었다. 양자가 합류하는 수계에서는 Ag=<1, As=22, Cd=3, Cu=49, Pb=138, Sb=1, Zn=464 ppm으로 다시 상당히 높아진 것으로 보아, 독성원소들은 오염원으로부터 수 km 하류까지 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

한편 이 지역의 퇴적물 (평균 1421 ppm)과 토양 (평균 633 ppm)에는 Ba의 함량이 아주 높고, 모암에는 Cr의 함량이 비이상적으로 높다. 이는 광상에서 중정석과 Cr-견운모가 다량 산출되는 것으로 설명될 수 있다. 또한 광산수계 토양의 평균 조성은 각각 Ag=1, As=14, Cd=1, Cu=42, Pb=65, Sb=3, Zn=170 ppm으로서 비교적 낮으나, 광폐석 및 간도가 있는 지역의 경작토양에

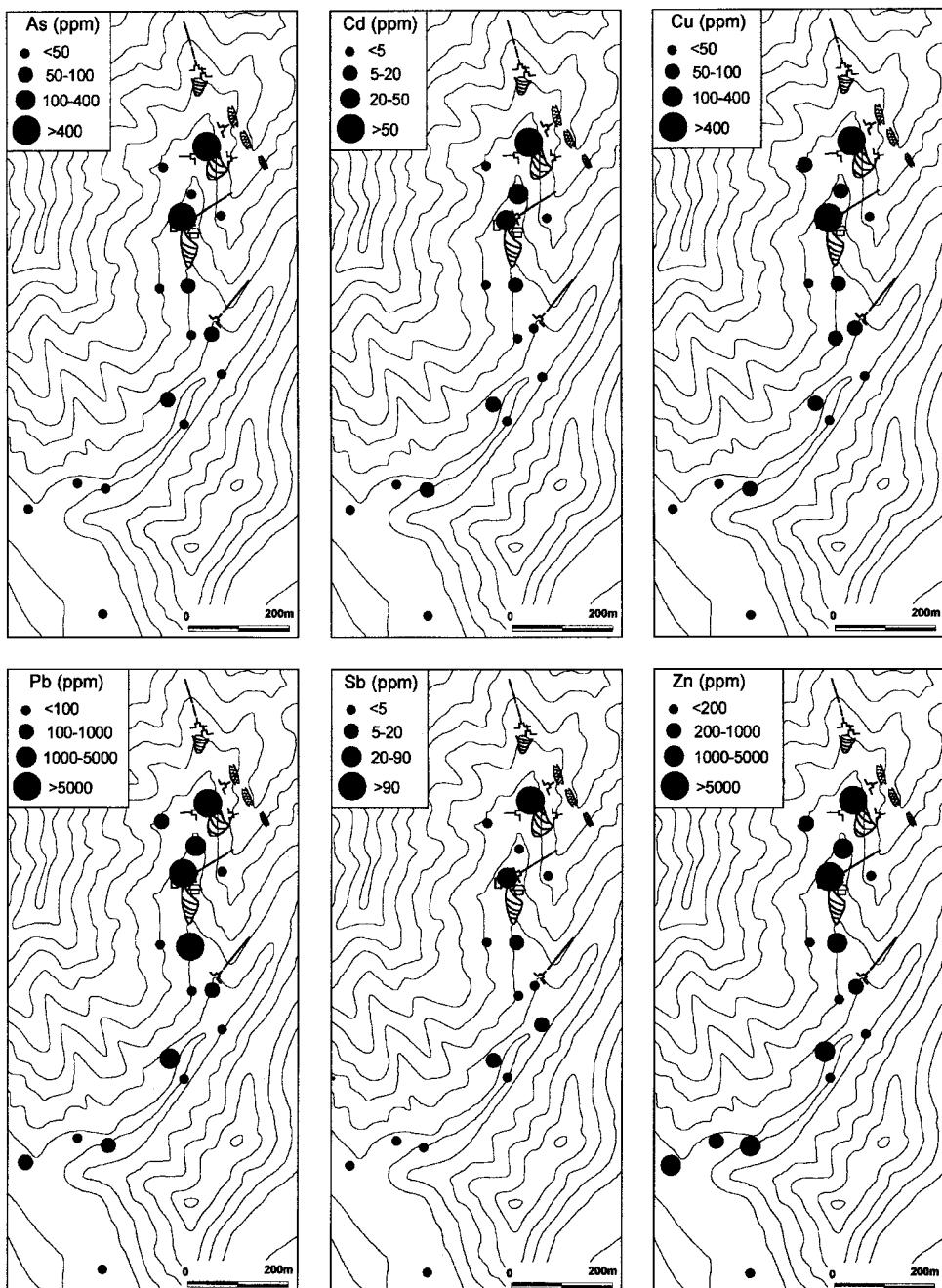


Fig. 7. Maps showing the concentration of environmental toxic elements in soil and sediment of the Narim mine area.

는 Ag=1, As=32, Cd=2, Cu=59, Pb=162, Sb=9, Zn=286 ppm이 검출되기도 한다. 이들을 각각의 수계와 시료에 따라 접시하면 Fig. 7과 같이, 이 지역의 하상퇴적물과 토양은 광업활동으로 인한 점오염원에 노출되어 있음을 잘 보여준다.

독성원소의 분산과 거동

미량원소중에 특히 중금속 원소 (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb, Se Zn)들은, 잠재적으로 강한 독성을 가지고 있어 생태계에 미치는 영향이 아주 중요하다 (Cro-

unse *et al.*, 1983; Plant, Raiswell, 1983). 이 연구에서는 분석 대상시료에 함유된 As, Cd, Cu, Pb, Sb 및 Zn에 관하여, 연구지역 비광산 수계의 퇴적물, 기반암의 평균 함량 및 국제적인 환경오염의 기준치를 적용하여 고찰하고자 한다.

연구지역의 기반암과 비광산 수계의 퇴적물에 포함되어 있는 As의 함량 (2 및 15 ppm)은 낮으나, 광산수계의 퇴적물과 토양에 함유되어 있는 As의 평균 함량 (199 및 14 ppm)은 Rose *et al.* (1979) 및 Kabata-Pendias, Pendias (1984)가 제시한 토양 및 퇴적물의 환경오염 기준치보다 월등히 높다. 특히 광미 악적장 부근의 퇴적물에는 기반암에 비하여 최고 400배 이상의 As이 농집되어 있고, 비광산 수계의 퇴적물보다 55배가 농집되어 있다. 오염수계의 토양은 비오염 수계의 퇴적물과 거의 비슷한 함량을 갖는다.

이 연구에서 분석된 기반암 및 비광산 수계 퇴적물의 Cd 함량은 모두 검출한계 (<1 ppm) 미만이었다. 광산수계의 퇴적물에는 최대 70 ppm의 Cd가 검출되었으나, 광미 악적장 부근의 토양에서는 <1 ppm 이었다. Cu의 토양 및 퇴적물의 평균함량은 25 ppm이고 (Anon, 1977), 연구지역 기반암의 평균함량은 10 ppm 이다. 그러나 광산수계의 퇴적물중에는 기반암에 비하여 최대 86배의 Cu가 농집되어 있다. 광미 악적장 부근의 토양에도 평균 59 ppm의 Cu가 검출되었으며, 이는 비광산 수계의 퇴적물과 비슷한 함량을 갖는 것이다. 한편 모든 시료에서 Cu의 함량이 증가함에 따라 Ag, As, Cd, Pb, Sb 및 Zn의 함량도 증가하는 경향을 보인다 (Fig. 8).

토양중의 평균 Pb 함량은 17 ppm이나 (Rose *et al.*, 1979), 퇴적물의 환경오염 기준치는 40 ppm이다 (Anon, 1977). 연구지역 기반암의 평균함량은 24 ppm이나, 광산 수계 퇴적물의 최대함량은 기반암에 비하여 420배가 높고, 비광산 수계의 퇴적물보다 300배 정도의 Pb가 농집되어 있다. 특히 광미 악적장의 토양에는 비광산 수계 퇴적물보다 평균 5배가 농집되어 있어, 전반적으로 Pb의 높은 이상

치를 갖는다.

Sb의 퇴적물에 관한 오염한계값은 5 ppm이나, 연구지역의 기반암 및 퇴적물에 함유되어 있는 Sb는 1 ppm 정도이다. 그러나 광산수계의 하상퇴적물에는 최대 93 ppm이, 광미야적장 부근의 토양에는 9 ppm이 농집되어 있다. Zn의 환경오염 기준치는 90 ppm이나 (Anon, 1977), 연구지역 기반암의 평균함량은 50 ppm이나. 광산수계의 퇴적물에서는 기반암의 Zn 함량 (20 ppm) 보다 평균 637배 이상 농집된 것이 있으며, 비광산 수계의 평균값 보다 거의 100배 이상 높게 검출된다. 한편 토양에는 102~286 (평균 170) ppm의 Zn이 농집되어 있다.

나림광산에는 소규모의 선풍장이 설비되어 있었고, 광미야적장도 분포한다. 분석시료중에 중금속 원소의 농집도는 광산활동이 활발하였던 곳 (갱도, 광석 및 광미 악적장, 선풍장 부근)의 토양과 퇴적물에서 특히 높다. 또한 광산수계에서는 회백색 또는 황갈색의 침전물들이 관찰되며, 침출수의 백화현상이나 황화광물의 산화에 의한 적접적인 영향도 많이 관찰된다. 이는 Fe, Mn, Al의 수화물, 수산화물 및 황산염화물 등으로서 다양한 중금속을 흡착할 수 있고 또한 이동시킬 수 있다 (Nordstrom, 1982; Nordstrom, Ball, 1986; Bigham *et al.*, 1996).

부화계수 및 지수

연구지역의 하상퇴적물과 토양이 갖는 각각의 주성분, 미량 및 희토류원소 자료를 이 지역 기반암인 화강편마암 및 비광산 수계 하상퇴적물의 조성으로 표준화하여 각각의 부화계수 (enrichment factor; EF)를 구하였다. 부화지수 (enrichement index; EI)는 다변수 자료를 단순화시키기 위한 방법 (Nimick, Moore, 1991)으로 각 시료의 분석치를 주원소, 미량원소, 환경유해원소, 희토류원소로 나누어 산술평균치로 하였다 (Table 5). 따라서 1 이상인 경우는 부화지역으로, 1 이하는 비부화지역으로 나눌 수 있다. 그러나 채취시료의 위치에 따라 기계적 및 화학적 풍화의 정도와 퇴적물의 침전속도가 다르기 때문에 광물조성과 화학조성에는 다소의 편차가 있을 수 있다.

나림광산 수계의 하상퇴적물과 토양의 주원소에서는 기반암에 비하여 거의 모든 원소 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , TiO_2 , P_2O_5 와 LOI)가 부화되어 있고, SiO_2 , CaO , Na_2O 및 K_2O 만이 다소 결핍되어 있다. 특히 Na_2O 가 결핍되어 있으며, LOI는 상당히 부화되어 있다 (Fig. 9). 이 부화계수의 다양성은 오염수계와 비오염 수계를 구분하기에는 불충분한 것으로 보인다. 기반암으로 표준화한 주원소의 평균 부화지수는 광산수계 퇴적물=2.05, 광산수

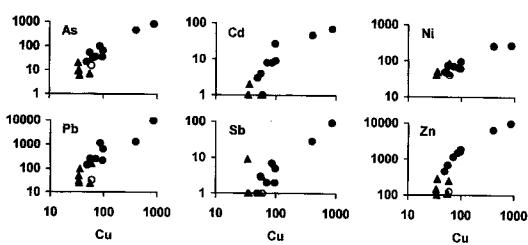


Fig. 8. Selected variation diagrams of toxic elements against Cu in soil and sediment of the Narim mine area. Symbols are the same as those of Fig. 3.

Table 5. The pH, Eh (Volt), EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) of stream water and enrichment index of sediment and soil from the Narim mine area.

I.D.	Stream water			Enrichment index normalized by composition of			Non-mining sediment					
	pH	Eh	EC	Host rocks	REE	toxic	EPA*	toxic	major	minor	REE	toxic
1	-	-	-	2.26	93.24	2.35	277.13	39.37	1.25	38.18	0.87	107.15
2	7.90	-0.027	235	1.67	9.49	3.10	24.54	3.29	0.88	3.71	1.02	8.75
3	8.24	-0.049	433	2.36	38.85	3.38	121.63	13.94	1.33	11.84	1.05	34.39
4	8.46	-0.056	460	1.97	12.18	3.66	32.67	4.40	1.00	4.67	1.33	11.67
5	7.88	-0.044	438	1.88	6.11	2.68	14.02	1.66	0.93	2.13	0.98	4.11
6	7.62	-0.034	373	2.03	10.96	2.90	29.43	3.48	0.99	3.74	1.07	9.06
7	7.99	-0.049	223	2.21	6.69	2.70	17.14	1.98	1.02	2.34	1.06	5.04
8	7.99	-0.012	107	2.01	4.03	2.52	8.14	0.95	1.00	1.47	0.90	2.36
mean	8.01	-0.037	324	2.05	22.69	2.91	73.38	8.63	1.05	8.51	1.04	22.82
9	-	-	-	2.29	4.21	3.01	7.53	0.93	1.12	1.63	1.08	2.34
10	-	-	-	1.69	2.51	2.70	2.77	0.33	0.88	1.02	1.02	0.80
11	-	-	-	1.87	2.37	2.11	2.95	0.34	0.95	0.71	0.82	0.84
12	-	-	-	1.85	3.17	2.89	5.14	0.70	1.00	0.89	1.08	2.30
13	-	-	-	2.33	2.39	2.58	3.22	0.39	1.08	1.02	0.85	0.98
14	-	-	-	2.11	2.92	2.33	4.65	0.57	1.00	1.14	0.83	1.21
mean	-	-	-	2.02	2.93	2.60	4.38	0.54	1.01	1.07	0.95	1.41
15	7.88	-0.042	87	1.96	1.76	2.73	3.85	0.44	1.00	1.00	1.00	1.00

* U.S. Environmental Protection Agency (1986). Sample numbers are the same as those of Table 1 and Fig. 1.

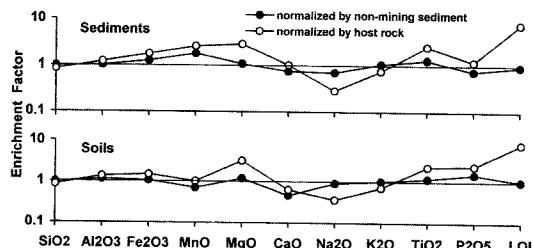


Fig. 9. Diagrams showing enrichment factor of major elements (mean value) in soil and sediment normalizing by composition of non-mining sediment and host granitic gneiss near the Narim mine area.

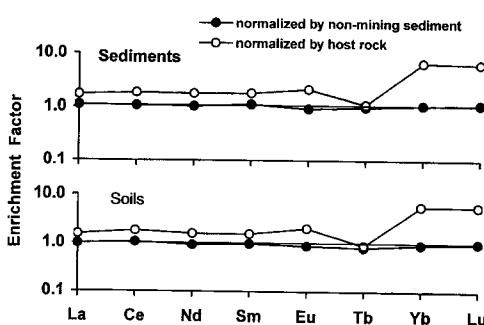


Fig. 10. Diagrams showing enrichment factor of rare earth elements (mean value) in soil and sediment normalizing by composition of non-mining sediment and host granitic gneiss near the Narim mine area.

계 토양=2.02, 비광산 수계 퇴적물=1.96로서 거의 비슷한 경향을 갖는다 (Table 5). 한편 비광산 수계 퇴적물의 조성으로 표준화하여도 거의 1.00으로서 양자의 차이는 없다.

기반암의 평균조성으로 각 시료의 희토류원소 조성을 표준화한 것은 Fig. 10과 같다. 모든 시료에서 Eu와 Tb를 제외한 모든 원소가 부화되어 있다. 부화지수의 평균값은 광산수계 퇴적물=2.91, 비광산 수계 퇴적물=2.73, 광산수계 토양=2.60로서, 오염수계의 퇴적물에서 가장 높은 부화지수를 갖는다. 그러나 희토류원소의 함량변화와 표준화된 부화계수 및 지수는 환경오염의 지표로 이용하기는 어려울 것으로 보인다. 또한 비광산 수계의 퇴적물 값

으로 표준화하면 양자 모두 1.00에 가깝다.

연구지역의 퇴적물과 토양에 함유된 미량 및 독성원소의 평균조성을 기반암의 평균치로 표준화한 결과 (Fig. 11), 각각의 시료에 관계없이 Ba, Cr 및 Sr을 제외한 거의 모든 원소가 부화되어 있고 특히 As, Cu, Pb, Sb, Sc 및 Zn은 수십배수 수백배의 부화계수를 갖는다. 이들의 부화지수는 광산수계 퇴적물=22.69, 비광산 수계 퇴적물=1.76, 광산수계 토양=4.21로서, 오염수계의 퇴적물에서 높은 이상치를 갖는다. 비광산 수계의 퇴적물 값으로 나누어 보면 광산수계 퇴적물=8.51, 광산수계 토양=1.07

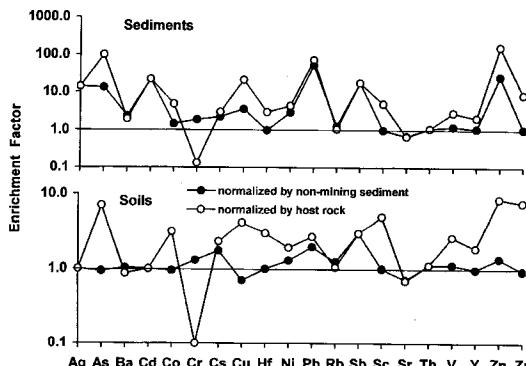


Fig. 11. Diagram showing enrichment factor of minor elements (mean value) in soil and sediment normalizing by composition of non-mining sediment and host granitic gneiss near the Narim mine area.

이다. 따라서 미량원소의 부화지수는 수계의 오염도를 판단할 수 있는 중요한 근거로 이용될 수 있을 것이다.

환경적으로 치명적인 영향을 주는 독성원소 (As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn)를 선별하여, 각각의 시료를 기반암의 평균 값으로 표준화하여 부화계수를 산출하였다. 이를 평균 부화지수로 환산하면 광산수계 퇴적물=73.38, 비광산 수계 퇴적물=3.85, 광산수계 토양=4.38로서 미량원소와는 동일한 거동특성을 가지나, 주성분 및 희토류원소와 서로 다른 경향을 갖는다. 또한 비광산 수계 퇴적물의 조성으로 표준화 하면 광산수계 퇴적물=22.82, 광산수계 토양=1.41 이다. EPA의 평균조성으로 나누면 광산수계 퇴적물=8.63, 광산수계 토양=0.54로서, 토양의 오염지수는 낮은 값이나 퇴적물에서는 높은 오염도를 보인다.

오염원의 산출상태

나림광산의 모암인 화강편마암은 주로 석영, 정장석, 사장석, 각섬석, 백운모와 소량의 흑운모, 견운모, 녹니석, 저어콘 (zircon), 스판 (sphene) 및 불투명 광물로 구성되어 있다. 광산에서 산출되는 광석 및 맥석광물은 유비철석, 황철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 자류철석, 백철석, 에렉트럼, 휘은석, 석영, 정장석, 백운모, 견운모, 녹니석 및 탄산염 광물 등이다. 연구지역의 토양과 하상퇴적물에는 위에 열거한 광물들이 포함되어 있을 것은 자명한 일이나, 어떤 광물들이 오염원으로 작용할 수 있는지를 밝히는 것이 중요하다.

따라서 중금속 원소의 함량이 높은 하상퇴적물 및 토양을 선택하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 이들은 화학분석을 실시한 시료를 그대로 분석한 것으로서, 대표적인 광물조성은 석영, 정장석, 사장석, 운모, 각섬석, 녹니석,

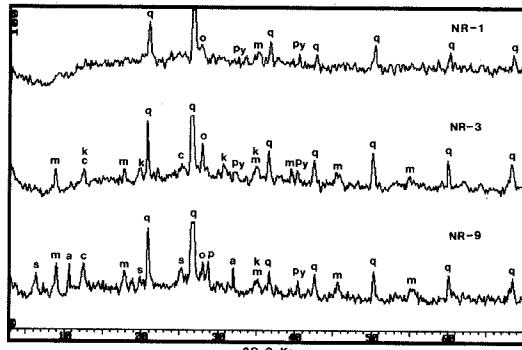


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of representative soil and sediment of the Narim mine area. q; quartz, o; orthoclase, py; pyrite (?), m; mica (muscovite and/or biotite), k; kaolinite, c; chlorite, s; smectite group minerals, a; amphibole, p; plagioclase.

황철석, 카오리나이트 (kaolinite), 스메타이트 (smectite) 등이다 (Fig. 12). 모든 시료에서 구성광물의 함량비는 다소 차이가 있으나 거의 동일한 광물조성을 갖는 것으로 보인다. 다만 NR-3의 퇴적물과 NR-9의 토양에서는 각섬석의 함량이 다소 높고, 중금속의 오염원이 될 수 있는 중광물은 황철석이 검출될 뿐이다.

연구지역의 하상퇴적물과 토양을 채취한 지점에서 하천수 및 침출수의 수소이온농도 (pH)와 전기전도도 (EC)를 측정한 결과는 Table 5와 같다. pH는 수계에 따라 다소 차이는 있으나 광미야적장의 오염수계에서 7.62~8.46 (평균 8.01)의 범위로서 거의 중성에 가깝다. 그러나 비광산 수계의 pH는 7.88이다. 광미 야적장 부근 하천수의 EC는 107~460 (평균 324) $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 비광산 수계의 하천수 (87) 보다 월등히 높다. 이는 일반적인 자연수 값의 5~8배를 초과하는 것으로서, 하류로 가며 감소하는 경향이 뚜렷하다.

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

앞에서 기술한 바와 같이 동일시료에 대하여 중광물을 분리하고, 이를 연마편으로 제작하여 반사현미경으로 관찰하였다. 거의 모든 시료에서 100~150 μm 정도의 황철석, 유비철석, 황동석, 섬아연석 및 방연석이 다양 관찰된다 (Fig. 13). 황철석의 산출빈도가 가장 높으며 대부분의

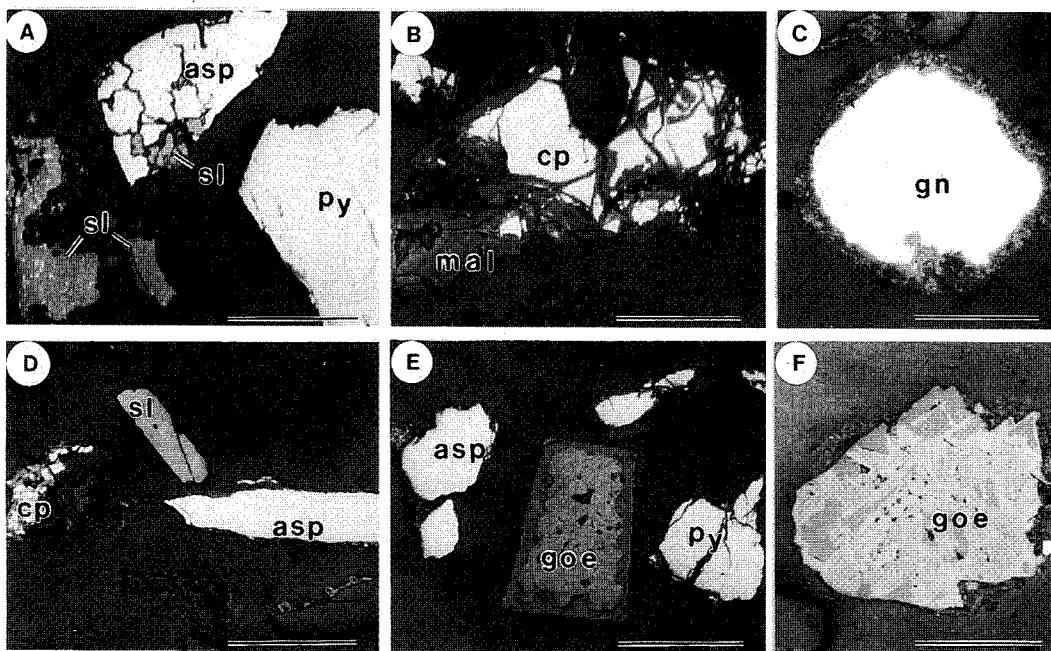


Fig. 13. Microphotographs showing ore minerals from soil and sediment near the Narim mine area. A; coexisting of pyrite (py), arsenopyrite (asp) and chalcopyrite bearing sphalerite (sl), B; chalcopyrite (cp) is replaced with secondary malachite (mal) and/or oxidized along the grain boundary and fractures, C; galena (gn) by secondary oxidizing along the grain boundary, D; small particles of arsenopyrite, sphalerite and chalcopyrite, E; euhedral and/or subhedral pyrite, goethite (goe) and arsenopyrite, F; Probably pyrite change into goethite (goe). Bar scales are 100 μm .

광물은 입자의 경계나 파쇄면을 따라 침침석 또는 산화되어 있으며 (Fig. 13. B, C, E, F), 광물병은 불분명하나 다양한 종류의 수산화물이 많이 산출된다. 따라서 연구지역의 하상퇴적물과 토양에서 검출된 위 원소들의 오염원은 선광장, 광미 및 광폐석의 악적장이 될 것이다. 이 중금속 원소들은 미립 또는 극미립의 광물입자내에 광물의 구성 원소나 치환원소로 존재할 것으로 보이며, 광산수계의 백화 또는 적화현상이 심한 것으로 보아 수화물, 수용액 또는 원소상태로 거동하고 있음을 보인다.

이와 같이 나림광산의 수계를 따라 유입되는 하천은 심각한 수준의 중금속이 오염되어 있다. 이를 Fig. 14에 요약하면 주성분, 미량성분, 독성 및 희토류 원소의 부화지수에 차이가 있음을 잘 보여준다. 특히 EPA의 기준치로 표준화된 선광장 및 광미악적장 부근의 독성원소 부화지수는 24에 달하여, 비오염 수계의 48배 이상인 곳도 있다. 비오염 수계와 오염수계의 하천수가 합류된 곳에서 하류로 약 1.5 km 내에도 평균 1.84 정도의 부화지수를 갖는다.

따라서 이 오염원의 하류에 있는 토양과 순환수는 폐광산에서 유출되는 중금속과 계속되는 풍화 및 침전에 완전히 노출되어 있다. 일반적으로 토양내 중금속의 이동은

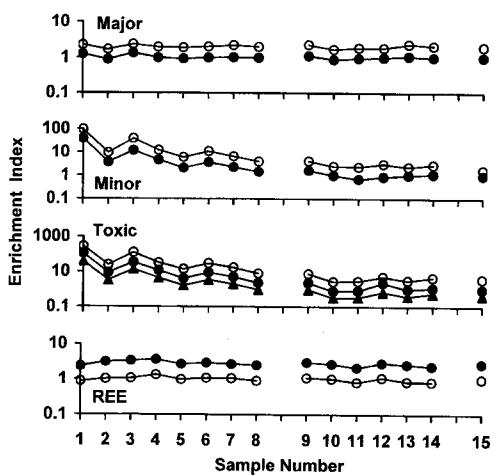


Fig. 14. Diagrams showing enrichment index of major, minor, toxic and rare earth elements in soil and sediment of the Narim mine area. black dots; normalized by composition of non-mining sediment, open dots; normalized by composition of host rock, black triangles; normalized by composition of EPA value (1986). Sample numbers are the same as those of Table 1 and Fig. 2.

주로 용액상으로 일어나거나 가용성 이온의 함량과 화학적 형태는 중금속의 종류, Eh, pH, 양이온 교환능력, 유기물

및 점토의 함량, 산화물의 영향에 따라 달라진다 (Adriano, 1986). 그러나 지표, 수계 및 지하의 오염문제를 해결하기 위해서는 오염원의 탐지가 선행되어야 하며 오염 확산의 방지 및 환경개선을 위한 감시기술의 개발이 필수적이다. 이 문제와 오염확산 및 개선방안에 관하여도 계속적인 연구가 있어야 할 것이다.

결  언

1. 나립광산 부근에는 상당량의 광폐석과 광미가 방치되어 있으며, 폐광도에서 유출되는 갱내수는 여과없이 하천을 따라 상수원 및 농경지로 유입되고 있다. 이 연구에서 분석된 토양과 퇴적물의 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ (11.57~22.21, 13.11~19.10), $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (1.86~3.93, 2.28~3.87) 및 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3.41~4.11, 3.67~4.78)로 볼 때, 근원암은 퇴적기원의 변성암에서 유래한 것임을 시사한다.

2. 일부 미량원소의 비 ($\text{V}/\text{Ni}=0.33\sim1.95$, $\text{Ni}/\text{Co}=2.00\sim6.50$, $\text{Zr}/\text{Hf}=11.27\sim53.10$, $\text{La}/\text{Ce}=0.44\sim0.55$, $\text{Th}/\text{Yb}=4.07\sim7.14$, $\text{La}/\text{Th}=2.35\sim3.93$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=6.58\sim13.67$, $\text{Co}/\text{Th}=0.63\sim2.68$, $\text{La}/\text{Sc}=3.29\sim5.94$ 및 $\text{Sc}/\text{Th}=0.49\sim1.00$)는 비교적 좁은 범위를 보이며 균질한 조성을 갖는 것으로 보아, 근원암의 조성은 중성-염기성 암석에서 기원한 퇴적물이 우세하였던 것으로 보인다.

3. 주성분 원소의 조성은 시료에 따라 차이가 있으나 기반암에 비하여, 토양과 퇴적물에서 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , LOI 가 부화되어 있고, 특히 광미 악회장 부근의 퇴적물에서 Fe_2O_3 (평균 7.36 wt.%)의 함량이 아주 높다. 광산수계의 퇴적물에서 검출된 중금속의 평균함량 (ppm)은 $\text{Ag}=14$, $\text{As}=199$, $\text{Cd}=22$, $\text{Cu}=215$, $\text{Pb}=1770$, $\text{Sb}=18$ 및 $\text{Zn}=3333$ 이며, 토양에는 $\text{Ag}=1$, $\text{As}=14$, $\text{Cd}=1$, $\text{Cu}=42$, $\text{Pb}=65$, $\text{Sb}=3$, $\text{Zn}=170$ ppm이 함유되어 있는 것으로 보아, 독성원소들은 오염원으로 적어도 수 km 하류까지 영향을 미쳤을 것으로 보인다.

4. 기반암의 조성으로 표준화한, 주원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=2.05, 토양=2.02로서 높은 이상치를 가지며, 퇴적물과 토양의 희토류원소는 각각 2.91 및 2.60의 부화지수를 보인다. 미량원소의 부화지수는 광산수계 퇴적물=22.69, 토양=2.93이다. 환경적 독성원소 (As , Cd , Cu , Pb , Sb , Zn)는 광산수계 퇴적물=73.38, 토양=4.38의 부화지수를 가지나, EPA의 기준치로 표준화된 부화지수는 각각 8.63 및 0.54이다.

5. 토양과 퇴적물의 대표적인 광물종은 석영, 운모, 장석, 각섬석, 녹나석 및 점토광물 등으로 거의 비슷하나, 함량비는 시료에 따라 다소 차이가 있다. 오염이 심한 토양

과 퇴적물에는 황철석, 유비철석, 섬아연석, 황동석, 방연석, 침철석 및 여러 종의 수산화물이 관찰된다.

사  사

이 연구는 한국과학재단 후원 전략광물자원연구센터의 연구비와 교육부 기초과학지원연구소 육성지원사업 (BSRI-97-5419)의 지원을 받았음을 명기하며 이에 감사한다. 원고의 미숙한 부분을 지적하여 주시고 건설적인 비평과 유익한 제언을 하여주신 광주과학기술원의 김경웅 교수 및 익명의 심사위원께 사의를 표한다. 또한 야외 조사, 시료채취 및 실내연구에 많은 도움을 준 충남대학교 지질학과의 조애란 및 고재현 학사에게도 감사한다.

참고문헌

- 송용선 (1987) 소백산육괴 중앙부의 지질과 변성작용에 관한 연구. 서울대학교 대학원 이학박사학위논문, 122p.
- 윤석규, 박병권 (1968) 한국지질도, 설천도록 (1:50,000) 및 설명서. 국립지질조사소.
- 윤석태 (1991) 용화-설천지역의 금, 은광화작용. 서울대학교 대학원, 이학박사학위논문, 141p.
- 윤석태, 박희인 (1991) 용화광산의 금은광화작용. 광산지질, 24권, p. 107-129.
- 윤석태, 박희인 (1993) 월성광산의 금은광화작용. 한국지구 과학회지, 14권, p. 263-273.
- 윤석태, 박희인 (1994) 용화지역에 분포하는 백악기 화강암에 포함된 유체포유물에 관한 연구. 자원환경지질, 27권, p. 231-236.
- 윤석태, 박희인 (1995) 용화-설천지역에 분포하는 백악기 반상화강암의 암석화학 및 유체포유물에 관한 연구. 자원환경지질, 28권, p. 445-454.
- 윤석태, 박희인 (1997) 무주-영동지역에 분포하는 금은광상의 안정동위원소 연구. 한국지구과학회지, 18권, p. 60-69.
- 이현구, 이찬희 (1997) 나립 금광상의 열수변질대에서 산출되는 녹색 크롬-견운모의 광물학적 및 지구화학적 특성. 자원환경지질, 30권, p. 279-288.
- 최선규, 지세정, 박성원 (1988) 충청북도 영동지역 금은광상의 금은광화작용에 관한 연구. 광산지질, 21권, p. 367-380.
- 홍승호, 이병주, 김원영 (1980) 한국지질도, 무주도록 (1:50,000) 및 설명서. 자원개발연구소.
- Adriano, D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York, Berlin, 533p.
- 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.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R. L. and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 60, p. 2111-2121.

- Boult, S., Collins, D.N., White, K.N. and Curtis, C.D. (1994) Metal transport in a stream polluted by acid mine drainage the Afon Goch, Anglesey, UK. *Environ. Pollut.*, v. 84, p. 279-284.
- Crouse, R.G., Pories, W.J., Bray, J.T. and Mauger, R.L. (1983) Geochemistry and man; health and disease. In Thornton, I. (ed.), *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, p. 267-330.
- Cullers, R.L. (1994a) The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 58, p. 4955-4972.
- Cullers, R.L. (1994b) The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, v. 133, p. 327-343.
- Cullers, R.L. (1995) The controls on the major and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, v. 123, p. 107-131.
- Goyer, R.A. and Mehlman, M.A. (1977) Toxicology of trace elements. John Wiley and Sons, 303p.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A. and Korotev, R.L. (1984) The "North American shale composite": its compilation, major and trace elements characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 2462-2482.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press Inc., 315p.
- Kim, O.J. (1971) Metallogenic epochs and provinces of south Korea. *Jour. Geol. Soc. Kor.*, v. 7, p. 37-59.
- Kroonenberg, S.B. (1994) Effect of provenance, sorting and weathering on the geochemistry of fluvial sands from different tectonic and climatic environments. Proceedings of the 29th International Geological Congress. Part A, 69-81.
- Kubota, J. (1983) Soils and plants in the geochemical environment. In Thornton, I. (ed.), *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, p. 103-122.
- McLennan, S.M., Nance, W.B. and Taylor, S.R. (1980) Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 44, p. 1833-1839.
- McLennan, S.M. and Taylor, S.R. (1980) Th and U in metasedimentary rock: Crustal evolution and sedimentary recycling. *Nature*, v. 285, p. 621-624.
- McLennan, S.M., Taylor, S.R. and McGregor, V.R. (1984) Geochemistry of Archean metasedimentary rocks, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 48, p. 1-13.
- Merrington, G. and Alloway, B.J. (1994) The transfer and fate of Cd, Cu, Pb and Zn from two historic metalliferous mine sites in the UK. *Applied Geochem.*, v. 9, p. 677-687.
- Nimick, D.A. and Moore, J.N. (1991) Prediction of water-soluble metal concentrations in fluvially deposited tailings sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana, U.S.A. *Applied Geochem.*, v. 6, p. 635-646.
- Nordstrom, D.K. (1982) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural water: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 298K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 681-692.
- Nordstrom, D.K. and Ball, J.W. (1986) The geochemical behavior of aluminium in acidified surface waters. *Science*, v. 232, p. 54-56.
- Plant, J. and Raiswell, R. (1983) Principles of environmental geochemistry. In Thornton, I. (ed.), *Applied environmental geochemistry*, Academic Press, London, p. 1-39.
- Ramsey, M.H., Thompson, M. and Banerjee, E.K. (1987) Realistic assessment of analytical data quality from inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Proc.*, v. 24, p. 260-265.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. 2nd ed., Academic Press, London, 657p.
- Salomons, W. (1995) Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. *Jour. Geochem. Explor.*, v. 52, p. 5-23.
- Sholkovitz, E.R. (1990) Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. *Chem. Geol.*, v. 88, p. 333-347.
- So, C.S., Yun, S.T., Kim, S.H. and Lee, J.H. (1994) Cretaceous epithermal Au-Ag mineralization in the Muju-Yeongam district, Republic of Korea: Muju mineralized area. *Jour. Miner. Petro. Econ. Geol.*, v. 89, p. 56-74.
- 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.
- U.S. Environmental Protection Agency (1986) Quality criteria for water. Publ. 440/5-86-001.
- Vassiliou, A.H. (1980) The form of occurrence of uranium in deposits associated with organic matter. *Econ. Geol.*, v. 75, p. 253-272.
- Wronkiewicz, D.J. and Condie, K.C. (1987) Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 51, p. 2401-2416.
- 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*, v. 45, p. 265-273.

