

신보활석광산 주변에 형성된 우라늄 이상치에 관한 지화학적 연구 (II) - 동위원소적 특성을 중심으로 -

나춘기* · 박희열** · 박현주***

Geochemical Study on the Uranium Anomaly around the Shinbo Talc Mine (II) - In the Light of Isotopic Characteristics -

Choon-Ki Na*, Hee-Youl Park** and Hyun-Ju Park***

ABSTRACT: The purpose of this study is to elucidate the source of U anomaly formed in stream water of the drainage system around the Shinbo talc mine area based on the O, H, S and Sr isotopic characteristics of water masses and wall rocks. The δD and $\delta^{18}O$ of surface and ground waters show highly restricted range and plotted on the same meteoric water line, indicating that they are all originated from the meteoric water. The $\delta^{34}S$ value of the ground water containing high U shows slightly negative (-0.2%) and quite distinct from those of the other surface and ground waters that are similar to those of wall rocks ($>5.8\%$), indicating that they have a different S isotopic fractionation or less probably, source. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios of water masses around the Shinbo talc mine area show a variable range from 0.724325 to 0.744928, but tend to increase with increasing U concentration of water mass. Although it is not possible to determine precisely the source rock of U anomaly formed in the hydrologic system around the Shinbo talc mine, the evidence obtained from the Sr isotopic compositions strongly suggests that coal schist and/or pegmatite vein could be the most likely candidate for the source rock.

Key words: Shinbo talc mine, uranium anomaly, uranium source, isotopic characteristics, K-Ar Geologic age
주요어 : 신보활석광산, 우라늄 이상대 우라늄의 기원, 동위원소적 특성, K-Ar 지질연대

서론

진안분지 북서쪽에 위치한 신보활석광산 지역에 대한 우라늄 광상 탐사는 지난 1985년 서효준 등 (1986)에 의해 광역탐사가 실시된 바 있다. 그 결과에 의하면 광산의 향내수 및 주변 지하·지표수계에서 매우 높은 함량의 우라늄이 검출되는 등 고품위의 우라늄 지화학 이상대가 발달되어 있고 동시에 이 지역의 지질이 초기 우라늄 농축작용에 호조건을 제공할 수 있는 흑연질 편

암과 백운암질 석회암이 발달하고 있어 이 지역에 고품위의 우라늄 광체가 존재하고 있을 가능성이 높은 것으로 나타났다. 그림에도 불구하고 그 후의 정밀조사를 거쳐 우라늄 광화대가 기대되는 구조선대를 대상으로 수행한 시추조사 (오천혁 등, 1989)에서 우라늄 광화대가 확인되지 않는 등, 여전히 이 지역에 고농도의 우라늄 이상대를 형성시킨 우라늄의 기원은 불분명한채 남아있는 실정이다. 최근 정재일 등 (1998)은 함 우라늄 지하수의 대수층이 백운질 석회암층군이라는 오천혁 등 (1989)의 주장과는 달리 단지 향내수를 발원수로 하는 수계 본류의 하천수만이 $Ca(Mg > Na)SO_4$ 형으로 분류되는 수질특성을 보인다는 점과 우라늄 이상치가 $Ca(Mg)SO_4$ 형의 수질에서만 국한되어 형성되지 않고 오히려 $Ca(HCO_3)_2$ 형의 수질특성을 갖는 심부 지하수에서 더 높게 형성되어 있다는 점을 들어 이 지역에 우라늄

* 목포대학교 환경공학과 (Department of Environmental Eng., Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea), E-mail: nack@chungkye.mokpo.ac.kr

** 한국수자원공사 수자원연구소 (Inst. of Water Resource, Korea Water Resources Co., Taejon 305-390, Korea)

*** 목포대학교 교육대학원 (Educational Graduate School, Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea)

이상치를 가져온 우라늄 광화대 또는 부화대가 Ca(Mg)SO₄형의 수질특성을 형성시킬 수 있는 녹니석화대나 활석광화대대가 아닌 물-암석반응에 의해 지하수 중에 Ca(HCO₃)₂형의 수질특성을 형성시킬 수 있는 지층(암층)내에 형성되어 있으며, Ca(Mg)SO₄형의 수질특성은 이 지하수가 광산개발로 인해 형성된 인위적 파쇄대를 통해 유출되면서 광화대의 암석과 반응함에 따라 형성된 2차적 수질특성임을 밝혀, 비록 이 지역에 우라늄 이상대를 형성시킨 우라늄 광화대가 이 지역에서 일어난 활석광화작용과 성인적으로 무관하다고 단언할 수는 없지만 적어도 함 우라늄 층이 활석광화대내에 배대되어 있지 않음을 확인, 활석광화대에 한정된 기존 탐사방향은 크게 재고되어야 한다고 주장하였다.

이 연구의 목적은 신보 활석광상 주변의 지표수와 지하수 및 구성 암상을 대표하는 암석의 동위원소화학적 특성을 파악하고 이를 바탕으로 이 지역에 우라늄 이상대를 형성시킨 함 우라늄층의 동위원소화학적 특징을 추적, 규명하여 우라늄 광상 탐사의 기초자료로서 활용하고자 하는데 있다. 이를 위하여 본 연구에서는 지표수 및 지하수를 대상으로 수소-산소, 황 및 Sr 동위원소조성을 분석하였으며, 또한 구성 암석층의 황 및 Sr 동위원소조성을 분석, 지하수-암석 상호반응관계를 조명하여 함 우라늄 지하수를 형성시킨 대수층의 동위원소화학적 특성을 추적하였다.

지질 및 광산개요

조사지역은 전북 전주시에서 진안방면으로 약 30 km 거리에 위치한 전북 완주군 소양면 신촌리, 시원리 일대와 진안군 부귀면 세동리 지역(동경 127° 15'~127° 20', 북위 35° 47' 30"~35° 52' 30")으로 기발간 1:25000 지형도의 신정도폭에 해당하며, 지질도폭으로는 전주·진안도폭(島村, 1924)의 북서단과 용담도폭(김정환, 김인기, 1973)의 남서단에 속하는 지역이다. 조사지역의 지질(Fig. 1)은 선캄브리아기에 해당하는 흑운모-녹니석편암, 규암, 백운질 석회암, 흑연질 편암 등의 변성퇴적암류를 기반으로하여 이들을 관입한 거정질 화강암과 유라기 대보화강암, 그리고 이들 모두를 부정합으로 덮고 있는 역암, 역질사암, 혈암, 화산암질 암석 등의 백악기 진안층군과 다시 이들을 관입하고 있는 규장암맥과 석영반암 등의 산성 백암류인 후기 관입체로 구성되어 있다(대한광업진흥공사, 1977, 1979, 1983; 서효준 등, 1986). 신보활석광상은 변성퇴적암류인 변질 혼성대를 구성하는 백운암 및 백운질 석회암과 석영-운

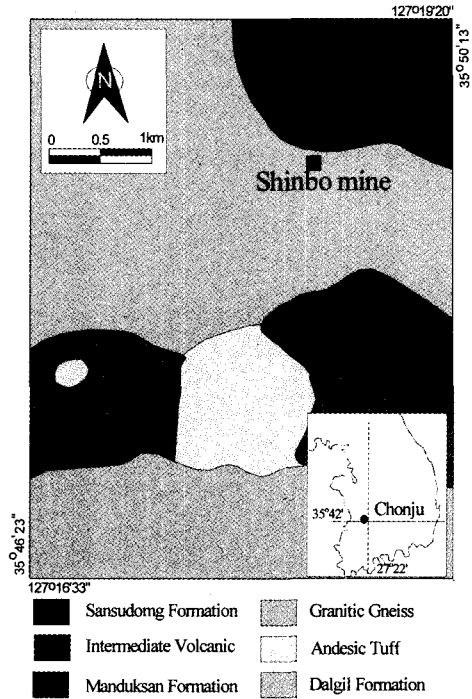


Fig. 1. Geologic map of the Shinbo talk mine area.

모편암내에 협재되는 백운암 및 백운암질 석회암이 열수변질작용을 받아 형성된 활석을 주 채광대상으로 하는 광산으로 광석의 품위는 SiO₂ 41.12~66.84%, Al₂O₃ 0.76~11.32%, Fe₂O 0.96~2.12%, MgO 21.10~31.20% 로 알려져 있으나 현재는 폐광된 상태이다.

시료채취 및 분석

신보활석광상 주변에 우라늄 이상치를 형성시킨 함 우라늄층의 동위원소화학적 특성을 추적하기 위하여 광산의 향내수를 발원수로 하는 주 수계에서 광산과의 거리에 따라 3개의 하천수를, 주 수계로 혼입되는 지류에서 1개의 하천수를, 광산하부 마을 및 모래재 휴게소에 설치된 지하수공에서 1개의 천부지하수와 2개의 심부지하수를 각각 채취하였다. 또한 이들 자연수의 원소화학적 및 동위원소조성을 지배하는 주요 단성분이 되는 암석의 화학적, 동위원소적 특성을 파악하기 위하여 광산 주변에 방치된 폐석, 폐보링코어 및 노두 중에서 조사 지역의 구성 암상을 대표할 수 있고 가능한 신선한 암석 시료 10개를 채취하였다(Fig. 2). 양이온 및 Sr 동위원소 분석용 물 시료는 현장에서 0.45 μm 여과지로 여과하여 부유물질을 제거한 후 시간의 경과에 따른 시료

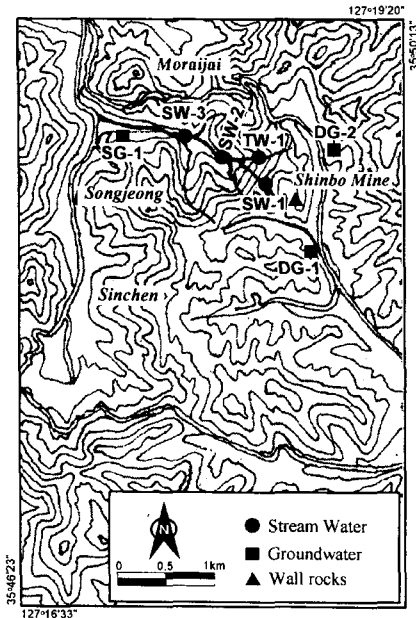


Fig. 2. Map showing the hydrologic system and sampling sites of water masses and wall rocks.

용기 벽면에서의 흡착 및 화학 원소들간의 변질을 방지하기 위해서 채취된 시료에 농질산을 2~3방울 가하는 방식으로 현장에서 산성화시킨 시료 100 ml를 세정된 폴리에틸렌 병에 채수하였다. 특히 수소와 산소 동위원소 분석용 시료는 채수시 대기와 접촉하지 않도록 지하수의 경우 최소 10분 이상 양수하여 수온이 거의 일정하게 안정화되었을 때 원수관에서 직접, 지표수의 경우 수중에서 흡입 여과하는 방식으로 30 ml의 유리병에 채수하고 즉시 완전 밀봉하였다. 황동위원소 분석용 시료는 세정된 플라스틱 용기에 10 l를 채수, 실험실로 운반한 후 0.45 μm 여과지로 여과하여 부유물질을 제거하였다. 시료채취 이후 분석까지 모든 운반 및 저장은 아이스박스 및 냉장고를 이용하여 저온상태를 유지하였다.

자연수의 산소동위원소는 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 평형법 (Epstein, Mayeda, 1953)으로, 그리고 수소동위원소는 아연에 의한 환원법 (Coleman *et al.*, 1982)으로 시료를 전처리한 후 기초과학지원연구소의 질량분석기 VG-ISOTECH PRISM II로 동위원소비를 측정하였다. 측정값은 표준 평균해수 (SMOW)에 대한 천분률편차 $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$ 와 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$ 로 나타냈으며 분석정밀도는 δD 는 $\pm 1\text{‰}$, 그리고 $\delta^{18}\text{O}$ 는 $\pm 0.1\text{‰}$ 이었다. 황 동위원소는 자연수 시료의 경우 적정량의 여과 시료에 적량의 10% 염화바륨 (BaCl_2) 용액을 첨가하는 전처리 방법 (나춘기 등, 1995a)으로 용존 SO_4^{2-} 를 황산바륨 (BaSO_4)형태로 침전, 농축, 회수하고, 회수된 황산바륨을 다시 Tin(II)-strong phosphoric acid (KIBA sol.)을 이용하여 재환원시켜 최종 황화은 (Ag_2S)로 고정하였다 (Sasaki *et al.*, 1979). 암석 중의 황은 KIBA solution을 이용, 직접 환원 추출하여 황화은으로 회수하였다. 이렇게 황화은으로 추출된 황은 최종적으로 이산화황 (SO_2)으로 변환시켜 상기 질량분석기를 이용하여 동위원소비를 측정, 그 결과를 국제표준시료 CDT에 대한 천분률 편차 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 로 나타냈으며 분석오차는 $\pm 0.3\text{‰}$ 정도로 추산되었다. Sr 동위원소조성은 기초과학지원연구소에 의뢰하여 분석하였으며 결과값은 Sr 표준시료 NBS987의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71025$ 에 대해 표준화했으며 Sr의 배경값 수준은 0.5 ng 이하였다.

추성분 원소 및 미량원소 (U과 Sr)의 정량은 기초과학지원연구소 서울분소에 의뢰하여 각각 XRF 및 ICP-MS를 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

원소화학적 특성

신보활석광산 주변 수계 및 지하수공에서 채취한 하

Table 1. Chemical analyses of stream waters and groundwaters collected around the Shinbo mine area.

	Temp. (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	K (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	Sr (mg/l)	U ($\mu\text{g}/\text{l}$)
SW-1	14.9	7.78	2120	1.51	5.54	52.4	98.9	1.42	257
SW-2	18.0	7.98	1946	1.37	5.30	44.7	85.8	1.19	173
SW-3	20.5	7.82	1300	1.01	5.02	25.9	54.8	0.66	52
TW-1	19.7	7.74	353	0.46	4.08	4.64	13.3	0.06	3.07
DG-1	15.3	7.30	382	0.56	9.25	2.79	20.6	0.27	312
DG-2	15.7	6.74	468	0.98	7.36	3.16	13.4	0.06	0.13
SG-1	17.2	6.53	361	0.41	8.88	2.38	31.4	0.13	5.81

*SW: stream water, TW: tributary water, DG: deep groundwater, SG: shallow groundwater

Table 2. Chemical analyses of rock samples collected from the Shinbo mine area.

	Coal Schist & Schist			Talc	Pegmatite vein			SS	Quartz	A.G
	R1	R2	R8	R6	R4	R7	R9	R5	R3	R10
SiO ₂	39.78	53.70	50.26	61.35	73.41	61.37	75.03	76.92	98.93	69.74
Al ₂ O ₃	16.77	11.27	16.69	0.39	11.83	14.84	13.68	13.43	0.38	15.04
Fe ₂ O ₃	13.06	16.12	8.97	1.17	1.68	7.07	0.47	0.65	0.09	2.48
TiO ₂	0.72	0.27	1.11	0.01	0.08	0.52	0.08	0.18	0.00	0.29
MnO	0.14	0.14	0.14	0.01	0.02	0.08	0.01	0.02	0.01	0.02
CaO	0.62	0.21	7.62	0.17	0.21	0.22	0.23	0.51	0.15	0.32
MgO	17.82	11.35	4.18	31.71	4.74	6.08	1.10	0.39	0.18	0.90
K ₂ O	1.13	0.31	2.17	0.03	3.26	3.64	5.54	0.94	0.06	9.31
Na ₂ O	nd	nd	1.98	nd	1.70	0.97	2.99	5.65	nd	1.04
P ₂ O ₅	0.21	0.06	0.35	0.08	0.05	0.14	0.13	0.03	0.01	0.07
L.O.I	8.89	6.31	5.56	4.84	2.25	4.19	0.71	0.55	0.12	0.99
Total	99.14	99.74	99.03	99.76	99.23	99.12	99.97	99.27	99.93	99.93
Sr	18.44	20.57	700	3.61	44.55	19.26	121	383	6.86	326
U	12.72	3.74	0.99	4.20	3.18	1.64	8.72	1.25	0.24	1.82

*Unit for major elements : wt.% and for trace: mg/kg, Fe₂O₃ : Total Fe, nd : Not detected, L.O.I : Loss on Ignition, S.S : Sandstone, A.G : Argillite

천수 및 지하수에 대해 pH, 전기전도도 등 물리적 특성 및 양이온의 화학분석 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1은 주 수계 하천수 중의 모든 용존이온의 농도 및 이를 반영하는 전기전도도는 광산으로부터 멀어질수록 점차 감소하는 경향을 보여 이동거리가 증가함에 따라 상대적으로 용존농도가 감소함을 나타내고 있다. 이러한 경향은 정재일 등 (1998)의 연구결과와 비교할 때 함량 차이만 있을 뿐 동일하였다. 한편 pH는 7.78~7.98 범위로 약 알칼리성을 나타내고 있으나 그 변동범위가 오차한계내로 이동거리와 특정 상관성을 찾기 어려웠다. 주 수계로 유입되는 지류의 경우, 우라늄 농도가 3 ppb 정도로 낮고 기타 용존이온의 농도도 주 수계의 하천수에 비해 현저하게 낮아 광산의 영향을 받지 않았음을 보였다. 심층 지하수 (>150 m)의 경우 DG-1은 광산 주 수계의 반대쪽인 북서쪽에 위치하고, 광산의 특성원소인 Mg의 농도가 낮으며 Na가 증가하는 등 일반 지하수 수준의 수질을 보임에도 불구하고 가장 높은 우라늄 함량 (312 ppb)을 보이는 반면 모래재 휴게소에 설치된 음용수용 지하수 DG-2는 DG-1과 유사한 수질을 보이나 우라늄 함량은 0.13 ppb로 가장 낮은 특성을 보여 대조적이었다. 한편 광산 하부 마을의 상수용 관정에서 채취한 천층 지하수 (SG-1)는 우라늄 함량이 5.81 ppb로서 약간 증가하는 경향을 보이는 점으로 미루어 비록 광산의 특성원소들의 부화현상은 없을지라도 광산의 향내수로부터 유래하는 우라늄의 영향이 전적으로 없다

고 단언하기 어려웠다.

신보활석광산 주변 지질을 구성하고있는 대표적인 암석을 채취하여 그 주성분 및 미량성분 (Sr과 U)을 측정된 결과 Table 2와 같았다. 함 우라늄 지하수의 수질특성이 Mg부화형과 Na부화형으로 나누어짐을 고려하여 이들 원소를 상대적으로 다량 함유하는 암상은 Mg의 경우 활석 (R6)>흑연질 편암 (R1, R2)>페그마타이트질 맥암 (R4, R7)이었고, Na의 경우 사암 (R5)>페그마타이트 (R9)>흑운모-녹니석 편암 (R8)임을 알 수 있다. 한편 우라늄 함유량은 동일 암상에서도 매우 달라 우라늄이 특정광물로서 특정부위에 배태되어있음을 추측하게 한다. 평균적으로 우라늄 함량이 높은 암상은 흑연질 편암 (3.74~12.72 ppm)>페그마타이트 (1.64~8.72 ppm)>활석 (4.2 ppm)>니질 변성암 (1.82 ppm)>사암 (1.25 ppm)>흑운모-녹니석 편암 (0.99 ppm)>석영맥 (0.24 ppm)의 순이었으며, 각 암상의 평균값 수준을 극단적으로 초과하는 암상은 없었다. 한편 Sr의 경우 암상별 차이가 더욱 커져 3.61 (활석)~700 ppm (흑운모-녹니석 편암)의 함량범위를 보였다. 대체로 높은 Sr 함유량을 보이는 암상은 사암, 니질암, 페그마타이트, 흑운모-녹니석 편암이었다.

동위원소화학적 특성

산소 ($\delta^{18}\text{O}$)와 수소 (δD)동위원소

물분자를 구성하는 수소와 산소 동위원소의 조합은

Table 3. Hydrogen and Oxygen isotopic compositions of stream water and groundwater collected from the Shinbo talc mine area.

	Summer (98. 7)			Autumn (98. 10)		
	D _{SMOW}	¹⁸ O _{SMOW}	d-excess	D _{SMOW}	¹⁸ O _{SMOW}	d-excess
SW-1	-61	-9.4	14.2	-54	-8.7	15.6
SW-2	-63	-9.4	12.2	-	-	-
SW-3	-62	-9.3	12.4	-50	-8.0	14.0
TW-1	-64	-9.9	15.2	-51	-8.3	15.4
DG-1	-59	-9.2	14.6	-53	-8.4	14.2
DG-2	-61	-9.3	13.4	-50	-8.4	17.2
SG-1	-63	-9.7	14.6	-51	-8.2	14.6
Rain	-61~-53	-9.6~-2.3	-20.2~9.6	-84~-13	-13.4~-3.0	9.4~23.2

*d excess= $\delta D - 8\delta^{18}O$.

¹H¹H¹⁶O(99.48%), ¹H²H¹⁶O(0.32%), ¹H¹H¹⁸O(0.24%)의 3종류로 지리적 여건이나 지질환경적 여건에 따라 각각 특정한 혼합비율로 존재할 수 있으며, 특히 ¹H²H¹⁶O와 ¹H¹H¹⁸O는 모두 지하수 중에 용존되어있는 기타 화학성분보다 높은 농도로 포함되어있어 물에서 ²H(D)와 ¹⁸O의 존재량 변화는 지하수 그 자체의 기원 및 순환과정을 파악하는데 있어 유용한 추적자로 이용되고 있다 (나춘기 등, 1997).

조사지역에 분포하는 수체들의 상호 순환거동을 파악하기 위하여 여름과 가을에 채수된 지하수 및 지하수 기원 하천수의 산소 및 수소 동위원소를 측정하여 그 결과와 함께 참고자료로 전주지역에서 1년간 채수된 강수의 동위원소비 (나춘기, 정재일, 1997)를 Table 3 및 Fig. 3에 나타냈다.

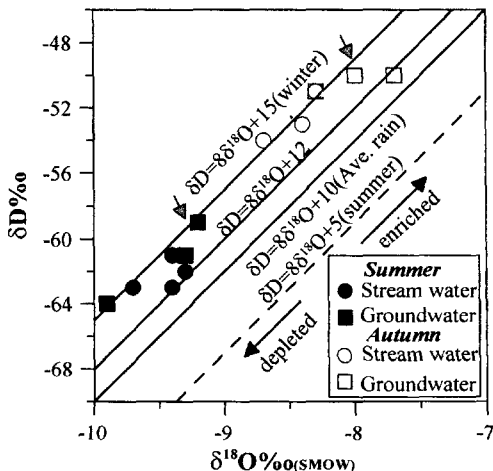


Fig. 3. Oxygen and hydrogen isotope ratios of each water samples.

1998년 7월 하절기에 채취한 하천수 및 지하수의 산소 ($\delta^{18}O$)와 수소 (δD)는 각각 $-9.7 \sim -9.2\%$ 와 $-64 \sim -59\%$ 로 그 차이가 거의 없었으며 d값 (deuterium excess, $d = \delta D - 8\delta^{18}O$)은 $+12.2 \sim +14.6$ 의 범위를 보여 순환수 (강수)의 평균값 $+10$ 에 비해 높은 값, 즉 산소 동위원소값이 순환수에 비해 가벼운 쪽으로 편기되는 현상을 보였다. 일반적으로 물-암석 상호반응이 활발히 일어날 경우 지하수 및 열수 (온천수)의 산소동위원소값은 순환수에 비해 무거운 쪽으로 편기되는 현상이 일어난다 (Sheppard, 1984)는 사실에 비추어 볼 때 연구지역의 지하수는 물-암석 상호반응이 매우 미약했음을 알 수 있다. 한편 연구지역의 수체들은 채취시기가 달라짐에 따라, 비록 d값 15를 갖는 동일 순환수 선상에 도시되지만, 각각의 동위원소값은 일관적인 특징을 보였다. 즉, 여름에 채취한 시료들은 가을에 채취한 시료들보다 가벼운 동위원소값의 영역인 좌하부에 도시되는 반면 가을시료는 보다 무거운 동위원소값의 영역인 우상부에 도시되는 동위원소적 차이를 보였다. 동일 순환수 선상에서의 동위원소값의 변화는 일반적으로 온도차이를 반영하는 위도효과, 고도효과, 내륙효과 등에 의해 지배된다. 즉, 온도가 낮을수록, 고도가 높을수록, 내륙으로 갈수록 동위원소값은 낮아져 순환수선의 좌하부 쪽으로 이동한다 (김규한, 1991). 그러나 상기한 바와 같은 동위원소 이동현상이 동일 지역, 동일 대수층에서 산출되는 지하수 및 하천수에서 일어난다는 사실은 온도변화에 따른 동위원소분배작용에 의해서만 설명이 가능하지만, 이 또한 실제로는 온도변화 즉 계절적 차이에 따른 동위원소값 변화는 대부분 d값을 변화시키는 것이 일반적이라는 사실과 온도가 낮을수록 좌하부로 편기된다는 사실로 미루어 적용하기 어렵다. 따라서 이 메커니즘을 밝히기 위해

서는 보다 구체적이며 장기적인 보완조사가 필요할 것으로 생각된다.

한편 함 우라늄 지하수 및 하천수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 기타 시료에 비해 상대적으로 무거운 동위원소값의 영역인 우상부에 도시되는 경향이 있으나 그 차이가 현저하지 않았으며, 물-암석의 반응 정도를 나타내는 산소 편기현상도 거의 없어 함 우라늄 지하수를 특정할 수 있는 어떠한 정보도 제공하지 않았다.

황 ($\delta^{34}\text{S}$) 동위원소

황은 지구상에 보편적으로 존재하는 물질 중에 한 가지이다. 암석중에는 황화물, 자연황, 황산염 등의 형태로 화산가스 중에는 황화수소 및 이산화황의 형태로, 해수중에는 이온의 형태로 넓게 존재하며, 순환 중에 거치는 다양한 물리화학적 과정에 의해 다양하게 동위원소비를 분별하고 있어, 그 동위원소비의 특성을 이용하여 물질의 기원 및 생성조건과 환경변동 등을 해석하는데 널리 이용되고 있다 (Winner *et al.*, 1978; Claypool *et al.*, 1980; Krouse and Case, 1981; Kajiwara and Kaiho, 1992; Kajiwara *et al.*, 1994; 나춘기, 정재일, 1995). 특히 연구지역 수계 중에는 일반 하천수에 비해 50배 이상의 황산이온이 부화되어 있어 이 지역에 우라늄 이상대를 형성시킨 기원물질을 규명하는데 있어 함유 황의 기원에 대한 정보는 매우 유용한 추적자의 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다.

연구지역의 지하수, 하천수 및 기반 구성 암석들에 대한 황 동위원소비의 측정 결과를 Table 4와 Fig. 4에 각각 나타내었다.

하천수의 황 동위원소비는 광산에서 멀어질수록 황 동위원소비가 훨씬 낮은 주변 지류 (3.5%)의 유입에

Table 4. Sulfur isotopic compositions of water masses and wall rocks collected from the Shinbo talc mine area.

Water Masses		Wall Rocks		Rain ¹⁾
Sample No	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Rock type	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
SW-1	12.7	Coal schist*	R-2	12.3
SW-2	11.9	Schist	R-8	8.9
SW-3	11.4	Pegmatite*	R-4	9.9
TW-1	3.5		R-7	13.6
DG-1	-0.2	Sandstone	R-5	5.8
DG-2	6.9	Argillite	R-10	6.5
SG-1	6.8			

¹⁾ data taken from Na and Chung (1997), *pyrite was identified.

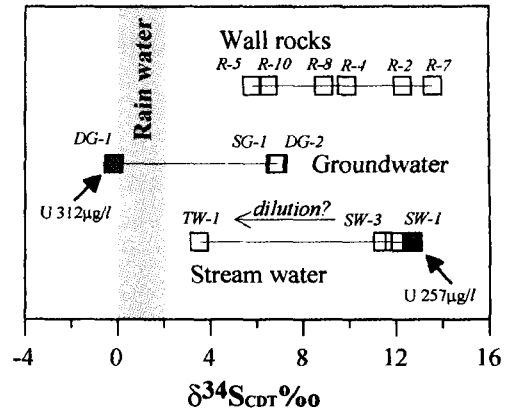


Fig. 4. Sulfur isotopic comparison of the water masses and wall rocks. Also show $\delta^{34}\text{S}$ range of rain as an end member.

따른 동위원소 혼합작용으로 점차 감소하는 경향을 보였다. 한편 지하수의 경우 모래재 휴게소의 심부 지하수 및 광산하부 마을의 천층 지하수에서는 6.8% 정도의 황 동위원소비를 보였으나 함 우라늄 심부 지하수의 황 동위원소비는 -0.2‰로 주변 모암 및 자연수계에서 볼 수 없을 정도로 가벼운 황 (^{32}S)이 농축되어 있는 특성을 보였다. 한편 기반 구성 암석들은 각각의 암상에 따라 다양한 황 동위원소비를 보였으며 대체로 황철석 결정이 육안으로 확인되는 흑연질 편암 (12.3%)과 페그마타이트질 맥암 (9.9~13.6%)에서 특히 무거운 황이 농축되어 있는 특징을 보였으며 사암에서는 5.8‰로 가장 낮은 동위원소비를 보였다. Fig. 5는 각 시료의 황 동위원소비와 우라늄 함량과의 관계를 도시한 것으로 Fig. 5(a)는 하천수와 지하수, Fig. 5(b)는 기반 암석들의 상호관계를 나타내고 있다. Fig. 5(a)에서 보여지는 바와 같이 하천수 시료들은 우라늄 함유량과 황 동위원소비가 가장 높은 광산하부의 하천수가 수계를 이동하면서 우라늄 함유량 및 황 동위원소비가 낮은 주변 지류들과 혼합되고 있음이 뚜렷하게 나타나고 있는 반면 고농도의 우라늄을 함유하고 있는 심부 지하수 (DG-1)는 이와 같은 단순 혼합과정만으로는 설명할 수 없는 특성을 나타내고 있어 하천수를 이루는 항내수 (지하수) 또는 기타 지하수와 뚜렷히 다른 황 이력을 지니고 있음을 알 수 있다. 한편 강수와 함께 지하수의 수질특성을 지배하는 또 다른 단성분인 기반 암석들의 우라늄 함유량과 황 동위원소비의 상호관계 (Fig. 5(b))는 암상별로 다양한 특성을 보여 전체를 일관할 수 있는 경향을 도출하기 어려웠다. 다만 특징적

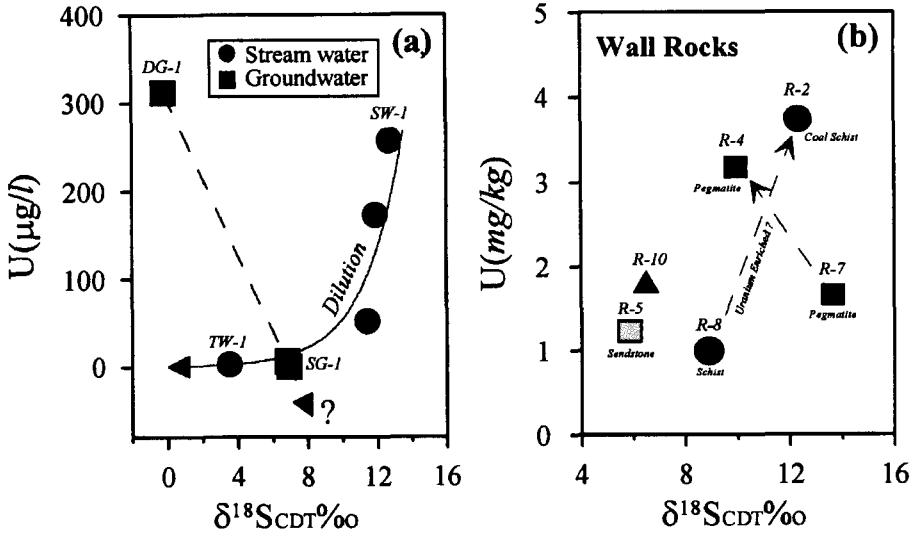


Fig. 5. Uranium contents vs. $\delta^{18}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰) of water masses (a) and wall rocks (b).

인 것은 페그마타이트질 백암류는 우라늄 함유량이 증가함에 따라 황 동위원소비는 낮아지는 반면 편암류에서는 우라늄 함유량이 증가하면서 황 동위원소비도 높아지는 상반된 황-우라늄의 분별-분배거동을 보인다는 점이다. 현 자료로서는 그 원인을 밝힐 수 없어 이에 대

한 보완연구가 요구되고 있지만 각 암석의 특성상 전자는 수반광물 또는 고결시기의 차이에 의해, 후자는 탄소질 함유량 또는 후기 관입암체에 의한 2차적 변질 정도의 차이에 의한 특성을 각각 반영한 결과일 것으로 추측되어진다.

Table 5. Sr isotopic compositions of water masses and wall rocks collected from the Shinbo talc mine area.

Sample	U	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^* \pm 2\sigma_M$	
Type	No.	mg/l		
stream water	SW-1	0.257	1.42	0.735723 ± 0.000010
	SW-2	0.173	1.19	0.735649 ± 0.000011
	SW-3	0.052	0.66	0.734911 ± 0.000010
tributary water	TW-1	0.003	0.06	0.729387 ± 0.000014
deep G.W.	DG-1	0.312	0.27	0.744928 ± 0.000014
	DG-2	0.13**	0.06	0.724325 ± 0.000011
shallow G.W.	SG-1	0.006	0.13	0.726328 ± 0.000012
coal schist	R-1	12.72	18.44	0.751972 ± 0.000058
biotite-chlorite schist	R-2	3.74	20.57	0.738132 ± 0.000017
	R-8	0.99	700	0.715307 ± 0.000010
pegmatite vein	R-4	3.18	44.55	0.912864 ± 0.000010
	R-7	1.64	19.26	0.974913 ± 0.000013
quartz (pure)	R-9	8.72	121	0.878441 ± 0.000011
quartz (pure)	R-3	0.24	6.86	0.774180 ± 0.000011
sandstone	R-5	1.25	383	0.728495 ± 0.000009
talc	R-6	4.20	3.61	0.752057 ± 0.000032
argillite (meta.)	R-10	1.82	326	0.728711 ± 0.000010
rain waters	n=15	range**	0.16~27.8	$0.711173 \sim 0.7198657$
		Ave \pm sd	5.92 \pm 17.5	0.712670 ± 0.002260

* Normalized by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710250$ for NBS987 standard.

** Unit is µg/l

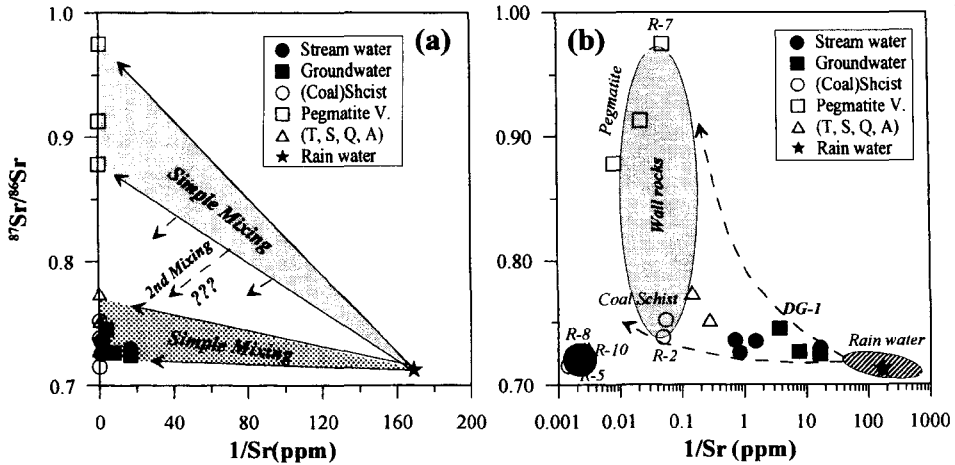


Fig. 6. Plot of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ (ppm) and simple mixing lines showing the effects of mixing an average rain component and wall rocks in a mixture. T : talc, S : sandstone, Q : quartz, A : argillite

스트론튬 (Sr) 동위원소

최근 지질학에서 암석의 관입년대나 성인을 규명하는 수단으로 널리 이용되고 있는 Sr 동위원소가 암석권-수권-생물권-대기권에서 물질의 상호반응과 근원을 규명하기 위한 잠재적 추적자로서도 유용하게 이용될 수 있음이 밝혀지고 있다 (Grautein, Armstrong, 1983; Åberg *et al.*, 1990; Lofvendahl *et al.*, 1990; Nakano *et al.*, 1993; 나춘기 등, 1995b; 1997). 물질 순환계의 추적자로서 Sr 동위원소는 안정동위원소와는 달리 증발, 확산 등의 물리적 과정이나 생물의 대사과정 등 생물학적 과정에서 동위원소 분별작용이 거의 없고, 다양한 지질학적 인자가 자기 특정 값을 갖고, 순환과정 중에서 오직 단순 혼합과정에 의해서만 그 비가 변화된다는 점에서 물질순환계에 참여한 각 단성분 물질의 기원을 추적하는데 매우 유용한 정보를 제공한다.

연구지역에서 채취된 자연수 시료 및 암석시료를 대상으로 Sr 동위원소 분석을 실시한 결과 Table 5와 같았다. 하천수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.729387~0.735723의 범위로 지류가 가장 낮고 광산하부 하천수가 가장 높았으며 하류로 갈수록 그 비가 점차 낮아지는 경향을 보였다. 이는 Sr 동위원소의 특성상 광산의 항내수가 유출되어 이동하는 동안 유입되는 지류와 혼합된다는 가정에 의해 잘 설명되고 있다. 한편 지하수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 대체로 우라늄 함유량이 높을수록 증가하는 경향을 즉, 우라늄 함유량이 가장 높은 DG-1은 0.744928로 가장 높은 Sr 동위원소비

를 보이는 반면 우라늄이 가장 낮은 DG-2는 역시 Sr 동위원소비도 0.724633로 가장 낮게 나타나는 특성을 보였다. 하천수 및 지하수에서 보여지는 Sr 동위원소와 우라늄 함유량과의 관계는 본 지역에 우라늄 이상대를 형성시킨 함 우라늄층이 비교적 높은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 가지고 있음을 시사하고 있다. 한편, 암석시료의 경우 각 암상에 따라 Sr 동위원소비는 매우 큰 차이를 보였다. 즉, 페그마타이트질 백암류가 0.878 이상으로 가장 높은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 보였으며, 사암과 니질 변성암이 0.728대, 흑연질 편암이 0.738~0.752, 활석이 0.752057의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 보여 각 암상이 서로 상이한 Sr 동위원소 분화력을 가지고 있음을 시사하고 있다.

Fig. 6은 지하수의 화학조성을 지배하는 두 개의 단성분 즉, 강수와 암석간의 반응에 의해 연구지역 수체들에서 보여지는 Sr 함유량 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 형성시킬 수 있는 암석을 추적하기 위하여 연구지역의 기반 구성 암석들과 강수의 Sr 동위원소비와 Sr 함유량을 대비한 것이다. 보통 강수와 암석간의 화학적 반응에 따른 단순 혼합과정에 의해 지하수의 Sr 조성이 변화되었다면 지하수의 Sr 함유량 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 강수와 암석의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 $1/\text{Sr}$ 의 상호관계로부터 얻어지는 두 개의 단성분점을 연결하는 직선상을 따라 변화하는 것으로 알려져 있다 (나춘기 등 1995). 연구지역의 수계 내에 우라늄 이상대를 형성시킨 1차적 우라늄 운반 매체로서 그 가능성이 높은 심부 지하수 DG-1 (정재

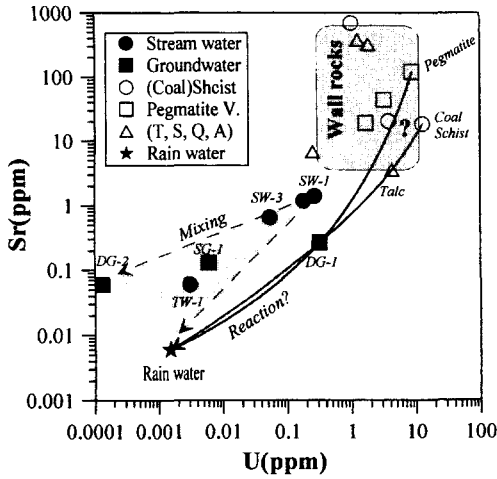


Fig. 7. Scatter diagram of U versus Sr, and also shown a possible mixing trend in stream waters.

일 등, 1998)의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 0.744928라는 점과 산소-수소 동위원소 조성에서 이 지하수가 순환수 기원임을 나타낸다는 점을 고려할 때, 순환수 (강수: 0.712670 ± 0.002260)와 반응하여 DG-1의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖는 지하수를 형성시킬 수 있는 암석은 최소한 DG-1의 Sr 동위원소비보다 높은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 갖고 있어야만 한다. 따라서 그 대상이 될 수 있는 암석은 페그마타이트질 맥암류, 흑연질 편암 (R-1), 석영 (R-3) 및 활석 (R-6)이었고, 흑연질 (R-2)과 흑운모-녹니석 편암 (R-8), 사암 (R-5) 및 니질 변성암 (R-10)은 단독으로는 DG-1의 Sr 동위원소조성을 형성시키기 위한 단성

분이 될 수 없음을 알 수 있었다. 우라늄과 스트론튬 (Sr)의 원소화학적 상호관계를 살펴본 결과 (Fig. 7), 황동위원소에서와 마찬가지로 하천수의 우라늄과 스트론튬의 조성도 주변 지류 및 강수와와의 혼합에 의한 희석 작용에 의해 변화되고 있음을 알 수 있었으며, 함 우라늄 지하수 (DG-1)의 우라늄 및 스트론튬 조성에 활석 (R-6), 흑연질 편암 (R-1) 또는 페그마타이트질 맥암류 (R-9)가 단독 또는 복합적으로 영향을 끼쳤음을 추측할 수 있게 한다. 그러나 DG-2 지하수의 수질특성이 $\text{Ca}(>\text{Na})\text{HCO}_3$ 형에 속한다는 사실로 미루어 이들 후보 암석 중 Ca와 Na가 결핍되고 Mg가 풍부한 활석이 단성분으로 작용할 가능성은 매우 낮을 것으로 판단된다. 결과적으로 Sr 동위원소 결과들은 연구지역에 우라늄 부화대를 형성시킨 함 우라늄층이 흑연질 편암 또는 페그마타이트질 맥암류를 강하게 시사하고 있다.

Fig. 8은 DG-1 지하수를 형성시킨 대수층의 지구화학적 특성을 고찰하기 위하여 단순히 혼합과정만을 반영하는 Sr 동위원소 조성과 혼합과정 및 환경변화에 의해 영향을 받는 황 ($\delta^{34}\text{S}$)동위원소 조성을 동시에 도시한 것으로, 스트론튬에 의해 추측된 우라늄 근원암과 강수간의 단순 반응만으로는 DG-1의 황 동위원소 특성을 설명할 수 없음을 보여주고 있다. 따라서 이를 만족시키기 위해서 ^{34}S 가 DG-1의 화학적 조성을 지배하는 단성분들 즉, 강수와 암석이 갖는 황 동위원소보다 훨씬 낮은 동위원소 조성을 가질 수 있게 하는 제3의 단성분 또는 동위원소 분별조건 (환경)이 존재해야 한다. 연구지역에서 ‘-’ 값의 황동위원소비를 갖는 암층에 대한 어떠한 정보도 발견되지

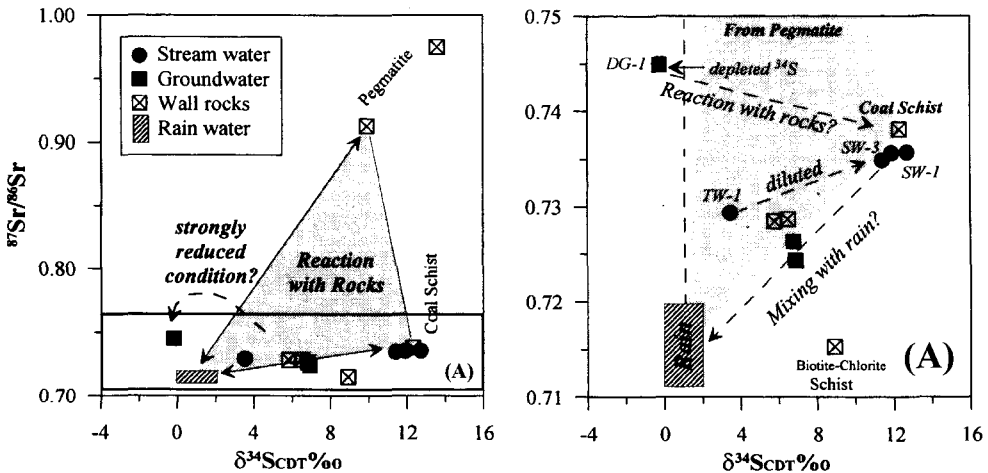


Fig. 8. Plot of $\delta^{34}\text{S}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ showing possible properties of U source.

Table 6. K-Ar age dating for component minerals of pegmatite vein collected from the Shinbo talc mine.

	K (wt.%)	³⁶ Ar (10 ⁻¹⁰ ccSTP/g)	⁴⁰ Ar radiogenic (10 ⁻⁸ ccSTP/g)	Age (Ma)
Hornblende	0.034	16.001	429.986 ± 0.079	1861 ± 23
Muscovite	8.088	55.622	105632.115 ± 73.739	1898 ± 24
Biotite	7.098	57.663	79371.271 ± 354.340	1721 ± 23

않았다는 점에서 황 동위원소를 ‘-’ 값으로 분별할 수 있는 강한 환원환경의 존재를 추측함이 타당할 것으로 생각된다. 즉 DG-1 지하수 중에 함유된 황의 일부가 강한 환원환경에서 형성되고 가벼운 황 동위원소가 상대적으로 농집되는 H₂S로부터 유래되었다고 가정한다면 Sr 동위원소비는 근원암과 동일한 값을 가지면서 황동위원소비 만큼 근원암의 ‘+’ 값에서 DG-1 지하수의 ‘-’ 값으로 변화시킬 수 있는 동위원소 분별효과가 일어날 수 있다. 연구지역의 기반구성 암석 중 흑연질 편암은 그 물리화학적 특성상 환원환경을 조성하기 쉽다는 점에서 상기 가설의 가능성을 뒷받침하고 있을 뿐만 아니라 DG-1 지하수의 수질 및 동위원소적 특성에 상당한 영향력을 발휘한 단성분임을 추측할 수 있게 한다. 그러나, 오천혁 등 (1986)의 연구결과에 의하면 연구지역의 저반을 이루는 선캄브리아기의 변성 퇴적암인 흑연질 편암에서 배경값 이상의 방사능이 검출되고 있으며, 이 암석에서의 우라늄 농축 메커니즘을 첫째, 흑연질 편암내의 유기물질이 흑연으로 진화하기 전에 우라늄을 함유하였을 근원물질의 역할과 둘째, 이동되는 우라늄이 유기물질에 흡착, 고정되는 2차적 부화작용에 의한 것으로 추측하고, 그 배태 특성상 후자의 가정이 보다 바람직하다고 하였다. 이 가정이 타당하다면 본 연구결과에서 추측된 우라늄 근원암 중 초생적 근원암은 페그마타이트질 맥암류일 것이다. 따라서 페그마타이트질 맥암류의 관입시기에 대한 정보는 우라늄의 부화를 유발한 화성활동시기를 파악하는데 있어 매우 중요한 뿐만 아니라 우라늄 부화 메커니즘과 활석광화작용과의 관계를 조명하는데 있어 기초자료로도 활용될 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 신보광산 주변에 암맥상으로 배태되어 있는 페그마타이트의 관입시기를 규명하기 위하여 페그마타이트에 함유되어 있는 각섬석, 거정으로 존재하는 흑운모 및 백운모를 분리하고 각 광물에 대한 K-Ar 연대측정을 수행하였다 (Table 6). K-Ar 연대측정결과와 페그마타이트의 각 구성광물의 생성시기가 1721~1898 Ma였음을 나타내고 있어 페그마타이트가 선캄브리아기에

관입했음을 보여주고 있다.

결론

신보활석광산 주변의 자연수계 내에 우라늄 이상치를 형성시킨 근원 암 우라늄층의 암석 지화학적 특성을 추적하기 위하여 광산 주변에 존재하는 하천수, 지하수 및 기반암을 채취하여 각각의 산소-수소, 황 및 스트론튬 동위원소적 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 광산 주변에 분포하는 수체들은 채취시기에 관계없이 $\delta D = 88^{18}O + 12 \sim 15$ 의 순환수선상에 도시되고 있어 모두 동일 순환수에 그 기원을 두고 있었다.
2. 고농도의 우라늄을 함유하는 지하수의 $\delta^{34}S$ 는 -0.25‰로 기타 지하수 (6.8~6.9‰), 지표수 (3.5~12.7‰) 및 주변 모암 (5.8~13.6‰)과는 전혀 다른 동위원소적 조성을 보여 단순히 강수 (0~2‰) 또는 지표수-모암간의 반응계로 설명할 수 없었으며, 이를 성립할 수 있는 제3의 물질이 존재하거나 황 유입원에서 황 동위원소비를 ‘-’ 값으로 분별할 수 있는 강한 환원환경이 존재해야 함을 시사하고 있다.
3. 각 수체의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 0.724325~0.744928의 범위를 보였으며 우라늄 함유량이 높을수록 높아지는 비례적 관계를 보였다. 고농도 우라늄 함유 지하수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비가 0.744928이라는 점을 고려할 때 강수 (0.712607 ± 0.00226(1σ)) 또는 일반 지하수 (0.724325)와 암석간의 반응에 의해 지하수에 우라늄을 공급할 수 있는 함 우라늄 층은 적어도 0.744928 이상의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비를 갖는 암석으로 구성되어 있어야 함을 알 수 있었다.
4. 상기의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비 및 지하수체의 수질특성 (Ca (Na>Mg)형)을 동시에 만족할 수 있는 기반 암상으로는 흑연질 편암과 페그마타이트질 맥암이었다. 따라서 이들 암상이 신보활석광산 주변에 이상적으로 부화되어있는 우라늄의 기원암일 것으로 추정되었다.
5. 페그마타이트질 맥암류의 구성광물인 흑운모, 각섬석 및 백운모에 대한 K-Ar 광물연대는 1721~1898

Ma로 측정되어 그 관입시기가 선캠브리아기에 해당함을 나타내었다.

사 사

이 논문은 '98 과학기술 기초 중점 연구지원과제 (기초과학연구소 1998-015-D00269)의 연구비 지원에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 이에 감사한다.

참고문헌

김규한 (1991) 동위원소 지질학. 대우학술총서 자연과학 74, 민음사, 552p.
 김정환, 이인기 (1973) 한국지질도 용담도폭설명서 (1:50,000), 국립지질광물연구소.
 김종환, 김종대, 정태진, 오천혁 (1981) 가평지역 우라늄 광역광화대 조사연구. 한국동력자원연구소 우라늄-8, p. 7-94.
 나춘기, 김선영, 전서령, 이무성, 정재일 (1995a) 전주지역 강수의 황동위원소비와 대기오염원의 추적자로서 그 유용성. 자원환경지질, 28권, p. 243-249.
 나춘기, 송재준, 정재일 (1995b) 산사면지 환경구성인자들의 Sr동위원소조성으로 본 대기권-수권-생물권-암석권에서의 물질순환계, 한국지구과학회지, 16권, p. 206-214.
 나춘기, 이무성, 이인성, 박희열, 김옥배 (1997) 전주 죽림 지역 온천수의 화학적 및 동위원소적 특성. 자원환경지질, 30권, p. 25-33.
 나춘기, 정재일 (1995) 황동위원소로 본 생명체의 출현과 대량절멸의 지구환경사. 한국지구과학회지, 16권, p. 280-291.
 나춘기, 정재일 (1997) 전주시에서 채수된 강수의 화학적 조성. 한국대기보전학회지, 13권, p. 371-381.
 대한광업진흥공사 (1977) 광상시추조사보고 제3호, p. 859-860.
 대한광업진흥공사 (1979) 광상시추조사보고 제4호, p. 886-888.
 대한광업진흥공사 (1983) 탐광굴진 제6호, p. 264-265.
 서효준, 신성천, 윤현수, 김통권 (1986) 전주-진안 일대의 우라늄 지화학 탐사 연구. 한국동력자원연구소 연구보고 86-3, p. 21-55.
 島村新兵衛 (1924) 전주-진안도폭 (1:50,000), 국립지질조사소.
 오천혁, 박중권, 서효준, 김통권, 채수천, 고상모 (1989) 전북 진안 신보 광산지역 우라늄 광상조사연구. KIGAM89-, p. 81-106.

정재일, 이무성, 나춘기 (1998) 신보활석광산 주변에 형성된 우라늄 이상치에 관한 지화학적 연구 (I) -수리화학적 특성을 중심으로-. 자원환경지질, 31권, p. 101-110.
 Aberg, G., Jacks, G., Wickman, T. and Hamilton, P. J. (1990) Sr isotopes in trees as an indicator for calcium availability. Catena, v. 17, p. 1-11.
 Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E. and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem., v. 54, p. 993-995.
 Claypool, G.E., Holster, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. and Zak, I. (1980) The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol., v. 28, p. 199-260.
 Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) Variation of ¹⁸O content of waters from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 4, p. 213-224.
 Grautein, W.C. and Armstrong, R.L. (1983) The use of strontium-87/strontium-86 ratios to measure atmosphere transport into forested watersheds. Science, v. 219, p. 289-292.
 Kajiwara, Y. and Kaiho, K. (1992) Oceanic anoxia at the Cretaceous/Tertiary boundary supported by the sulfur isotopic record. Palaeoceanogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., v. 99, p. 151-162.
 Kajiwara, Y., Yamakita, S., Ishida, K., Ishiga, H. and Imai, A. (1994) Development of a largely anoxic stratified ocean and its temporary massive mixing at the Permian/Triassic boundary supported by the sulfur isotopic record. Palaeoceanogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. v. 111, p. 367-379.
 Krouse, H.R. and Case, J.W. (1981) Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant Alberta. Water Air Soil Pollut. v. 15, p. 11-28.
 Lovendahl, L., Aberg, G. and Hamilton, B.J. (1990) Strontium in rivers of the Baltic Basin. Aquatic Sci., v. 52, p. 315-329.
 Nakano, T., Tanaka, T., Tsujimura, M. and Matsutani, J. (1993) Strontium isotopes in soil-plant-atmosphere continuum (spac). Tracers in Hydrology, v. 215, p.73-78.
 Sasaki, A., Arikawa, Y. and Folinsbee, R.F. (1979) Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotope work. Bull. Geol. Surv. Japan, v. 30, p. 241-245.
 Sheppard, S.M.F. (1984) Isotopic geothermometry, In: Lagache, Soc. Fr. Mineral Cristallogr., p. 349-412.
 Winner, W.E., Bewley, J.D. Krouse, H.R. and Brown, H.M. (1978) Stable sulphur isotope analysis of SO2 pollution impact on vegetation. Oecologia, v. 36, p. 351-361.