

경남 고성군 삼산면 삼산제일광산과 삼봉광산 주변 하천 침전물에 관한 예비 연구

The Preliminary Study of the Secondary Precipitates from Samsanjeil and Sambong Mine, Goseong, Gyeongnam

조 현 구(Hyen Goo Cho)^{1,*} · 장 병 준(Byoung Jun Chang)¹ ·
김 순 오(Soon Oh Kim)¹ · 추 창 오(Chang Oh Choo)²

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²경북대학교 지질학과(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

요약 : 경남 고성군 삼산제일광산과 삼봉광산의 폐석 적치장 하류 하천에서 발견된 2차 침전물을 주사 전자현미경 관찰, 전자현미분석 및 X선회절분석을 실시하여 그 실체를 규명하였다. 이 두 광산은 모두 구리 황화염 광물을 주 대상으로 채광하던 곳인데, 현재는 모두 폐광 중이다. 삼봉광산의 경우 흰색 침전물과 청색 침전물, 삼산제일광산의 경우 녹색 침전물이 발견된다. 흰색 침전물은 장축 10 μm , 단축 3 μm 정도의 규조류가 약 30 μm 두께로 기존 암석을 피복하고 있는 것인데, 이 규조류는 담수에 서식하는 우상류의 일종인 *Fragilaria construens*이다. 청색 침전물은 황동석이 용탈되어 변질된 것인데, 변질 결과 Cu:Fe 비가 약 5에서 13으로 증가한다. 녹색 침전물은 200~300 nm, 지름은 10~20 nm 정도의 벌레 모양을 가지고 있는 물질이 피복하고 있는데, 이들은 2차적으로 형성된 woodwardite 같은 구리의 황산염이 주를 이루고 있는 것으로 여겨진다. 구리의 함량이 현재까지 보고된 구리 황산염 광물에 비하여 월등히 높은 점으로 볼 때 미생물의 활동과 관련이 있다고 생각된다. 이 물질의 정확한 동정을 위해서는 추가적인 연구가 더 필요하다.

주요어 : 2차 침전물, 구리 황화염 광상, *Fragilaria construens*, 황동석, 구리 황산염, 미생물

ABSTRACT : In this study, we identified the secondary precipitates from Samsan-jeil and Sambong mine, Goseong, Gyeongnam by means of scanning electron microscopy, electron probe microanalysis and X-ray powder diffraction analysis. Copper sulfide minerals had been produced from the mines during last few decades, however they are not worked. White and blue precipitates were found at the downstream of mine rock dump at Sambong mine and green one was at Samsan-jeil mine. The white precipitate covered the host rock surface with thickness of 30 μm , and is a kind of diatom with 10 μm in length and 3 μm in width. It is a species *Fragilaria construens*, which is contained a order Pennales (pennate diatom) and lives in fresh water. The blue precipitate is the alteration product of chalcopyrite. It results in the increase in the ratio Cu:Fe from 5 to 13. The green precipitate has worm-like morphology with 10~20 nm in diameter and 200~300 nm in length. It is mainly composed

*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

of secondary copper sulfate such as woodwardite. However, it could be formed by the activity of microorganism, because the copper content is more than any secondary copper sulfate reported in copper sulfide mine. In order to identify the green precipitate exactly, the further research is needed.

Key words : secondary precipitate, Cu sulfide deposit, *Fragilaria construens*, chalcopyrite, copper sulfate, microorganism

서 론

2004년 6월 경남 고성군 삼산면 병산리 일대 주민의 체내에서 카드뮴이 다량 검출되어 사회적으로 큰 물의를 일으킨 적이 있다. 마을 주민 200명 중 희망자 7명의 소변 검사 결과 카드뮴의 함량이 2.51~6.64 ppb로써, 일반인 함유 기준치인 2 ppb를 훨씬 상회하고 있었다. 또한 골다공증과 골수이탈 등 이타이이타이병과 유사한 증세를 나타내는 주민들이 많았다(조선닷컴, 2004).

이 일대는 삼산제일, 삼산, 삼봉광산 등 과거 ‘한국의 동광상구’로 일컬어 질 정도로 많은 동광상들이 밀집 분포하고 있었다. 1910년대부터 개발하기 시작하여, 많은 구리 광석을 채굴하였지만, 1960~70년대에 거의 대부분 휴·폐광하였다. 삼산제일광산의 경우 황동석을 약 200톤/일 채광하였으며, 1972년 선광장이 가동되어, 1973년 동 정광 2,558톤/년(Cu 16%)을 생산한 실적이 있다(낙동강 환경관리청, 2001; 대한광업진흥공사, 1981, 2003, 2005). 이들 광상들이 휴·폐광된 후 적절한 처리를 하지 않고 방치되었기 때문에, 주변 토양이나 하천이 오염되었을 가능성이 높다.

이 일대의 지질은 경상누층군의 유천층군에 속하는 고성층과 안산암질암류, 그리고 이들을 관입한 불국사관입암류로 구성되어 있다(김순오 등, 2006). 삼산제일광산 주변은 안산암질암 또는 응회질 사암류가 넓게 분포하고 있으며 소규모의 셰일이 협재한다. 광상은 NS 계열의 단층 파쇄대 또는 열극을 충진한 열극충진 맥상 광상이다. 주요 광석광물은 황동석과 섬아연석이며, 황철석, 방연석, 유비철석 및 코발타이트 등이 약간 수반된다(정기창, 1970; 박희인 등, 1983; Choi *et al.*, 1994). 삼봉광산 주변은 고성층의 응회질 사암과 응회질 셰일 및 응회

암이 분포하며, 주요 광석광물은 황동석과 유비철석(arsenopyrite)이고, 황철석, 섬아연석, 에렉트럼(electrum) 및 테트라헤드라이트(tetrahedrite) 등이 수반된다.

폐 동광상 주변에 대한 오염을 연구할 경우, 일반적으로 광미, 토양 및 하천수에 대한 화학 분석으로 통하여 오염 정도와 범위를 추정한다(Bowell and Bruce, 1995; Banerjee, 2003; Bird *et al.*, 2003). 대부분 연속추출법에 의하여 구리가 어떤 상태로 존재하고 있을 것이라는 추측만 할 뿐(Tessier *et al.*, 1979; Dold, 2003; 연구훈, 2005), 구체적으로 오염물질이 어떤 상태로 존재하고 있는가에 대한 연구는 거의 수행되지 않고 있다(Hudson-Edwards *et al.*, 1999). 그러나 오염 물질이 단순하게 어느 음이온과 결합된 상태로 존재하기 때문에 오염 확산 가능성이 높다 또는 낮다라고 판단하는 방법보다 2차적으로 침전되어 생성된 물질이 무엇인가에 대한 연구가 훨씬 구체적으로 오염 양상을 기재할 수 있을 것으로 판단된다. 국내에서는 이런 유형의 연구가 극소수 연구자들에 의하여 수행된 적이 있다(Jeong and Lee, 2003). 이번 연구에서는 광상의 광미, 토양 및 하천수보다는 광상 주변 하천에서 발견된 침전물을 대상으로 연구하여, 물리·화학적 특징을 규명하고자 하였다. 이번 연구에서 발견된 하천 침전물은 3종류로써, 삼산제일광산의 경우 녹색 침전물이 나타나며, 삼봉광산의 경우 흰색과 청색 침전물이 존재한다.

이 연구는 2004년 10월부터 조사하였으며, 그 당시 환경오염 문제와 관련하여 매스컴에 보도되었던 삼산제일광산은 현재 복원되어, 하천수가 전혀 유출되지 않고 있는 상태이다. 같은 연구 지역의 하천수와 하상퇴적물의 중금속 오염도에 관한 연구도 거의 같은 시기에 실시하였다(김순오 등, 2006)

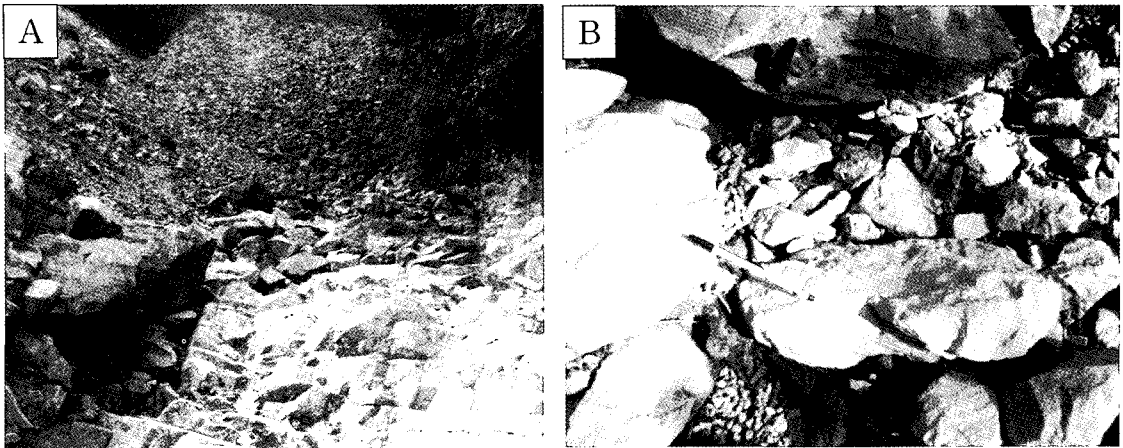


Fig. 1. Two types of secondary precipitate. (A) White precipitate found in Sambong mine, (B) Green precipitate found in Samsanjeil mine.

연구 지역, 시료 및 연구 방법

삼산제일광산과 삼봉광산 주변 하천에서 녹색, 흰색, 청색 침전물을 각각 수집하여 플라스틱 칼을 사용하여 암석에 붙어있는 침전물을 긁어낸 후, X선 회절분석(X-Ray Diffraction Analysis), 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscope) 분석 및 EDS 분석(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 등을 실시하여 침전물을 구성하는 물질의 물리적 성질과 화학조성, 생성 과정 등을 연구하였다. 녹색 침전물의 경우 연마박편을 만들어서, 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 정량적인 화학조성과 화학조성의 변

화를 조사하였다.

X선 회절분석은 경상대학교 지구환경과학과 의 고분해능 X선 회절분석기(High Resolution X-ray Diffractometer) Simens D5005를 사용하여 실시하였다. 실험은 40 kV/35 mA의 조건에서 흑연단결정을 사용한 단색화장치에 의한 $\text{CuK}\alpha$ 단일 파장($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 이용하였으며, 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 주사 간격은 $0.02^\circ (2\theta)$, 슬릿은 $1-0.1-1^\circ$ 을 사용하였으며, 시료를 분당 30회 회전시키면서 X선 회절자료를 얻었다.

전자현미경분석은 경상대학교 공동실험관의 전계방출형주사전자현미경(Field Emission Scann-

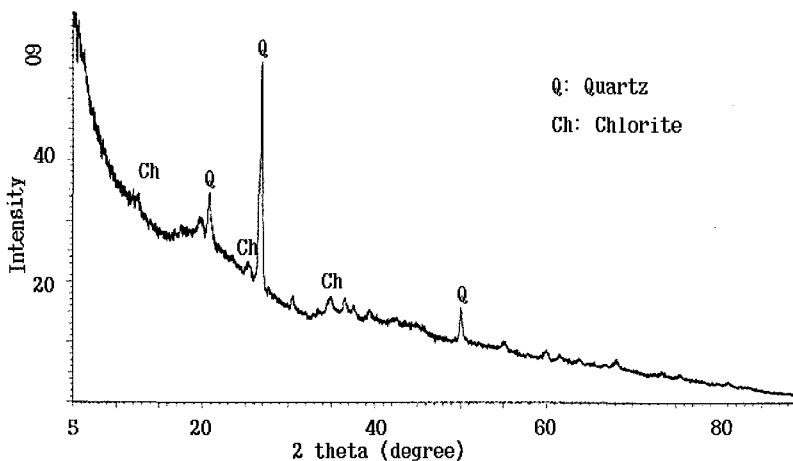


Fig. 2. XRD pattern of white precipitate.

Table 1. Semi-quantitative analyses of blue precipitate using EDS

Element	unaltered		altered	
	wt.%	atomic %	wt.%	atomic %
Si	4.62		0.38	
Cu	51.83	0.8157	62.85	0.9891
Fe	9.03	0.1617	4.18	0.0748
S	34.52	1.0764	32.59	1.0163
Total	100		100	

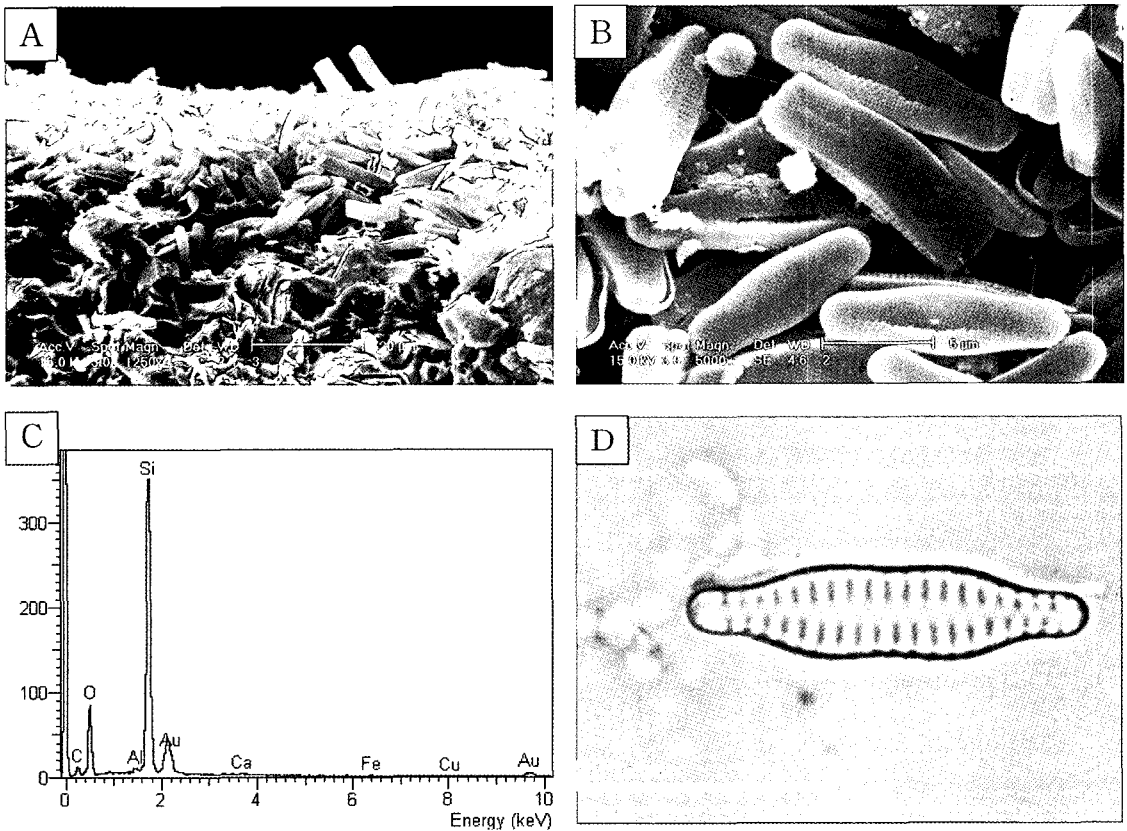


Fig. 3. White precipitate. (A) SEM photograph, (B) enlargement of B, (C) EDS pattern, (D) living *Fragilaria construens*.

ing Electron Microscope) Phillips XL 30 SF를 사용하였으며, 가속전압 15 kV 조건에서 실험을 실시하였다. 전자현미분석은 기초과학지원연구원 전주분소의 Shimazu EPMA-1600을 사용하였으며, 가속전압은 15 kV, 빔 크기는 1~5 μm 를 이용하여 분석을 실시하였다.

결과 및 고찰

흰색 침전물

흰색 침전물은 삼봉광산 폐석 더미 하류의 조그만 개천에서 발견된다(그림 1A). 이 개천은

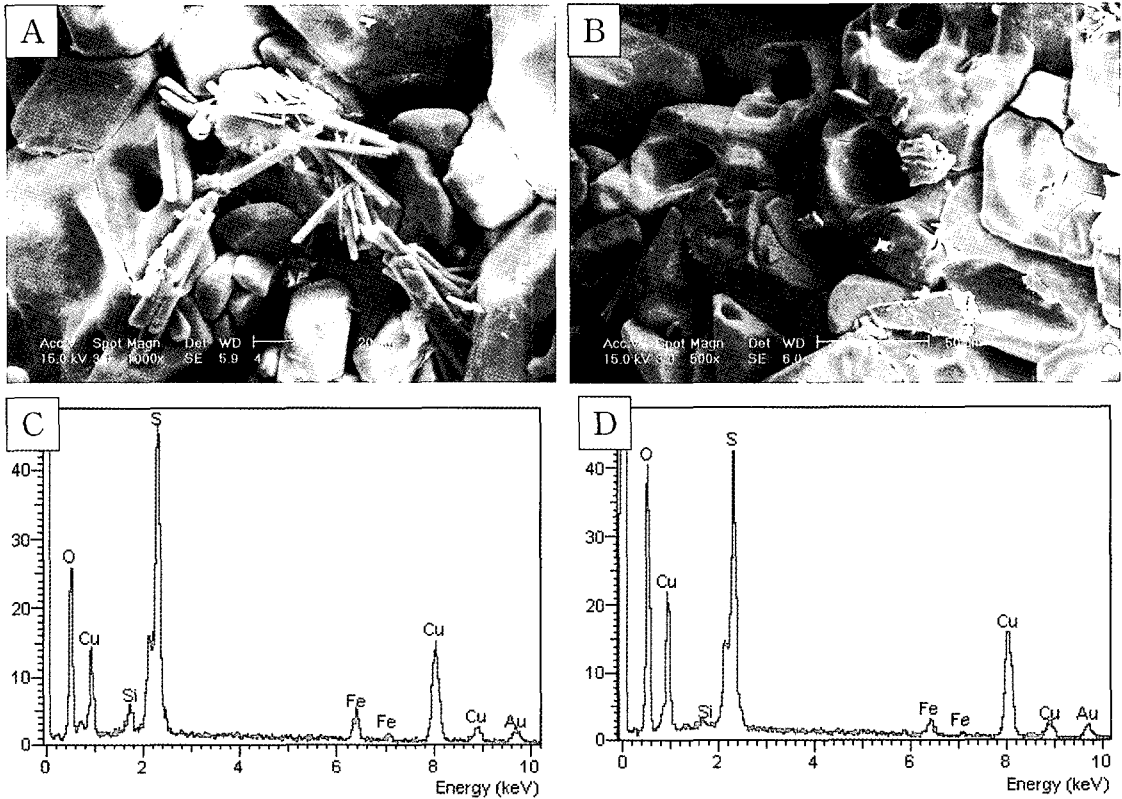


Fig. 4. Blue precipitate (A) SEM photograph of fresh chalcopyrite, (B) SEM photograph of altered chalcopyrite, (C) EDS pattern of A, (D) EDS pattern of B.

폐석 더미에서부터 30도 정도의 경사를 이루며 흐르는데, 비가 많이 올 때에만 흐르다가 비가 오지 않으면 흐르지 않는다. 삼봉광산에서만 발견되는 흰색 침전물을 실내에서 현미경으로 자세하게 관찰한 결과, 기존 암석 위를 피복하고 있다는 것을 알 수 있다. 흰색 침전물만 조심스럽게 채집하여 X선 회절 분석을 실시한 결과, 이것은 대부분 석영으로 구성되어 있으며, 녹니석이 약간 혼합되어 있다는 것을 알 수 있다(그림 2). 주사전자현미경으로 흰색 침전물을 관찰하면 암석 표면에 막대 모양의 침전물이 약 30 μm 두께로 자라 있는 것을 볼 수 있다(그림 3A). 이 부분을 확대하여 관찰하면, 내부에 미세한 구조가 보이는데, 모양으로 판단할 때 이들이 규조류라는 사실을 알 수 있다(그림 3B). EDS 분석 결과 이들은 모두 Si로 이루어져 있다(그림 3C). 규조류는 세포가 2조각의 덮개(바깥덮개와 안덮개)로 싸여있다. 이들 덮개면에는

미세한 각문이 있으며, 덮개면의 모양에 따라 종을 나누는데, 모양이 방사대칭인 것은 중심류 또는 원심류(Centrales), 모양이 좌우대칭인 것은 우상류(Pennales)라고 한다. 중심류는 주로 해성 기원이 많으며, 우상류는 담수성에 많다(황진연, 2006). 이번 연구에서 발견된 규조류는 장축 10 μm , 단축 3 μm 정도의 크기이며, 좌우대칭의 모양을 가지는 우상류에 속한다. 경북대학교 지질학과 이성주 교수에게 문의한 결과 이 규조종은 *Fragilaria construens*인 것으로 규명되었다(그림 3D). *Fragilaria construens*는 담수 특히 호수나 작은 못에 많이 서식하며, 정체된 물에서 왕성한 번식을 한다.

청색 침전물

청색 침전물은 삼봉광산 하부 하천에서 발견된다. 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 사각-

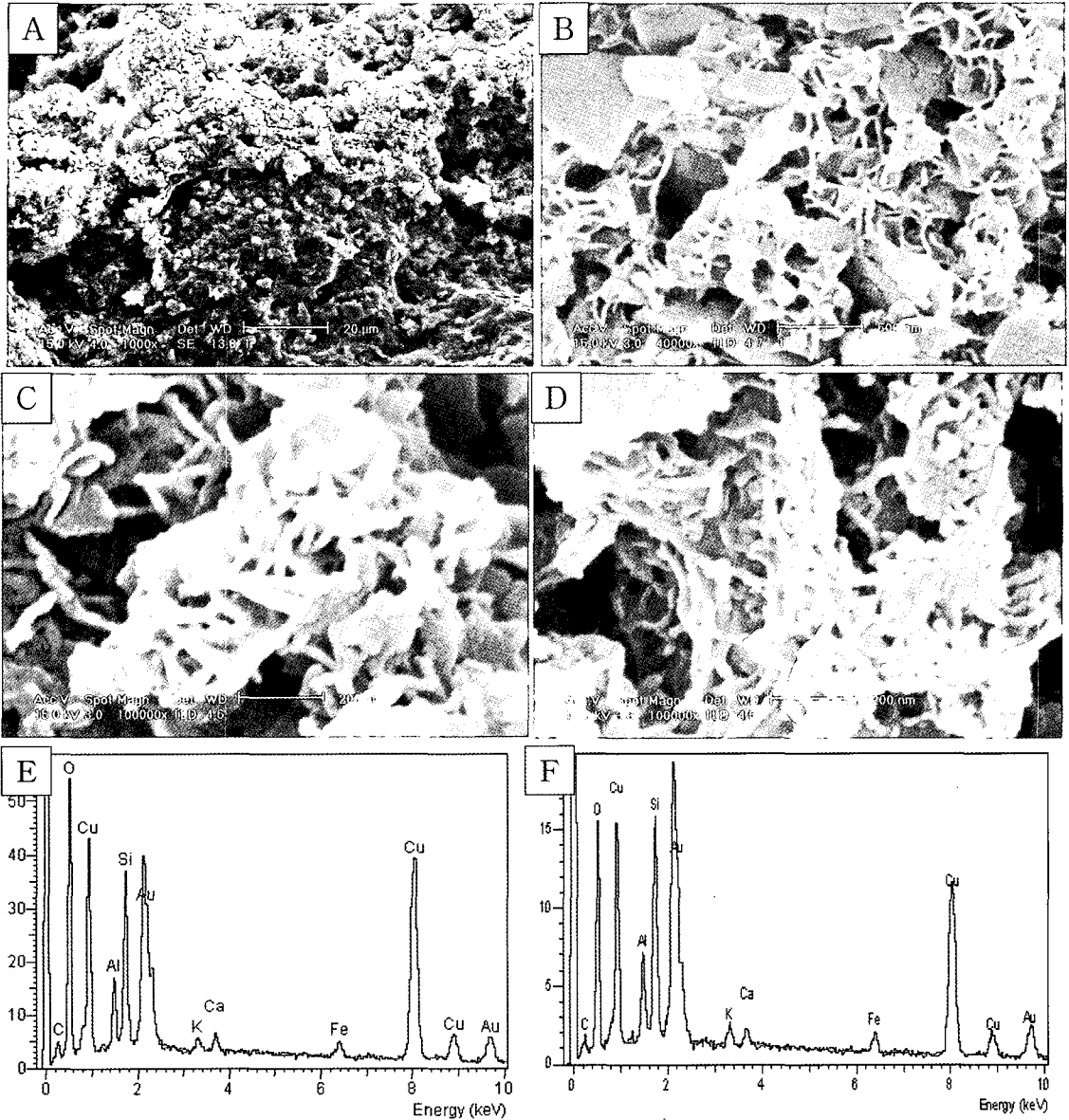


Fig. 5. SEM photograph of green precipitate (A, B, C, D) and EDS pattern (E, F).

육각 주상 모양의 결정으로 이루어져 있음을 알 수 있는데, 일부 결정은 그 내부가 비어있는 것을 관찰할 수 있다(그림 4 A, B). 이 결정들에 대하여 EDS에 의하여 반정량분석한 결과가 그림 4 C와 D 그리고 표 1에 제시되어 있다. 표 1에서 보는 바와 같이 속이 비어있는 결정은 속이 비지 않은 결정에 비하여 구리의 함량이 더 많고, 철의 함량은 더 적은 것을 볼 수 있다.

속이 비지 않은 광물은 황동석이며, 속이 빈 결정은 황동석이 용탈되어 변질된 것임을 알 수 있다. 변질되지 않은 황동석의 Cu:Fe 비는 약 5 인데 반해서, 변질된 황동석은 그 비가 13에 가깝다. 이런 결과로부터 청색 침전물은 황동석이 변질된 것이라는 사실을 알 수 있다. 황동석이 지표 부근에서 변질될 경우 철 성분이 구리보다 훨씬 많이 용탈될 수 있음을 추측할 수 있다.

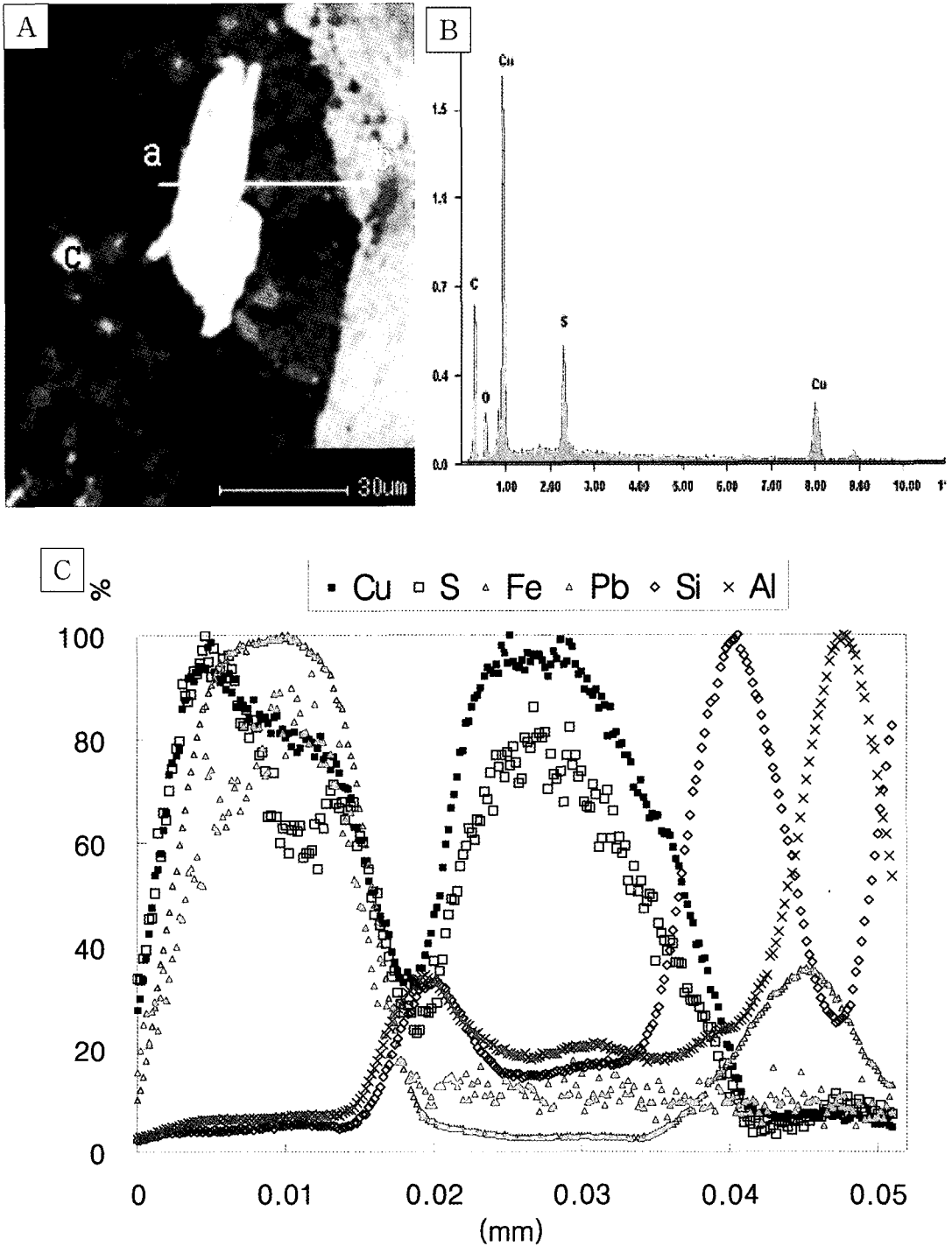


Fig. 6. EPMA analysis of green precipitate. (A) BEI image. Line scan was carried out through line a-b Point c was analyzed semi-quantitatively, (B) EDS pattern of point c, (C) Result of line scan. Cu, S, Fe, Pb, Si and Al were analyzed 0.2 μm interval.

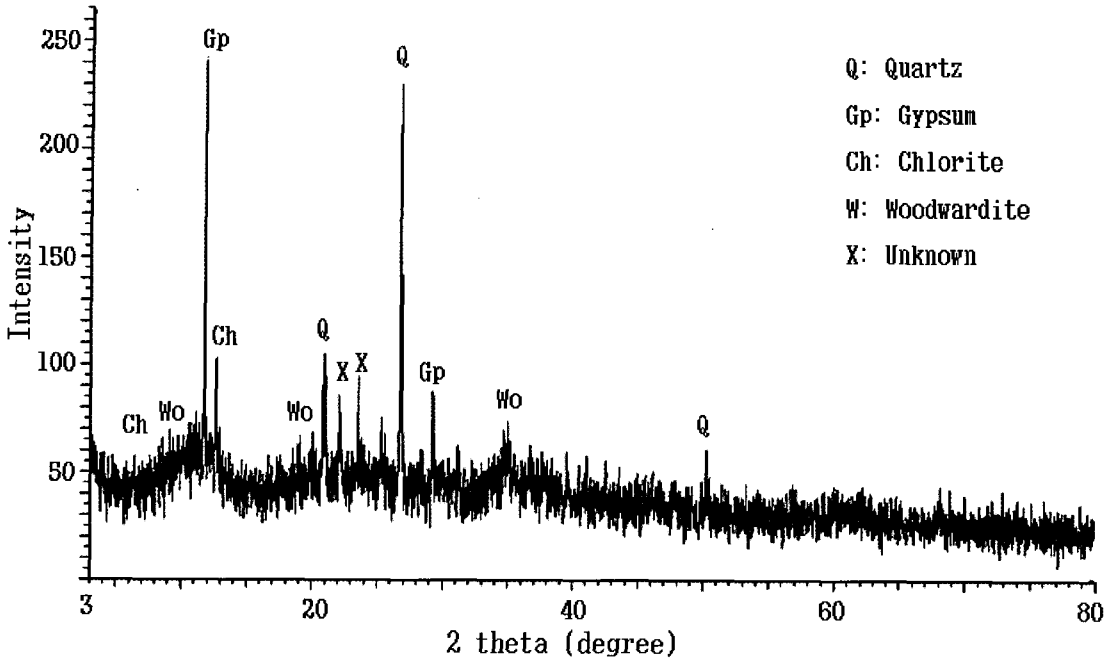


Fig. 7. XRD pattern of green precipitate.

녹색 침전물

녹색 침전물은 삼산제일광산에서만 발견된다(그림 1B). 이것은 삼산제일광산 폐석 적치장에 인접한 하천수가 흘러나오는 지점부터 약 100 m 하부까지 분포한다. 주사전자현미경으로 관찰한 결과 이들은 암석 표면을 약 30~50 μm 두께로 덮고 있으며, 가느다란 실 또는 벌레 모양을 가지고 있다. 길이는 대부분 200~300 nm, 지름은 10~20 nm 정도이며, 이들이 쌓여 속이 빈 튜브 모양을 이루기도 한다. EDS 분석 결과 Cu가 확인되는 것으로 보아 녹색 침전물은 Cu 광석으로부터 용해된 Cu가 재침전된 것으로 해석된다(그림 5). Cu의 양은 모든 입자에서 같은 것이 아니라 입자마다 다르게 변화한다. Cu 이외에도 S, Fe, Pb, O 등이 같이 검출되는데, 그 양 역시 입자마다 매우 다르다. 이런 사실로부터 녹색침전물을 이루는 물질은 하나의 광물상이 아닐 가능성이 매우 높다는 것을 유추할 수 있다.

녹색 침전물의 보다 자세한 화학조성을 알아보기 위하여 EPMA 분석을 실시하였다. 빔 크기 5 μm 로 하여 분석한 결과, 녹색 침전물은

Cu, S, O를 주로 하고, Fe, Al 등이 포함되어 있는 것을 알 수 있다. 녹색 침전물을 구성하고 있는 원소의 변화 양상을 알아보기 위하여 비교적 큰 입자를 선택하여 선분석과 반정량분석을 실시하였다(그림 6A).

선분석은 빔 크기 1 μm , 간격 0.2 μm 으로 합계 51.2 μm 범위에 걸쳐 수행하였다. 그림 6C는 Cu, S, Fe, Pb, Si, Al 등 6개 원소에 대하여 선분석한 결과를 나타내고 있다. 그림에서 Y축은 각 원소의 최대값을 100으로 하여 백분율로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Cu의 변화는 거의 정확하게 S의 변화 양상과 일치함을 볼 수 있다. Fe의 변화 곡선은 Pb의 변화와 유사하지만, Cu 및 S와 일치할 때도 있지만 그렇지 않은 경우도 있다. Si와 Al의 변화는 Cu와는 무관한 것처럼 보인다. 이를 통하여 Cu는 S와 거의 항상 공존하며, Fe를 수반할 때도 있지만 그렇지 않은 때도 있다는 것을 알 수 있다. EDS 분석에서 녹색 침전물은 항상 O가 검출되기 때문에, 녹색 침전물은 Cu의 황산염(sulfate)일 가능성이 매우 높다.

Si와 Al 등 주변 광물에 의한 원소가 검출되지 않는 비교적 순수한 부분을 선택하여 WDS

반정량분석한 한 결과(그림 6B), CuO 85.23, FeO 2.06, Al₂O₃ 0.94, SO₃ 11.77 wt.% 등으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이를 볼 비로 표현하면 Cu 1.071, Fe 0.029, Al 0.009, S 0.147 이 된다. Cu:S의 비는 7.3:1이 되고, (Cu,Fe):S의 비는 7.5:1이 된다. 이와 같이 높은 Cu 함량을 가지는 광물은 자연 구리, 적동석(Cu₂O, 88.82%), 테노라이트(tenorite, CuO, 79.89%) 및 휘동석(chalcocite, Cu₂S, 79.85%) 뿐이다. 그러나 이들은 산화염이나 황화염 광물이기 때문에 본 연구 대상인 녹색 침전물을 구성하는 광물일 가능성은 매우 낮다. 녹색 침전물이 발견되는 삼산제일광산은 황동석을 주로 하는 구리 광상이기 때문에 황화염의 변질 산물 또는 황화염 광상의 2차 생성물 중 황산염 광물로 보고된 것은 poitevnite (CuSO₄ · H₂O(OH)), boothite (CuSO₄ · 7H₂O), chalcantite (CuSO₄ · 5H₂O), brochantite (CuSO₄(OH)₆) 등이 있다(Alpers *et al.*, 1994; Nordstrom and Alpers, 1999; Jambor *et al.*, 2000; Bigam and Nordstrom, 2000; Lottermoser, 2003). 그러나 이들 광물은 구리의 함량이 17.9~56.2% 밖에 안 되기 때문에 반정량분석한 녹색 침전물과는 거리가 멀다. 전자현미분석 시 EDS 분석 결과 입자마다 구리의 함량이 상당히 많은 변화가 있음을 알 수 있었다. 이 결과 역시 녹색 침전물은 하나의 광물상이 아니고 여러 가지 구리 화합물이 복합적으로 존재함을 시사한다.

X선 회절분석 결과 녹색 침전물은 석영, 석고, 녹니석, woodwardite로 판단되는 구리 광물(?) 및 미지의 광물 등으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다(그림 7). 배경값이 매우 높게 나타나는 영역이 존재하는 것으로 보아 비정질 또는 결정도가 매우 낮은 물질이 혼재되어 있음을 알 수 있다. 9.1 Å, 4.43 Å 및 2.58 Å 피크를 가지는 것을 통하여 이 광물이 woodwardite로 판단하였다. Woodwardite는 Cu₄Al₂(SO₄)(OH)₁₂ · (2-4)H₂O라는 화학식을 가지며, Cu 함량은 38.4%이며, 황화 광상에서 2차 변질산물로 산출된다고 알려져 있다(Frye, 1981). 그러나 이 광물이 녹색 침전물의 주구성광물이라기보다 녹색 침전물을 구성하는 하나의 광물로 판단된다.

전자현미경 관찰, XRD 분석, EPMA 분석 결과, 녹색침전물은 구리의 황산염이 주를 이루는 물질이며, 이 중 woodwardite도 구성광물의 하나로 여겨진다. 그러나 구리의 함량이 기존에

황화 광상의 2차 광물로 보고된 광물에 비하여 월등히 높고, 그 모양이 보통의 광물과 달리 벌레 모양인 점으로 판단할 때 미생물의 활동과도 밀접한 관련이 있음을 부인할 수 없다. 현재로서는 녹색 침전물이 정확하게 어떤 물질로 주로 구성되어 있는지 판단하기가 어렵다. 이 물질의 정확한 감정을 위해서는 순수한 녹색침전물을 채집한 후 투과전자현미경 등 다른 분석법에 의한 추가적인 후속 연구가 더 필요하다.

결론

경남 고성군 삼산면 병산리 일대 구리 광상 하천에서 발견된 침전물에 대하여 연구한 결과는 다음과 같다.

(1) 삼봉광산의 경우, 흰색 침전물과 청색 침전물이 발견된다. 흰색 침전물은 장축 10 μm, 단축 3 μm 정도의 크기를 가지는 규조류가 약 30 μm 두께로 기존 암석을 피복하고 있는 것이다. 이 규조류는 담수에 서식하는 우상류의 일종으로서, *Fragilaria construens*이다. 청색 침전물은 황동석이 용탈되어 변질된 것인데, 변질 결과 Cu:Fe 비가 약 5에서 13으로 증가한다.

(2) 삼산제일광산의 경우 녹색 침전물이 폐석 적치장에 인접한 하천수가 흘러나오는 지점부터 약 100 m 하부까지 분포한다. 이들은 200~300 nm, 지름은 10~20 nm 정도의 벌레 모양을 가지고 있다. 이들은 일차 광석으로부터 용해된 구리가 이차적으로 침전되어 형성된 것으로서, 구리의 황산염이 주를 이루는 물질인 것으로 판단된다. 구리의 함량이 동일하지는 않지만 현재까지 보고된 구리 황산염 광물에 비하여 월등히 높은 점으로 볼 때 미생물의 활동과 관련이 있다고 생각된다. 그러나 현재로서는 녹색 침전물이 정확하게 어떤 물질로 주로 구성되어 있는지 판단하기가 힘들다. 이 물질의 정확한 동정을 위해서는 추후 연구가 더 필요하다.

사사

규조류의 동정에 도움을 준 경북대학교 이성주 교수에게 감사드립니다. 주사전자현미경 관찰에 도움을 준 경상대학교 공동실험관 박옥자 선생님과 전자현미분석을 도와준 기초과학지원연구원 전주분소의 이영부 박사님에게도 감사드립니다. 부족한 논문

을 세세하게 읽고 문제점을 지적하여 주신 한국지질자원연구원 손병국 박사님과 전철민 박사님께도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 김순오, 정영일, 조현구 (2006) 삼산제일 · 삼봉 동관산 주변 수계의 중금속 오염도 평가. 한국광물학회지, 19, 171-187.
- 낙동강 환경관리청 (2001) 폐금속 광산(구룡광산, 삼산제일광산) 오염실태 정밀조사. 16-19.
- 대한광업진흥공사 (1981) 한국의 광상, 제 8호 (금속편). 100-104.
- 대한광업진흥공사 (2003) 광물자원 매장량 현황. p. 50.
- 대한광업진흥공사 (2005) 광물자원 매장량 현황. p. 310.
- 박희인, 최석원, 장호완, 이민성 (1983) 경남고성지역 동광상의 성인에 관한 연구. 광산지질, 16, 135-147.
- 연규훈, 이평구, 염승준, 최상훈 (2005) 삼산제일광산 광미 내 유해 미량원소의 오염 및 이동도. 자연환경지질, 38, 451-462.
- 정기창 (1970) 삼산제일광산 S.P. 탐사 및 시추결과 종합보고. 광산지질, 3, 223-229.
- 조선닷컴 (2004) 10년전부터 통증 호소 “왜 이제야...”. 조선일보, 20040604.
- 황진연 (2006) 규조토의 응용 현황. 제7회 산업광물 심포지움 논문집, 규산 광물과 그 응용. 산업광물은행, 111-116.
- Banerjee, A.D.K. (2003) Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*, 123, 95-105.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Balteanu, D., Driga, B., Serban, M. and Zaharia, S. (2003) The solid state partitioning of contaminant metals and As in river channel sediments of the mining affected Tisa drainage basin, northwestern Romania and eastern Hungary. *Applied Geochemistry*, 18, 1583~1595.
- Bowell, R.J. and Bruce, I. (1995) Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. *Applied Geochemistry*, 10, 237-250.
- Choi, S.H., So, C.S., Kweon, S.H. and Choi, K.J. (1994) The Geochemistry of copper-bearing hydrothermal vein deposits in Goseong Mining District (Samsan area), Gyeongsang basin, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, 27, 147-160.
- Dold, B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. *Jour. Geochemical Exploration*, 80, 55-68.
- Frye, K. (ed.) (1981) *The Encyclopedia of Mineralogy*. Hutchinson Ross Publishing Co., 743.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C., and Macklin, M.G. (1999) Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015-1030.
- Jeong, G.Y. and Lee, B.Y. (2003) Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganoan carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation. *Amer. Minera.*, 88, 1933- 1942.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., and Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analy. Chem.*, 51, 844-851.

2006년 8월 2일 원고접수, 2006년 9월 1일 게재승인.