

풍화광미내 고상 비소의 광물학적 · 화학적 특성 및 용출 가능성 평가

안주성^{1*} · 김주용² · 전철민¹ · 문희수¹

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²광주과학기술원 환경공학과

Mineralogical and chemical characterization of arsenic solid phases in weathered mine tailings and their leaching potential

Joo Sung Ahn^{1*}, Ju-Yong Kim², Chul-Min Chon¹ and Hi-Soo Moon¹

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²Department of Environmental Science and Engineering, Gwangju 500-712, Korea

Arsenic contamination around Au-Ag mining areas occurs mainly from the oxidation of arsenopyrite which is frequently contained in mine tailings. In weathered tailings, oxidation of sulfide minerals typically results in the formation of abundant ferric (oxy)hydroxides or (oxy)hydroxysulfates near the tailings surface, and arsenic may be associated with these secondary precipitates. In this study, solid phases of arsenic in weathered tailings of some Au-Ag mines were investigated through the SEM/EDS and sequential extraction analyses. The stability of As solid phases and the leaching potential were assessed with the variation of pH and Eh conditions. Oxidation of sulfides in the tailings samples was indicated by depletion of S molar concentrations compared to As and heavy metals. Under XRD examinations, jarosite as an Fe-oxyhydroxysulfate was found in the tailings of Deokeum, Dongil and Dadeok, and scorodite as an As-bearing crystalline mineral was identified from Dadeok which has the highest concentration of As (4.36 wt.%). Beudantite-like phases and some Pb-arsenates were also found under SEM/EDS analysis, and most of As phases were associated with Fe-(oxy)hydroxides and (oxy)hydroxysulfates despite a few arsenopyrite from Samgwang and Gubong. Sequential extraction analysis also showed that As was present predominantly as coprecipitated with Fe hydroxides from Dongil, Dadeok and Myungbong (72~99%), and as sulfides (58%) and Fe hydroxide-associated forms (40%) from Samgwang and Gubong. In the tailings leaching experiment, As was released with high amounts by the dissolution of As-bearing Fe(oxy)hydroxysulfates in the lowest pH (2.7) conditions of Deokeum, and by desorption under alkaline conditions of Samgwang and Gubong. Higher leaching rates of arsenite(+3) were found under acidic conditions, which pose a higher risk to water quality. Changes in pH and Eh conditions coupled with microbial processes could influence the stabilities of the As solid phases, and thus, lime amendments or landfilling of weathered tailings may result in enhanced As mobilization.

Key word : arsenic solid phase, weathered tailings, scorodite, leaching

금은광산의 광미에는 유비철석이 포함되어 있으며 이의 산화로 주변 지구화학적 환경에서 비소오염 양상이 주로 나타나고 있다. 풍화된 광미의 경우 황화광물의 산화과정으로 철 수산화물 및 수산화황산염이 풍부하게 생성되고 여기에 비소가 결합되어 있을 것으로 예상된다. 이 연구에서는 국내 일부 금은광산 지역의 풍화된 광미를 대상으로 SEM/EDS 분석과 연속추출분석을 실시하여 고상 비소의 광물학적, 화학적 특성을 파악하였다. 또한 pH/Eh 환경변화에 따른 고상 비소의 안정도와 용출 가능성을 평가하였다. 광미시료들은 총 황 몰농도와 비소 및 중금속원소들의 함량을 비교해 볼 때 풍화로 인해 황화광물의 산화가 많이 진행된 것으로 나타났다. XRD 분석에서 덕음, 동일, 다덕 광산 광미에서 철수산화황산염 광물로서 자로사이트가 나타났으며 비소의 총함량이 가장 높게 나타난(4.36%) 다덕광산 광미에서 결정질 비소 함유상으로 스코로다이트가 확인되었다. 이외 SEM/EDS 분석을 통해 보이단타이트와 유사한 조성을 가지는 상과 일부 Pb-비산염 형태도 구분되었으며 상대적으로 광미의 풍화정도가 낮은 삼광 및 구봉 지역에서는 유비철석이 인지되기도 하지만 광미내 비소는 주로 철수산화물 및 수산화황산염에 결합된 것으로 나타났다. 화학적 형

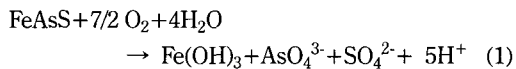
*Corresponding author: jsahn@yonsim.yonsei.ac.kr

태 분석에서도 동일, 다덕, 명봉 광산 광미에서 철수산화물과 공침전된 형태가 72~99%로 나타났으며 삼광 및 구봉에서는 황화물 형태가 58%, 철수산화물 결합형태가 40% 내외로 나타나 이를 뒷받침한다. 광미에 대한 비소 용출실험에서 더욱 광미가 가장 낮은 pH(2.7)를 보이며 직접적인 철수산화황산염의 용해반응으로 비소가 용출되며 삼광 및 구봉에서는 알칼리성 환경(8.1~8.5)에서 탈착반응으로 상대적으로 많은 양의 비소가 용출될 수 있음을 보여주었다. 또한 산성환경에서 용존 비소의 +3가 비율이 높게 차지하여 환경적 영향이 크게 나타날 수 있다. 이와 같은 풍화 광미에 대해 환경복구 기법의 적용으로 인한 pH/Eh 환경의 변화와 미생물의 작용이 비소를 함유하는 상의 안정도에 영향을 줄 수 있으며 비소의 용출 정도는 증가할 수 있다.

주요어 : 고상 비소, 풍화 광미, 스코로다이트, 용출

1. 서 론

비소는 자연상태에서 원소광물, 비소화 광물(arsenides), 황화물, 산화물, 비산염(arsenates) 또는 아비산염(arsenites) 형태를 포함하는 200 여종의 광물에서 주 성분 원소로 나타나며 이들 광물들은 광화지역에서 Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W, Mo 등의 원소들과 지구 화학적 수반관계를 가지며 높은 비율로 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 이중 유비철석(FeAsS)이 가장 주된 비소의 광석광물이며, 저온성(< 250~300°C) 천열수 금은광화지역에서 비소를 최대 8 wt.%까지 함유하는 함비소 황철석(arsenian pyrite)이 보다 풍부하게 존재하여 주요한 비소 기원광물이 되기도 한다(Pokrovski *et al.*, 2002). 금은광산의 광미에는 흔히 유비철석이 함유되어 이의 산화에 의한 비소의 용출현상으로 주변 지구화학적 환경의 오염이 나타나고 있다.



산화되지 않은 유비철석내 비소는 주로 -1가 형태(85%, As⁰ 15%)로 존재하며 물이나 공기와 접촉하여 산화될 경우 그 표면에서 +3, +5 및 +1가 형태가 -1가 형태와 동등한 양으로 나타난다(Nesbitt *et al.*, 1995). 산화된 비소는 유비철석의 표면으로부터 수용액으로 비산이온(arsenate, +5) 또는 아비산이온(arsenite, +3) 형태로 용출된다. 비소의 산화상태는 수용액의 pH와 Eh 조건에 의해 결정되며 주로 산화환경에서 비산이온(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻)으로, 환원환경에서 아비산이온(H₃AsO₃, H₂AsO₃)으로 존재하지만 상대적으로 느린 산화상태 변환 반응과 미생물의 환원작용에 의해 비평형상태로 두 가지 형태가 공존하기도 한다(Masscheleyn *et al.*, 1991; Jones *et al.*, 2000). 또한 생물학적 및 미생물학적 메틸화 반응에 의해 MMAA(mono-

methylarsonic or monomethylarsonous acid), DMAA(dimethylarsinic or dimethylarsinous acid)등의 유기형태로 나타나기도 한다. 비소의 독성은 이러한 산화상태와 유기, 무기 형태의 분급정도에 의존하며 환원, 무기 형태가 산화, 유기 형태보다 일반적으로 독성이 크다. +3가 형태가 용해도 및 이동도에 있어서 +5가 보다 높으며 독성도 25~60배 이상 높은 것으로 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998). 최근 U.S. EPA (2001)에 의해 음용수에 대한 비소의 최대 허용치가 50 ppb에서 10 ppb로 강화되면서 비소에 대한 지구화학적 특성 연구와 그 처리에 관한 환경공학적 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다. 용출된 비소는 산화환경에서 철 비산염과 같은 금속-비산염 형태로 침전되거나 유기물 질과의 착화합물 형성, 또는 점토광물에 흡착되기도 하지만 철, 알루미늄, 망간 등의 수산화물에 흡착되는 비율이 일반적으로 높게 나타난다(Smedley and Kinniburgh, 2002). 특히 지표에 오랫동안 노출되어 풍화를 많이 받은 광미의 경우 황화광물(주로 황철석)의 산화로 인해 철 (산)수산화물((oxy)hydroxides) 또는 (산)수산화황산염((oxy)hydroxysulfates)이 풍부하게 형성되며 이와 결합된 비소 형태가 높게 나타날 수 있다(Carlson *et al.*, 2002). 이러한 광미에 대해 석회투여, 매립 등의 환경복구기법을 적용할 경우 pH/Eh 환경의 변화가 유발될 수 있으며 철 수산화물 및 수산화황산염의 용해현상으로 비소가 재용출될 수 있다. 산성광미에 pH 복구를 위한 석회투여가 장기적으로 중금속 원소의 불용화와 식생 복원에도 효과적인 것으로 나타나지만(Davis *et al.*, 1999), pH 상승에 따라 철수산화물에 흡착된 비소의 탈착반응(Jones *et al.*, 1997)이나 미생물 작용에 의한 비소 환원반응(Macur *et al.*, 2001)으로 비소가 재용출될 수 있는 것으로 나타난 바 있다. 폐광산 광미에서의 비소에 의한 환경적 위해성 평가를 위해서는 고상 비소의 광물학적 및 화학적 형태에 대한 정확한 정보가 필요하며 환경복구 기법도 이러한 결과를 바탕으

로 용출 가능성을 고려하여 선정되어야 한다. 고상 비소 분석의 실험적 방법은 크게 전자현미경 및 X선분광 기기분석법과 화학적 연속추출법으로 구분할 수 있다. 기기분석법은 SEM/EDS, EPMA 등을 이용하여 개별 상에 대한 조직 특성 및 화학적 조성에 관한 정보를 얻거나, EXAFS(extended X-ray absorption fine structure) 또는 XANES(X-ray absorption near edge spectroscopy)를 통해 특정원소의 산화상태 및 분자구조 등을 분석할 수 있지만 기기 자체의 사용이 용이하지 않거나 자연상태의 불균질한 시료의 분석 및 해석이 어려운 단점이 있다. 연속추출분석은 많은 수의 시료와 비교적 낮은 농도의 시료에 대해서도 화학적 결합특성을 바탕으로 비소의 화학적 형태를 분석할 수 있다. 반면 사용하는 추출제에 따른 임의적인 형태이며 실험 중의

상변화 가능성, 특정상에 대한 검증된 추출방법이 부족한 단점이 있다(Keon *et al.*, 2001). 따라서 이 연구에서는 SEM/EDS를 이용한 기법과 연속추출분석법의 장점을 상호보완적으로 적용하여 폐금은광산 지역의 풍화된 광미내 고상 비소의 광물학적, 화학적 형태를 규명하였다. 또한 광미의 용출실험을 통해 직접적으로 비소의 용출특성을 조사하였다. 이러한 연구를 통해 pH/Eh 환경변화에 따른 풍화광미내 비소의 용출 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 시료 및 연구방법

2.1. 시료

기존 연구결과를 바탕으로 다양한 광미내 비소 수준

Table 1. Sequential extraction procedure for As-bearing solid phases.

Step	Extractant	Target Phase	Ref.
Mg	1M MgCl ₂ , pH8, 2h, 25°C	ionically bound	Keon <i>et al.</i> (2001)
PO ₄	1M NaH ₂ PO ₄ , pH5, 16h, 25°C	strongly adsorbed	Keon <i>et al.</i> (2001)
NaOAc	1M NaOAc, pH5, 5h, 25°C	coprecipitated with carbonates	Tessier <i>et al.</i> (1979)
Ox	0.2M ammonium oxalate/oxalic acid, pH3, 2h, 25°C in dark (wrapped in Al foil)	coprecipitated with amorphous Fe oxyhydroxides	Keon <i>et al.</i> (2001)
CBD	0.3M Na-citrate/1.0M Na-bicarbonate/Na-dithionite	coprecipitated with crystalline Fe oxyhydroxides	Loeppert and Inskeep (1996)
A.R.	aqua regia (36% HCl+62% HNO ₃)	sulfides and remaining recalcitrant As minerals	Ure (1995)

Table 2. Total chemical compositions (wt.%) of the tailings samples.

	Deokeum	Dongil	Dadeok	Myungbong	Samgwang	Gubong
SiO ₂	71.6	57.3	60.1	87.0	85.1	83.8
Al ₂ O ₃	10.2	10.2	4.78	4.49	5.12	5.06
Fe ₂ O ₃	3.80	12.9	10.6	3.45	2.81	3.40
MnO	0.05	<0.01	0.02	<0.01	0.03	0.03
CaO	0.53	0.14	1.06	0.05	0.59	0.78
MgO	0.16	0.41	0.83	0.52	0.83	0.98
Na ₂ O	0.55	0.29	0.14	0.06	0.24	0.24
K ₂ O	5.23	6.12	1.64	1.30	1.59	1.52
TiO ₂	0.17	0.48	0.19	0.29	0.18	0.23
P ₂ O ₅	0.02	0.13	0.03	0.05	0.05	0.05
LOI	5.54	7.37	11.1	1.99	1.73	2.21
total	97.9	95.3	90.6	99.2	98.3	98.2
total S (wt.% as FeS)	4.66	2.39	3.73	0.008	0.36	0.52
total C (wt.% as CaCO ₃)	1.00	1.75	2.00	1.92	2.58	3.25
As (mg/kg)	200	5,010	43,600	4,550	3,620	2,530
Pb (mg/kg)	2,380	2,540	7,040	656	562	2,000
Cu (mg/kg)	126	2,050	334	14	40	154
Zn (mg/kg)	976	530	850	18	1,470	1,040
M* (mmol/kg)	31.0	119	634	64.4	74.1	61.7
total S (mmol/kg)	531	272	426	0.9	41.5	58.3

*sum of As, Pb, Cu and Zn molar concentrations.

과 서로 상이한 지구화학적 특성(특히 pH)을 고려하여 연구지역으로 덕음(전남 나주), 동일(경북 의성), 다덕(경북 봉화), 명봉(전남 보성), 삼광(충남 청양), 구봉(충남 청양) 광산을 선정하였다. 이들은 모두 열수광맥형 금은광상으로 금은과 수반된 황화광물로서 유비철석이 공통적으로 나타난다. 이들 지역에 대한 비소관련 환경지구화학적 자료는 안주성 등(1999), 이진수 등(2000), 박영석과 김진(2000), 이찬희 등(2001), Jung *et al.* (2001), Kim *et al.* (2002)의 연구에서 찾아볼 수 있다. 삼광광산이 가장 최근까지(1995년) 생산실적이 보고된 바 있으나 대부분 10년 이상 폐광된 지역이며 구봉광산은 1999년에 광미에 대한 환경복구사업이 완료된 상황이고 다덕지역도 일부 광미가 도로건설을 위해 매립된 상황이다. 이들 지역의 지표(<30 cm) 광미시료를 실험에 이용하였으며 직접 채취하거나 기존 연구의 시료를 입수하였다. 특히 덕음 및 다덕 광산의 광미는 청화제련에 의해 발생한 시안화합물로 푸른색을 띄었다.

2.2. 연구방법

광미시료의 전체 광물학적, 화학적 조성을 파악하기 위하여 자연건조 후 2 mm 이하 입도에 대해 분말화하여 X-선 회절분석(XRD, MXP 18A Rint-2500)과 X-선 형광분석(XRF, Philips PW2404)을 실시하였다. 비소 및 중금속 원소의 총합량은 왕수분해법(Ure, 1995)을 적용하여 ICP-AES(Thermo Jarrell Ash)로 분석하였으며 총 황 및 탄소 함량은 CHNS 원소분석기(Flash EA 1112)로 정량하였다. 비소를 함유하는 고상의 분석을 위해서는 각 시료의 150 μ m 이하 입도에 대해 연마편을 제작하여 탄소코팅을 실시하고 주사전자현미경(SEM, JSM-5610)과 에너지분산분광기(EDS, OXFORD ISIS-300)로 조직 특성과 화학조성을 분석하였다. 후방산란전자상에서 상대적으로 밝게 나타나는 비소함유 상을 다수(시료당 20~50 포인트) 구분하였으며 정량적으로 분석된 결과를 최종 자료정리에 이용하였다. 사용한 가속전압과 전류는 15kV, 10mA이며 분석포인트당 50초간 측정하였다. 연속추출법을 이용한 화학적 형태 분석은 중금속원소들과는 상이한 거동을 보이는 비소에 대해 제시된 Keon *et al.* (2001)의 방법을 기초로 하고 일반 토양 및 퇴적물에 비해 광미에서 함량이 높을 것으로 예상되는 철수산화물의 결합 형태에 초점을 두고 실시하였다(Table 1). 분말화한 2 mm 이하 입도의 시료 1.0 g에 대해 각 단계별로 시약을 투입하고 상온에서 교반기(150 rpm)로 반응하거

나 분석조건에 따라 열처리하였다. 비소의 화학적 형태는 순차적으로 이온교환성 형태(Mg), 강한 흡착 형태(PO_4), 탄산염 결합형태(NaOAc), 비정질 철수산화물 결합형태(Ox), 결정질 철수산화물 결합형태(CBD), 황화물 및 잔류상(A.R.)으로 구분하였으며 각 단계의 분석용액내 비소함량을 ICP-AES로 정량하였다. 광미의 비소 용출실험은 광미:증류수 비를 1:10으로 하여 상온의 호기성환경에서 교반하여(150rpm, 16h) 실시하였으며 증류수의 이온세기 및 pH 등은 조절하지 않았다. 용출된 비소의 총합량과 +3가 비소함량을 수소화물 생성-AAS(HGAAS, Perkin Elmer 5100)로 정량하였다. +3가 용존비소의 선별은 음이온 교환 카트릿지(LC-SAX SPE, SUPELCO)를 이용하였다(Yalcin and Le, 2001).

3. 연구결과

3.1. 광미의 화학적 · 광물학적 조성

광미시료의 주성분 원소 함량과 황, 탄소, 비소 및 중금속 원소의 함량을 Table 2에 제시하였다. 모든 시료에서 주성분 원소 중 Si의 함량이 약 60% 이상으로 석영맥 광산에서 비롯한 광미임을 지시하며 명봉, 삼광, 구봉 지역에서 상대적으로 높게 나타나고 있다(84~87%). 총 S 함량은 덕음, 동일, 다덕 지역에서 높게 나타나고 있으며(2.4~4.7wt.% as FeS) 반면 총 C 함량은 삼광 및 구봉광산 광미에서 각각 2.6%, 3.3%(as $CaCO_3$)로 높은 함량을 보인다. As 함량은 다덕 광미에서 4.36%로 Pb와 함께 가장 높게 나타나고 있다. 이외시료는 수천 mg/kg 수준이며 덕음에서는 가장 낮은 200 mg/kg으로 나타났다. 광미시료에 대한 XRD 분석결과(Fig. 1), 덕음, 동일 및 다덕 지역에서 공통적으로 자로사이트(jarosite, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)가 나타나고 있다. 비소를 함유하는 광물상으로는 비소의 농도가 가장 높은 다덕광산 광미에서 스코로다이트(scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$)가 인지된다. 이외 명봉광산 광미에서는 석영, 운모 외에 특별한 광물상이 나타나지 않았으며, 삼광 및 구봉에서는 운모, 석영, 카올리나이트, 장석, 방해석 등이 나타난다. 모든 광미시료에서 비소를 함유하는 유비철석 및 중금속을 함유하는 황화광물 등의 존재도 예상되지만 낮은 함량으로 인해 뚜렷한 회절선을 인지할 수 없었다.

3.2. SEM/EDS 분석

SEM/EDS 분석에서 비소의 함량이 낮은 덕음 시료

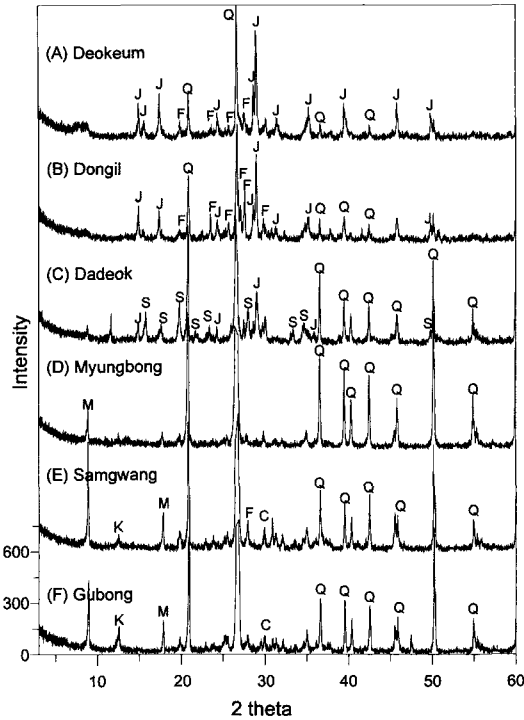


Fig. 1. XRD patterns of the bulk tailings samples. M: micas, K: kaolinite, J: jarosite, S: scorodite, Q: quartz, F: feldspar, C: calcite.

에서는 비소를 함유하는 상을 관찰하기 어려웠으나 이 외 시료에서는 다수의 비소 함유 고상의 형태와 화학적 조성을 분석하였으며 추정되는 비소함유 상에 따라 분석결과를 Table 3에 정리하였다. 또한 As, Fe, S 및 Pb 원소함량으로 삼성분도를 작성하여 특정 비소함유상(스코로다이트, 유비철석 등)의 조성구분과 비교하였다 (Fig. 2). 다덕 광미에서는 XRD 분석결과에서와 마찬가지로 스코로다이트와 자로사이트에 비소가 일부 함유된 형태가 많이 나타났다. 스코로다이트는 2차적으로 응집된 형태(Fig. 3A)로 나타났으며 As-Fe-S 삼성분도에서 As:Fe 몰비가 1:1로서 유비철석과 구분되어 나타난다(Fig. 2). 또한 동일과 다덕 광미시료에서 보이 단타이트(beudantite, $PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$)의 조성구분과 유사한 입자도 주로 관찰되었다(Fig. 2, Fig. 3B). Fig. 3C의 후방산란전자상에서 중앙의 큰 스코로다이트 입자 주변에 상대적으로 밝은 상이 어둡게 나타나는 스코로다이트와 함께 응집되어 나타나며 이들은 스코로다이트에 비해 비소함량은 낮고 Pb가 함유되어 있다. 삼광 및 구봉 광산에서는 유비철석이 많이 인지되었으며 이들 유비철석 주변부에 철산화물이 생성되고 여기에 비소가 결합된 형태를 관찰할 수 있었다(Fig. 3 D). 또한 구봉에서는 비소가 철산화물과의 결합이 아

Table 3. EDS results for As-bearing phases in the tailings (atom%±standard deviation).

	scorodite		beudantite		arsenopyrite		Pb-arsenate	As-bearing Fe (oxy)hydroxides or (oxy)hydroxysulfate		
	Dadeok (N=7)	Dongil (N=3)	Dadeok (N=4)	Samgwang (N=4)	Gubong (N=6)	Gubong (N=4)	Dongil (N=12)	Myungbong (N=7)	Samgwang (N=6)	Gubong (N=6)
O	73.17±3.31	72.44±0.66	72.01±1.03			70.82±2.93	63.25±6.58	73.61±3.67	61.15±4.68	68.57±1.33
S	^b <1.01±0.22	5.95±0.79	6.01±2.02	34.76±0.44	33.54±1.69		<1.42±0.50	2.60±2.51		<2.75±2.98
Fe	13.10±2.74	12.24±0.88	3.4±1.69	32.95±1.91	36.31±3.70		31.83±6.51	17.46±5.38	22.34±4.21	21.98±6.88
As	12.41±1.64	3.24±0.94	3.58±1.26	32.29±1.51	30.15±2.30	9.65±2.30	2.08±1.26	3.11±0.97	6.23±0.39	3.09±2.22
Pb		3.94±0.43	3.29±0.77			13.66±1.21		<1.51±1.18	0.87±0.25	<2.43±1.67
Cl						2.61±0.50				<0.97
K	<0.36		<0.50±0.13					<0.92±0.15		
Si	<1.56±1.32	<1.10				<2.60±0.37	<1.27±0.73	<1.37±1.46	1.86±0.80	<1.78±1.04
Al			<0.98			<2.34	<0.90±0.59	<3.92		<2.96±1.70
Cu		<2.30±0.13					<0.31			
Zn			<1.60±0.37			<2.20±0.08			5.27±0.35	<1.42±0.13
Ca	<0.31							<0.56±0.17	2.18±0.40	<1.59±0.78
P							<0.53			
Br	<1.70	<0.90					<0.83±0.37	<0.65	<0.83	

^anumber of analyses.

^bThe sign "<" indicates that a particular element was detected in at least one analysis but was below the detection limit in some other analyses.

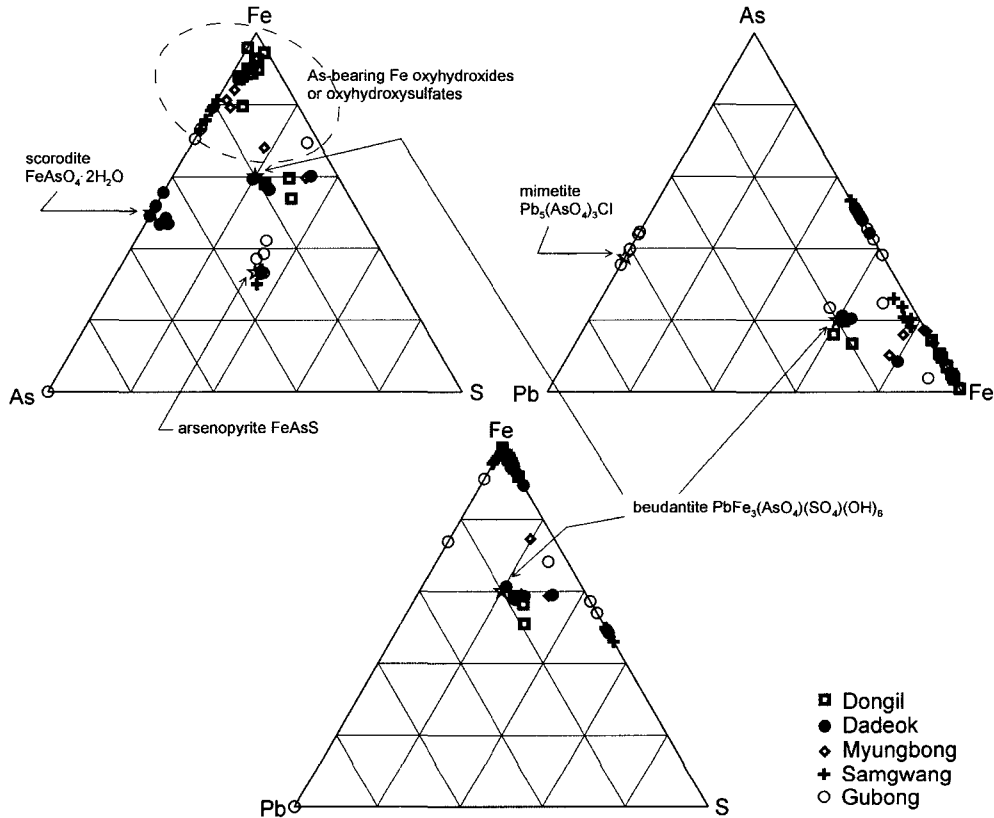


Fig. 2. Ternary diagrams for As-Fe-S, Pb-As-Fe and Pb-Fe-S from the EDS analyses of As-bearing phases in the tailings.

Table 4. Sequentially extracted As concentrations in the tailings samples (mg/kg).

	Mg	PO ₄	NaOAc	Ox	CBD	A.R.	sum	recovery(%)*
Deokeum	2.4	<2.0	6.9	12	42	133	196	98.3
Dongil	2.0	9.3	14.3	3,980	438	1,620	6,060	121.0
Dadeok	<2.0	15.2	12.3	31,980	1,570	13,120	46,700	107.1
Myungbong	8.2	<2.0	13.9	4,380	233	34	4,670	103.6
Samgwang	12.1	7.2	13.7	427	1,210	2,320	3,990	110.1
Gubong	4.6	7.0	15.3	439	815	1,830	3,110	122.6

*recovery(%) = [sum/aqua regia-digested concentration] × 100.

년 Pb 산화물과의 결합 또는 Pb-비산염 형태로 일부 관찰되었으며(Table 3) 미메타이트(mimetite, Pb₅(AsO₄)₃Cl) 등의 광물상으로 추정된다(Fig. 2). 이외 비소의 고상은 동일, 명봉, 삼광, 구봉 등 공통적으로 2차적으로 생성된 철 수산화물 또는 수산화황산염 형태에 비소가 함유된 것으로 나타난다(Table 3, Fig. 2). 이들 상에서는 Cu, Zn, Pb 등의 중금속 원소들도 검출되어 비소 및 중금속 원소들이 흡착 또는 공침전된 형태로 추정한다. As-Fe-S 삼성분도(Fig. 2)에서 유비

철석이나 스코로다이트에 비해 철의 몰비가 상대적으로 높으며 다양한 몰비로 비소가 결합되고 황은 극히 낮거나 상당량이 나타나기도 하여 철수산화물 또는 철수산화황산염 형태를 지시한다.

3.3. 비소의 화학적 형태

연속추출분석을 통한 비소의 화학적 형태 분석에서 비소의 이온교환성 형태(Mg), 강한 흡착 형태(PO₄), 탄산염 결합형태(NaOAc) 등의 절대함량은 모든 시료

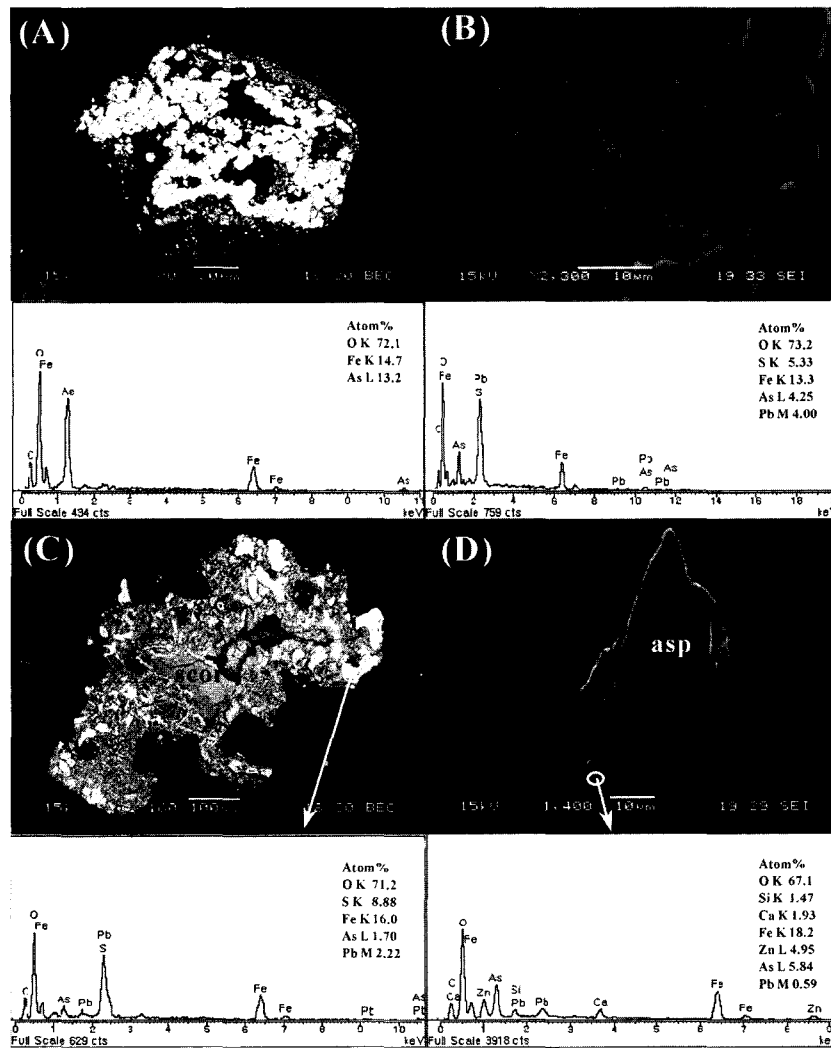


Fig. 3. Some solid phases of As in the tailings samples from the SEM/EDS analyses. (a) scorodite (brighter area) from Dadeok, (b) beudantite-like phase from Dongil, (c) aggregates of scorodite, and As-Pb-bearing phases from Dadeok, (d) arsenopyrite with an altered rim from Samgwang.

에서 총함량에 비해 낮게 분석되어졌다(Table 4). 덕음에서는 황화물 형태(주로 유비철석으로 예상, 광미시료이므로 기타 잔류상의 함량은 낮을 것으로 판단한다)와 결정질 철수산화물 결합형태가 주로 나타나며 기타 형태도 일부 존재하고 있다(Fig. 4). 반면 동일, 다덕, 명봉 광산에서는 주로 비정질 철수산화물과 결합된 형태(65.7~93.8%)로 나타나며, 특히 명봉에서는 비정질 및 결정질 철수산화물과의 결합이 98.8%를 차지하여 유비철석의 산화가 크게 일어났으며 2차적으로 생성된 철수산화물에 대부분의 비소가 결합되어 있음을 지시

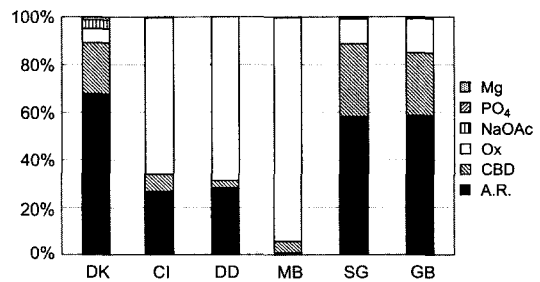


Fig. 4. Chemical fractionation patterns of As in the tailings (DK: Deokeum, DI: Dongil, DD: Dadeok, MB: Myung-bong, SG: Samgwang, GB: Gubong).

Table 5. Analytical results of the tailings leaching experiment.

	pH	Eh mV	As(total) μg/l	As(III) μg/l	Fe mg/l	Ca mg/l	Al mg/l	Mn mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cd mg/l	Cu mg/l	Pb mg/l	Zn mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	HCO ₃ ²⁻ mg/l
Deokeum	2.7	532	451.8	176.7	149.0	516.7	72.9	22.3	6.82	0.32	0.28	0.63	2.38	2.04	74.8	2,560	-
Dongil	2.9	514	23.8	6.6	2.82	3.05	0.57	0.40	0.96	0.30	0.14	0.04	12.3	0.25	3.12	109.8	-
Dadeok	3.0	460	80.4	22.2	4.87	757.2	14.2	0.41	1.01	1.32	0.16	0.05	0.71	1.51	2.95	1,460	-
Myung- bong	4.0	451	38.7	1.0	0.20	1.17	0.05	0.10	0.37	0.39	0.55	0.04	0.14	0.26	<0.01	9.42	-
Samg- wang	8.1	337	623.3	4.6	0.25	5.08	<0.01	0.05	0.29	0.32	1.96	0.06	0.07	0.14	0.09	1.77	20.3
Gubong	8.5	311	409.0	<0.1	0.07	41.6	<0.01	0.05	1.15	0.95	2.13	0.05	0.08	0.06	<0.01	59.6	23.7

∴ not analyzed.

한다. 삼광 및 구봉에서는 황화물 형태(58.2~58.8%)와 결정질 철수산화물 결합형태(26.2~30.3%)가 주로 나타나고 있다.

3.4. 비소 용출

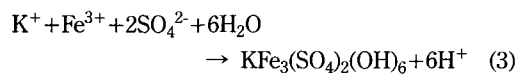
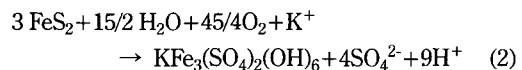
광미 용출실험에서 덕음 광미가 가장 낮은 pH(2.7)를 보였으며 동일, 다덕, 명봉 지역의 광미도 2.9~4.0으로 강한 산성을 나타내었다(Table 5). 또한 덕음, 동일, 다덕의 용출액에서 황산염과 Fe, Ca, Al, Mn, Cu, Pb, Zn 등의 농도가 상대적으로 높게 나타나고 있다. 반면 삼광 및 구봉 광미는 각각 pH 8.1, 8.5로서 알칼리성을 나타내며 철 및 중금속 원소들의 농도도 상대적으로 낮다. 용출된 비소의 총함량은 모든 시료에서 U.S. EPA 음용수 허용치(10 μg/l)를 초과하는 농도로 나타나며 덕음, 삼광, 구봉에서 400 μg/l 이상의 농도로 높게 나타나고 있다. 용출된 비소에서 +3가 형태의 비율은 pH가 가장 낮은 덕음에서 39.1%로 가장 높게 나타나며 절대량은 낮지만 동일 및 다덕에서도 +3가 비소의 비율이 높게 나타나 강한 산성조건에서는 산화환경에서도 +3가 비소가 안정하게 나타날 수

있음을 보여준다(Fig. 5).

4. 토 의

4.1. 광미의 지구화학적 특성 및 고상 비소

광미내 황화광물들의 풍화정도를 비소 및 중금속 원소들의 함량과 총 S 함량을 비교하여 평가할 수 있다. 비소 및 중금속 원소들의 몰농도 합(M)을 총 S 몰농도와 비교해 볼 때(Table 2), 다덕, 명봉, 삼광, 구봉 지역의 경우 S가 결손되어 있는 것으로 나타나며 이는 광미내 황화광물의 산화가 진행되었음을 지시한다. 특히 명봉지역에서 총 S 함량이 크게 낮으며 풍화가 상대적으로 가장 많이 일어난 것으로 판단된다. 동일지역도 12.9%의 가장 높은 Fe 농도로 볼 때 황철석의 존재를 가정할 경우 총 S 농도가 결손되어 역시 풍화로 인한 황화광물의 산화가 많이 이루어졌을 것으로 예상된다. 반면 삼광 및 구봉광산 광미에서는 SEM/EDS 분석에서 유비철석이 많이 남아있는 것으로 나타나 다른 지역에 비해 상대적으로 풍화정도가 낮은 것으로 판단한다. 덕음, 동일 및 다덕광산 광미에서 공통적으로 나타나는 자로사이트는 황산염이 풍부한 낮은 pH(< 2.7) 환경에서 황철석의 산화산물로 생성되는(식 2와 3) 대표적인 철수산화황산염 광물이다(Bigham *et al.*, 1996).



이외 비정질 수산화황산염도 풍부할 것으로 판단하며 이들 철수산화황산염 광물은 용해과정에서 철수산

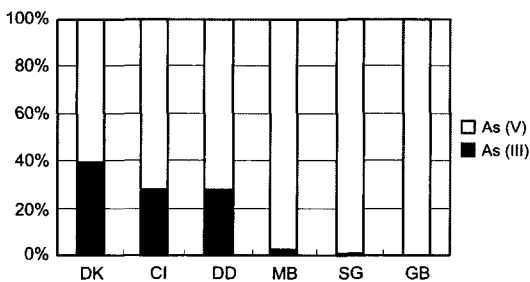
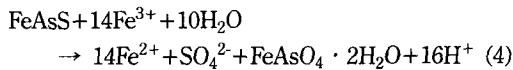
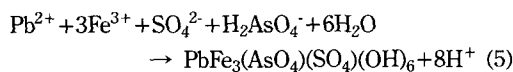


Fig. 5. Distribution of dissolved As(V) and As(III) in the tailings leachate (DK: Deokeum, DI: Dongil, DD: Dadeok, MB: Myungbong, SG: Samgwang, GB: Gubong).

화물과 산도를 형성할 수 있다(Jambor *et al.*, 2000). 따라서 이들 지역 풍화광미의 공극수에서는 산성 pH가 예상되며 용출실험의 높은 황산염 농도와 낮은 pH가 이에 의한 영향으로 판단한다. 반면 삼광 및 구봉에서는 XRD 분석에서 방해석이 인지되고 총 C 함량이 높게 나타나 탄산염 광물의 함량이 상대적으로 높은 것으로 예상되며 용출실험에서도 알칼리성 pH가 나타났다. 광미내 비소의 고상은 삼광 및 구봉의 유비철석과 다덕의 스코로다이트, 이외 보이단타이트 조성과 유사한 형태 및 Pb-비산염 형태로 구분되며 나머지 철수산화물 및 수산화황산염에 결합된 형태로 나타난다(Fig. 2). 동일, 다덕, 명봉 지역에서 2차적으로 생성된 스코로다이트, 보이단타이트, 이외 철수산화물 또는 철수산화황산염에 결합된 형태로 나타나며 연속추출분석에서 철수산화물과 공침진된 형태가 주로 나타난 결과와 일치한다. 삼광 및 구봉 지역에서는 유비철석이 주로 분석되어 화학적 형태 분석에서 황화물 형태로 나타나고 있다. 다덕광산 광미에서 나타나는 스코로다이트는 유비철석의 산화과정에서 생성되는 대표적인 철비산염(ferric arsenate) 광물이다(Dove and Rimstidt, 1985).



스코로다이트는 낮은 pH와 높은 용존 철 및 비소 농도 조건에서 나타나며 가장 높은 비소 함량을 보인 다덕광산 광미에서 유비철석 산화의 초기에 형성된 것으로 판단한다. 보이단타이트는 유비철석과 방연석의 산화과정에서 용해된 As, Fe 및 Pb의 조합으로 생성될 수 있다(Roussel *et al.*, 2000).

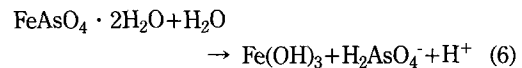


또한 보이단타이트는 자로사이트 군($\text{AFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, A=K, Na, NH_4 , H_3O , Ag, Pb, Ca, Sr or Ba)과 구조적으로 유사하며 자로사이트의 일부 황산염을 비산염이 치환하여 나타나기도 한다(Jambor and Dutrizac, 1983). 이렇게 볼 때 Fig. 3 C의 후방산란전자상에서 스코로다이트와 함께 상대적으로 밝게 나타나는 상은 Pb-자로사이트(plumbojarosite, $\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)에 비산염이 황산염 일부를 치환하여 나타나는 것으로 예상된다.

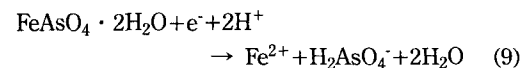
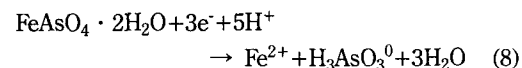
4.2. 풍화 광미의 비소용출 가능성

이 연구의 광미시료에서 비소를 함유하는 상으로 스

코로다이트는 비소함량이 약 30wt.%로 상대적으로 높으며, 비소가 철수산화물 또는 철수산화황산염에 결합된 비율이 높으므로 이들 형태의 안정도(stability)가 광미내 비소의 용출정도를 조절한다고 할 수 있다. 스코로다이트와 같은 철비산염은 상대적으로 안정하고 비용해성으로 간주되어 비소를 함유하는 폐기물이나 폐수내 용존비소의 안전한 처분형태로 제시되어 왔으며 Fe/As 몰비가 높을수록 더욱 안정한 것으로 알려져 있다(Papassiopi *et al.*, 1996). 그러나 Fe/As=1:1의 스코로다이트는 극히 낮은 pH(<1.5) 조건과 용존 비산이온의 농도가 0.01mole/l 이상인 환경에서만 안정하며 pH2.4 이상에서는 비조화(incongruent) 용해반응으로 수산화철(식 6) 또는 침철석(식 7)과 용존 비산이온을 형성하게 된다(Dove and Rimstidt, 1985; Kruse and Ettel, 1988).



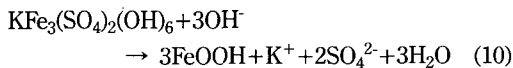
스코로다이트의 용해도는 pH에 크게 의존하며 pH 약 4.0에서 최소의 0.05 mg As/l를 보이고 이보다 낮거나 높은 pH 범위(0.90~12.36에서 실험)에서는 크게 증가하는 것으로 나타났다(Kruse and Ettel, 1988). 따라서 모든 pH 영역에서 비소의 U.S. EPA 음용수 허용기준 10 µg/l 이상의 용해도를 보이며 스코로다이트가 나타나는 다덕광산 광미에 대한 용출액의 농도도 80.4 µg/l로서 기준을 초과하고 있다. 이 연구의 용출실험에서 광미:증류수의 비가 1:10으로 실제 자연상태의 조건에 비해 매우 낮다는 점을 고려하면 실제 광미 공극수의 비소 농도는 더욱 높을 수 있으며 스코로다이트가 광미내 비소의 불용화를 유도하는 안정한 상이 될 수 없음을 보여준다. 또한 스코로다이트는 산화환영에서 2차적으로 생성된 광물로서 환원환경에서는 환원성 용해현상으로 비소가 +3가(식 8) 또는 +5가(식 9) 형태로 용출될 수 있다(Rochette *et al.*, 1998).



미생물 작용에 의해 형성된 환원환경에서 스코로다이트를 포함한 Na, Ca, Al, Mn 등의 비산염 광물에

대한 환원성 용해현상 연구(Rochette *et al.*, 1998)에서 $E_h < 0 \text{ mV}$ 조건의 경우 용해도가 $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq \text{CaHAsO}_4 = \text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{MnHAsO}_4$ 으로 나타나고 지속된 환원조건에서 스코로다이트가 용존상태 및 고상의 +3가 비소를 가장 높은 비율로 생성할 수 있는 것으로 나타난 바 있다. 따라서 풍화된 광미에 대한 복구작업으로 산화환원 환경이 변하게 될 경우 스코로다이트의 환원성 용해 현상에 의한 비소용출도 일어날 수 있다.

철수산화물 또는 수산화황산염에 흡착 또는 공침전된 비소는 산화환경에서 상대적으로 안정하다고 할 수 있으나 pH가 극히 낮은 강산성 또는 알칼리성 환경에서 용출될 수 있다. 비소용출 실험에서 특히 덕음의 경우 가장 낮은 pH와 함께 용존비소의 함량이 높으며 Fe, Al, Mn, Mg, Cd, Pb, Zn, SO_4^{2-} 등의 원소도 가장 높게 용출되어 비소를 함유하는 철수산화물 및 수산화황산염의 직접적 용해현상으로 비소가 용출되는 것으로 판단된다. 또한 산성환경에서 안정한 자로사이트는 pH 상승에 따라 용해과정으로 보다 안정한 철수산화물 형태로 전환되며(Catalan *et al.*, 2002) 이 과정에서 자로사이트에 흡착 또는 공침전된 비소가 용출될 수 있다(식 10).



즉, 산성 광미의 알칼리도 복구를 위한 석회투여 과정에서 비소의 재용출 가능성이 있다.

한편, 알칼리성 pH를 보이는 삼광 및 구봉 광미에서는 용출된 철 및 중금속 농도가 상대적으로 낮게 나타나 철수산화물에 이온교환 형태나 흡착 형태로 결합된 비소가 탈착되어 용출된 것으로 볼 수 있다. 중금속 원소들과 달리 음이온 거동을 보이는 비소는 철수산화물에 대한 흡착반응이 pH에 크게 의존하며 알칼리성 환경에서 탈착될 수 있다(Raven *et al.*, 1998).

본 연구에서는 산화(호기성)환경에서의 비소용출을 실험하였으나 환원환경에서 풍화광미내 철수산화물은 안정하지 않으며 환원성 용해가 일어날 수 있다. 일반적으로 산화환원 전위 감소에 따른 일련의 환원반응으로 O_2 환원 - NO_3^- 환원 - Mn(IV) 환원 - Fe(III) 환원 - SO_4^{2-} 환원 - CH_4 발효 등의 순으로 일어나며(Stumm and Morgan, 1996), 광미의 경우 질산염의 농도는 낮으며 철 및 망간 산화물이 상대적으로 풍부하므로 환원환경에서 철수산화물의 환원반응이 열역학적으로 우세하게 일어날 수 있다. 또한 미생물의 작용에 의해 철수산화

물의 환원성 용해 반응은 촉진되어질 수 있다. 비정질 또는 결정도가 낮은 철산화물이나 침철석, 적철석 등의 Fe(III) 환원으로 에너지를 얻는 이화적 철 환원 박테리아(dissimilatory iron-reducing bacteria; 이종운과 전효택, 2000)에 의해 결정질 스코로다이트 뿐만 아니라 비정질 철수산화물(ferrihydrite)의 환원성 용해 반응으로 비소가 용출되는 것으로 보고된 바 있다(Cummings *et al.*, 1999; Jones *et al.*, 2000). 이 경우 비소환원 박테리아의 영향이나 +5가 비소의 +3가로의 환원반응에 의한 용출정도는 상대적으로 낮은 것으로 나타나며 철수산화물의 환원성 용해반응이 주된 비소용출 기작으로 보고되었다(Langner and Inskeep, 2000). 최근에는 알칼리성 환경에서 해독성(detoxification) 비소환원 박테리아가 비소 용출에 미치는 영향이 큰 것으로 나타나거나(Macur *et al.*, 2001), 지하수내 높은 비소함량이 중탄산 이온에 의한 As-CO_3^{2-} 착화합(complexation) 반응에 따른 비소용출(Kim *et al.*, 2000), 또는 철수산화물 표면에서 Fe(II)- HCO_3^- 착화합 반응에 의해 비소가 제거되어 용출되는(Appelo *et al.*, 2002) 새로운 기작이 제시되고 있기도 하다. 이와 같이 알칼리 조건이나 환원환경에서의 철수산화물 또는 수산화황산염에 결합된 비소가 용출되는 기작은 다양하게 나타날 수 있으며 풍화광미에 대해 pH를 높이기 위해 석회를 투여하거나 매립으로 pH 및 Eh 환경이 변하게 될 경우 비소의 용출 가능성이 높아질 수 있다. 광미 공극수로 용출된 비소는 직접적으로 지하수계로 유입되어 오염양상이 나타날 수 있으며 환원환경에서 황화물 형태로 재침전될 수도 있으나 일반적으로 지하수계에서 중금속 원소보다 이동도가 높으며 특히 +3가 비소의 높은 독성으로 인하여 저농도에서도 환경적 영향이 크게 나타날 수 있다(McCreadie *et al.*, 2000).

5. 결 론

국내 일부 폐금은광산의 광미에서 비소의 고상으로 유비철석 이외에 스코로다이트가 주된 결정질 광물로 나타나며 이외 일부 보이단타이트와 유사한 조성과 Pb-비산염 형태를 가지기도 한다. 상대적으로 풍화가 크게 진행된 것으로 판단되는 동일, 다덕 및 명봉 광산 광미에서는 철수산화물 또는 수산화황산염 형태에 대부분의 비소가 결합되어 나타나며 화학적 형태 분석에서 철수산화물에 공침전된 형태로 나타난다. 이러한 철수산화물 또는 수산화황산염 형태의 비소는 극히 pH

가 낮은 환경(덕음광산)이나 알칼리 환경(삼광 및 구봉광산)에서 직접적 용해현상이나 탈착현상으로 용출되어지며 pH가 낮을 경우 +3가 비소의 비율도 높게 나타난다. 또한 환경복구 사업으로 인하여 pH, Eh 등 지구화학적 조건의 변화가 발생할 경우 풍화 광미네 고상 비소의 안정도에 영향을 줄 수 있다. 따라서 비소의 오염이 예상되는 폐광산 지역의 경우 환경복구사업을 실시하기 이전에 비소의 재용출 가능성에 대한 평가가 선행되어야 한다. 이 연구에서는 일부 광산의 광미를 이용하여 서로 그 특성을 비교하였으나 특정지역의 평가를 위해서는 보다 체계적인 시료채취 및 분석을 통해 정확한 광미의 풍화도와 침도, 예상되는 용출양 및 이후 비소의 거동 등에 대한 연구가 필요하다.

사 사

본 연구는 2001년 한국학술진흥재단(KRF-2001-015-DP0594) 연구비와 교육부 지원 BK 21 환경지질연구사업팀의 지원에 의해 이루어졌다.

참고문헌

박영석, 김 진 (2000) 덕음광산 선광광미와 주변토양의 중금속에 대한 수평 · 수직적인 분산에 관한 연구. *자원환경지질*, 33권, p. 91-100.

안주성, 전효택, 손아정, 김경웅 (1999) 구봉 금은광산 주변지역의 비소 및 중금속에 의한 환경오염과 비작물의 흡수특성. *한국자원공학회지*, 36권, p. 159-169.

이종윤, 전효택 (2000) 원소의 지구화학적 거동에 미치는 박테리아의 영향: 지구미생물학의 최근 연구 동향. *자원환경지질*, 33권, p. 353-365.

이진수, Klinck, B.A., Moore, Y, 전효택 (2000) 다덕광산 주변지역에서의 독성원소들의 환경오염 및 인체흡수도. *자원환경지질*, 33권, p. 273-282.

이찬희, 이현구, 윤경무 (2001) 토현광산 수계에 분포하는 토양과 퇴적물의 지구화학적 특성, 이차적 오염 및 중금속의 거동. *자원환경지질*, 34권, p. 39-53.

Appelo, C.A.J., Van Der Weiden, M.J.J., Tournassat, C. and Charlet, L. (2002) Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci Technol.*, v. 36, p. 3096-3103.

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.

Carlson, L., Bigham, J.M., Schwertmann, U., Kyek, A. and Wagner, F. (2002) Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environ. Sci. Technol.*, v. 36, p. 1712-1719.

Catalan, L.J., Buset, K.C. and Yin, G. (2002) Reactivity of oxidized sulfidic mine tailings during lime treatment.

Environ. Sci. Technol., v. 36, p. 2766-2771.

Cummings, D.E., Caccavo, F.Jr., Fendorf, S. and Rosenzweig, R.F. (1999) Arsenic mobilization by the dissimilatory Fe(III)-reducing bacterium *Shewanella* alga BrY. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 723-729.

Davis, A., Early, L.E. and Helgen, S. (1999) Assessing the efficacy of lime amendment to geochemically stabilize mine tailings. *Environ. Sci. Technol.*, v. 33, p. 2626-2632.

Dove, P.M. and Rimstidt, J.D. (1985) The solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. *Am. Miner.*, v. 70, p. 838-844.

Jambor, J.L. and Dutrizac, J.E. (1983) Beaverite-plumbogjarosite solid solution. *Can. Miner.*, v. 21, p. 101-113.

Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N. (2000) Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In Alpers, C.N., Jambor, J.L. and Nordstrom, D.K.(eds.) *Reviews in mineralogy and geochemistry, Volume 40, Sulfate minerals*, Mineralogical Society of America, Washington, DC, p. 303-350.

Jones, C.A., Inskeep, W.P. and Neuman, D.R. (1997) Arsenic transport in contaminated mine tailings following liming. *J. Environ. Qual.*, v. 26, p. 433-439.

Jones, C.A., Langner, H.W., Anderson, K., Mcdermott, T.R. and Inskeep, W.P. (2000) Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, v. 64, p. 600-608.

Jung, M.C., Ahn, J.S. and Chon, H.T. (2001) Environmental contamination and sequential extraction of trace elements from mine wastes around various metalliferous mines in Korea. *Geosystem Engineering*, v. 4, p. 50-60.

Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C. and Hemond, H.F. (2001) Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 2778-2784.

Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.U., Lee, J.S. and Cook, J. (2002) Assessment of As and heavy metal contamination in the vicinity of Duckum Au-Ag mine, Korea. *Environ. Geochem. Health*, v. 24, p. 215-227.

Kim, M.J., Nriagu, J. and Haack, S. (2000) Carbonate ion and arsenic dissolution by groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 3094-3100.

Kruse, E. and Ettel, V.A. (1988) Solubility and stability of scorodite, $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: new data and further discussion. *Am. Miner.*, v. 73, p. 850-854.

Langner, H.W. and Inskeep, W.P. (2000) Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 3131-3136.

Loeppert, R.H. and Inskeep, W.P. (1996) Iron. In *Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods*. Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, p. 639-664.

Macur, R.E., Wheeler, J.T., Mcdermott, T.R. and Inskeep, W.P. (2001) Microbial populations associated with the reduction and enhanced mobilization of arsenic in mine tailings. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 3676-3682.

Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. and Patrick, W.H.Jr. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Envi-*

- ron. Sci. Technol., v. 25, p. 1414-1419.
- McCreadie, H., Blowes, D.W., Ptacek, C.J. and Jambor, J.L. (2000) Influence of reduction reactions and solid-phase composition on porewater concentrations of arsenic. *Environ. Sci. Technol.*, v. 34, p. 3159-3166.
- Nesbitt, H.W., Muir, I.J. and Pratt, A.R. (1995) Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 59, p. 1773-1786.
- Papassiopi, N., Vircikova, E., Nenov, V., Kontopoulos, A. and Molnar, L. (1996) Removal and fixation of arsenic in the form of ferric arsenates; three parallel experimental studies. *Hydrometallurgy*, v. 41, p. 243-253.
- Pokrovski, G.S., Kara, S. and Roux, J. (2002) Stability and solubility of arsenopyrite, FeAsS, in crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 66, p. 2361-2378.
- Raven, K.P., Jain A. and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, p. 344-349.
- Rochette, E.A., Ki, G.C. and Fendorf, S.E. (1998) Stability of arsenate minerals in soil under biotically generated reducing conditions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, v. 62, p. 1530-1537.
- Roussel, C., Neel, X. and Bril, H. (2000) Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *Sci. Tot. Env.*, v. 263, p. 209-219.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.* v. 17, p. 517-568.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic chemistry* (3rd ed.), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p.
- Tessier, A., Campell, P.G.C. and Bisson, M. (1979), Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v. 51, p. 844-851.
- Ure, A.M. (1995) *Methods of analysis for heavy metals in soils*. In Alloway, B.J.(ed.) *Heavy metal in soils*. 2nd(ed.), Chapman & Hall, Glasgow, p. 58-102.
- USEPA (2001) *National primary drinking water regulations; Arsenic and clarifications to compliance and new source contaminants monitoring*. Federal Register, v. 66, p. 6976-7066.
- Yalcin, S. and Le, C. (2001) Speciation of arsenic using solid phase extraction cartridges. *J. Environ. Monit.*, v. 3, p. 31-85.

2002년 11월 12일 원고접수, 2003년 2월 18일 게재승인.