한국광물학회지 제 29 권 제 3 호 (2016년 9월)
J. Miner. Soc. Korea, 29(3), 89-101 (September, 2016)
ISSN 1225-309X(Print) ISSN 2288-7172(Online)
http://dx.doi.org/10.9727/jmsk.2016.29.3.89

복수광산 주변 중금속 오염 토양의 분광학적 특성

Spectral Characteristics of Heavy Metal Contaminated Soils in the Vicinity of Boksu Mine

신지혜(Ji Hye Shin)[1] · 유재형(Jaehyung Yu)[2,*] · 정용식(Yong Sik Jeong)[1] · 김세영(Seyoung Kim)[1] · 고상모(Sang-Mo Koh)[3] · 박계순(Gyesoon Park)[3]

[1]충남대학교 우주 · 지질학과
*Department of Astronomy, Space Science and Geology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, S. Korea)
[2]충남대학교 지질환경과학과
(Department of Geology and Earth Environmental Sciences, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, S. Korea)
[3]한국지질자원연구원 DMR융합연구단
(Convergence Research Center for Development of Mineral Resources, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, S. Korea)

요약 : 본 연구는 폐금속광산인 복수광산 주변토양을 대상으로 X선형광분석법, X선회절분석법 및 휴대용 분광계를 이용하여 토양 내 광물조성을 확인하고 비소, 납, 아연, 구리, 카드뮴 등의 중금속오염 정도에 따른 분광특성을 고찰하였다. 그 결과 대조군 시료를 제외한 모든 시료에서 토양오염대책기준을 초과하였다. X선회절분석 결과 모든 토양시료에서 석영, 고령토 그리고 스멕타이트 군의 광물이 검출되었고 중금속은 점토광물에 흡착하여 존재함을 확인하였다. 분광분석을 통해 대조군시료와 중금속 오염시료의 분광곡선을 분석한 결과 토양 내 중금속 함량이 증가함에 따라 근적외선대역과 단파적외선의 단파장 영역에서 반사도가 감소함을 확인하였다. 또한 흡광깊이에 따른 오염도와의 상관성을 고려하여 본 결과 점토광물의 흡광특성인 2312 nm와 2380 nm에서 점토광물에 의한 중금속흡착에 따라 오염도가 높을수록 흡광깊이가 감소하는 특징을 보인다. 이는 분광학적 특성이 중금속의 오염도와 상당한 상관성이 있음을 지시한다.

주요어 : 복수광산, 중금속오염, 분광특성, 점토광물

ABSTRACT : This study investigated spectral characteristics of heavy metal contaminated soil samples in the vicinity of abandoned Boksu mine. Heavy metal concentrations including arsenic, lead, zinc, copper and cadmium were analyzed by XRF analysis. As a result, all of the soil samples excluding control sample were over-contaminated based on the counter measure standard. The XRD results revealed that quartz, kaolinite and smectite were detected for all of the soil samples and heavy metals in soil were adsorbed on clay minerals such as kaolinite and smectite. The spectral analyses confirmed that spectral reflectance of near-infrared and shorter portion of shortwave-infrared spectrum decreases

*Corresponding author: +82-42-821-6426, E-mail: jaeyu@cnu.ac.kr

as heavy metal concentration increases. Moreover, absorption depths at 2312 nm and 2380 nm, the absorption features of clay minerals, decreases with higher heavy metal concentration indicating adsorption of heavy metal ions with clay minerals. It indicates that spectral features and heavy metal contamination of soil samples have high correlations.

Key words : Boksu mine, heavy metal concentration, spectral characteristics, clay minerals

서 언

전국의 폐광산은 4,287개 분포하고 있으며, 폐광산 주변에서는 수질, 산림 및 폐석, 광물찌꺼기, 토양오염, 폐시설물, 지반침하와 같은 다양한 유형의 광해가 발생하고 있다(Kwon, 2014; ME and NIER, 2015). 이에 따라 환경부는 토양오염을 발생시키는 중금속물질을 카드뮴, 구리, 비소, 수은, 납, 6가크롬, 아연, 니켈로 고시하고 지목에 따라 세 지역으로 구분하여 토양오염우려/대책기준을 설정하였으며 이를 기준으로 토양오염실태조사를 수행하고 있다(ME and NIER, 2014; ME, 2016).

특히 2,428개에 달하는 폐금속광산의 주변토양은 갱내에서 발생된 산성광산배수의 유출 및 채광 당시 버려진 폐석 등에 의해 중금속으로 오염될 가능성이 높은 편이다. 실제로 토양오염우려기준을 초과한 지역 중 금속광산주변지역이 가장 높은 비율을 차지했으며 이에 따른 지속적인 폐금속광산 인근지역 오염실태에 관한 조사가 수행되고 있다(Na *et al*., 2013; ME and NIER, 2014; NIER, 2015).

토양오염분석법으로는 원자발광분석법(Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS), 유도결합플라즈마 질량분석법(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS), 유도결합플라즈마 분광분석법(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-OES), X선형광분석법(X-Ray Fluorescence Spectrometry, XRF) 등이 활용되어 왔다(Kim, 2005; Lee *et al*., 2005; Ki *et al*., 2014; Lee and Choi, 2016). 원자발광분석법과 유도결합플라즈마 분석법은 토양오염공정시험기준법에서 지정한 분석법으로 낮은 정량한계를 보여주지만 복잡한 전처리 과정 중 분석물질이 훼손될 가능성이 있으며 소량분석으로 인해 지역 내 대표성이 취약하다(Choi *et al*., 2009; Kim *et al*., 2015). 반면 X선형광분석법은 높은 정량한계를 갖는 단점이 있는 반면, 광범위한 지역을 분석하고 오염지역을 선별하는 데 시간 및 경제적인 비용을 절감할 수 있는 장점을 갖는다(Kim *et al*., 2015).

최근 선진국을 필두로 토양자료의 구축과 오염범위를 파악하기 위해 신속한 비파괴 토양분석기술인 분광분석법을 이용하여 정성 및 정량분석을 실시하고 있는 추세이며(Choe *et al*., 2010) 특히 폐광산 중금속 오염지역을 대상으로 중금속 오염지역 및 오염정도, 그리고 오염범위를 파악하는 연구가 다양하게 수행된 바 있다(Choe *et al*., 2008; Ren *et al*., 2009; Liu *et al*., 2011). 그러나 국내에서는 중금속오염 토양의 분광학적 특성에 대한 연구 실적이 극히 제한적이다. 따라서 본 연구는 중금속으로 오염된 토양의 분광학적 특성을 파악하기 위하여 2007년 환경부의 '폐금속광산 오염실태 정밀조사'에서 토양 내 중금속함량이 전반적으로 높고, 중금속 오염 확산이 우려된다고 보고된 복수광산을 대상으로 오염토양의 분광학적 특성을 분석하였다. 이를 위해 오염된 토양과 비교 시료에 대해 X선형광분석과 X선회절분석을 통해 토양의 오염도와 광물조성을 분석하였고, 오염도에 따른 분광학적 특성을 측정하였다.

지질 및 광상

복수광산은 충청북도 제천시 수산면 지곡리에 소재하며 지리좌표 상 북위 36° 57′ 23″, 동경 128° 11′ 59″에 해당한다. 연구지역의 지질은 고생대 오르도비스기의 퇴적암류와 이를 관입한 중생대 백악기의 화강암류, 그리고 제4기 충적층으로 구성된다(Fig. 1).

고생대 퇴적암류는 홍월리층에 속하는 돌로마이트와 삼태산층에 속하는 석회암, 석회규산염암, 혼펠스로 구성되어있다. 조선계 대석회암통에 해당하는 홍월리층은 연구지역 남서쪽에 분포하며 주향 N30°-40°W, 경사 40°-65°SW를 갖는 조립질의 암회색 혹은 담회백색 돌로마이트이다. 반면 본 지역에서 지배적인 분포를 보이는 삼태산층은 암회색석회암, 백색석회암, 그리고 점토질 퇴적물과 백색석회암이 호층을 이룬 호상석회암으로 구성되어 있으며 주향 및 경사는 N50°W, 40°-50°SW에 해당한

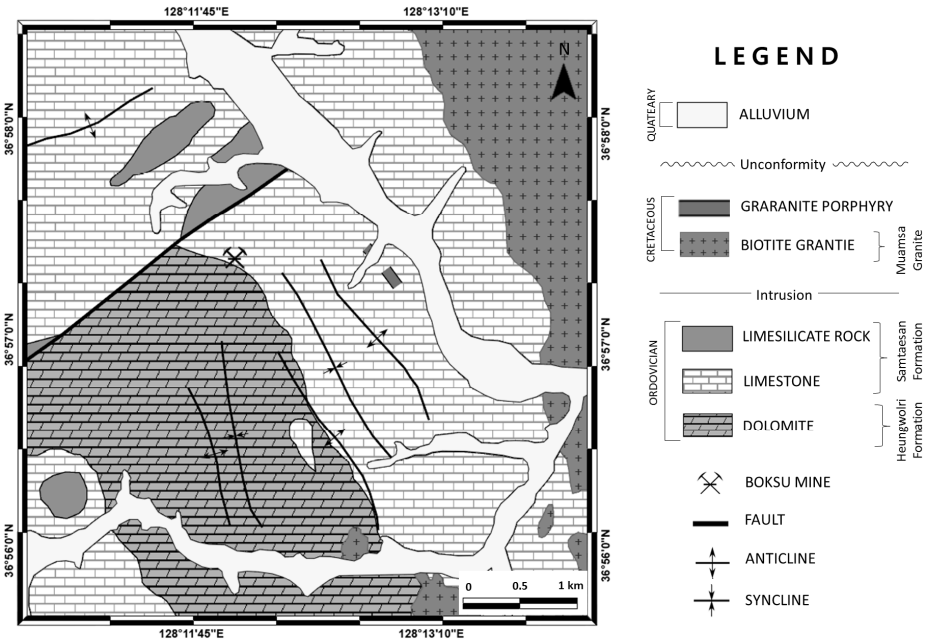

Fig. 1. Geologic map of Boksu Mine (modified from Lee and Park, 1965; Shin and Lee, 2003a; Shin and Lee, 2003b).

다. 삼태산층 서북부는 습곡 및 단층과 같은 지구조운동에 의해 규질 및 혼펠스화되어 변성정도가 약하고 세립질인 석회규산염암이 부분적으로 산재하고 있다(Lee and Park, 1965; Yun, 1974). 고생대 퇴적암류를 관입한 경상계 불국사통 무암사 화강암은 연구지역 북동부에 분포하고 중립질의 흑운모 화강암 및 화강반암으로 구성된다(Yun, 1974).

복수광산은 보고자에 따라 Cu-Pb-Zn-W 광맥형 광상(Yun, 1974), 또는 석회암 내 열극을 충진한 함금은 연아연석영맥 광상으로 정의된다(MIRECO, 2014). 또한 광상의 일부는 스카른화되어 있음이 보고된 바 있다(Yun, 1974). 복수광산의 광맥은 크게 2조가 발달되어 있으며 그중 1호맥은 폭 50-70 cm, 주향 및 경사는 NS, 75°E를, 2호맥은 폭 70 m, 주향 및 경사는 N5°W-NS, E를 갖는다. 복수광산에서 산출되는 주 광석광물은 황동석, 황철석, 섬아연석, 방연석이고 주 광종은 금, 은, 동, 연, 아연이며 생산기간동안 금정광 553 g, 금광석 39 t, 은정광 48 g, 은광석 22 t, 동정광 2,054.5 t, 동광석 68 t, 아연정광 352.6 t, 아연광석 22 t을 생산하였다. 복수광산은 1961년 10월 10일 광업권 등록한 이후 1976년에 폐광하였으며 광업권은 1996년에 소멸하였다(Yun, 1974; Hyun *et al*., 2010; Ko *et al*., 2014; MIRECO, 2014).

2007년 환경부의 '폐금속광산 토양오염실태 정밀조사'에 따르면, 복수광산에서 4개의 갱구와 폐(광)석, 폐시설 등이 확인되었으며 이들을 중심으로 하류수계방향으로 채취된 총 62개의 토양 시료에서 13개의 시료가 토양오염우려기준을, 7개의 시료가 토양오염대책기준을 초과하였다. 토양환경기준을 초과한 지역에서 비소, 카드뮴, 구리, 납, 아연 및 니켈이 검출되었으며 중금속이 검출된 지역은 하류수계 방향에 따라 발생됨을 확인하였다. 이는 복수광산의 토양오염이 하상퇴적물에 의해 발생되었으며 강이 호수로 유입됨에 따라 중금속오염이 확산될 우려가 있다고 보고되었다(ME, 2007).

연구방법

본 연구는 토양의 중금속 오염도에 따른 분광특성을 파악하기 위하여, X선형광분석을 통해 중금속 원소에 따른 토양의 오염도를 확인하였다. 특히 분광학적 특성 분석에 있어, 분광분석이 이루어지는 표면의 오염도가 분광특성을 크게 좌우하므로, 본 연구에서는 높은 정량한계를 갖는 대신 측정이 용이하고, 분광분석 표면의 오염측정이 가능한 휴

Table 1. Geographic coordinates of sampling locations

	latitude	longitude	No. of Samples
Site 1	36° 57′ 22.654″	128° 11′ 53.746″	6
Site 2	36° 57′ 24.526″	128° 11′ 58.99″	5
Site 3	36° 57′ 23.859″	128° 11′ 59.34″	3
Site 4	36° 57′ 24.66″	128° 11′ 52.82″	4

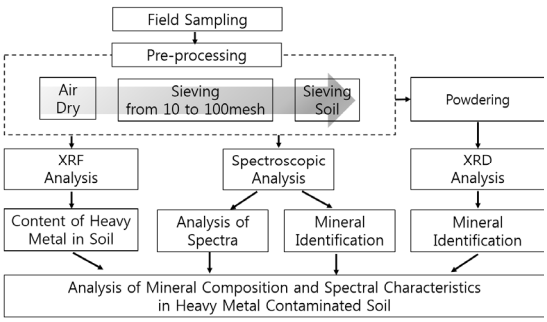

Fig. 2. Schematic flow chart for the methods conducted in this study.

대용 XRF를 활용하였다. 또한 X선회절분석을 통해 오염토양과 비오염토양의 광물조성을 동정하였으며 분광분석결과와 비교하였다. 최종적으로 토양의 중금속 오염도 및 광물조성의 영향을 종합하여 토양 중 중금속 오염도에 따른 분광학적 특성을 분석하였다(Fig. 2).

시료채취 및 전처리

토양시료는 2007년 환경부의 '폐금속광산 토양오염실태 정밀조사' 보고서에 의거하여 광해의 원인인 광산 주변에 적치된 폐석장(Site 1, Site 3)과 폐시설이 남아있는 선광장(Site 2), 그리고 폐석장 및 선광장과 이격거리가 약 160 m이며, 광산활동 및 폐광석의 영향을 받지 않았다고 판단되는 지역(Site 4)에서 채취하였다(Table 1).

각 지역별 토양시료는 유기물층을 제거하고 0-15 m 깊이에서 약 300 g 이상 채취하였고, 폴리에틸렌 봉투에 담아 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반된 시료는 분석 시 습도의 영향을 제거하기 위해 통풍이 잘되고 직사광선이 닿지 않는 실온에서 풍건시켰다. 또한 입자로 야기되는 분석상의 오류를 감소하기 위해 10 메쉬 표준체와 100 메쉬 표준체로 체거름하여 토양이 아닌 입자를 분별하고 입자를 균질화하였으며(Shefsky, 1997; USEPA, 2007; ME, 2016) 체거름된 토양시료를 대상으로 X선형광분석과 분광분석이 실시되었다. 각 지역을 대표하는 시료에 대해, 분말의 토양시료를 제작하였으며 이를 대상으로 X선회절분석을 실시하였다.

X선형광분석

X선형광분석은 ISO-111-95-CDV 및 IEC 62321 RoHs Test Method에서 첫 번째 스크리닝 검증방법으로 규정하고 있는 방법으로, 전처리 소요시간이 짧으며 빠른 실험결과를 얻을 수 있는 장점이 있다(Choi *et al*., 2009). X선형광분석의 결과값은 유도결합플라즈마 분석법보다 높은 검출한계를 보이고, 분석된 함량이 과대평가되어 높은 정확도를 요구하는 정량분석에는 적합하지 않으나, 두 분석법 간 토양 내 중금속 원소 함량값은 높은 상관성을 보여 상대적인 오염도를 측정하는 데는 활용이 가능하다(Hu *et al*., 2014; Kim *et al*., 2015; Lee and Choi, 2016). 본 연구는 중금속 함량에 따른 상대적인 오염정도를 파악하기 위해 Olympus사의 DELTA 휴대용 XRF를 사용하였으며, 분석은 USEPA에서 지정한 Method 6200(USEPA, 2007)에 준하여 실내에서 실시하였다. 해당 기기는 40 kV의 Ta-Au의 X선 튜브와 실리콘표류검출기(silicon drift detector)를 갖고 있으며 측정원소는 2 cm의 구경을 통해 165 eV 이하의 해상도로 측정된다. 토양분석을 실시하기에 앞서 316 합금 비드를 사용하여 기기 보정이 실시되었으며(Weindorf *et al*., 2013) 분석은 X선의 에너지 손실을 최소화하기 위해 기기와 토양시료를 밀착하여 비소, 납, 아연, 구리 및 카드뮴을 대상으로 60초 동안 진행되었다(Shefsky, 1997). 더불어 각 시료들의 오염정도를 수치화하기 위해, 환경부의 2지역 토양오염 우려기준에 적용되는 식을 사용하여 오염지수(Pollution Index, PI)를 계산하였다(Jung *et al*., 2005).

$$\text{오염지수} = \frac{\sum \frac{\text{토양의 중금속 함량}}{\text{허용한계치}}}{\text{중금속 원소의 수}} \quad (1)$$

X선회절분석

광물조성을 확인하기 위해 지질자원연구원의 Rigaku사 Ultima IV XRD를 사용하여 X선회절분석을 실시하였다. X선의 가속전압은 40 kV, 전류는 30 mA로 작동되었으며, Cu-Kα파장(1.5406 Å)을 사용하여 0.02°의 간격으로 3-60°까지 분당 40°로 측정하여 X선회절곡선을 취득하였다. 분석이 완료된 X선회절분석 결과는 Match!와 Crystallographica Search Match 소프트웨어를 사용하여 해석되었다.

분광분석

분광분석은 가시근적외선-단파적외선 파장 대역을 기준으로, 다양한 광물들의 색, 조성 그리고 분자구조 변화 등에 의한 반사도 곡선형태 및 특징을 확인하는 방법으로 잘 알려져 있으며, 광상을 대상으로 매우 성공적으로 활용된 바 있다(Thompson *et al*., 1999; Herrmann *et al*., 2001; Hauff, 2008; Kerr *et al*., 2011; Jeong *et al*., 2014; Jeong *et al*., 2016). 가시근적외선 대역(400-1300 nm)에서는 금속을 함유하는 광물들로부터 나타나는 분광학적 특징을 확인하는데 유용하며, 단파적외선 대역(1300-2500 nm)에서는 OH, H_2O, CO, Al-OH, Mg-OH 그리고 Fe-OH 등의 분자결합에 의해 민감하게 나타나는 분광학적 특징을 확인하는데 매우 유용하다(Thomson *et al*., 1999; Hauff, 2008; Kerr *et al*., 2011; Pontual *et al*., 2012; Jeong *et al*., 2014; Jeong *et al*., 2016). 특히 이러한 분자결합의 변화와 분광특성 사이의 관계를 활용하여, 점토광물인 몬모릴로나이트, 스멕타이트, 고령토와 변질광물 및 탄산염광물 등의 분광학적 특징을 확인하는데 분광특성분석은 매우 널리 이용된다(Herrmann *et al*., 2001; Hauff, 2008; Pontual *et al*., 2012).

본 연구에서는 상대적으로 적은 비용으로 간편하고 빠르게 분석이 가능한 휴대용분광계를 사용하여(Jeong *et al*., 2016), 중금속오염에 따라 토양에서 나타나는 분광학적 특성을 분석하였다. 분석은 3-6 nm의 분광해상도, 350-2500 nm의 파장을 갖는 ASD사(Analytical spectral Devies, Inc., USA)의 Labspec 5100 휴대용 분광기를 사용하여 실시되었다.

분광촬영은 X선형광분석으로부터 중금속 수치를 확인한 토양시료의 동일지점을 대상으로 시료표면에 직접 접촉하여 분광정보를 획득하는 light-probe방식으로 이루어졌으며, 노이즈 값을 최소화하고 한 시료의 균질성을 향상시키기 위해 시료의 한 지점에서 10회 측정한 반사도 값들의 산술평균값을 산정하였다(Ren *et al*., 2009). 또한 산술평균값으로 획득한 토양시료들의 분광정보는 각 지역의 대표성을 부여하기 위해, 장소에 따른 시료 개수를 기준으로 평균을 계산하여 최종적으로 폐석장 1과 2, 선광장, 대조군을 대표하는 분광곡선을 획득하였다.

분광특성분석은 The spectral Geologist 7.5 (TSG 7.5)와 ENVI 4.8 소프트웨어를 활용하였으며, United Stated Geological Survey (USGS) 분광라이브러리(Clark *et al*., 2007)와 Jet Propulsion Laboratory (JPL)의 Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer (ASTER) 분광라이브러리(Baldridge *et al*., 2009)를 활용하여 광물조성을 확인하였다. 또한 혼합된 광물조성으로 나타나는 시료의 분광학적 특성을 고려하여, 반사도 분광곡선과 Hull-quotient 보정처리 된 분광곡선을 적절히 비교하여 세밀한 분광특성분석을 실시하였다(Kerr *et al*., 2011; Jeong *et al*., 2014), Hull-quotient 보정방법은 반사도 곡선 내 나타나는 흡수특성을 극대화시키는 방법으로써 특정 파장대 영역 내에서 서로 다른 대상들이 가지고 있는 흡광특성의 위치, 깊이 등을 비교분석하는데 매우 유용하게 이용되는 보정기법이다(Kokaly and Clark, 1999). 또한 각각의 파장대역에서 토양 중금속 오염정도에 따른 분광학적 특성을 파악하기 위해 각 시료별 분광반사도의 분포차이를 분석하였으며, Hull-quotient 보정방법이 적용된 분광정보에서 오염도에 따른 흡광깊이의 변화를 분석하였다.

결과 및 토의

X선형광분석(XRF)

X선형광분석에 따른 토양시료의 중금속 함량은 환경부령 제648호 토양환경보전법 시행규칙의 2지역 토양오염 우려 및 대책기준을 기반으로, 비소,

Table 2. Heavy metal content measured by XRF analysis for each sampling site (unite : mg/kg)

Site	Statistics	As	Pb	Zn	Cu	Cd
Concerned Standard		50	400	600	500	10
Counter Measure Standard		150	1200	1800	1500	30
Site 1	Min	3007	10700	1622	2427	11
	Max	14200	42000	16500	4636	196
	Ave	9873	21000	9783	3249	85
Site 2	Min	13200	6565	5368	995	44
	Max	85800	37700	16800	9532	153
	Ave	55380	20322	12727	4831	111
Site 3	Min	3053	1698	2237	564	15
	Max	12100	7055	4060	987	37
	Ave	7967	3920	3308	833	29
Site 4	Min	33	19	71	94	N/A
	Max	135	117	470	153	N/A
	Ave	74	55	170	116	N/A

납, 아연, 구리, 카드뮴의 오염정도를 평가하였다 (Table 2).

대조군 시료인 Site 4를 제외한 토양시료 내 비소 평균농도(범위)는 Site 1에서 9873 mg/kg (3007-14200 mg/kg), Site 2에서 55380 mg/kg (13200-85800 mg/kg), Site 3에서 7967 mg/kg (3053-12100 mg/kg)로 토양오염우려기준의 최소 197배, 최대 1108배의 함량을 보이며, 모두 토양오염대책기준 150 mg/kg을 초과하였다. 특히 비소함량은 선광장 시료인 Site 2에서 높은 결과값이 나타났으며, 이는 국내 25개의 폐광산 선광장에서 중금속 부화가 비소에서 가장 높게 나타난다는 결과와 일치한다(Jung *et al*., 2005).

납의 평균농도(범위)는 Site 1에서 21000 mg/kg (10700-42000 mg/kg), Site 2에서 20322 mg/kg (6565-37700 mg/kg), Site 3에서 3920 mg/kg (1698-7055 mg/kg)로 토양오염우려기준의 9-52배의 범위를 보이며, 이들 모두 토양오염대책기준 1200 mg/kg을 초과하였다. 그러나 Site 1과 Site 2의 함량차이는 오차값이 아연은 Site 1에서 9783 mg/kg (1622-16500 mg/kg), Site 2에서 12727 mg/kg (5368-16800 mg/kg), Site 3에서 3308 mg/kg (2237-4060 mg/kg)의 평균농도(범위)로 나타났으며, 토양오염우려기준의 5.5-21배로 나타났고 토양오염대책기준 1800 mg/kg을 초과하였다.

구리는 Site 1에서 3249 mg/kg (2427-4636 mg/kg), Site 2에서 4831 mg/kg (995-9532 mg/kg), Site 3에서 833 mg/kg (564-987 mg/kg)의 평균농도(범위)로 나타났으며 토양오염우려기준의 1.8-9.6배로 비소, 납, 아연에 비해 초과정도가 감소했다. 또한 Site 1과 Site 2의 시료는 토양오염대책기준을 초과하였지만, Site 3은 토양오염우려기준만 초과한 것을 보아 비소, 납, 아연과 비교 시 연구지역 토양 내 구리의 오염정도는 비교적 낮은 것으로 판단된다.

카드뮴은 Site 1에서 85 mg/kg (11-196 mg/kg), Site 2에서 111 mg/kg (44-153 mg/kg), Site 3에서 29 mg/kg (15-37 mg/kg)의 평균농도(범위)를 가지며, 토양오염우려기준의 2.9-11배를 초과하였다. Site 3은 토양오염우려기준을, Site 1과 Site 2에서는 토양오염대책기준을 초과하였으나, Site 3에서의 평균농도는 29 mg/kg로 대책기준과 매우 근접하여 카드뮴은 비소, 납, 아연과 마찬가지로 본 지역 토양 내 오염원소로 파악되었다. Site 4 토양시료는 비소함량에서 토양오염우려기준을 24 mg/kg 초과하였으나 납, 아연, 구리의 평균농도는 토양오염우려기준을 초과하지 않았다. 또한 카드뮴은 X선형광분석법에서 검출되지 않았다.

토양오염지수를 활용하여 각 장소별 오염지수를

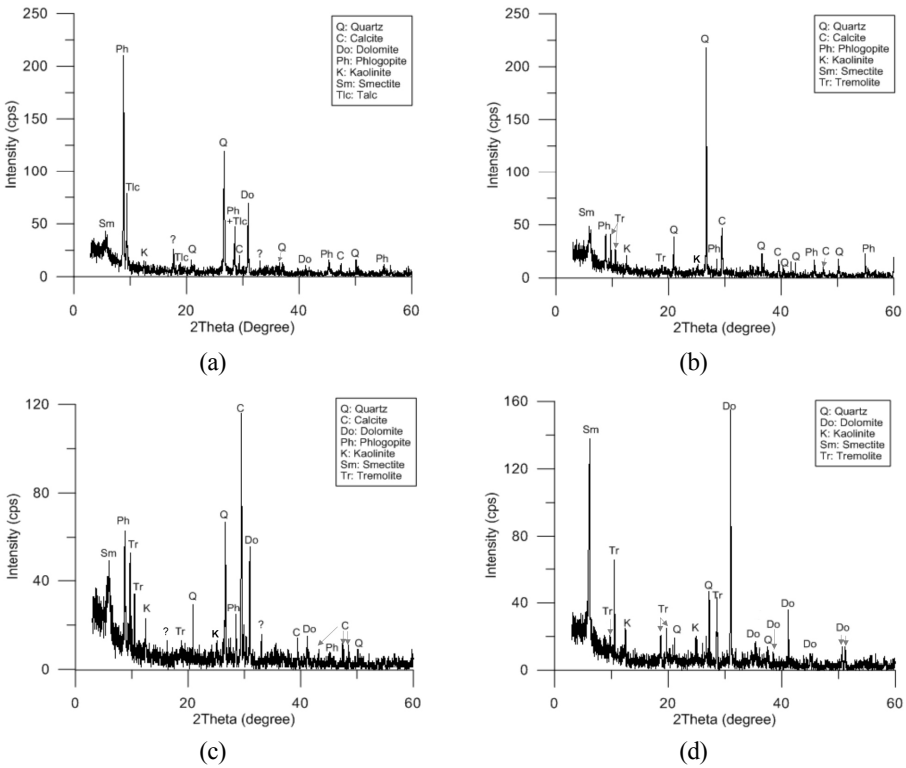

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of soil samples form each site : (a) Site 1, (b) Site 2, (c) Site 3 and (d) Site 4.

산출해본 결과, Site 1은 56, Site 2는 240, Site 3은 36, Site 4는 0.53으로 Site 4지역은 1을 초과하지 않은 것으로 보아 비오염지역으로 판단되며, Site 1-3은 오염지역으로 사료된다. 따라서 복수광산 주변 토양의 중금속오염도는 Site 2 > Site 1 > Site 3 > Site 4 순으로 낮아짐을 확인하였다. 이러한 결과는 과거 복수광산의 선광과정에서 Au-Ag계의 광물만 회수하고, Zn-Cu-Pb-Cd계의 황화광물은 선광장 및 폐석장에 그대로 폐기한 내용과 일치하며, 따라서 Site 1, 2, 3이 비교적 비소, 납, 아연, 구리와 같은 중금속으로부터 오염정도가 높은 것으로 사료된다(Choi *et al*., 2004).

X선회절분석

복수광산 주변 토양시료 중 각 지역을 대표하는 시료를 선정하여 X선회절분석을 실시한 결과(Fig. 3), 토양 시료의 광물조성은 석영, 석회암, 백운암, 금운모, 고령토, 스멕타이트, 투각섬석 그리고 활석으로 동정하였다(Table 3). 특히 Site 1의 시료에서 활석이 특징적으로 검출되었으며, 각 지역별 검출되지 않은 광물은 Site 1의 경우 투각섬석, Site 2의 경우 돌로마이트, Site 4의 경우 석회암과 금운모로 확인되었다. 그러나 이를 제외한 광물조성은 유사하게 나타났으며 특히 모든 토양시료에는 석영과 점토광물인 고령토 및 스멕타이트 군의 광물

Table 3. Mineral identification of soil samples based on XRD analysis

Mineral	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
Quartz	O	O	O	O
Calcite	O	O	O	X
Dolomite	O	X	O	O
Phlogopite	O	O	O	X
Kaolinite	O	O	O	O
Smectite	O	O	O	O
Tremolite	X	O	O	O
Talc	O	X	X	X

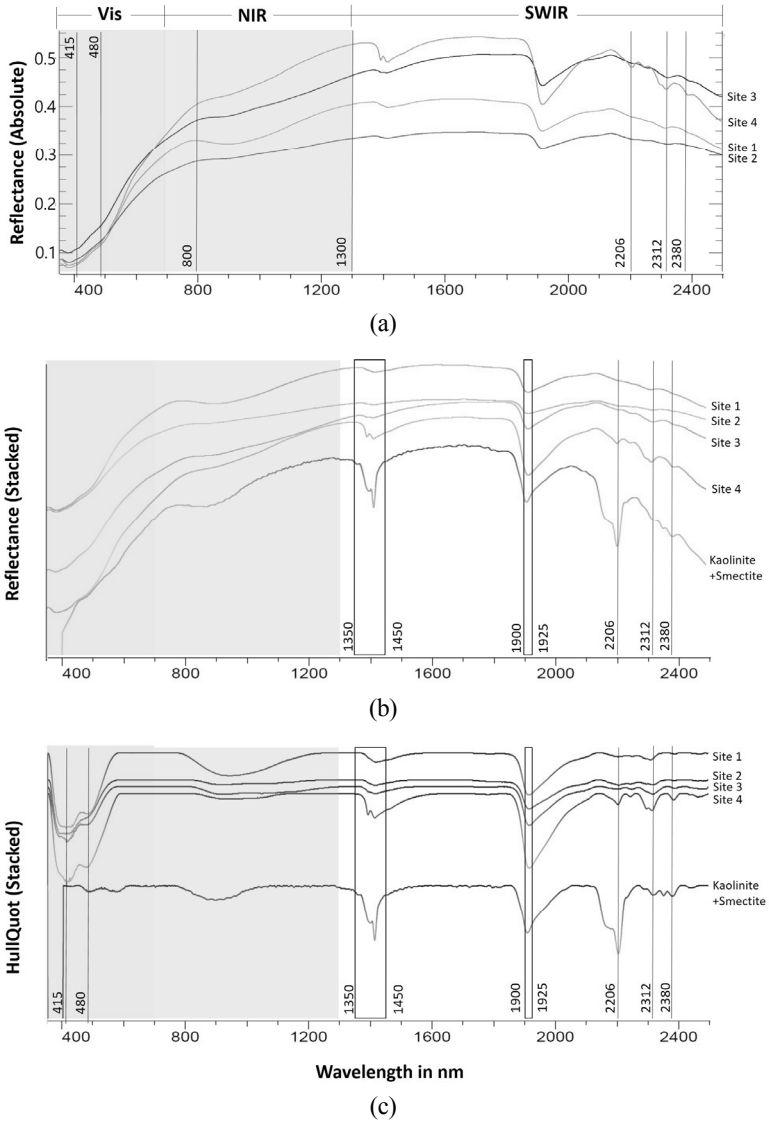

Fig. 4. Stacked VNIR-SWIR reflectance spectra of soils samples in the vicinity of Boksu mine and reference of kaolinite and smectite spectrum; (a) Stacked reflectance spectrum excluding kaolinite and smectite library spectra, (b) stacked reflectance spectra, and (c) stacked hull corrected spectra.

이 검출되었다. 따라서 토양오염군(Site 1, 2, 3)과 대조군(Site 4) 간 광물조성 차이는 크게 발생하지 않았다.

일반적으로 중금속광산 주변 토양 중 중금속의 검출은 광석광물과 점토광물, Fe 및 Mn 산화광물, 수산화광물 등의 흡착정도에 따라 달라지는 것으로 보고된 바 있다(Bradl, 2004; Choi *et al*., 2004; Usman, 2008). 그러나 토양시료 내 광석광물은 X 선회절선에서 확인되지 않았으며, 이는 복수광산 주변 토양시료에서 다양한 광물들의 혼합으로 전체 함량 중 광석광물이 최소검출한계(5%)에 도달하지 않은 것으로 사료된다(Ravet *et al*., 2001). 따라서 복수광산의 토양 내 중금속은 점토광물, Fe 및 Mn 산화광물, 수산화광물에 의해 흡착되어 나타날 가능성이 높다(Bradl, 2004; Usman, 2008). 특히 점토광물은 표면적이 넓고 표면이 음전하를

띠기 때문에 양이온을 잘 흡착하며 Cd, Cu, Fe, Pb, Zn의 흡착률이 높다고 알려진 바 있다(Um *et al*, 2002). 또한 스멕타이트가 풍부한 점토광물로 구성된 토양시료 내 중금속의 흡착이 높게 나타난다고 보고된 바 있다(Usman, 2008). 따라서 본 연구지역의 토양 내 중금속의 형태는 주로 토양에 흡착되어 나타난다고 사료된다.

분광특성분석

광물조성

오염된 토양시료와 비교군 토양시료에 대해 분광특성을 분석하였다(Fig. 4). 모든 시료는 가시광선대역에서 415 nm과 480 nm에서 흡광특성이 관찰되었으며, 근적외선 대역인 900 nm 부근에서 또한 흡광특성이 다시 나타났다. 특히 900 nm에서 흡광특성은 Site 1과 3에서 강하게 나타났다, 이러한 흡광특성은 토양 내에 철(Fe^{2+}, Fe^{3+})을 함유한 광물의 영향으로 사료된다(Sherman and Waite, 1985; Choe *et al*., 2010).

반면 단파적외선 대역에서는 1350-1450 nm, 1900-1925 nm, 2206 nm, 2312 nm, 2380 nm에서 흡광특성이 관찰되었다. 이는 단파적외선 내 수산이온, 물, 탄산염과 점토광물의 Al-OH, Fe-OH, Mg-OH에 의한 영향으로 사료되나 시료에 따라 흡광특성의 분포에 차이점이 보인다. 그러나 점토광물 내 물로 기인된 1900-1925 nm는 모든 시료에서 흡광특성이 뚜렷하게 관찰된다(Hauff, 2008; Pontual *et al*., 2012). 특히 흡광특성이 뚜렷하게 관찰된 Site 4를 대상으로 분광라이브러리와 비교해본 결과(Fig. 4c), 1900-1925 nm에서 관찰되는 흡광특성은 스멕타이트 군에서 나타나는 비대칭의 흡수특성으로 판단된다. 또한 1350-1450 nm와 2200 nm에서는 'doublet'형태의 독특한 곡선이 나타났는데, 이는 고령토에서 나타나는 고유의 분광특성과 유사하며, 1350-1450 nm는 OH, 2200 nm는 Al-OH로 기인된 흡광특성으로 사료된다(Bishop *et al*., 2008; Rossel and Behrens, 2010). 2300-2400 nm 대역에서 관찰되는 여러 개의 흡광특성은 Fe-OH, Mg-OH, 탄산염광물에 기인한 것으로 사료된다(Pontual *et al*., 2012). 특히 X선회절분석(Table 3, Fig. 3)에서 검출된 금운모, 투각섬석 및 활석은 2300 nm 초반과 후반에 Mg-OH에 의한 흡광특성이 발생된다고 보고된 바 있으므로(Pontual *et al*., 2012) 고령토와 스멕타이트 군 광물과 더불어 금운모, 투각섬석 및 활석은 2300-2400 nm 대역의 분광곡선에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

반면 석영, 석회석 및 돌로마이트는 X선회절분석법에서 검출되었으나(Table 3, Fig. 3), 분광곡선 결과에서는 이들의 광물의 확인에 어려움이 있었다. 석영은 분광곡선 상 두드러지게 나타나는 흡광특성이 작아 광물정보 추출에 어려움을 갖고 있으며(Kerr *et al*., 2011; Jeong *et al*., 2014), 낮은 반사도를 갖은 대표광물인 방해석과 돌로마이트의 존재를 확인하기 위해서는 함량이 적어도 전체의 20% 이상인 경우가 유용하다고 보고된 바 있다(Thompson *et al*., 1999; Jeong *et al*., 2014). 따라서 복수광산 주변 토양의 분광학적 특성은 점토광물인 고령토, 스멕타이트, 금운모, 투각섬석, 활석에 의해 발생되는 것으로 사료된다.

오염도에 따른 분광특성

본 연구지역 내 반사도와 Hull곡선을 가시광선-근적외선-단파적외선영역으로 세분하여 오염도에 따른 반사도와 흡광특성을 분석한 결과(Fig. 4), 가시광선의 반사도는 530 nm와 670 nm를 기준으로 상이한 분포를 보인다(Fig. 4a). 530 nm를 기준으로 단파장 영역은 Site 1 < Site 4 < Site 2 < Site 3의 순으로, 530-670 nm 영역은 Site 2 < Site 1 < Site 4 < Site 3의 순으로 반사도가 다르게 나타났다. 반면 670 nm를 통과하면서 Site 3과 Site 4의 반사도에 역전이 발생되어 중금속 오염도에 따른 반사도가 반비례하게 나타났으나 Site 3과 Site 4의 사이에 반사도 차이가 뚜렷하게 발생되지 않았다. 또한 철의 흡광특성(Fig. 4b, 4c)은 Site 4에서 크게 나타났으나 오염정도가 큰 Site 1, 2는 비교적 오염정도가 적은 Site 3과 차이가 발생하지 않았다. 따라서 본 연구지역의 경우, 가시광선 대역 내 중금속 오염에 따른 분광특성 규명은 다소 무리인 것으로 사료된다.

반면 근적외선 영역에 해당하는 700-1300 nm은 중금속 오염정도가 증가함에 따라 반사도가 감소됨을 확인하였다(Table 2, Fig. 4a). 납을 제외한 모든 중금속의 경우, 가장 오염도가 높은 Site 2에서 근적외선 영역 전반적으로 가장 낮은 반사도를 보이며, 그 오염도가 감소함에 따라 Site 1, Site 3의 순으로 반사도가 증가하였고, 대조군 시료인 Site 4에서 가장 높은 반사도를 보인다. 그러나 납의 경우 가장 오염도가 높은 Site 1의 반사도가 두 번째 높은 오염도 시료인 Site 2에 비해 다소 높은

반사도를 보여, 근적외선 영역에서는 반사도를 이용하여 납의 오염을 감지하는데 어려움이 있을 것으로 사료된다. 특히 모든 중금속 원소 중 아연의 오염정도가 근적외선 영역인 800 nm와 1300 nm의 반사도가 가장 높은 상관관계를 보여 해당 반사도는 토양 중금속 오염정도와 아연의 오염정도의 유용한 지시자가 될 수 있을 것으로 사료된다. 이는 도시지역 주변 납, 망간, 구리, 아연, 카드뮴으로 오염된 토양에서 800 nm와 1300 nm의 반사도가 중금속 함량과 반비례한다는 연구결과와 일치함을 확인할 수 있다(Pandit *et al*., 2010). 그러나 철의 흡광특성의 경우(Fig. 4b, 4c), Site 1에서 가장 깊은 흡광깊이를 나타내었고 근적외선영역에서 흡광특성에 따른 분광특성 규명은 무리인 것으로 사료된다.

단파적외선 영역에서 오염도에 따른 반사도 분포는 수산기에 의한 흡광특성이 나타나는 1900 nm를 기준으로 다소 상이한 형태를 보인다. 1900 nm보다 단파장의 영역에서는 근적외선영역의 반사도와 오염도 분포와 유사하게 오염도가 증가함에 따라 반사도가 감소하는 경향을 보인다(Table 2, Fig. 4a). 그러나 1900 nm보다 장파장의 영역에서는 반사도 분포에 있어 Site 4와 Site 3의 반사도에 역전현상이 관찰된다. 따라서 전반적인 경향성을 나타내는 데 1900 nm 이상의 파장을 활용하는 데는 무리가 있어 보인다. 그러나 점토광물에서 특징적으로 발생하는 흡광특성의 경우, 점토광물과 중금속이온의 흡착에 의해 흡광 깊이의 변화가 발생하는 것으로 보고된 바 있다. 이러한 흡광깊이의 변화는 토양 내 존재하는 OH기를 갖는 점토광물(R)이 중금속이온(M^{Z+})을 흡착하여 토양 내에 ROH 농도가 감소하고, RO의 증가에 기인한 것으로 알려져 있다(Choe *et al*., 2008; Rathod *et al*. 2013)

$$ROH + M^{Z+} \leftrightarrow ROM^{(Z-1)+} + H^{+} \quad (2)$$

$$2ROH + M^{Z+} \leftrightarrow (RO)_2M^{(Z-2)+} + 2H^{+} \quad (3)$$

$$ROH + M^{Z+} + H_2 \leftrightarrow ROMOH^{(Z-2)+} + 2H^{+} \quad (4)$$

따라서 ROH의 특성이 반영되는 파장의 흡광깊이를 중금속 오염도와 비교하였다(Table 2, Fig. 4b, 4c). 그 결과, 2206 nm 부근의 흡광특성의 경우 흡광깊이의 분포와 토양의 중금속 오염도 경향에 있어 불일치하였다. 그러나 2312 nm와 2380 nm 부근의 흡광깊이는 Site 4, Site 3, Site 1, Site 2 순으로 감소하여 납을 제외한 모든 중금속의 오염지수 결과와 일치하였다. 이는 분광학적 특성을 이용한 중금속의 오염분포를 파악하는 데 상당한 상관성이 있음을 지시한다. 본 연구를 기반으로 하여 보다 많은 오염지역의 분광학적 특성을 원소별 오염정도와 비교한다면 보다 신뢰도 높은 상관관계를 정의할 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

본 연구는 폐금속광산인 복수광산 주변토양을 대상으로 X선형광분석과 X선회절분석을 통해 토양 내 중금속 오염정도와 광물조성을 파악하고, 휴대용 분광계를 이용하여 토양 내 중금속 오염정도에 따른 분광특성을 고찰하였다. 복수광산 내 토양에서 비소, 납, 아연, 구리, 카드뮴의 오염정도를 평가해본 결과, Site 1과 Site 2은 모든 토양오염대책기준을 초과하였으며, Site 3는 카드뮴을 제외한 원소에서 토양오염대책기준을 초과하였고 오염지수 분석결과 Site 2 > Site 1 > Site 3 > Site 4의 순으로 오염정도가 감소하였다. 또한 Site 1, 2, 3의 주 오염물질은 비소, 납, 아연, 구리로 판단된다. 각 토양시료의 광물은 석영, 석회암, 백운암, 금운모, 고령토, 스멕타이트, 투각섬석 및 활석으로 확인되었다. 특히 모든 시료에서 석영, 고령토와 스멕타이트 군 광물이 검출된 바 중금속은 점토광물에 흡착되어 존재한다고 판단된다. 분광곡선에서 반사도 곡선과 HULL곡선에서 대조군시료의 분광곡선을 분석해본 결과, 단파적외선 대역 내 고령토과 스멕타이트 군인 점토광물의 흡수특성이 두드러지게 나타났다. 토양 내 중금속 함량이 증가함에 따라 근적외선대역에서는 반사도가 감소하는 경향을 보인다. 단파적외선의 경우 1900 nm보다 단파장의 영역에서는 근적외선영역의 반사도와 오염도 분포와 유사하게 오염도가 증가함에 따라 반사도가 감소하는 경향을 보이나, 장파장의 영역에서는 이를 반영하는 데 무리가 있어 보인다. 흡광깊이에 따른 오염도와의 상관성을 고려하여 본 결과 2312 nm와 2380 nm의 흡광특성이 점토광물에 의한 중금속흡착을 반영하여 오염도가 높을수록 흡광깊이가 감소하는 특징을 보인다. 이는 분광학적 특성이 중금속의 오염도와 상당한 상관성이 있음을 지시

한다. 본 연구를 기반으로 하여 보다 많은 오염지역의 분광학적 특성을 원소별 오염정도와 비교한다면 보다 신뢰도 높은 상관관계를 정의할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 논문을 심사해주신 심사위원님들께 감사드린다. 본 연구는 2015년 정부(미래창조과학부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-15-06-KIGAM)의 지원을 받아 수행되었다.

REFERENCES

Baldridge, A.M., Hook, S.J., Grove, C.I., and Rivera, G. (2009) The ASTER spectral library version 2.0. Remote Sensing of Environment, 113(4), 711-715.

Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., and Brown, A.J. (2008) Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: Smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. Clay Minerals, 43(1), 35-54.

Bradl, H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science, 277(1), 1-18.

Choe, E., van der Meer, F., van Ruitenbeek, F., van der Werff, H., de Smeth, B., and Kim, K.W. (2008) Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain. Remote Sensing of Environment, 112(7), 3222-3233.

Choe, E.Y., Hong, S.Y., Kim, K.W., Kim, Y.H., and Zhang, Y.S. (2010) Monitoring of Soil Properties using VNIR Spectroscopy. Korean Society of Soil Science and Fertilizer, 94-103 (in Korean).

Choi, S.G., Park, S.J., Lee, P.K., and Kim, C.S. (2004) An overview of geoenvironmental implications of mineral deposits in Korea. The Korean Society of Economic and Environmental Geology, 37, 1-19 (in Korean).

Choi, S.J., Kim, C.H., and Lee, S.G. (2009) Comparison of the Heavy Metal Analysis in Soil Samples by Bench-Top ED-XRF and Field-Potable XRF. Analytical Science and Technology, 22(4), 293-301 (in Korean with English abstract).

Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R., Livo, K.E., Hoefen, T., Kokaly, R.F., and Sutley, S.J. (2007) USGS digital spectral library splib06a. US Geological Survey, Digital Data Series, 231.

Hauff, P. (2008) An overview of VIS-NIR-SWIR field spectroscopy as applied to precious metals exploration. Spectral International Inc, 80001, 303-403.

Herrmann, W., Blake, M., Doyle, M., Huston, D., Kamprad, J., Merry, N., and Pontual, S. (2001) Short wavelength infrared (SWIR) spectral analysis of hydrothermal alteration zones associated with base metal sulfide deposits at Rosebery and Western Tharsis, Tasmania, and Highway-Reward, Queensland. Economic Geology, 96(5), 939-955.

Hu, W., Huang, B., Weindorf, D.C., and Chen, Y. (2014) Metals analysis of agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry. Bulletin of environmental contamination and toxicology, 92(4), 420-426.

Hyun, H,J., Hwag, U.D., Kim, Y.I., Lee, K.H., and Han, J.G. (2010) Gold Mines in Korea. Korean Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon, Korea, 226p.

Jeong, Y.S., Yu, J.H., Koh, S.M., and Heo, C.H. (2014) Spectroscopy of Skarn Minerals in Dangdu Pb-Zn Deposit and Assessment of Skarn Exploration Approaches Employing Portable Spectrometer. J. Miner. Soc. Korea, 27(3), 135-147 (in Korean with English abstract).

Jeong, Y.S. Yu, J.H., Koh, S.M., Heo, C.H., and Lee, J.A. (2016) Spectral characteristics of minerals associated with skarn deposits: a case study of Weondong skarn deposit, South Korea. Geosciences Journal, 20(2), 167-182.

Jung, G.B., Kim, W.I., Lee, J.S., Lee, J.S., Park, C.W., and Koh, M.H. (2005) Characteristics of heavy metal contamination in residual mine tailings near abandoned metalliferous mines in Korea. Korean Journal of Environmental Agriculture, 24(3), 222-231 (in Korean with English abstract).

Kerr, A., Rafuse, H., Sparkes, G., Hinchey, J., and Sandeman, H. (2011) Visible/infrared spectroscopy (VIRS) as a research tool in economic geology: Background and pilot studies from Newfoundland and Labrador. Geological Survey, Report, 11, 145-166.

Ki, S.K., Park, H.S., Jo, R.H., Choi, K.K., Yang, H., and Park, J.H. (2014) Distribution Correlation between Heavy Metals Contaminants and PAHs Concentrations of Soils in the Vicinity of Abandoned Mines. Korean Journal of Environmental Agriculture, 33(4), 239-244 (in Korean with English abstract).

Kim, J.D. (2005) Assessment of Pollution Level and Contamination Status on Mine Tailings and Soil in the Vicinity of Disused Metal Mines in Kangwon Province. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 27(6), 626-634 (in Korean with English abstract).

Kim. J.I., Yoon. J.G., Kim. N.Y., Lee, H.G., Ko, H.W., and Kim, T.S. (2015) Applicability of x-ray fluorescence analysis for Heavy Metal Analysis in soil. The Korean Society of Analytical Sciences, 215-216 (in Korean).

Ko, K.H., Choi, W.J., Kwon, H.J., Kim, Y.M., and Lee. I.S. (2014). Mineralogical and geochemical study on ore minerals in Useok and Boksu mines, Hwanggangri area. 2014 The Geological Society of Korea, 244-244 (in Korean).

Kokaly, R.F. and Clark, R.N. (1999) Spectroscopic determination of leaf biochemistry using band-depth analysis of absorption features and stepwise multiple linear regression. Remote sensing of environment, 67(3), 267-287.

Kwon, H.I. (2014) Yearbook of MIRECO Statistics, Mine reclamation corporation, coal center, Seoul.

Lee. H.G. and Choi, Y.S. (2016) Mapping copper and lead concentrations by incorporating advantageous aspects of ICP-AES and portable XRF analysis data. Joint Conference of the Geological Science & Technology of Korea, Busan, April 20-22, 163p.

Lee, M.S. and Park, B.S. (1965). Instruction and geological survey of Hwanggangri area.

Lee, S.E., Lee, J.S., and Chon, H.T. (2005) Environmental contamination and bioavailability assessment of heavy metals in the vicinity of the Dogok Au-Ag-Cu mine. Economic and Environmental Geology, 38(2), 135-142, (in Korean with English abstract).

Liu, Y., Li, W., Wu, G., and Xu, X. (2011). Feasibility of estimating heavy metal contaminations in floodplain soils using laboratory-based hyperspectral data-A case study along Le'an River, China. Geo-spatial Information Science, 14(1), 10-16.

Mine Reclamation Corporation. (2014) Reclamation of Dong-A Asbestos Mines District 1, 11p.

Ministry of Environment. (2007) A Report of Soil Pollution Investigation abandon, 2007.

Ministry of Environment. (2016) Soil Environment Conservation Act in Korea.

Ministry of Environment and National Insitute of Environmnetal Research. (2014) Result of the soil quality monitoring network and the Soil Pollution Investigation, 2013.

Ministry of Environment and National Insitute of Environmnetal Research. (2015) Heavy metal concentration on 74 site among 140 site of Abandoned Metal Mine in Gangweon and North Chungcheong Province.

Na, E.S., Lee. Y.J. Ko, K.Y., Chung, D.Y., and Lee, K.S. (2013) Risk Assessment for Heavy Metals in Soil, Ground Water, Rice Grain nearby Abandoned Mine Areas. Korean Journal of Environmental Agriculture, Vol. 32, No. 4, 245-251 (in Korean with English abstract).

National Institute of Environmental Research (2015) Environmental and Health Effects Survey of Residents around 2nd Phase Abandoned Metal Mines(II).

Pandit, C.M., Filippelli, G.M., and Li, L. (2010) Estimation of heavy-metal contamination in soil using reflectance spectroscopy and partial least-squares regression. International Journal of Remote Sensing, 31(15), 4111-4123.

Pontual, S,, Gamson, P., and Merry, N. (2012) Spectral interpretation field manual. Spectral analysis guides for Mineral Exploration, G-Mex Version 3.0. Ausspec International Pty. Ltd. Vol. 1.

Rathod, P.H., Rossiter, D.G., Noomen, M.F., and Van der Meer, F.D. (2013) Proximal spectral sensing to monitor phytoremediation of metal-contaminated soils. International journal of phytoremediation, 15(5), 405-426.

Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M., and Armand, M. (2001). Electroactivity of natural and synthetic triphylite. Journal of Power Sources, 97, 503-507.

Ren, H.Y., Zhuang, D.F., Singh, A.N., Pan, J.J., Qiu, D.S., and Shi, R.H. (2009) Estimation of As and Cu contamination in agricultural soils around a mining area by reflectance spectroscopy: A case study. Pedosphere, 19(6), 719-726.

Rossel, R.A.V. and Behrens, T. (2010) Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. Geoderma, 158(1), 46-54.

Shefsky, S. (1997) Comparing Field Portable X-Ray Fluorescence (XRF) to laboratory analysis of heavy metals in soil. In International Symposium of Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Las Vegas, NV, 29-31 January.

Sherman, D.M. and Waite, T.D. (1985) Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. American Mineralogist, 70(11-12), 1262-1269.

Shin, D. and Lee, I. (2003a) Evaluation of the volatili-

zation and infiltration effects on the stable isotopic and mineralogical variations in the carbonate rocks adjacent to the Cretaceous Muamsa Granite, South Korea. Journal of Asian Earth Sciences, 22(3), 227-243.

Shin, D. and Lee, I. (2003b) Carbonate-hosted talc deposits in the contact aureole of an igneous intrusion (Hwanggangri mineralized zone, South Korea): geochemistry, phase relationships, and stable isotope studies. Ore Geology Reviews, 22(1), 17-39.

Thompson, A.J., Hauff, P.L., and Robitaille, A.J. (1999) Alteration mapping in exploration: application of short-wave infrared (SWIR) spectroscopy. SEG newsletter, 39, 16-27.

Um, T.H., Kim, Y.T., Lee, K.G., Kim, Y.J., Kang, S.G., and Kim, J.H. (2002) Properties of heavy metal adsorption of clay minerals. Journal of the Korean Ceramic Society, 39(7), 663-668 (in Korean with English abstract).

USEPA (2007) Method 6200: Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. Available.

online at: http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf (verified 30.04.13.).

Usman, A. R. A. (2008) The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. Geoderma, 144(1), 334-343.

Weindorf, D.C., Paulette, L. and Man, T. (2013) In-situ assessment of metal contamination via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Zlatna, Romania. Environmental pollution, 182, 92-100.

Yun, S.K. (1974) The Mineralization In The Dandyang-Susan Area. YONSEI Nonchong, 11(1), 325-337 (in Korean).

Received June 16, 2016, Revised August 4, 2016, Accepted September 5, 2016, Associate Editor: Jeong Hun Seo