

휴 · 폐 광산지역에서 폐재내 중금속의 존재형태 및 용출특성에 관한 연구

김정호*, 김휘중¹, 양재의*, 신경용,¹전상호¹

강원대학교 자연과학대학 ¹환경과학과; 자원생물환경학부*
e-mail: hjkim60@kangwon.ac.kr

Abstract

This study investigates the fractional composition and the leaching characteristics of heavy metals in polluted soils due to mining activities. The fractionated composition of heavy metals is classified into five fractions; adsorbed, carbonate, reducible, organic and residual fraction. The status of humic substances in mine wastes of most sites are polyhumic except tailing from Sangdong mine.

According to the sequential extraction procedures (SEPs), leaching probabilities of Cd in coal wastes and tailing are relatively low due to high percentage of residual fraction. 46.4% of Ni in tailings from Sangdong mine is probably leached under oxidized environment, and 39.4% of Cu in these tailings is readily extracted under strongly oxidized environment by organic fraction. According to leaching condition of pH 3.0 and pH 5.6, the amount of heavy metals leached out of coal wastes and tailing increases to 1/2 hours. At pH 3.0 and pH 5.6, concentration of Ni in tailing increases up three times of the initial value.

Heavy metals released from coal wastes and tailing were not influenced significantly by leaching time.

1. 서 론

광산 활동으로 발생된 폐기물에 의한 환경오염은 대부분 폐광 및 휴광된 금속광산 및 탄광 주변지역에 산재한 광폐재들의 부적절한 관리에 의해 발생하는 경우가 대부분이며, 특히 폐광내에서 배출되는 산성광산배수, 선광장에서 산출된 광미, 탄광활동 중 생성된 석탄 폐석 등에 포함된 자연적 복원 능력 한계치를 상회하는 중금속 물질이 자연 생태계에 유입되면서 중금속 유해물질의 양이 자정능력의 범위를 넘으면서 발생된다.

일반적으로, 토양으로 유입되는 오염물질은 토양에 의해 자연적 정화과정을 거쳐 안정화되는데, 토양이 가지는 정화능력의 근원은 미생물에 의한 분해작용과 토양유기물에 의한 오염물질의 흡착이라고 할 수 있다^{1,2}. 그러나, 광산 폐재에 함유된 중금속은 토양 미생물의 활동을 억제하여 토양이 가진 정화능력을 저하시키며, 광미에 흡착된 형태로 존재하는 중금속 등은 주변에서 발생된 산성광산배수나 산성비에 의해 과잉으로 녹아 나오거나 불용화되어 하천으로 유입되는 과정에서 2차적인 수질오염을 일으키는 원인이 된다. 이러한 중금속의 이동으로 인한 토양과 하천 및 지하수오염은 광산 폐재에 함유된 중금속원소들의 분포와 매립지 주변지역의 물리, 화학적 변화에 민감한 반응을 보이므로 이들 원소 성분들의 용출 및 거동에 관한 지식이 없으면 정확한 점

근이 불가능하다. 용출 및 거동에 관한 연구는 광산활동에 의한 광산폐기물 거동에 적용이 가능하고 특히 광미를 매립 또는 광재덤에 의해 격리하였을 경우 하천으로의 이동, 지하수로의 유출, 지역 토양의 오염 가능성을 예측하는데 중요한 정보를 제공할 것으로 판단된다. 이러한 측면에서 산업활동에 의해 배출되는 오염물질의 유입으로 인한 주변지역의 토양오염이나 토양에 의한 오염물질의 제거기작을 이해하기 위해서 토양에 함유된 중금속의 용출특성을 구명하는 연구가 필요할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 옥동천 상류지역의 폐탄광의 폐재와 상동광업소에서 산출된 광미를 대상으로 광산 폐재에 함유된 중금속의 존재형태에 따른 이동성과 pH의 변화에 의한 반응시간별 중금속의 용출 특성을 비교하여 검토하였다.

시료의 분석방법

재료인 광산폐재는 명진탄광에서 석탄선별작업 후 폐기된 폐석과 상동광업소에서 선광작업과정에서 발생된 광미를 표층(0~15cm)에서 채취하였다.

시료의 대표성을 높이기 위해 2m 간격의 정 방향 격자를 짜서 10개의 부분시료를 채취하여 혼합한 전체의 시료가 1kg 이상 되도록 하였으며, 자연 건조시킨 후 막자사발을 이용하여 분쇄한 다음 2mm 체로 체질한 후, 이들을 축분하여 64 μ m 이하의 입경을 갖는 시료를 화학분석용으로 하였다. 작열감량은 풍건한 시료를 550°C에서 2시간 동안 가열한 후 가열하기 전과의 무게차로 결정하였다. 유기질소 함량은 Kjeldahl법에 의해 측정하였다. 토양의 입도분석은 2mm로 체질한 시료를 사용하여 sieve and pipet법⁴⁾에 따라 실시하였으며, 토양의 조직 분류는 Shepard의 방법⁵⁾을 따랐다. 부식화도는 질소와 작열감량의 비로 결정하였으며, 20 이하는 oligohumic, 20~25는 mesohumic, 25 이상은 polyhumic으로 하였다⁶⁾. 중금속의 존재형태는 Tessier 등의 방법⁷⁾에 따라 adsorbed metal, carbonate metal, reducible metal, organic metal, residual metal 등 5가지 형태로 추출하였다. 추출된 시료 중의 중금속 농도는 0.45 μ m glass fiber filter로 감압여과한 후 상등액을 ICP (Perkin Elmer XL 3100, USAAAS(Atomic Absorption Spectrometry : Varian Techtron AA-6)로 측정하였다. 오염물질의 이동 가능성 평가는 중금속의 이동 가능한 부분인 adsorbed, carbonate, reducible, organic fraction의 각각의 평균 함량비의 합으로 평가하였다⁷⁾.

용출실험

분석용 시료 1g을 50ml 삼각플라스크에 취한 후 추출액 10ml를 가하였다. 추출액의 pH는 이온강도를 0.01M로 조절한 증류수를 사용하여 각각 pH 4.0, 5.6, 7.0으로 조절하였다. 또한 반응시간에 따른 중금속 용출량을 알아보기 위하여 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72시간 동안 25°C 160rpm에서 진탕시켰다. 진탕시킨 용액은 0.45 μ m 막 여과지로 감압 여과시킨 후 상등액에 있는 용출된 중금속을 유도결합 플라즈마(ICP)로 분석하였다. 분석결과를 Kinetic model에 적용하여 반응속도계수를 도출하였다. 적용된 모델은 “Power function” 이었다. 모델식은 다음과 같다.

▶ Power function Kinetic model

$$y = a \times t^b \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln y = \ln a + b \ln t \quad \dots \dots \dots (2)$$

y : concentration(mg/kg) of heavy metal released at time t

b : release rate constant

a : concentration(mg/kg) of initial heavy metal

t : reaction time(hr)

2. 본론

석탄 폐석 및 광미의 이화학적 특성

Table 1은 채취한 시료의 이화학적 특성을 나타낸 것이다. 상동지역 폐탄광의 폐재와 상동 광업소에서 발생된 광미의 pH는 각 3.3과 5.8으로 나타나, 석탄 폐재가 광미보다 강한 산성을 보였다.

양이온치환용량은 2.3과 6.3 cmol(+) kg⁻¹의 범위였다. 토성은 Clay loam과 Sand clay loam이었으며, 석탄의 폐재의 경우 미사나 점토의 함량이 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 강우와 바람에 의해 이동 가능성이 더 높을 것으로 판단되며, 이로 인해 폐탄광지역의 토양이나 하천이 유실된 폐재에 의해 오염될 수 있을 것으로 예측할 수 있었다. 석탄 폐재와 광미의 유기물 함량은 15.0% ~ 1.7%의 범위였다.

Table 1. Physical and chemical properties of the experimental mine tailing samples.

	pH (1:5)	CEC	TOC	T-N	OM	OM/ N	Humic level	Sand	Silt	Clay	Soil texture
		cmol(+)/kg	----- % -----					---- % ----			
Coal waste(C. W.)	3.3	2.3	39.7	0.3	15.0	50.0	polyhumic	43.6	26.3	30.2	Clay loam
Sangdong mine tailing(S. T.)	5.8	6.3	2.0	0.2	1.7	8.3	oligohumic	47.7	25.8	26.6	Sand clay loam

CEC ; Cation exchange capacity; TOC ; Total organic carbon; T-N ; Total nitrogen; OM ; Organic matter

중금속의 존재형태(fractionation)

Table 2는 폐재와 광미 중 각 중금속(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)의 존재형태별 농도를 나타낸 것이다.

석탄 폐석과 광미 중 카드뮴의 총량은 22.7~22.9 mg kg⁻¹를 각각 나타내어 두시료에서 비슷한 농도로 나타났다(table 2). 폐석과 광미에 함유된 카드뮴의 존재형태는 adsorbed fraction이 1.9~2.0 mg kg⁻¹, carbonate fraction이 2.9~1.3 mg kg⁻¹, reducible fraction이 1.7~2.1 mg kg⁻¹, organic fraction이 3.7~2.0 mg kg⁻¹, residual fraction이 12.5~15.5 mg kg⁻¹으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 카드뮴의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 21.2%로 4.8 mg kg⁻¹의 카드뮴이 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 55.1%였다.

Table 2. Fractions concentration of various heavy metal in coal waste and tailing.

	Sample I. D	Adsorbed	Carbonate	Reducible	Organic	Residual	Total
		----- mg kg ⁻¹ -----					
Cd	C. W.	1.9	2.9	1.7	3.7	12.5	22.7
	S. T.	2.0	1.3	2.1	2.0	15.5	22.9
Cu	C. W.	23.0	35.4	205.4	540.1	1317.2	2121.0
	S. T.	1.2	30.3	63.8	434.1	654.7	1184.1
Ni	C. W.	11.1	13.2	44.8	104.1	375.5	548.8
	S. T.	14.5	13.4	43.8	170.4	185.3	427.4
Pb	C. W.	2.4	2.6	40.2	37.6	489.2	572.0
	S. T.	2.6	4.9	57.3	131.6	364.0	560.4
Zn	C. W.	18.7	68.7	191.3	545.3	1457.2	2281.2
	S. T.	12.6	29.4	241.8	484.6	1466.2	2234.7

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 부식화도가 oligohumic 상태로 선광 작업시 사용된 기포제와 부유제 인 fatty acids 나 올레인산과 같은 유기물의 분해가 계속될 것으로 예상되어 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 23.2%로 5.3 mg kg⁻¹의 카드뮴이 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 67.6%로 나타났다. 따라서 석탄 폐석이나 광미 중 이동이 용이한 존재가 다량 함유되어 있어 폐탄광지역이나 광재덤에서 발생하는 유출수에 의해서도 다량의 카드뮴이 하천 생태계나 주변 환경을 오염시킬 수 있기 때문에 원천적인 대책이 필요하다.

구리의 총량은 폐석과 광미에서 각 2121.0mg kg⁻¹과 1184.1 mg kg⁻¹으로 나타났다.

구리의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 2.8%로 58.4 mg kg⁻¹의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 62.1%로 나타났다.

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 39.4%로 463.2 mg kg⁻¹의 구리가 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 55.3%로 나타났다.

니켈의 총량은 폐석과 광미에서 각 548.8mg kg⁻¹과 427.4 mg kg⁻¹으로 나타났다.

니켈의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 4.4%로 24.3 mg kg⁻¹의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 68.4%로 나타났다.

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 46.4%로 198.3 mg kg⁻¹의 니켈이 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 43.4%로 나타났다.

위에 나타난 결과를 Kloke¹⁴⁾가 보고한 100.0mg kg⁻¹의 토양 중 니켈의 오염기준수치 량과 비교할 때 두 지역이 구리에 의해 심각하게 오염된 것으로 사료되었다. 그러나 자연계로 이동가능성이 있을 것으로 예상되는 농도도 석탄 폐재보다는 광미에서 오염기준치를 상회하는 값으로 나타나 광미가 자연환경에 노출되었을 경우 이동성이 매우 클 것으로 사료된다.

납의 총량은 폐석과 광미에서 각 572.0mg kg⁻¹과 560.4 mg kg⁻¹으로 나타났다.

폐석과 광미에 함유된 납의 존재형태는 adsorbed fraction이 2.4~2.6 mg kg⁻¹, carbonate fraction이 2.6~4.9mg kg⁻¹, reducible fraction이 40.2~57.3mg kg⁻¹, organic fraction이 37.6~131.6mg kg⁻¹, residual fraction이 489.2~364.0mg kg⁻¹으로 나타나, 현재의 자연환경에서 이동 가능한 납의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 0.8%로 5.0mg kg⁻¹의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 85.5%로 나타났다.

광미의 경우 이동 가능한 존재형태는 adsorbed fraction과 carbonate fraction, organic fraction으로 총량의 약 24.9%로 139.1mg kg⁻¹의 납이 광미로 부터 주변의 환경으로 이동할 것으로 예상되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 65.0%로 나타났다.

아연 총량은 폐석과 광미에서 각 2281.2mg kg⁻¹과 2234.7mg kg⁻¹으로 나타났다.

아연의 존재형태는 석탄 폐석의 경우 adsorbed fraction과 carbonate fraction으로 총량의 약 3.8%로 87.4mg kg⁻¹의 이동될 수 있을 것으로 예측되며, 총량 중 residual fraction이 차지하는 비율은 약 63.9%로 나타났다.

석탄폐재와 광미를 비교하여 보면 대부분의 광미에서 이동성이 높을 것으로 예상되는 adsorbed fraction이 높게 나타났다. carbonate와 organic fraction의 경우 광미보다는 석탄 폐재에서 높은 값으로 나타났으며, residual fraction은 대부분의 중금속이 석탄폐재에서 높은 값을 보였다.

3. 3 pH, 반응시간에 따른 용출 특성

Table 3 ~6은 석탄폐재와 상동 광미를 Power function 모델로 구한 식을 보여주고 있다. 회귀방정식($y = a + bx$)에서 기울기(b)는 반응속도상수 값을 나타내고, 반응속도상수(b)는 중금속의 용출 특성을 평가하는데 중요한 변수이다. 회귀방정식에서 기울기(b)는 반응속도상수로서 b값이 클수록 용출속도가 빠름을 의미한다. 석탄폐재와 광미는 H₂SO₄와 HCl을 이용하여 pH가 각각 3.0 5.6인 추출용액에서 30분간 반응시킨 후 원시료의 pH로 평형을 이루었다. 이것은 추출용액의 이온강도가 낮아 pH의 완충능을 상실한 것으로 생각된다. 그 결과 중금속의 농도는 pH의 영향을 받지 않은 것으로 나타났다.

Table 3. The rate constant(b), coefficients of determination(r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 3.0, H₂SO₄).

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0020	0.0009	$y = -0.002x - 1.9274$	$y = 0.0009x + 0.1321$	0.0185	0.0681
Cu	0.0735	0.0014	$y = -0.0735x - 0.2173$	$y = -0.0014x + 1.0941$	0.7233*	0.1545
Pb	0.0010	0.0036	$y = -0.001x + 4.2752$	$y = 0.0036x + 2.2532$	0.4167*	0.0318
Ni	0.0047	0.0553	$y = -0.0047x + 1.9300$	$y = 0.0553x + 1.2972$	0.6939*	0.2527
Zn	0.3849	0.0251	$y = -0.3849x + 2.6848$	$y = 0.0251x + 0.1051$	0.8951**	0.083

b : rate constant of metal release

r^2 : coefficient of determination

* : significant at $P < 0.05$

** : significant at $P < 0.01$

Table 4에서 유도된 회귀방정식과 반응속도상수(b) 그리고 결정계수(r^2)를 나타내었다. 각 중금속의 반응속도는 폐석에서 0.0078 ~ 0.1011, 광미에서는 0.0007 ~ 0.0422의 범위로 나타났으며, 각 중금속간에 큰 차이가 있었다. 중금속의 반응속도는 폐석에서는 $Zn > Pb > Cu > Ni > Cd$, 광미에서는 $Zn > Cd > Cu > Ni > Pb$ 의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

Table 4. The rate constant(b), coefficients of determination(r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 5.6, H₂SO₄).

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0078	0.0157	$y = -0.0078x + 4.2799$	$y = -0.0157x - 0.0083$	0.6112*	0.5324
Cu	0.0153	0.0052	$y = 0.0153x + 0.1604$	$y = -0.0052x + 1.0522$	0.6339*	0.5969
Pb	0.0816	0.0007	$y = -0.0816x - 1.8713$	$y = 0.0007x + 1.9178$	0.5065	0.007
Ni	0.0079	0.0012	$y = 0.0079x + 1.8354$	$y = 0.0012x + 1.324$	0.4304	0.0429
Zn	0.1011	0.0422	$y = 0.1011x + 0.6073$	$y = 0.0422x + 0.0027$	0.3583	0.5706*

b : rate constant of metal release

r^2 : coefficient of determination

* : significant at $P < 0.05$

Table 5과 6에서 유도된 회귀방정식과 반응속도상수(b) 그리고 결정계수(r^2)를 나타내었다. 각 중금속의 반응속도는 pH 3.0의 상태에서 폐석에서 0.0005 ~ 0.0946, 광미에서 0.0020 ~ 0.1011의 범위로 나타났으며, pH 5.6에서는 폐석이 0.0002 ~ 0.1127, 광미는 0.0041 ~ 0.5348으로 나타나 중금속에 따라 큰 차이가 있었다. 중금속의 반응속도는 pH 3.0일 때 폐석에서 $Zn > Cd > Cu >$

Ni > Pb, 광미에서는 Ni > Cu > Cd > Zn > Pb의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났고, pH 5.6일 때 폐석에서 Cd > Ni > Zn > Cu > Pb, 광미에서 Ni > Zn > Cu > Cd > Pb의 순으로 용출이 빨리 일어나는 것으로 나타났다.

Table 5. The rate constant(b), coefficients of determination(r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 3.0, HCl).

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.0410	0.0132	$y = 0.041x - 2.2633$	$y = -0.0132x + 0.0275$	0.014*	0.0842
Cu	0.0202	0.0309	$y = -0.0202x + 0.0565$	$y = -0.0309x + 1.0376$	0.4342*	0.4957*
Pb	0.0005	0.0020	$y = -0.0005x + 4.2481$	$y = -0.002x + 1.7692$	0.0025	0.0322
Ni	0.0046	0.1011	$y = 0.0046x + 1.9056$	$y = 0.1011x + 0.6073$	0.2793	0.3563
Zn	0.0946	0.0079	$y = -0.0946x + 1.5252$	$y = 0.0079x + 1.8354$	0.161	0.4304

b : rate constant of metal release
 r^2 : coefficient of determination
 * : significant at $P < 0.05$

Table 6. The rate constant(b), coefficients of determination(r^2) and regression equation for release of heavy metals in Coal wastes & Tailing (pH 5.6, HCl).

Element	b		Regression equation		r^2	
	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing	Coal wastes	Tailing
Cd	0.1127	0.0136	$y = -0.1127x - 2.2669$	$y = -0.0136x - 0.2219$	0.6002*	0.3167
Cu	0.0015	0.0200	$y = 0.0015x - 0.0229$	$y = -0.02x + 0.8913$	0.0159	0.396
Pb	0.0002	0.0041	$y = 0.0002x + 4.2333$	$y = 0.0041x + 1.7016$	0.0004	0.0671
Ni	0.1000	0.5348	$y = 0.1x - 1.1492$	$y = 0.5348x - 1.5141$	0.1439	0.5757
Zn	0.0426	0.0481	$y = 0.0426x + 0.521$	$y = 0.0481x - 0.2048$	0.1605	0.5749

b : rate constant of metal release
 r^2 : coefficient of determination
 * : significant at $P < 0.05$

3. 결론

본 연구는 광산폐기물에 대한 이화학적 특성 및 중금속의 존재형태를 조사하고, 그에 따른 중금속의 이동 가능성을 규명하였으며, 광폐재에 대한 pH와 반응시간에 따른 용출실험을 통해 중금속의 용출특성을 파악하기 위해 수행되었다.

1. 연구시료의 이화학적 특성에서는 광미보다는 석탄폐재가 강한 산성을 나타냈다.
2. 석탄 폐석 및 광미의 중금속 함량은 전지역에서 토양 및 지각의 평균함유량을 초과하여 중금속으로 오염되어 있으며, 특히 Cu가 두 시료에서 가장 높은 농도를 보였다.
3. 조사지역 내 시료의 존재형태는 납의 경우 불용성 형태가 주를 이루었으나, 카드뮴이나 구리는 이동성이 큰 adsorbed fraction과 carbonate fraction의 비율이 10% 내외로 강우나 바람에 의해서 쉽게 하천이나 주변 토양으로 이동될 수 있을 것으로 판단되었다.
4. 각 중금속의 반응속도상수를 비교한 결과 석탄폐석이 다소 높은 결과를 나타냈으며, 각 중금속에 따라 용출속도에서 큰 차이를 나타냈다. 따라서 광산폐기물에 존재하는 중금속은 폐기물 중

류, 중금속의 종류 및 실험방법에 따라 용출 특성이 각기 다르게 나타날 것으로 판단되며, 자연 환경조건에 따라서도 용출 정도가 다를 것으로 사료된다.

4. 참고문헌

1. Forstner, U. and W. Salomon. 1991. Mobilization of metals from sediments, *Metals and Their compound in environment*, Ed. by E, Merian, p.379-398.
2. Park, Y.A. 1996. Designing and applicability of soil pollution indices for estimating quality of soil polluted with heavy metals and arsenic, *J. of KOSES* 1(1):47-54.
3. Shepard, F. P., 1954, Nomenclature Based on sand-silt-clay ratios, *J. Sed. Pet.* 24:151-158.
4. Hakanson, L. and M. Jansson. 1983. *Principles of lake sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, 316.
5. Tessier, A., P.G.C. Campbell, M. Bisson. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7):844-851.
6. Bowen, H.J.M. 1979, *Environmental chemistry of the elements*, Academic press, London.
7. Pais, Istvan and Jones Jr. 1997, *Trace elements*, CRC., Lucie Press.
8. Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. 1979, *Geochemistry in Mineral Exploration* : Academic Press, pp.549-581.
9. Bear, F.E. 1964, *Chemistry of the soil*, (2nd ed); Reinhold Publishing Corp., New York, p.246
10. Kloke, A. 1979. Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, nickel in plants grown on contaminated soil: UN-ECE Symp.
11. Levinson, A.A. 1974. *Introduction to exploration geochemistry*: Applied Publishing Ltd., May Wood, p.614