

토양 중 중금속 존재형태에 따른 중금속 처리효율 비교

김은정¹ · 백기태^{1,2,†}

¹전북대학교 생리활성소재과학과, ²전북대학교 환경공학과

Effect of Metal Speciations on Heavy Metal Removal from Contaminated Soils

Eun Jung Kim¹ and Kitae Baek^{1,2,†}

¹Department of Bioactive Material Sciences, Chonbuk National University, Jeonju 561-675, Korea

²Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-675, Korea

Received May 27, 2014/Revised June 16, 2014/Accepted June 19, 2014

Solid-state species of heavy metals in soils play important roles in regulating the mobility and fate of heavy metals in the environment. Therefore, accurate evaluation of metal speciations present in soils is crucial for developing effective remediation strategies. In this study, we investigated metal speciations and their effects on metal removal efficiencies in highly contaminated soils with heavy metals including As, Pb, Cu, and Zn from smelting and mining. Sequential extraction was employed to evaluate solid-state speciation of metals in soils and metal removal efficiencies were evaluated by soil washing with various washing reagents. Metal removal rates were highly affected by metal speciation in soils. In the smelter-1 soil, metals were primarily bound to amorphous oxides and relatively high removal efficiencies of metals were observed by soil washing. On the other hand, in the smelter-2 soil, metals were mainly associated with crystalline oxides and sulfides and their removal rates by soil washing were low. In the mine soils, arsenic was primarily present as scorodite phase and other metals were mainly present as sulfides, which resulted in low metal extraction rates by common inorganic acids.

Key words: Heavy metals, soil, Speciation, Soil washing

1. 서 론

광산과 제련소 부근 토양 중 비소 및 중금속의 오염이 심각하게 나타나고 있으며 토양 중 중금속의 오염은 주변 지표수 및 지하수, 그리고 농작물을 오염시켜 궁극적으로는 인체에 심각한 위해를 끼칠 수 있기 때문에 효과적으로 중금속 오염 토양을 복원하는 기술 개발이 요구되고 있다.

토양 중 중금속을 정화하기 위한 방법으로는 고형화/안정화(solidification/stabilization), 토양세척(soil washing), 식물정화(phytoremediation), 동전기적정화(electrokinetic remediation) 등이 사용되고 있다.¹⁾ 고형화/안정화 처리는 토양 중 중금속을 화학약품 등을 이용하여 이

동성이 적은 형태로 변형시켜 처리하는 방법이다. 하지만 국내에서는 2009년 토양오염공정시험법이 토양 중 중금속 농도를 측정하기 위한 방법이 1N HCl을 이용한 추출법에서 왕수를 이용한 중금속 추출법으로 개정되어 고형화/안정화 처리로는 토양오염기준치를 만족시킬 수 없게 되었다. 따라서 현재 국내에서는 토양으로부터 중금속을 물리/화학적으로 완전히 분리해 내어 정화하는 토양세척공정이 중금속으로 오염된 토양을 복원하기 위하여 가장 많이 사용되고 있다. 토양세척공정은 무기/유기 산, 염기, 계면활성제, 킬레이트제, 산화/환원제 등의 세척제를 이용하여 토양 중 중금속을 추출하여 토양 중 중금속을 정화하는 공정으로 세척제와 중금속의 종류에 따라 처리효율이 영향을 받는다.²⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

토양 중 중금속은 오염원과 토양 광물의 성상에 따라 여러 형태로 존재하고 있다. 토양이 중금속으로 오염되게 되면 중금속은 토양 광물과 흡착이나 탈착, 침전, 산화/환원 등과 같은 여러 반응으로 인하여 토양 환경 중에서 다양한 형태로 존재하게 된다.³⁾ 일반적으로 중금속은 토양 중 이온교환성 형태, 탄산염 결합형태, 철/망간 산화물 결합형태, 유기물 결합형태, 황화물 및 잔류상 등으로 존재하며 이러한 토양 중 중금속의 존재형태는 토양오염 복원 시 중금속의 제거효율에 큰 영향을 줄 수 있다.⁴⁾ 따라서 토양 중 중금속의 존재형태를 정확하게 평가하는 것이 효과적으로 중금속의 정화기술을 선정하고 개발하는데 있어 중요하다. 중금속의 존재형태를 알아보기 위하여 연속추출방법과 synchrotron X-ray absorption spectroscopy (XAS)와 같은 분광기(spectroscopic technique)를 이용한 방법이 사용되고 있다.^{4,7)} 연속추출법은 토양 중에 특정 광물상에 결합되어 있는 중금속을 선택적으로 추출해 내어 토양 중 중금속의 존재형태를 비교적 간단하게 평가하는 유용한 방법으로 많은 연구에서 사용되어 지고 있다.^{4,7)}

현재 국내에서 중금속으로 오염된 토양을 복원하기 위하여 토양세척공정이 널리 적용되고 있지만 중금속의 존재형태에 따른 세척제의 처리효율에 관한 고려와 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 중금속의 존재형태는 토양 중 중금속의 이동성에 영향을 주기 때문에 중금속의 정화효율에 큰 영향을 주게 된다. 따라서 본 연구에서는 연속추출법을 이용하여 토양 중 존재하는 중금속의 존재형태를 알아보고 다양한 토양 세척제를 사용하여 토양세척법에 의한 중금속의 처리효율을 존재형태에 따라 비교하여 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 토양시료 및 분석

본 연구에서는 구 장항제련소(충청남도 장항) 인근 두

지점에서 채취한 토양(smelter-1, smelter-2)과 송천광산 광미(강원도 강릉)에서 채취한 토양(mine)을 대상으로 실험을 수행하였다. 모든 토양은 표토층(0~30 cm)에서 채취하였으며 풍건 후 2-mm 체를 친 후 물리화학적 성상 분석을 수행하였다. 연속추출과 토양세척 실험은 입경이 75 μm 미만의 미세토에 대하여 수행하였다.

토양의 입도 분포는 ASTM 표준분석방법 D422-63 방법⁸⁾을 이용하였으며 pH는 1:5 토양: 증류수 현탁액에서 측정하였다. 유기탄소와 황 함량은 원소 분석기(Vario El, Elementar, Germany)를 이용하여 분석하였으며 토양 중 주요원소와 중금속 농도는 왕수추출 후 ICP-OES (Agilent Tech, USA)를 이용하여 분석하였다. 토양 중 광물학적 조성은 X선 회절분석(XRD, MAX-2500, Rigaku, Japan)을 통하여 평가하였다.

연속추출법에 의한 비소를 포함한 중금속의 존재형태 분석은 1) 이온교환 형태, 2) 강하게 흡착된 형태 (비소), 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 구분하여 순차적으로 추출하였으며⁷⁾ 표 1에 추출 조건을 나타내었다. 연속추출 시 2) 단계 추출의 경우 특별히 비소에 국한되며 비소를 제외한 다른 중금속에 대하여서는 1)단계와 2)단계를 합하여 이온교환 형태로 평가하였다.

2.2. 토양세척

토양세척실험은 토양:세척제 비를 1:25로 하여 24시간 동안 20°C에서 150 rpm으로 교반하여 수행하였다. 세척제는 일반적으로 세척제로 널리 사용되고 있는 산 세척제인 HCl, HNO₃, H₃PO₄의 무기산과 옥살산(oxalic acid), 시트르산(citric acid)의 유기산과, 염기 세척제인 NaOH, 킬레이트제인 EDTA, 환원제로 dithionite, 산화제로 H₂O₂를 사용하였다. 모든 세척제의 농도는 0.1 M로 일정하게 적용하였으며 추가적인 pH 보정은 하지 않았다. 토양세척 반응 후 모든 시료는 7000 rpm에서 5분

Table 1. Sequential extraction procedure

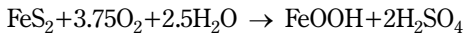
Step	Extractable phase	Reagents	Extraction conditions
1	Exchangeable	0.05M(NH ₄) ₂ SO ₄	4 h shaking, room temperature
2	Specifically sorbed (As)	0.05MNH ₄ H ₂ PO ₄	16 h shaking, room temperature
3	Bound to amorphous oxides	0.2M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ /H ₂ C ₂ O ₄ , pH 3	4 h shaking in the dark, room temperature
4	Bound to crystalline oxides	0.2M(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ / H ₂ C ₂ O ₄ +0.1MC ₆ H ₈ O ₆ , pH 3	30 min, 96±3°C
5	Residual (Bound to organic matter, sulfide, and aluminosilicate minerals)	aqua regia (3:1HCl:HNO ₃)	1 hr, 77°C

간 원심분리 후 여과하여 ICP-OES를 이용하여 여과액 중 중금속의 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 토양의 물리화학적 · 광물학적 특성

본 연구에서 사용된 제련소 토양과 광산 토양 중 중금속 농도를 토양오염우려기준 1지역 기준치와 비교하여와 표 2에 나타내었으며 토양의 물리화학적 성상은 표 3에 나타내었다. 세 토양 중 비소의 농도는 118, 700, 82300 mg/kg으로 제련과 광산활동으로 인하여 토양 중 비소의 오염이 심각하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이외에 제련소 토양 중 납농도가 기준치를 초과하였으며 광산토양의 경우 납, 구리, 아연이 고농도로 검출되었다. 제련소 토양의 pH는 5.22, 6.21로 약산성을 나타내는 반면 광산토양의 pH는 2.35로 강산성은 보여주었다. 이러한 산성 pH는 광산 토양에서 흔히 존재하는 황화광물인 황철광(pyrite, FeS₂)이 다음 반응과 같이 산화되어 강산인 황산이 생성되었기 때문인 것으로 보인다.⁹⁾



토성 분석결과 제련소 토양의 경우 점토질 양토(clay loam)로 점토질의 비율이 비교적 높게 나타난 반면 광산토양의 경우 모래로 존재하는 비율이 높은 사양토(sandy loam)로 나타났다.

토양 중 광물학적 조성을 XRD를 이용하여 분석하였다(Fig. 1). 제련소 토양 중 주된 광물은 석영(quartz),

백운모(muscovite), 고력석(kaolinite)으로 검출되었으며 smelter-2 토양의 경우 철산화물인 침철석(goethite)이 검출되었다. 하지만 비소를 포함한 다른 중금속과 관련된 광물은 XRD 분석에서 검출되지 않았다. 반면, 광산 토양의 경우 석영과 함께 비산철인 스코로다이트(scrodite, FeAsO₄·2H₂O)가 주된 광물로 검출되었다. 스코로다이트는 FeAsS나 As₂S₃, AsS와 같은 비소 황화물이 산화되어 생성되는 이차광물로 광산지역이나 비소로 오염된 토양에서 자주 검출된다¹⁰⁾. 이외에 광미토양에서 황철석(pyrite), jarosite(KFe₃(SO₄)₂(OH)₆), 백운모가 검출되었다.

3.2. 연속추출법에 의한 중금속의 존재형태

토양 중 중금속의 존재형태를 살펴보기 위하여 5단계 연속추출을 수행하여 결과를 그림 2에 나타내었다. 추출용매를 달리하여 1) 이온교환 형태, 2) 강하게 흡착된 형태(비소), 3) 비결정질 산화물에 결합된 형태, 4) 결정질 산화물에 결합된 형태, 5) 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상으로 구분하여 순차적으로 추출하였으며 일반적으로 연속 추출 시 뒷단계에서 추출될수록 광물과 강하게 결합되어 있는 것으로 볼 수 있다. 그림 2에서 보이듯이 비소를 비롯한 중금속은 토양에 따라 다른 형태로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. smelter-1 토양 중 비소는 주로 비결정질 산화물에 결합된 형태(58%)로 존재하며 12%만 결정질 산화물 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 납과 구리의 경우도 비소와 마찬가지로 주로 비결정질 산화물에 결합된 형태로 존재하는 것으로 나타났으며 아연의 경우 50% 가량이 황화물 및 잔류상으로 존재하였다. 반면, smelter-

Table 2. Heavy metal concentrations of soil samples (unit: mg/kg)

	Smelter-1	Smelter-2	Mine	Korea Concerning Level*
As	118	700	82300	25
Pb	386	360	28000	200
Cd	1.83	1.79	11.8	4
Cu	154	29.7	435	150
Ni	16.2	7.53	43.2	100
Zn	92.9	90.0	2790	300

Table 3. Physical and chemical properties of soil samples

	pH (1:5)	Fe (%)	Al (%)	S (%)	Organic C (%)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)
Smelter-1	5.22	4.6	1.16	0.23	0.76	20.2	49.8	30
Smelter-2	6.21	2.67	1.25	0.056	0.64	30	40.8	29.2
Mine	2.35	18.9	0.38	11.9	1.05	78.9	6.92	14.2

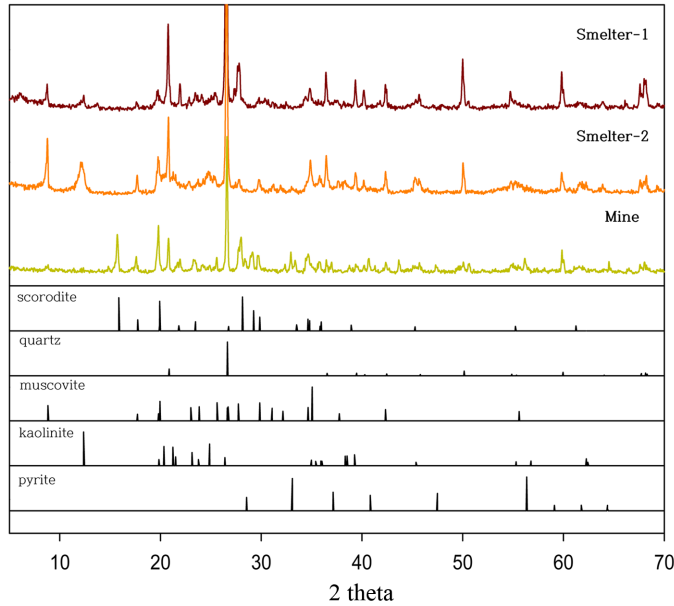


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of soil samples.

2 토양의 경우 비소는 대부분 결정질 산화물에 결합된 형태(45%)와 황화물 및 유기물에 결합된 형태와 잔류상(35%)으로 존재하였다. smelter-2 토양 중 납과 구리 역시 비소와 마찬가지로 50% 이상이 결정질 산화물과 황화물/유기물에 결합된 형태로 존재하는 것으로 나타났다. smelter-2 토양 중 중금속은 4-5 단계에 비교적 높은 비율이 존재하며 이는 토양 중 중금속이 토양 광물과 강하게 결합하여 존재하는 것을 의미하며 환경 중 중금속의 이동성이 낮을 것으로 여겨진다. 반면 smelter-1 토양 중 중금속은 대부분 4단계 이전에서 추출되어 환경 중 이동성이 높을 것으로 추정할 수 있다.

mine 토양의 경우 대부분의 비소가 비결정질/결정질 산화물에 결합된 형태로 존재하는 것으로 나타났다. XRD 분석 결과 비산철이 주된 비소광물로 제련소 토양에서 보여진 비결정/결정질 산화물에 결합된 비소 형태와는 달리 스코로다이트가 연속추출 시 3, 4단계에서 추출된 것으로 이것은 이전 연구에서 확인할 수 있었다.¹¹⁾ 납의 경우 제련소 토양과 달리 대부분(96%)이 5 단계에서 추출되어 황화물의 형태로 존재하는 것으로 여겨진다. 납은 환경 중에서 PbS 형태로 흔히 검출되고 있으며 mine 토양 중 황의 함량이 11.9%로 높은 농도로 존재하고 있는 것을 봤을 때 FeS₂와 함께 납이 황화물로 존재하고 있을 것으로 여겨진다.

이와 같이 토양 중 중금속의 존재형태에 있어서 중금

속의 특성과 함께 토양의 광물학적 특성이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다.

3.3. 토양세척

본 연구에서는 토양 중 중금속의 존재형태가 중금속의 정화 효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 일반적으로 토양세척공정에서 세척제로 널리 사용되고 있는 산/염기, 킬레이트제, 산화/환원제를 사용하여 토양 중 비소, 납, 구리, 아연의 추출효율을 살펴보았다 (Fig. 3). 실험결과 아연을 제외한 비소, 납, 그리고 구리의 추출효율이 모든 세척제에 대하여 smelter-1 토양에서 상대적으로 높은 것을 확인할 수 있었다. smelter-1 토양의 경우 연속추출 시 아연을 제외하고 전체 중금속의 50% 이상이 1-3단계에서 추출되어 토양 중 중금속과 토양 광물과의 결합이 상대적으로 약하여 환경 중 이동성이 클 것으로 예상할 수 있었다. 따라서 이로 인하여 다른 토양에 비해 모든 세척제에 대하여 상대적으로 높은 추출효율을 보여준 것으로 여겨진다.

비소의 추출효율은 모든 세척제에 대하여 smelter-1 토양에서 상대적으로 높았으며, smelter-2 토양과 mine 토양의 경우 50% 미만의 낮은 추출효율을 보여주었다. 세척제의 종류에 따라 smelter-1 토양의 경우 옥살산(87%) > H₃PO₄(70%) > NaOH(53%) > 시트르산(47%) 순으로 높은 추출효율을 보여주었고, smelter-2 토양의

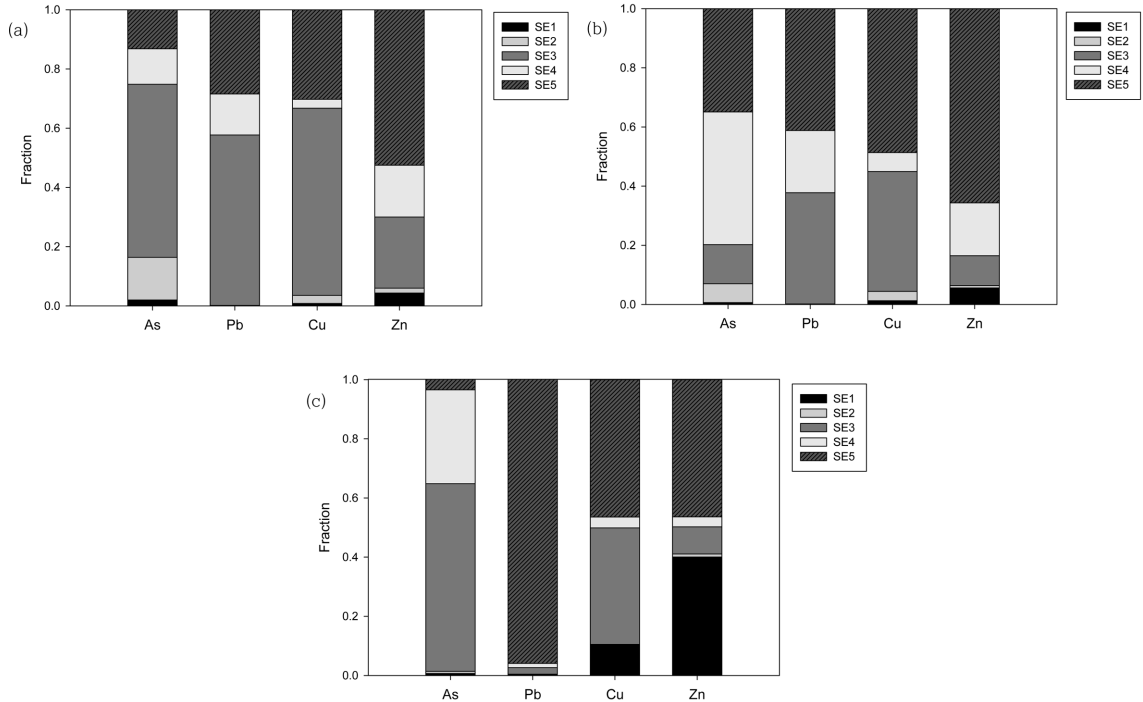


Fig. 2. Sequentially extracted fractions of heavy metals from (a) smelter-1, (b) smelter-2, and (c) mine soil samples.

경우 옥살산(26%) > NaOH(23%) > H_3PO_4 (19%), mine 토양의 경우 옥살산(41%) > EDTA(27.4%) \approx NaOH(26.6%) > dithionite(18%) 순의 추출효율을 보여주었다. 일반적으로 질산, 염산과 같은 강산을 토양 중 중금속을 추출하기 위하여 널리 사용되어 왔다. 산에 의해 중금속은 i) 토양 광물로부터 탈착, ii) 금속 화합물의 용출, iii) 중금속과 결합되어 있는 철/망간 산화물의 용출과 같은 메커니즘에 의해 토양으로부터 추출될 수 있다.²⁾ 하지만 비소 추출의 경우 일반적으로 많이 사용되는 질산이나 염산을 사용하였을 때 추출이 다른 유기산이나 인산에 비하여 효과적이지 않는 것을 볼 수 있었다. 이는 산성 조건에서 음전하를 띠는 비소가 양전하는 띠는 토양광물에 의해 재흡착이 이루어졌기 때문인 것으로 여겨진다. 반면 모든 토양에서 세척제 중 유기산인 옥살산을 이용하였을 때 추출효율이 가장 높게 나타났는데 이는 옥살산이 약한 환원제이며 동시에 철과 강한 결합을 형성하는 킬레이트제로 작용하여 철을 효과적으로 용출시키며 철과 결합되어 있는 비소를 추출해 내었기 때문인 것으로 보인다. 특히 mine 토양의 경우 옥살산을 이용하였을 때 비소의 추출효율이 41%를 보여주었지만 다른 산을 이용하였을 때 비소의 추

출(<2%)이 거의 이루어지지 않았다. mine 토양에 존재하는 비소의 주된 형태인 스코로다이트의 경우 산성 조건에서 매우 안정적으로 존재한다.¹²⁾ 하지만 옥살산의 경우 환원제와 킬레이트제로 작용하여 스코로다이트가 일부 환원성/비환원성(킬레이트)으로 용출되어 비교적 높은 추출효율을 나타낸 것으로 여겨진다. 인산의 경우 다른 무기산과 달리 산에 의한 용출과 함께 비소와 경쟁반응을 하는 PO_4^{2-} 음이온 리간드 치환반응에 의해 제련소 토양 중 비소를 효과적으로 추출해 낸 것으로 보인다.

토양 중 납의 추출 역시 비소와 마찬가지로 비결정질 산화물에 결합된 형태로 존재하는 비율이 높은 smelter-1 토양에서 상대적으로 높은 추출효율을 보여주었다. 납이 비결정질/결정질 철 산화물에 결합된 형태로 존재하고 있는 제련소 토양의 경우 강산인 염산과 질산, 킬레이트제인 EDTA를 사용하였을 때 높은 추출효율을 보여준 반면 대부분의 납이 황화물 형태로 존재하고 있는 mine 토양의 경우 산을 사용하였을 때 추출이 거의 이루어지지 않았으나 EDTA를 사용하였을 때 90%의 제거율을 보여주었다. EDTA의 경우 강한 킬레이트제로 황화물 형태로 존재하는 납과 강한 결합을 형성하여 mine

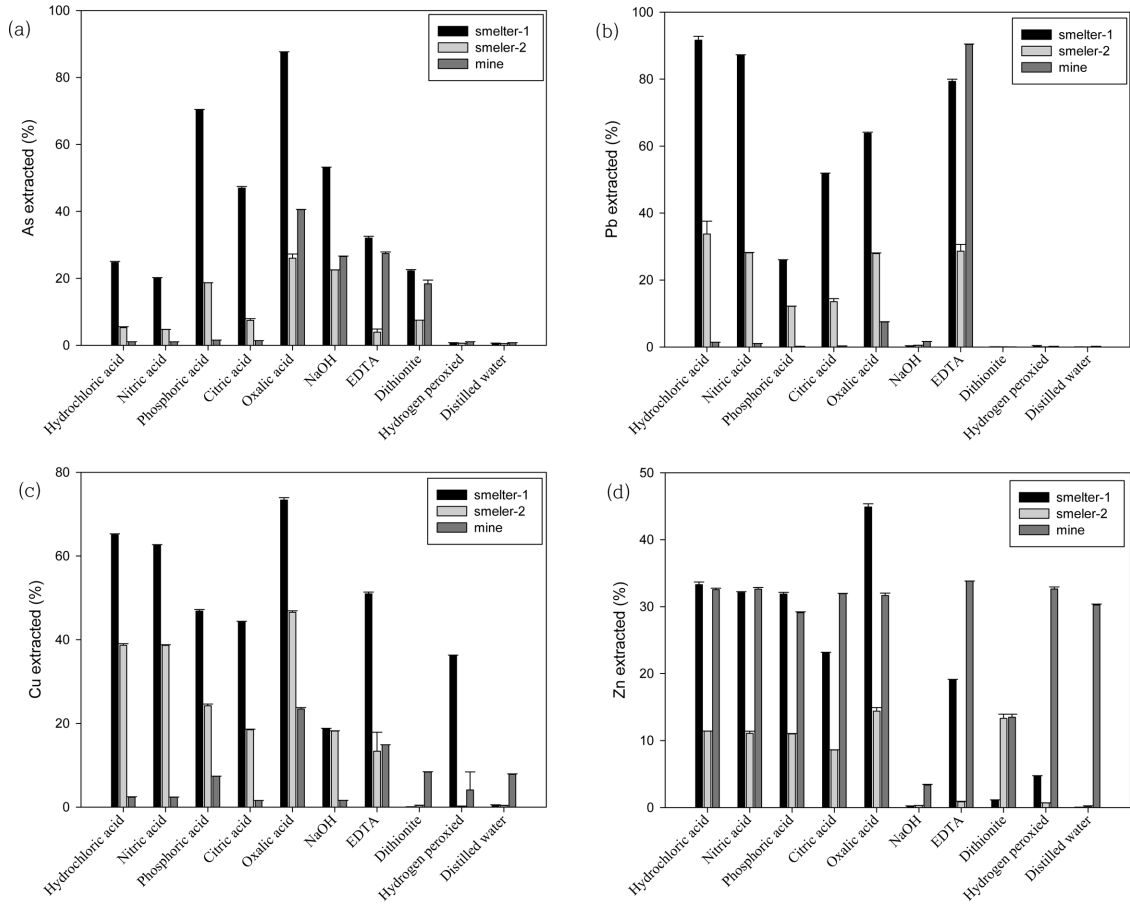


Fig. 3. Extraction rate (%) of (a) As, (b) Pb, (c) Cu, and (d) Zn by common soil washing reagents from soil samples.

토양 중 납을 효과적으로 추출해 낸 것으로 보인다. 구리의 경우 모든 토양에 대하여 옥살산을 사용하였을 때 가장 높은 추출효율을 보여주었으며 제련소 토양의 경우 무기산에 의해서도 구리가 비교적 높은 효율로 추출되었다. 아연의 경우 적용한 모든 세척제에 대하여 낮은 추출효율을 보이고 있으며 mine 토양 중 아연의 경우 연속추출 시 30% 가량이 1단계 이온교환형태로 존재하였는데 이러한 이온교환형태로 존재하는 아연은 토양 중에 가장 약하게 결합하여 존재하여 토양 세척 시 증류수를 포함한 대부분의 세척제에 용출되어 추출된 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 제련소와 광산에 의해 오염된 토양 중 존재하는 비소, 납, 구리, 아연에 대하여 연속추출을 이

용하여 존재형태를 알아보고 토양세척법에 의한 중금속의 처리효율을 비교하여 보았다. 토양 중 중금속은 중금속의 특성 뿐 아니라 토양의 광물학적 특성에 따라 다른 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 세 토양 중 smelter-1 토양의 경우 대부분의 중금속이 비결정질 산화물에 결합하여 존재하며 5단계 연속추출 중 3단계 이전에 대부분 추출되어 환경 중 중금속의 이동성이 큰 형태로 존재하며 토양 세척에 의하여 높은 제거율을 얻을 수 있었다. 반면 smelter-2 토양 중 중금속의 경우 결정질 산화물에 결합한 형태와 황화물을 포함한 잔류상에 존재하는 비율이 높게 나타나 환경 중 이동성이 낮을 뿐 아니라 낮은 추출효율을 보여주었다. mine 토양의 경우 비소와 납, 아연 등 중금속의 농도가 고농도로 존재하며 제련소 토양과 달리 토양 중 중금속이 스코로다이트와 같은 비소광물과 황화물형태로 높은 비율이 존재하고 있었으며 추출효율 역시 제

련소 토양과는 다른 양상을 보여주었다. 이와 같이 본 연구에서 중금속의 존재형태가 토양세척에 의한 중금속의 처리효율에 크게 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 연구에서 세척제의 종류에 따라 중금속의 처리 효율이 다른 양상을 보여주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 염산과 질산과 같은 강산의 경우 비소를 제외한 산화물에 결합되어 있는 다른 중금속의 제거에 효과적이었으며, 반면 EDTA와 같은 강한 킬레이트제는 황화물에 결합되어 있는 중금속을 제거하는 데 있어서 효과적이었다. 약한 환원제이며 킬레이트제로도 사용되는 유기산인 옥살산의 경우 산화물과 황화물에 결합되어 있는 비소를 포함한 모든 중금속에 대하여 전반적으로 높은 제거효율을 보여 주고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 토양에 존재하는 중금속의 존재형태를 이해하고 존재형태에 적합한 정화방법을 선정하고 개발하는 과정이 토양 중 중금속을 효과적으로 정화하는 데 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 환경산업기술원의 GAIA 연구개발사업(201300550006)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. C. N. Mulligan, R. N. Yong, and B. F. Gibbs, "Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation", *Engineering Geology*, **2001**, 60, 193-207.
2. G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, and M. Richer-Lafleche, "Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications", *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 152, 1-31.
3. E. J. Kim and B. Batchelor, "Macroscopic and X-ray photoelectron spectroscopic investigation of interactions of arsenic with synthesized pyrite", *Environmental Science and Technology*, **2009**, 43, 2899-2904.
4. A. J. Zimmerman and D. C. Weindorf, "Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures", *International Journal of Analytical Chemistry*, **2010**, 2010, 1-7.
5. Y. Arai, A. Lanzirrotti, S. R. Sutton, M. Newville, J. Dyer, and D. L. Sparks, "Spatial and temporal variability of arsenic solid-state speciation in historically lead arsenate contaminated soils", *Environmental Science and Technology*, **2006**, 40, 673-679.
6. N. K. Niazi, B. Singh, and P. Shah, "Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy", *Environmental Science and Technology*, **2011**, 45, 7135-7142.
7. W. W. Wenzel, N. Kirchbaumer, T. Prohaska, G. Stinger, E. Lombi, and D. C. Adriano, "Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure", *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 436, 309-323.
8. ASTM, "Standard test method for particle-size analysis of soils", **2002**.
9. J. B. Dixon and D. G. Schulze, "Soil mineralogy with environmental applications", **2002**, Soil Science Society of America, Inc. Publishing, USA.
10. P. L. Smedley and D. G. Kinniburgh, "A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters", *Applied Geochemistry*, **2002**, 17, 517-568.
11. E. J. Kim, J. C. Yoo, and K. Baek, "Arsenic speciation and bioaccessibility in arsenic-contaminated soils: Sequential extraction and mineralogical investigation", *Environmental Pollution*, **2014**, 186, 29-35.
12. D. Langmuir, J. Mahoney, and J. Rowson, "Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (FeAsO₄·2H₂O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2006**, 70, 2942-2956.