

균질한 매질 내 Calcium polysulfide 주입에 따른 고농도 중금속 오염 지하수 정화 타당성 검토

고현우¹ · 주진철^{2*} · 남경필³ · 문희선⁴ · 윤성희³ · 이동휘¹ · 장소예²

¹한밭대학교 환경공학과

²한밭대학교 건설환경공학과

³서울대학교 건설환경공학부

⁴한국지질자원연구원 기후변화대응연구본부 지하수환경연구센터

Feasibility Evaluation for Remediation of Groundwater Contaminated with Heavy Metal using Calcium Polysulfide in Homogeneous media

Hyeon Woo Go¹ · Jin Chul Joo^{2*} · Kyoungphile Nam³ · Hee Sun Moon⁴
Sung Hee Yoon³ · Dong Hwi Lee¹ · So Ye Jang²

¹Department of Environmental Engineering, Hanbat National University

²Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat National University

³Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University

⁴Groundwater Environment Research Center, Climate Change Response Research
Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

ABSTRACT

In this study, column tests using relatively uniform Jumunjin sand media were conducted to evaluate the feasibility of calcium polysulfide (CaS_x, CPS) in removing high concentration of Zn²⁺ in groundwater. The injected CPS solution reacted rapidly with Zn²⁺ in artificial groundwater and effectively reduced Zn²⁺ by more than 99% through metal sulfide precipitation. Since the density ($d = 1.27 \text{ g/cm}^3$) of CPS solution was greater than that of water, CPS solution settled down rapidly while capturing Zn²⁺ and formed stable CPS layer similar to dense nonaqueous phase liquid. Mass balance analysis on Zn²⁺ in CPS solution suggested that CPS solution effectively reacted with Zn²⁺ to form metal sulfide precipitates except for high groundwater seepage velocity of 400 cm/d. With greater groundwater seepage velocity, injected CPS did not completely dissolve at the CPS-water interface, but a partially-misible CPS layer continuously moved and reacted with Zn²⁺ in the direction of groundwater flow. Since hydraulic conductivity (K_h) decreased slightly due to the generated metal precipitates in the inter-pores of media, injection of CPS solution should be optimized to prevent clogging. As evidenced by both XRF and SEM/EDS results, ZnS precipitates were clearly observed through the reaction between the CPS solution and Zn²⁺. Further study is warranted to evaluate the feasibility of CPS to remove high-concentration heavy metal-contaminated groundwater in complex and heterogeneous media.

Key words : Calcium polysulfide, Clogging, Column test, Heavy metal, Groundwater, Metal sulfide precipitation

1. 서 론

주저자: 고현우, 석사
공저자: 남경필, 교수; 문희선, 책임연구원; 윤성희, 석사; 이동휘, 석사; 장소예, 석사
*교신저자: 주진철, 교수
Email: jincjoo@hanbat.ac.kr

Received : 2023. 01. 19 Reviewed : 2023. 02. 01

Accepted : 2023. 02. 09 Discussion until : 2023. 04. 30

폐광산 및 제련소에서 진행되는 채광, 선광, 제련 작업에 의하여 생성되는 폐석, 광석광물, 광산폐수 등 광산폐기물은 집중강우나 강풍에 의하여 광물질과 지표수가 반응하는 경우, 산성 광산 배수(Acid Mine Drainage, AMD)가 발생한다. AMD는 낮은 pH와 고농도의 중금속을 포함하고 있어 주변 수계와 토양, 지하수로 중금속의 확산

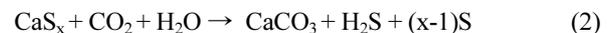
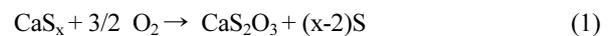
및 오염을 발생 시킨다(Cheong et al., 1998; Lee, 2009; Ji et al., 2010). 특히 주변 지표수, 지하수 및 토양으로 유출된 중금속의 경우 농작물 섭취, 지하수 음용을 통해 인근 거주 주민들의 체내로 유입되어 건강에 심각한 위험을 발생시키는 것으로 보고되고 있다(Jung et al., 2006; Lee et al., 2015).

폐광산이나 제련소 주변 오염된 지하수의 경우 광산 환경에 따라 다양한 지구화학적 특성을 나타내며 지표수와 비교하여 높은 농도의 중금속(Fe, Mn, Zn, Cu, Cd 등)을 함유하고 있다(Banks et al., 1997). 이러한 중금속은 비분해성 물질로, 완전한 분해를 통한 처리가 불가능하기 때문에(Song et al., 2007; Lee, 2010) 일반적으로 양수 처리(pump & treat)를 통해 이온교환, 여과, 역삼투법 등의 다양한 공법을 적용하고 있으나, 지질학적 매질 내에 중금속의 오염수준이 상대적으로 복잡하고 용존 중금속의 지중 내 분포가 매우 다양한 경우 굴착 후 양수처리 공법을 적용하는 것은 선택에 제한이 있다(Song et al., 2007; US DOE, 2007; Lee, 2010). 따라서 지중 내 중금속의 처리를 위해 용존 중금속의 이동도(mobility)를 저하시켜 대수층 내에 원위치 고정화(in situ stabilization)하거나 산화/환원(oxidation/reduction)을 통한 화학적 침전법(chemical precipitation)을 통해 생물권에서 완전히 격리 또는 위해도를 저감하는 반응벽체(permeable reactive barrier), 원위치 생물정화공법(in situ biological transformation of metal contaminants), 원위치 화학처리법(in situ chemical treatment), 원위치 산화환원공법(in situ redox manipulation, ISRM) 등 다양한 정화공법이 연구 및 적용되어 왔다(Fruchter, 2002; U.S. EPA, 2002; U.S. DOE, 2007; Hashim et al., 2011).

지중 내 다양한 중금속 정화공법 중 in situ redox manipulation(ISRM) 공법이란 환원제(reductant) 주입을 통해 화학적으로 환원 상태의 구역(zone)을 생성하고 지하수 흐름에 따라 오염물이 반응구역(reductive treatment zone)을 통과하는 경우 오염물의 형태를 변형(transformation) 및 고정화(immobilization) 시키는 정화공법으로(Sevougian et al., 1994; Fruchter, 2002; Hashim et al., 2011) 액상 또는 기상의 환원제를 주입하여 지중 내 환원조건을 형성해 다양한 종류와 농도의 중금속을 효과적으로 제어한다. 또한 오염지점(source zone) 및 확산지점(plume)에 주입정(injection well)을 통하여 환원제의 직접 주입이 가능하고, 공간적 제약 극복이 가능하다는 장점을 가지고 있다(Fruchter, 2001; Fruchter, 2002).

ISRM에 사용되는 다양한 환원제 중 calcium polysulfide

(CaS_x, CPS)는 중금속에 대한 강력한 환원 능력을 가지고 있어 지하수 내 존재하는 다양한 종류의 중금속을 황화물(sulfide) 형태로 침전시켜 지중에 적용할 수 있는 환원제로 보고되어 왔다(Jacobs, 2001; Zhong et al., 2009). CPS의 경우, 겔보기색은 노란색에서 주황색을 띄며 사슬(chain) 결합이 가능한 황의 개수가 2~7개의 다양한 형태로 존재하며 CaS₅가 가장 일반적인 형태로 알려져 있고(Borgwardt, 1984), pH 6~11 범위에서 pH가 감소됨에 따라 황 사슬이 분해되는 것으로 보고된다(Gun et al., 2004; Kamyshny et al., 2007). 특히 지중 내 다양한 환경(지하수 수질의 이화학적특성, 대수층 특성, 지하수 내 미생물의 영향 등)에 비교적 큰 영향을 받지 않고 산소 또는 물, 이산화탄소와 반응하여 티오황산칼슘(CaS₂O₃) 또는 황화수소(H₂S) 등을 빠른 속도로 생성하고 생성된 티오황산칼슘, 황화수소가 2가 중금속(M²⁺)과 반응하여 metal sulfide(MS) 형태로 중금속을 침전시켜 매우 안정적으로 중금속의 침전 및 고정화를 유도하는 것으로 알려져 있다(Yahikozawa et al., 1978; Dahlawi et al., 2017). CPS와 중금속(M²⁺)의 자세한 반응식은 Eqs. (1)~(4)에 제시하였다.



M²⁺ : represents the heavy metal cations

MS : represents the precipitated metal sulfides

현재 CPS를 활용해 중금속으로 오염된 토양 및 지하수 정화에 대한 연구가 진행되고 있으나, 대부분 지중 토양 내 크롬(Cr⁶⁺) 저감에 적용되었다(Zhang et al., 2020; Hu et al., 2021; Wu et al., 2022). Yahikozawa et al.(1978), Soya et al.(2008) 등 일부 문헌에서 Zn²⁺, Cd²⁺ 등 다양한 2가 중금속(M²⁺) 오염 지하수 정화를 위한 연구가 진행되었으나, 중금속 농도와 지중 환경에 따른 CPS 용액 주입 농도, 주입량 등 최적 주입 방법에 대한 연구가 미미한 상황이다. 또한 현장 특이적(site-specific) 특성이 CPS와 중금속(M²⁺)의 반응에 따른 침전 효율에 미치는 영향에 대한 구체적인 연구도 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 서로 다른 지하수 공극유속 조건(100 cm/d와 400 cm/d) 하에 균질(uniform)한 매질이 충

전된 컬럼에 고농도 중금속(Zn^{2+})으로 오염된 오염 모사수를 지속적 주입 시 CPS 용액 주입에 따른 (1) 걸보기 변화, (2) 침전물 발생에 따른 수두손실(Δh) 및 투수계수(K_h) 변화, (3) 컬럼 유출부와 구간별 Zn^{2+} , Ca^{2+} , pH의 농도변화, (4) 누적접근법(cumulative approach)과 중금속 물질수지(mass balance) 분석을 통한 중금속(Zn^{2+}) 침전량 산출, (5) XRF, SEM/EDS 분석을 통한 침전물 분석을 통해 고농도 중금속으로 오염된 지하수 정화를 위한 CPS의 적용 타당성을 확인하고자 한다. 본 연구를 통해 CPS를 통한 고농도 중금속 오염 지하수 정화 시, CPS와 중금속(M^{2+})의 반응에 따른 침전효율에 영향을 미치는 다양한 복합 인자의 도출이 가능하며 ISRM 공법의 현장 적용을 위한 설계 인자 도출의 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

일부 지역에서는 지하수 내 다양한 종류의 중금속이 매우 고농도로 오염되어 있는 것으로 보고되고 있다(Verner et al., 1996; Wang et al., 2001; Lee et al., 2005). 따라서 본 연구에서는 고농도로 오염된 오염 모사수를 제조하기 위하여 $ZnSO_4$ (DAEJUNG, Korea) 시약을 증류수에 용해시켜 Zn^{2+} 10,000 ppm, SO_4^{2-} 15,000 ppm(pH 4.7)의 초기 농도를 가진 오염 모사수를 제조한 이후 실험에 사용하였다.

Calcium polysulfide(CaS_x , CPS) 용액의 경우, 일반적으로 산화칼슘(CaO), 황(S)을 증류수와 혼합한 후 100°C 이상에서 가열하여 용액을 제조하거나(Levchenko et al., 2015; Tu et al., 2018), 오염된 토양 정화 또는 폐수에서 중금속 정화를 위해 상업적으로 이용 가능한 CPS 용액(29% w/w)을 구매하여 사용한다(Zhong et al., 2009; Chrysochoou et al., 2015). 본 연구에서는 Tercents Enterprice LLP(India)사의 CPS 용액(29% w/w)을 구매하여 실험에 사용하였다. 주입량은 회분식 실험에서 최적 주입량으로 도출된 CPS 용액 1% 당 Zn^{2+} 저감량 및 컬럼의 공극 부피(pore volume, PV) 내 존재하는 Zn^{2+} 를 고려해 컬럼 내 CPS의 초기 농도가 1.7%가 되도록 63.5 mL를 주입하였다.

2.2. 컬럼 제원

균질한 매질이 충전된 컬럼은 원기둥 형태로 직경(D) 8 cm, 높이(H) 50 cm로 제작되었으며 유입부와 유출부 그

리고 모래층 사이에 각각 천공된 스테인리스 거름망을 설치하여 오염 모사수의 유입속도(v)를 일정하게 유지해 1차원(1D) 흐름을 모사하고자 하였다. 또한 모래층에 10 cm 간격의 시료 추출부(sampling ports)를 설치하여 오염 모사수의 이동 거리에 따른 중금속 저감 효율을 확인하였다.

CPS 용액 주입 시, 오염 모사수 내 존재하는 중금속과 CPS 용액의 반응으로 침전물 발생이 예상되며, 이로 인한 폐색(clogging) 가능성이 존재한다. 본 연구에서는 시료 추출부에 3-way valve를 활용해 채수(sampling) 및 피에조미터(piezometer)를 연결하여 컬럼 내 CPS 주입 시, 구간별 수두 변화(Δh) 및 총 수두(h_T) 변화를 실험 진행 중 지속적으로 관찰하여 구간별 투수계수(K_h) 및 침전물로 인한 공극 폐색 여부를 관측하였다. Darcy 법칙(Eq. (5) 참조)에 따르면 컬럼 내 유입되는 오염 모사수의 유량(Q)은 투수계수(K_h)와 수리학적 구배(dh/dL) 및 단면적(A)으로 산출할 수 있으며(Darcy, 1858), 정상상태에서 동일 유량 이동 시, CPS 용액 주입으로 인하여 발생하는 침전물로 인한 투수계수 감소에 따른 수두 증대를 확인할 수 있다. 따라서 CPS 용액 주입 이후, 시간 경과에 따른 구간별 총 수두 변화를 관측하여 컬럼 내 침전물 발생 구간과 공극의 폐색을 확인하고자 하였다.

$$Q = -K_h \cdot \frac{dh}{dL} \cdot A \quad (5)$$

여기서, Q 는 유입되는 오염 모사수량(cm^3/d), K_h 는 투수계수(cm/d), h 는 수두(cm), L 은 오염 모사수 이동 거리(cm), A 는 실험에 사용된 컬럼 총 단면적(cm^2)을 의미한다.

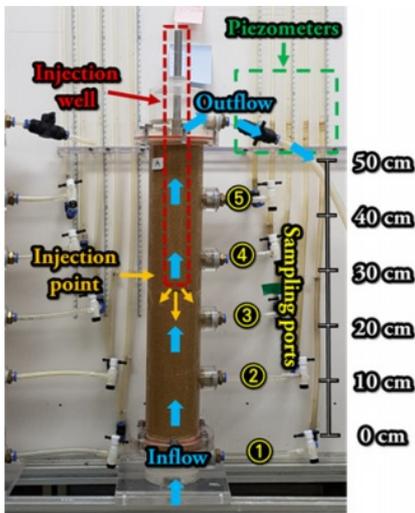
컬럼 내에는 균질한(homogeneous) 지중 환경을 모사하기 위하여, 비교적 입경이 작고 균질하여 균등계수 및 곡률계수가 작고 균일한(uniform) 입도를 가지고 있는 주문진 모래를 충전하여 실험을 진행하고자 하였으며, ISRM 공법 적용 시 설치되는 주입정을 모사하기 위하여 중심부 25 cm 깊이에 CPS 주입관(injection well)을 설치하여 주입된 CPS 용액이 지하수의 흐름과 동시에 컬럼 내 모래층에 직접 주입 및 분산될 수 있도록 구성하였다. 1차원 주상실험에 사용된 컬럼의 자세한 제원 및 전경은 Fig. 1과 Table 1에 제시되었다.

2.3. 추적자 실험

CPS 용액 주입 전, 컬럼 내 지하수의 유동 경로 분산지수(α_L)와 수리동역학적 분산계수(D_L)를 도출하기 위하여 추적자 실험(tracer test)을 실시하였다. 추적자는 염소, 브롬, 유기 음이온 등의 다양한 이온 추적자 중 가장 광범

Table 1. Detail specifications and parameters for the column tests

Lab-scale Column for uniform Jumunjin sand media		
Cross-sectional area, A (cm ²)	50.24	
Total volume, V_T (cm ³)	2,512	
Length, L (cm)	50	
Bulk density, ρ_b (g/cm ³)	1.54	1.57
Flow Rate, Q (cm ³ /min)	1.45	5.50
Hydraulic Conductivity, K_T (cm/s)	0.08	0.13
Seepage Velocity, V_s (cm/d)	100	400
Porosity, n	0.4062	0.3970
Pore Volume, PV (mL)	1,021.0	997.9
Hydrodynamic Dispersion Coefficient, D_h (cm ² /d)	56.23	198.42
Dispersivity, α_L (cm)	0.55	0.50
Peclet Number, Pe ($V_s \cdot L / D_h$)	88.9	100.8

**Fig. 1.** Pictorial view of lab-scale soil column packed with uniform Jumunjin sand.

위하게 사용되며 비교적 사용하기 단순하고 전기전도도 기준 오차가 비교적 낮은 것으로 보고된 브롬(Br)을 선택하였다(Lee et al., 2004). KBr(DUKSAN, Korea) 시약을 증류수에 용해시켜 KBr 0.01 M 용액을 조제한 이후, 공극유속(seepage velocity)을 100 cm/d와 400 cm/d의 두 가지 조건으로 지속적으로 주입하였으며, 일정한 시간 간격으로 유출수를 채수하여 전기전도도 측정기기(Pro 30, YSI, USA)를 통해 전기전도도 상대농도의 최대값이 1로 수렴할 때 까지 실험을 진행하였다.

추적자 실험 이후, 1차원 용질거동 해석체인 Ogata-Bank 분석해와 Aquaveo사의 GMS(groundwater modeling system) 프로그램 내 MODFLOW와 RT3D 기능을 활용하여 추적자 실험의 실측치(measured data)와 Ogata-Bank 분석해(analytical solution), GMS 수치해석결과

(numerical solution)를 상호 비교하였다. Ogata-Bank 분석해는 $C(x, 0) = 0$ 의 초기조건과 $t > 0$ 경우 $C(0, t) = C_0$ & $C(\infty, t) = 0$ 경계조건을 1차원 이류-분산방정식으로 알려진 $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$ 에 적용하여 도출한 분석해이며 (Ogata and Banks, 1961), 본 연구에 활용된 Ogata-Bank 분석해는 기여율이 미미한 지수식(exponential term)을 제외하고 Eq. (6)에 제시하였다.

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - vt}{2\sqrt{D_L t}} \right) \quad (6)$$

여기서, C 는 전기전도도 값(dS/cm), D_L 는 수리동역학적 분산계수(cm^2/d), v 는 지하수 공극유속(cm/d), x 는 지하수 이동거리(cm), t 는 경과시간(d)을 의미한다. 또한 분석해의 정확도를 확인하기 위하여 RMSE(root mean square error)를 활용해 최적의 분산계수(hydrodynamic dispersion coefficient, D_L)를 산출하였다(Eq. (7) 참조).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (X_{i,fit} - X_{i,mes})^2}{p}} \quad (7)$$

Eq. (7)에서 p 는 자료의 수, $X_{i,fit}$ 는 예측된 전기전도도 상대농도 값, $X_{i,mes}$ 는 측정된 상대농도 값을 의미한다. 이후 RMSE 값이 0.05 미만인 되는 수리동역학적 분산계수를 시행착오법(trials and error)을 활용해 분산지수(dispersivity, α_L)를 산출하였다.

2.4. 중금속 저감 컬럼 실험

CPS 용액 주입 전, 오염 모사수 2 PV를 주입해 정상상

태(steady-state) 흐름을 확인 후 설치된 주입관을 통해 65 mL CPS 용액을 1분 이내로 신속히 주입하였다. 오염 모사수 공극유속은 100 cm/d vs 400 cm/d의 두 가지 조건으로 설정하여 지하수의 공극유속별 중금속 제거효율 차이를 확인하고자 하였다. CPS 용액 주입 후 추가적으로 3 PV까지 지속적으로 오염 모사수를 주입하며 실험 진행 동안 일정한 시간 간격으로 유출부와 시료추출부에서 일정량 시료(10 mL)를 채수한 이후, 0.45 µm syringe filter로 여과 후 여과액의 pH(HI 8424, HANNA, USA) 변화를 확인하고 Zn²⁺, Ca²⁺ 농도 변화는 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy(ICP-OES, Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA) 기기를 활용하였다.

주입된 CPS 용액으로 인하여 저감된 중금속(Zn²⁺) 양(amount)을 분석하기 위하여 유출수 내 누적질량접근법(cumulative mass approach)과 물질수지식(mass balance)을 적용하여 제거된 중금속 양(g)을 산정하였다. 중금속 물질수지식은 Eqs. (8)~(11)에 제시된 식을 활용하였으며, 중금속의 유입량(inflow mass) 및 유출량(outflow mass)은 실험시간(*t*) 동안 측정된 유입 및 유출된 Zn²⁺ 농도(mg/L)와 오염 모사수의 유량(mL/min), 시료 추출부에서 채수된 부피(10 mL) 및 Zn²⁺ 농도(mg/L)를 활용해 누적하여 산정하였다.

$$\text{Inflow Mass} = \sum_{t=0}^{t=T} (C_{in} \cdot Q_{in} \cdot t) \quad (8)$$

$$\text{Outflow Mass} = \sum_{t=0}^{t=T} (C_{out} \cdot Q_{out} \cdot t) \quad (9)$$

$$\text{Sampling Mass} = \sum_{t=0}^{t=T} (C_{sampling} \cdot V_{sampling}) \quad (10)$$

$$\text{Removal amount (g)} = \text{Inflow Mass} - \text{Outflow Mass} - \text{Sampling Mass} \quad (11)$$

여기서 C_{in} 과 C_{out} , $C_{sampling}$ 은 특정 시간(*t*)에 측정된 오염 모사수 내 Zn²⁺의 유입, 유출, 시료 추출부 농도(mg/L), Q_{in} 과 Q_{out} 은 특정 시간(*t*)에 측정된 유입과 유출 유량(mL/min), $V_{sampling}$ 은 특정 시간에 각 시료 추출부에서 채수된 시료의 부피(mL)를 의미한다.

이후 컬럼 내 CPS 용액 주입으로 인하여 저감된 중금속(Zn²⁺) 양(g)과 회분식 실험에서 도출된 CPS 용액 주입량에 따른 저감된 중금속(Zn²⁺) 양(g)을 비교하여 균질한 매질 내 CPS 용액 주입 시, 지하수 공극유속의 변화에

따른 중금속 저감량(g)의 차이를 확인하고자 하였다.

2.5. 침전물 분석

실험 종료 이후, 오염 모사수 공극유속을 100 cm/d로 설정한 컬럼에서 중금속(Zn²⁺)과 주입된 CPS 용액의 반응으로 생성된 침전물의 화학적 구성 성분을 조사하기 위하여 컬럼을 48시간 동결건조 시킨 이후, 컬럼 내 시료를 구간에 따라 상부(40~50 cm), 중부(20~30 cm), 하부(0~10 cm)로 분할하여 각각 10 g씩 채취하였다. 이후 X-Ray Fluorescence Spectrometer(XRF, XRF-1800, Shimadzu, Japan) 기기를 활용하여 생성된 침전물의 화학적 구성 성분을 조사하였다.

육안상 침전물이 가장 많이 생성된 것으로 확인되는 하부(0~10 cm) 시료의 경우 Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(SEM/EDS, S-4800, HITACHI, Japan) 기기를 활용하여 컬럼 내 중금속과 주입된 CPS 용액의 반응으로 생성된 침전물의 성분 및 분포 형태를 확인하고 생성된 침전물의 결합 형태를 예측하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수리동역학적 분산계수(D_L) 산출

CPS 용액 주입 전, 정상상태의 1차원 지하수 흐름을 확인하고 공극유속별 오염 모사수 내 중금속의 분산 기작을 확인하기 위하여 서로 다른 오염 모사수 공극유속(100 cm/d와 400 cm/d)에서 진행된 추적자 실험의 실측치(measured data)와 분석해(Ogata-Bank solution), 수치해석결과(GMS)를 상호 비교하여 수리동역학적 분산계수(D_L)를 산출하였다(Table 1, Fig. 2 참조). 두 조건 모두 RMSE 값이 각각 0.025, 0.036으로 분석해와 수치해석결과 실측치를 비교적 정확하게 모사하였다. 분산계수(D_L)를 산출한 결과, 지하수 공극유속 100 cm/d에서는 56.23 cm²/d, 지하수 공극유속 400 cm/d에서는 198.42 cm²/d로 산출되었으며, 분산지수(α_L)의 경우 각각 0.55, 0.50 cm로 도출되어 본 연구에서 적용된 공극유속범위에서 분산도가 비교적 일정하게 유지된 균질한 매질이 충전된 컬럼인 것으로 확인되었다(Joo et al., 2020; Joo et al., 2021). 지하수 공극유속 400 cm/d의 경우 지하수의 유속이 4배 정도 증가함에 따라 주입된 추적자가 상대적으로 빠르게 이동하였지만 분산지수(α_L)의 차이가 미미하므로 정상상태의 1차원 지하수 흐름을 유지하고 있는 것으로 판단된다. 또한, Peclet number(Pe)가 1보다 매우 크므로 이류(advec-

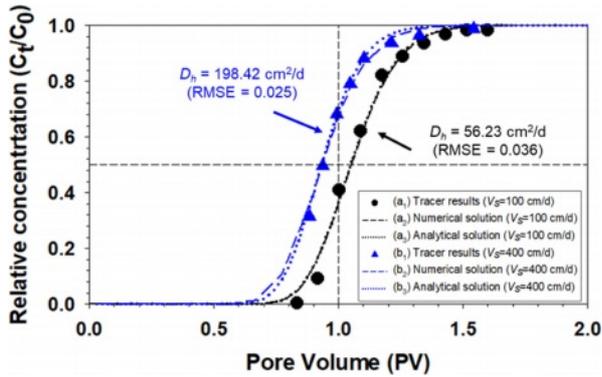


Fig. 2. Measured and fitted breakthrough curves for KBr tracer tests with 0.01 M KBr in soil columns with different seepage velocities; ((a) Seepage velocity : 100 cm/d and (b) Seepage velocity : 400 cm/d).

tion)가 분자 확산(molecular diffusion)보다 훨씬 큰 오염 물질 분산 기작으로 확인된다.

3.2. CPS 용액 주입에 따른 겔보기 변화

서로 다른 오염 모시수 공급유속(100 cm/d와 400 cm/d)으로 유지되는 컬럼 내 주입관을 통하여 CPS 용액 주입 이후, 시간에 따른 겔보기 변화를 Fig. 3에 비교하여 제시하였다. 두 조건 모두 동일하게 주입된 CPS 용액이 오염 모시수 내 중금속과 빠르게 반응하여 생성된 것으로 예상되는 흰색 계열의 침전물이 확인되었다. 주입 직후, 물보다 밀도가 큰 CPS 용액($d = 1.27 \text{ g/cm}^3$)은 중력구배

(gravity gradient)에 의해 컬럼 하부로 이동하며, 컬럼 하부(0~10 cm)에서 하얀색 침전물의 생성과 함께 오염 모시수와 완전 혼합(completely mixed) 및 용해(miscible)되지 않고 초록색의 비수용상 유체(nonaqueous phase liquid)인 CPS layer를 형성하였으며, CPS layer가 오염 모시수의 지속적인 유입과 함께 이동하여 다상유동(multiphase flow)의 거동을 보이는 것으로 확인되었다. 이러한 거동은 CPS 용액의 밀도가 물보다 상대적으로 높아(Tomlin, 2009; EFSA, 2010; USDA, 2014) 중력구배로 인해 컬럼 하부로 침강한 이후, 오염 모시수와 계면에서 완전 용해되지 않고 상대적으로 균질한 컬럼 내 모래층에서 DNAPL(Dense nonaqueous phase liquid)를 형성하여 다상유동의 거동을 보이는 것으로 판단된다.

시간이 경과됨에 따라 오염 모시수가 지속적으로 주입되어 형성된 CPS layer가 공극 사이로 이동하며 중금속과 반응하여 다량의 흰색 침전물을 지속적으로 발생시켰으며, CPS layer가 모래층에 잔류하며 반응하지 않고 1 PV 이후부터 반응성을 가지고 있는 것으로 확인되는 노란색의 CPS layer가 그대로 유출되었다. 따라서 균질하고 단순한 지층구조를 가진 지층 환경 내 CPS 용액 주입 시에는 CPS layer가 공극 사이를 이동하며 지속적으로 반응할 것으로 판단된다. 또한, 밀도가 높은 CPS 용액 특성으로 중력구배(gravity gradient)와 수리구배(hydraulic gradient)의 벡터합 방향으로 이동하며 분산될 것으로 예상된다. 추후 CPS 용액 주입 이후 균질한 지층 내 거동

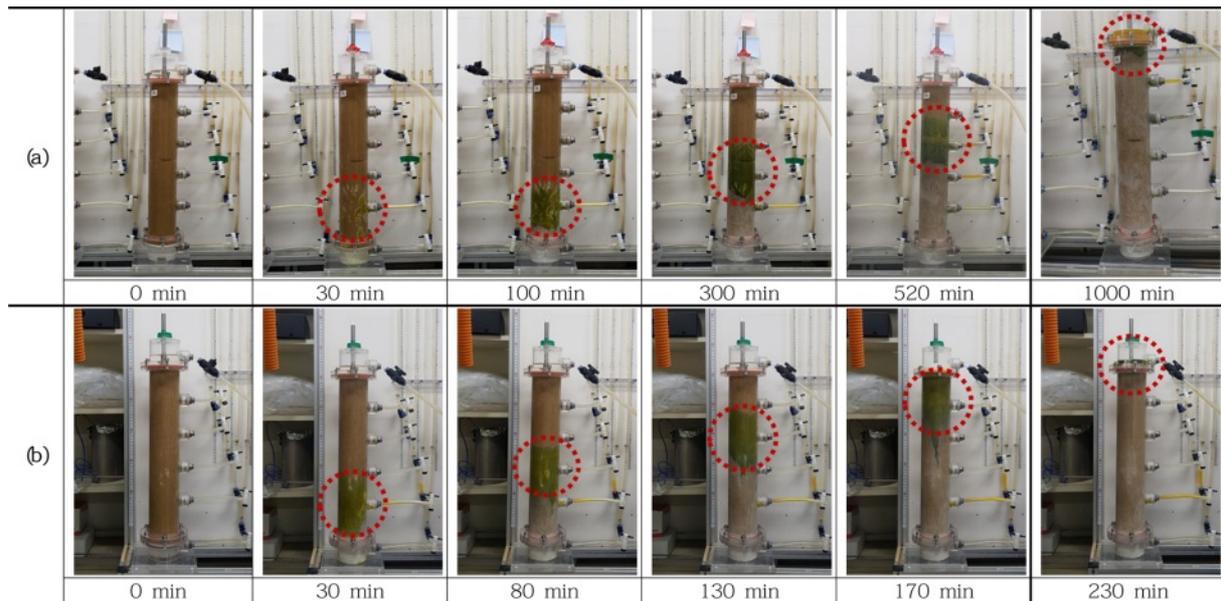


Fig. 3. Pictorial view of reactive transport of calcium polysulfide in soil columns with different seepage velocities; ((a) Seepage velocity : 100 cm/d and (b) Seepage velocity : 400 cm/d).

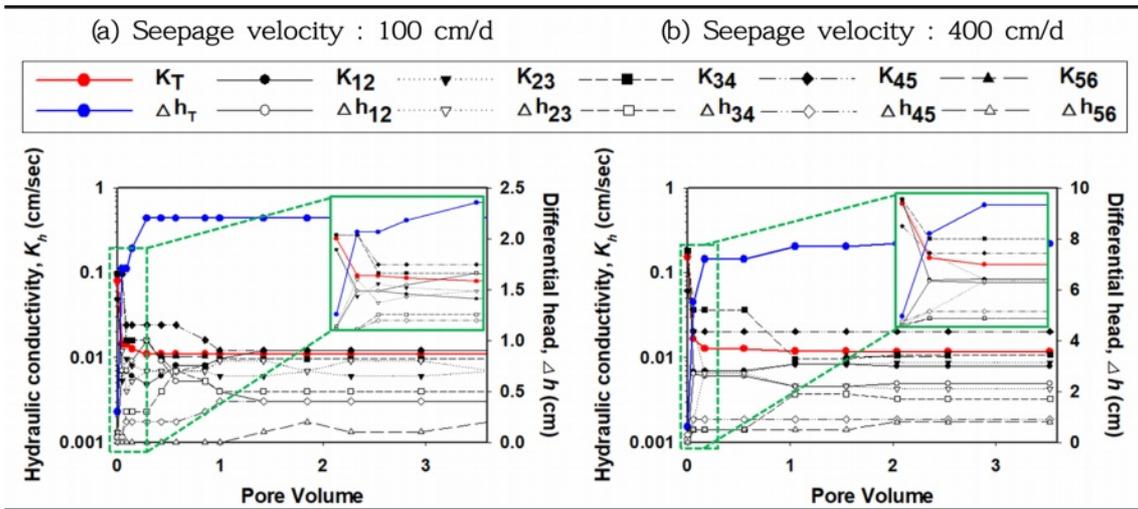


Fig. 4. Changes in both hydraulic conductivity (K_h) and head difference (Δh) with different seepage velocities; ((a) Seepage velocity : 100 cm/d and (b) Seepage velocity : 400 cm/d).

을 예측하기 위한 모델링 시, 밀도차로 인한 중력구배가 필수적으로 고려되어야 정확한 CPS 용액의 거동 및 반응을 예측할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. CPS 용액 주입에 따른 손실수두(Δh) 및 투수계수(K_h) 변화

서로 다른 오염 모사수 공극유속(100 cm/d와 400 cm/d)으로 유지되는 컬럼 내 CPS 용액 주입에 따른 총 손실수두(Δh_T , blue), 구간별 손실수두(Δh_{1-6} , open symbol), 총 투수계수(K_T , red), 구간별 투수계수(K_{1-6} , close symbol) 변화를 Fig. 4에 제시하였다. 주입 직후, CPS 주입에 따른 공극수 내 압력의 증가로 수두가 순간적으로 상승하였으나, 다시 수두가 정상상태로 회복되어 CPS 주입에 따른 지속적인 수두 교란은 관측되지 않았다. 초기 (0~0.3 PV)에는 두 조건 모두 주입관을 통해 주입된 CPS 용액이 오염 모사수 내 중금속과 빠르게 반응하여 침전물을 발생시켜 공극의 폐색이 일부 발생하고, DNAPL 상태의 CPS layer를 형성하여 지하수의 흐름을 방해해 컬럼 내 수두 손실(head loss)이 발생하여 총 투수계수(K_T)가 공극유속이 100 cm/d 조건에서는 약 5배, 400 cm/d 조건에서는 약 9배 이상 급격히 감소하였다. 구간별 수두손실 및 투수계수 변화 확인 시, 주입지점 하부 구간인 0~20 cm 구간(Δh_{1-3} , K_{1-3})에서 주입된 CPS 용액이 밀도가 높아 빠르게 하강하고 중금속과 지속적으로 반응하여 침전물을 발생시켜 총 손실수두 및 총 투수계수를 지배하는 경향이 확인되었다. 시간이 경과함에 따라 CPS layer가 지하수 흐름방향에 따라 이동하며 지속적으로 주입되

는 오염 모사수와 반응하여 침전물을 발생시켰으나 수두 손실에 영향을 미치는 수준의 침전물이 발생되지 않아 수두 및 투수계수 변화 없이 일정하게 유지되었다.

균질한 지중 환경 내 CPS 용액 주입 시, 발생하는 침전물로 인하여 일부 폐색의 가능성이 존재한다. 그러나 Storch et al.(2002), Graham et al.(2006)의 선행 연구에서 현장 내 CPS 용액 주입으로 인하여 발생하는 침전물로 인한 투수성 변화는 확인되지 않았으며, 장기적으로 CPS 용액을 주입 시 일부 구간의 폐색 가능성이 존재할 수 있는 것으로 보고되었다. 따라서 중금속으로 오염된 대수층 내 CPS 용액 주입 시, 폐색을 방지하기 위해서는 현장 지하수 수질 이화학적 특성과 대수층 특성을 면밀하게 조사하여 주입농도, 주입량, 주입방법 등 다양한 인자가 최적화된 주입 프로토콜(protocol)을 수립하여 과도한 주입을 예방해야 하며, 폐색을 예방하기 위한 대책도 프로토콜 내 포함되어야 한다고 판단된다.

3.4. CPS 용액 주입에 따른 농도 변화(pH, Zn^{2+} , Ca^{2+})

서로 다른 오염 모사수 공극유속(100 cm/d와 400 cm/d)으로 유지되는 컬럼 내 CPS 용액 주입에 따른 유출수의 Zn^{2+} , Ca^{2+} , pH 변화를 Fig. 5에 제시하였다. 두 조건 모두 유사하게 유출수의 Zn^{2+} 농도 저감이 0.5 PV부터 확인되었으며, CPS 용액과 반응 시 99% 이상 효과적으로 저감되는 것이 확인되었다. 그러나 오염 모사수의 지속적 주입에 의해 CPS layer가 유출부로 유출되기 시작하면서 Zn^{2+} 농도는 저감되지 않고 초기농도를 회복하였다. CPS layer가 유출된 이후, 초기농도 대비 Zn^{2+} 농도가 소폭 상

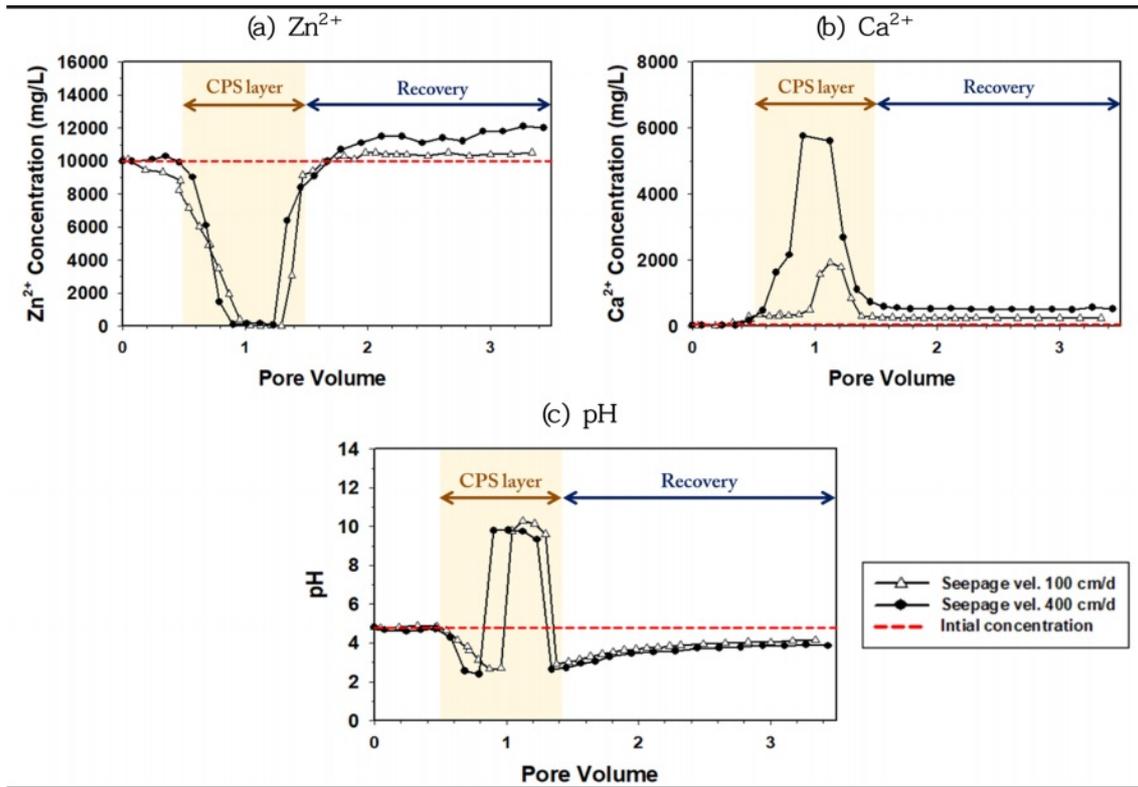


Fig. 5. Changes in effluent concentrations of Zn^{2+} , Ca^{2+} , and pH after CPS injection; ((a) Zn^{2+} , (b) Ca^{2+} and (c) pH).

승하는 것이 확인되었으며, 오염 모사수 공극유속이 빠른 조건(400 cm/d)에서도 확인되었다. 이러한 결과는 Li et al.(2014), Huang et al.(2021)에서 연구된 바와 유사하게 빠른 오염 모사수 공극유속 조건에서 CPS 용액이 오염 모사수 내 중금속과 충분히 반응하지 못하여 용해성 금속 이온 착물 $[MS_x]^{n-}$ 이 형성되어 침전된 화합물에서 중금속의 용해 및 재이동을 유도한 것으로 예상되나, 현장에서는 낮은 지하수의 유속과 적정량의 CPS 주입을 통해 CPS layer가 이동하며 충분히 반응하여 침전 황화물의 용해 및 재이동을 유발하지 않을 것으로 판단된다(Fig. 5(a) 참조).

Ca^{2+} 농도 역시 반응성을 가지고 있는 CPS layer의 유출로 인하여 높은 농도가 확인되었으나, 오염 모사수의 공극유속이 느린 조건에서는 CPS layer가 이동하며 충분히 반응하여 상대적으로 낮은 Ca^{2+} 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 주입된 CPS 용액이 충분히 반응할 수 있는 조건이 형성될 경우, 오염 모사수 내 존재하는 SO_4^{2-} 와 CPS 용액 내 Ca^{2+} 가 반응하여 $CaSO_{4(s)}$ 침전물을 형성되는 것으로 판단된다(Fig. 5(b) 참조). 유출수 시료의 pH 측정결과, 두 조건 모두 주입 초기(0.5 PV)에는 유출수의 pH가 유입 시(pH 4.7) 보다 낮은 값으로 측정

되었으나, CPS layer 유출되는 시점부터 pH 8 이상으로 크게 증가하였으며, CPS layer가 전부 유출된 이후 다시 초기 유입수 대비 낮은 값으로 측정되었다(Fig. 5(c) 참조). 이후 오염 모사수의 지속적인 주입에 따라 유출수의 pH가 초기값으로 회복되었다. 이러한 현상은 Yahikozawa et al.(1978), Tu et al.(2018)의 연구에서 제시된 결과와 동일하게 Eqs. (3)~(4)에 제시된 반응식으로 인하여 오염 모사수 내 존재하는 중금속(Zn^{2+})이 주입된 CPS 용액으로 인하여 생성된 황화수소(H_2S)와 반응하여 침전물(ZnS)과 수소이온(H^+)을 발생시켜 pH가 낮아졌다가 CPS layer (pH_{CPS} = 11.3~11.5)의 유출로 인해 급격하게 pH가 상승하였으며, CPS layer가 모두 컬럼 바깥으로 유출된 이후에는 다시 pH가 낮아진 것으로 확인된다.

오염 모사수 공극유속이 100 cm/d 조건에서 CPS 용액 주입 이후 CPS layer가 유출되기 전 시간의 경과에 따른 컬럼 구간별 Zn^{2+} , Ca^{2+} , pH 농도 변화를 Fig. 6에 제시하였다. Zn^{2+} , Ca^{2+} , pH 모두 유출수와 유사하게 육안상 CPS layer가 위치하는 구간(Fig. 3 참조)과 시간에서는 Ca^{2+} , pH 농도는 증가하고 Zn^{2+} 농도는 감소하였다. 이는 주입된 CPS 용액이 지하수와 완전 혼합되지 않고 일정한

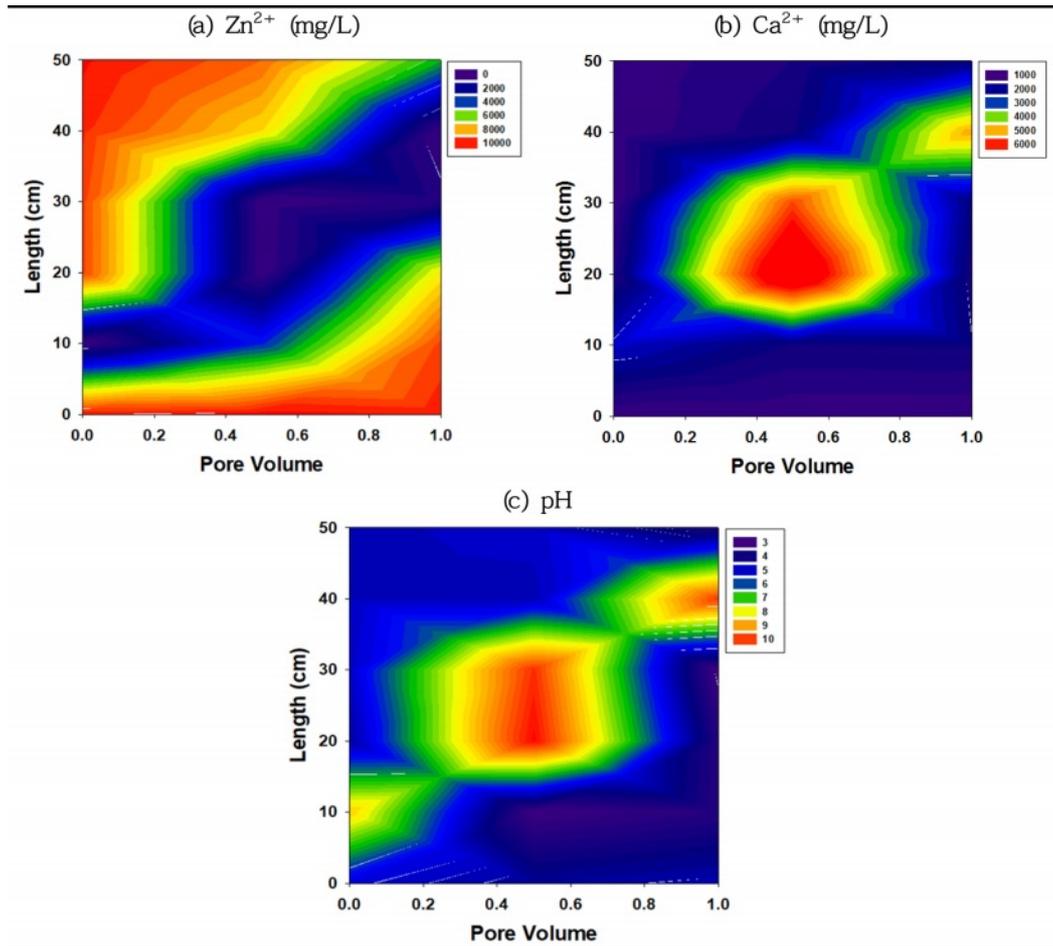


Fig. 6. Changes in effluent concentrations of Zn²⁺, Ca²⁺, and pH after CPS injection with length and pore volume; ((a) Zn²⁺, (b) Ca²⁺, and (c) pH).

layer를 형성하여 다상 흐름 거동을 보이며, 형성된 CPS layer가 반응성을 가진 상태로 이동하며 중금속과 지속적으로 반응하는 것으로 판단된다.

3.5. 누적질량접근법과 물질수지를 활용한 CPS 용액의 중금속 저감

서로 다른 오염 모시수 공극유속(100 cm/d와 400 cm/d) 조건에서 컬럼 내 주입된 CPS 용액과의 반응으로 저감된 중금속(Zn²⁺) 양(g)을 분석하기 위하여 누적질량접근법과 물질수지식을 적용하여 Fig. 7에 제시하였다. 두 조건 모두 초기에는 주입된 CPS 용액과 중금속이 반응하여 중금속이 효과적으로 저감되었으나 1.5 PV 이후, 반응성을 가지고 있는 CPS layer가 그대로 유출되어 누적 Zn²⁺ 저감량이 추가적으로 증가하지 않았다. 특히 오염 모시수 공극유속이 400 cm/d인 경우 CPS 용액과 중금속이 충분히 반응하지 못하여 형성된 용해성 금속 이온 착물 [MS_x]ⁿ⁻

로 인해 침전된 화합물에서 중금속의 용해 및 재이동을 유발함에 따라 누적 Zn²⁺ 저감량이 일부 감소하는 경향이 확인되었다. 따라서 빠른 공극유속으로 인하여 주입된 CPS 용액이 중금속과 반응할 수 있는 시간이 확보되지 않아 반응속도 대비 지하수 흐름이 빨라 반응속도 제한(rate-limited)된 반응으로 누적 Zn²⁺ 저감량의 감소가 일부 관찰되었다.

컬럼 내 CPS 용액 주입으로 인하여 저감된 중금속 양(g)과 회분식 실험에서 도출된 CPS 용액 주입량에 따른 중금속 저감량(g)을 비교한 결과를 Table 2, Fig. 8에 제시하였다. 오염 모시수 공극유속이 100 cm/d인 경우, 회분식 실험에서 산정된 Zn²⁺ 저감량 9.54 g과 유사하게 9.18 g Zn²⁺가 제거되었으나 오염 모시수 공극유속이 400 cm/d인 경우에는 4.72 g으로 Zn²⁺ 저감량의 차이가 확인되었다. 이는 두 조건 모두 반응성을 가지고 있는 CPS layer의 유출이 확인되었으나 오염 모시수 공극유속이 100 cm/d인

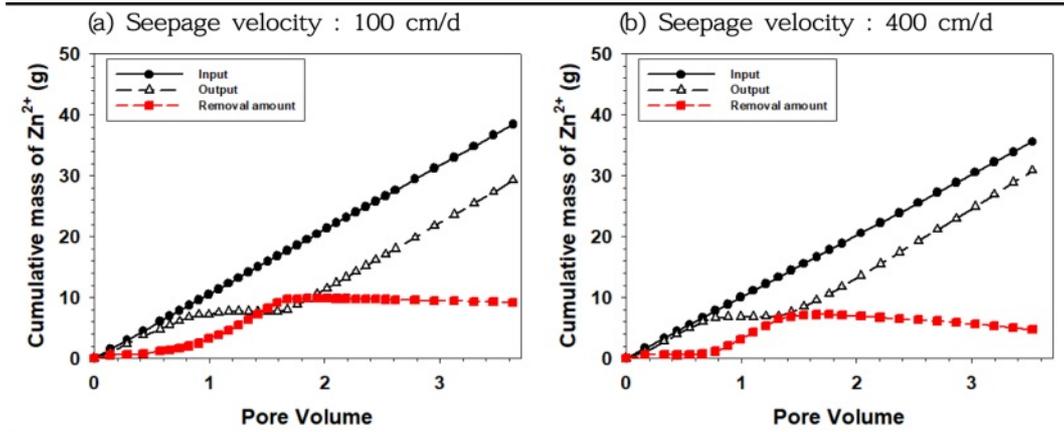


Fig. 7. Cumulative removal amount of Zn²⁺ with different seepage velocities; ((a) Seepage velocity : 100 cm/d and (b) Seepage velocity : 400 cm/d).

Table 2. Summary of removal amounts of Zn²⁺ with different seepage velocities and batch test

Type	Seepage Velocity (cm/d)	In flow mass		Removal amount	
		g	mmol	g	mmol
Batch test	-	-	-	9.54	145.88
Column packed with uniform Jumunjin sand media	100	38.40	587.08	9.18	140.35
	400	35.55	543.53	4.72	72.24

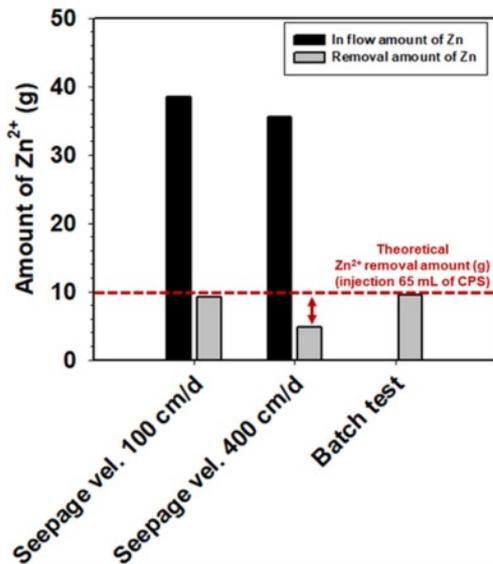


Fig. 8. Comparison of removal amounts of Zn²⁺ with different seepage velocities and batch test.

경우에는 공극유속이 낮아 컬럼 내에서 CPS 용액이 중금속과 반응할 수 있는 시간이 충분히 확보되어 주입된 CPS 용액 중 대부분의 CPS 용액이 중금속 저감에 반응하고 반응하지 못한 소량의 CPS 용액만 유출되었다고 판단된다. 하지만 오염 모시수 공극유속이 400 cm/d인 경우

에는 빠른 공극유속으로 인하여 주입된 CPS 용액이 충분히 중금속과 반응할 수 있는 시간이 확보되지 않아 상당수의 CPS 용액이 반응에 관여하지 못하고 그대로 유출되었을 뿐만 아니라, 일부 금속 이온 착물의 영향으로 중금속의 용해 및 재이동이 발생되어 회분식 실험과 낮은 공극유속 대비 Zn²⁺ 저감량의 차이가 발생된 것으로 확인된다. 따라서 현장 내 현장 지중환경 내 CPS 용액 주입 시, 현장 특이적(site-specific) 특성(지하수 수질이화학적 특성, 대수층 특성, 토양 오염 등)을 충분히 고려한 예비 실험을 통해 산정된 적정량의 CPS 용액 주입이 필수적으로 수행되어야 하며, CPS 용액 적정량과 주입 시기가 최적화된 경우 중금속의 용해 및 재이동을 방지하고 고농도의 중금속을 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

3.6. CPS 용액과 중금속의 반응으로 생성된 침전물 분석

Table 3에 CPS 용액과 중금속의 반응으로 생성된 침전물의 XRF 분석 결과를 제시하였다. 모든 구간에서 주문진 모래의 구성 성분으로 알려진 Si, Al, K, Na, Fe 등 성분이 확인되었을 뿐만 아니라 주입된 CPS 용액과 중금속(Zn²⁺)의 반응으로 생성된 침전물로 예상되는 Zn, S, Ca 성분이 확인되었다. 각 구간별 Zn와 S의 S/N(signal

Table 3. S/N ratio of soils with different depths from the XRF analysis

Section	Si	Al	K	Na	Fe	Zn	S	Ca	Ba	Ti	Zn/S
Top (40~50 cm)	205.2	16.6	168.4	21.9	18.9	9.1	9.8	8.2	3.3	5.8	0.93
Middle (20~30 cm)	196.5	16.6	167.1	16.7	18.9	40.4	56.2	24.8	N.D.	4.5	0.72
Bottom (0~10 cm)	204.1	16.6	164.2	18.0	18.0	45.2	52.2	10.3	N.D.	4.2	0.87

N.D. : Not Detected

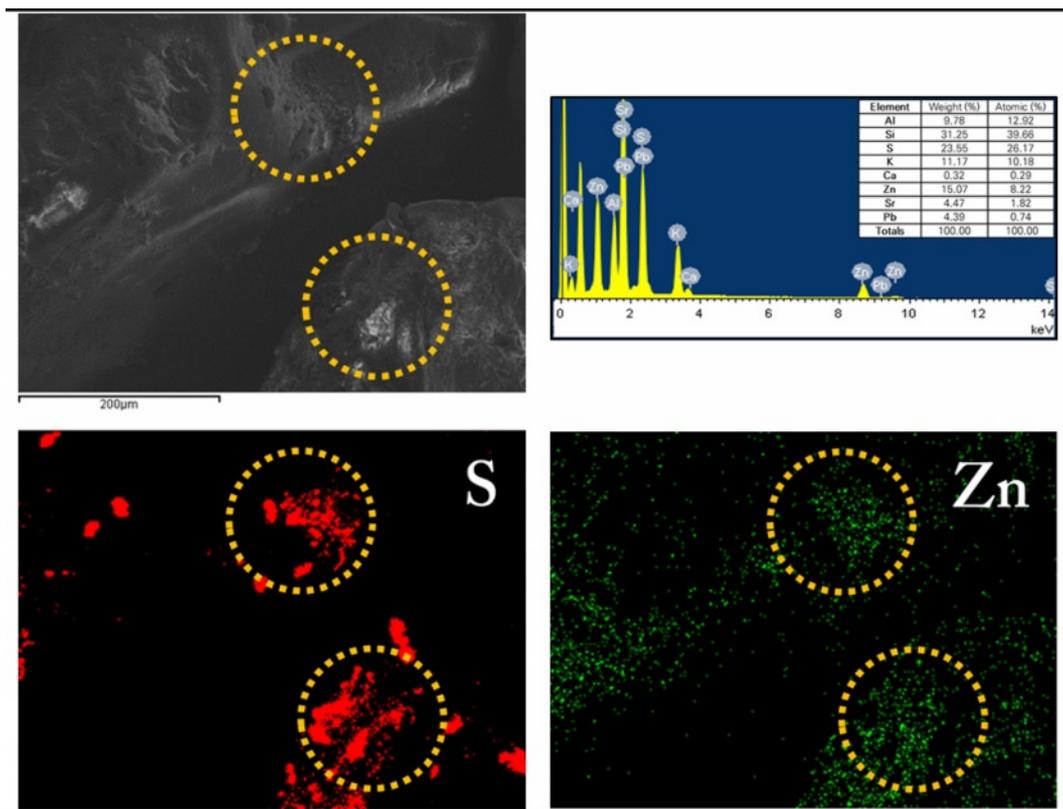


Fig. 9. SEM/EDS results of metal precipitates on the surface of soils after CPS injection.

to noise)비의 경우 주로 침전물이 발생하였을 것으로 예상되는 중부(20~30 cm), 하부(0~10 cm) 구간에서 상부(40~50 cm) 대비 상대적으로 높은 S/N비가 확인되었다. 또한 구간별 Zn와 S의 S/N비를 비교하여 도출한 결과, 각각 0.93, 0.72, 0.87로 Zn와 S의 S/N비가 유사하게 확인됨에 따라 CPS 용액과 Zn²⁺의 반응으로 인하여 ZnS 침전물을 발생시켰을 것으로 판단된다. 비록 S/N 비의 높고 낮음을 정량적인 지표로 판단할 수 없으나, 보조적인 지표로 활용이 가능하며, 정확한 침전물의 조성 및 결합 형태를 확인하기 위해서는 X-ray Diffraction(XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 등의 추가적인 분

석이 시행되어야 한다고 판단된다.

CPS 용액과 중금속의 반응으로 생성된 침전물의 SEM/EDS 분석 결과를 Fig. 9에 제시하였다. XRF 결과와 동일하게 Si, Al, K 등의 성분과 주입된 CPS 용액과 중금속(Zn²⁺)의 반응으로 생성된 침전물로 예상되는 Zn, S 성분이 확인되었다. 또한 EDS mapping 결과, 모래 입자 표면에 Zn, S 성분이 존재하며, 분포 위치가 대부분 상호 교차됨이 확인되었다. 따라서 주입된 CPS 용액과 중금속(Zn²⁺)의 반응으로 ZnS 침전물이 발생하였으며, 모래 표면에 침전되어 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 균질한 지중 환경 내 고농도 중금속 (Zn^{2+})으로 오염된 지하수 정화를 위한 CPS의 적용 타당성을 확인하고자 컬럼 실험을 실시하였다. 컬럼 내 CPS 용액 주입 시, 물보다 밀도가 높아($d = 1.27 \text{ g/cm}^3$) 중력구배로 인해 컬럼 하부로 이동 후, 물과 CPS 계면에서 완전 용해되지 않고 상대적으로 균질한 컬럼 내 모래층에서 DNAPL를 형성하여 다상유동의 거동을 보이는 것으로 확인되었다. 따라서 균질하고 단순한 지중구조를 나타내는 지중 환경 내 CPS 용액 주입 시에는 CPS layer가 공극 사이를 이동하면서 지속적으로 반응할 것으로 예상되며, 밀도가 높은 CPS 용액 특성상 중력구배와 수리구배의 벡터합 방향으로 이동하며 분산될 것으로 판단되나 주입된 CPS 용액의 거동을 면밀하게 파악하기 위해서는 2-D aquifer system 등의 추가적인 연구가 요구된다.

손실수두(Δh) 및 투수계수(K_f) 변화 확인 결과, 주입된 CPS 용액이 오염 모사수 내 중금속과 빠르게 반응하여 침전물을 발생시켜 공극의 폐색이 일부 발생하고, CPS layer를 형성하여 지하수의 흐름을 일부 방해하여 총 투수계수(K_T)가 감소하였다. 균질한 지중 환경 내 CPS 용액 주입 시, 발생하는 침전물로 인하여 일부 폐색의 가능성이 존재하기 때문에 주입농도, 주입량, 주입방법 등 다양한 인자가 최적화된 주입 프로토콜(protocol)을 수립하여 과도한 주입을 예방해야 하며, 폐색을 예방하기 위한 대책도 프로토콜 내 포함되어야 한다고 판단된다.

유출수의 Zn^{2+} , Ca^{2+} , pH 농도 확인 결과, CPS 용액과 반응 시 오염 모사수 내 Zn^{2+} 는 99% 이상 효과적으로 저감되었으며, Ca^{2+} 농도는 CPS의 분해로 인해 인하여 높은 농도가 확인되었으나 오염 모사수의 공극유속이 느린 조건에서는 CPS layer가 이동하며 충분히 반응하여 상대적으로 낮은 Ca^{2+} 농도를 나타내는 것으로 확인되었다. pH의 경우, 오염 모사수 내 존재하는 중금속(Zn^{2+})이 주입된 CPS 용액으로 인하여 생성된 황화수소(H_2S)와 반응하여 침전물(ZnS)과 수소이온(H^+)을 발생시켜 pH가 낮아졌다가 CPS layer($pH_{CPS} = 11.3 \sim 11.5$) 유출되는 시점부터 pH 8 이상으로 크게 증가하였으나 CPS layer가 전부 유출된 이후 지속적인 오염 모사수의 유입으로 다시 초기 pH를 회복하였다.

누적질량접근법과 물질수지식을 적용하여 CPS 용액 주입으로 인하여 저감된 중금속(Zn^{2+}) 양(g)과 회분식 실험에서 도출된 CPS 용액 주입량에 따른 중금속 저감량(g)을 비교한 결과, 오염 모사수 공극유속이 400 cm/d인 경

우 CPS 용액이 중금속과 반응할 수 있는 시간이 충분히 확보되지 못해 회분식과 저감량의 차이가 발생한 반면 오염 모사수 공극유속이 100 cm/d인 경우 회분식 저감량과 차이가 발생하지 않았다. 마지막으로 XRF, SEM/EDS 분석 결과, CPS 용액과 Zn^{2+} 의 반응으로 인하여 ZnS 침전물을 발생시킨 것으로 확인하였다.

종합적으로 균질한 지중환경 내 CPS 용액 주입 시, 빠른 공극유속은 주입된 CPS 용액이 충분히 중금속과 반응할 수 있는 시간이 확보되지 않아 상당수의 CPS 용액이 반응에 관여하지 못하고 그대로 유출될 수 있으므로 주입농도, 주입량, 주입방법 등 다양한 인자가 최적화된 주입 프로토콜(protocol)을 수립되어야 폐색을 예방하고 중금속의 용해 및 재이동을 방지하며 고농도의 중금속을 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 판단된다. 현장 지중환경 내 CPS 용액 주입 시, 현장 특이적(site-specific) 특성(지하수 수질이화학적 특성, 대수층 특성, 토양 오염 등)을 충분히 고려한 예비 실험을 통해 적정량의 CPS 용액 주입 프로토콜이 필수적으로 수립되어야 하며, CPS 용액 적정량과 주입 시기가 최적화된 경우 중금속의 용해 및 재이동을 방지하고 고농도의 중금속을 효과적으로 저감할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 “기후변화대응 대응량지하수 확보 및 최적 활용 기술 개발(GP2020-012)” 과제의 재정적 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

References

- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.T., Iversen, E.R., and Banks, S.B., 1997, Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly, *Environ. Geology*, **32**(3), 157-174.
- Borgwardt, R.H., Roache, N.F., and Bruce, K.R., 1984, Surface area of calcium oxide and kinetics of calcium sulfide formation, *Environ. Prog.; (United States)*, **3**(2).
- Cheong, M.C., Jung, Y.W., and Min, J.S., 1998, Geochemical characteristics of mine wastes in abandoned mines in Korea, *J. Korean Soc. Soil Groundw. Environ.*, 71-75.
- Choi, H.M. and Lee, J.Y., 2009, Green remediation: choice for low CO₂ emission in soil and groundwater remediation, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(1), 11-17.
- Chrysochoou, M., Ferreira, D.R., and Johnston, C.P., 2010, Calcium polysulfide treatment of Cr(VI)-contaminated soil, *J. Haz-*

- ard. Mater.*, **179**(1-3), 650-657.
- Dahlawi, S.M., and Siddiqui, S., 2017, Calcium polysulphide, its applications and emerging risk of environmental pollution-a review article, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **24**(1), 92-102.
- Darcy, H., 1856, Les fontaines publiques de la ville de Dijon: Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau: Ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes, au filtrage des eaux et à la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tôle et de bitumen, 2, V. Dalmont.
- EFSA, 2010, Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance lime sulfur, *J. EFSA*, **8**(11), 1890
- Fruchter, J., 2002, Peer reviewed: In-situ treatment of chromium-contaminated groundwater, *Environ. Science & Technology*, **36**(23), 464A-472A.
- Graham, M.C., Farmer, J.G., Anderson, P., Paterson, E., Hillier, S., Lumsdon, D.G., and Bewley, R.J., 2006, Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue, *Science of the Total Environ.*, **364**(1-3), 32-44.
- Gun, J., Modestov, A.D., Kamysny, A., Ryzkov, D., Gitis, V., Goifman, A., Lev, O., Hultsch, V., Grischek, T., and Worch, E., 2004, Electrospray ionization mass spectrometric analysis of aqueous polysulfide solutions, *Microchimica Acta*, **146**(3), 229-237.
- Hashim, M.A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J.N., and Sengupta, B., 2011, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater, *J. Environ. Manag.*, **92**(10), 2355-2388.
- Huang, C.Y., Cheng, P.C., Chang, J.H., Wan, Y.C., Hong, X.M., and Cheng, S.F., 2021, Feasibility of remediation lead, nickel, zinc, copper, and cadmium-contaminated groundwater by calcium sulfide, *Water*, **13**(16), 2266.
- Hu, S., Li, D., Man, Y., Wen, Y., and Huang, C., 2021, Evaluation of remediation of Cr (VI)-contaminated soils by calcium polysulfide: Long-term stabilization and mechanism studies, *Sci. Total Environ.*, **790**, 148140.
- Jacobs, J.A., 2001, In situ delivery methods for remediation of hexavalent chromium in soil and groundwater, *Geotech. Geol. Eng.*, St Louis, MO, 5.
- Ji, M.K., Yoon, H.S., Ji, E.D., Lee, W.R., Park, Y.T., Yang, J.S., Jeon, B.H., Shim, Y.S., Kang, M.H., and Choi, J.Y., 2010, Development of control technology for acid mine drainage by coating on the surface of pyrite using chemicals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **15**(4), 46-52.
- Joo, J.C., Lee, D.H., Moon, H.S., Chang, S.W., Lee, S.H., Lee, E., and Nam, K., 2020, Sensitivity analysis of hydrodynamic and reaction parameters in gasoline transport conceptual aquifer model based on hydrogeological characteristics of Korea, *J. Soil Groundw. Environ.*, **25**(1), 37-52.
- Joo, J.C., Shackelford, C.D., Reardon, K.F., and Lee, W.T., 2021, Electromagnetically-vibrated solid-phase microextraction for analysis of aqueous-miscible organic compound transport in soil columns, *Chemosphere*, **263**, 127941.
- Jung, M.C., Jung, M.Y., 2006, Evaluation and management method of environmental contamination from abandoned metal mines in Korea, *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, **43**(5), 383-394
- Kamysny, A., Gun, J., Rizkov, D., Voitsekovski, T., and Lev, O., 2007, Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(7), 2395-2400.
- Lee, J.U., 2010, In-situ immobilization of heavy metals in contaminated soil using microorganisms, *J. Korean Soc. Geoenviron.*, **11**(5), 39-48.
- Lee, J.Y., Choi, J.C., Yi, M.J., Kim, J.W., Cheon, J.Y., Choi, Y.K., Choi, M.J., and Lee, K.K., 2005, Potential groundwater contamination with toxic metals in and around an abandoned Zn mine, Korea, *Water, Air, and Soil Pollution*, **165**(1), 167-185.
- Lee, K.Y., Lee, Y.J., and Jang, S.S., 2004, Investigation of leakage in waste landfill by tracer test, *J. Korean Soc. Geotechnical*, **20**(4), 49-56.
- Lee, K.H., 2009, Analysis and characteristics of heavy metals in mines waste water, *Journal of the Speleological Society of Korea*, (92), 9-18.
- Lee, S.W., Kim, J.J., Park, M.J., Lee, S.H., and Kim, S.O., 2015, Human risk assessment of arsenic and heavy metal contamination and estimation of remediation concentration within abandoned metal mine area, *J. Miner. Soc. Korea*, **28**(4), 309-323.
- Levchenko, L.M., Galitskii, A.A., Kosenko, V.V., and Sagidullin, A.K., 2015, Development of semi-industrial synthesis of calcium polysulfide solution and determination of the content of sulfide ions in solution, *Russ. J. Appl. Chem.*, **88**(9), 1403-1408.
- Li, S., 2014, Innocuous treatment of wastewater containing mercury by polysulfide complex reactions (in Chinese), *Focus Polyvinyl Chloride*, **42**(5), 39-43.
- Ogata, A. and Banks, R.B., 1961, A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media: fluid movement in earth materials, US Government Printing Office.
- Park, D.H., Koo, M.H., and Kim, Y.C., 2015, Hydro-thermal numerical simulation for an artificial recharge test in a fractured rock aquifer, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(1), 65-75.
- Song, D.S., Lee, J.U., Ko, I.W., and Ki, K.W., 2007, Study on geochemical behavior of heavy metals by indigenous bacteria in contaminated soil and sediment, *Econ. Environ. Geol.*, **40**(5), 575-585.

- Soya, K., Mihara, N., Kuchar, D., Kubota, M., Matsuda, H., and Fukuta, T., 2008, Selective sulfidation of copper, zinc and nickel in plating wastewater using calcium sulfide, *J. Eng. Technol.*, **44**, 356-360.
- Storch, P., Messer, A., Palmer, D., and Pyrih, R., 2002, Pilot test for in situ geochemical fixation of chromium (VI) using calcium polysulfide, *In Proceedings of the Third International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds: pts 1a-2b*, San Diego, CA, USA: Battelle Press.
- Sevougian, S.D., Steefel, C.I., and Yabusaki, S.B., 1994, Enhancing the design of in situ chemical barriers with multi-component reactive transport modeling, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (United States).
- Tomlin, C.D., 2009, The pesticide manual: a world compendium (No. Ed. 15), British Crop Production Council.
- Tu, C., Guan, F., Sun, Y., Guo, P., Liu, Y., Li, L., Scheckel, K.G., and Luo, Y., 2018, Stabilizing effects on a Cd polluted coastal wetland soil using calcium polysulphide, *Geoderma*, **332**, 190-197.
- USDA, 2014, Technical Evaluation Report (Lime Sulfur), Pesticide Research Institute for the USDA National Organic Program, *USDA*, 1-15.
- U.S. DOE, 2007, Internet ref. <http://www.ibl.gov/ERSP>
- U.S. EPA, 1999, Field applications of in situ remediation technologies: Permeable reactive barriers, DIANE Publishing.
- Verner, J.F., Ramsey, M.H., Helios-Rybicka, E., and Jędrzejczyk, B., 1996, Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland, *Applied Geochemistry*, **11**(1-2), 11-16.
- Wang, Y.M., Chen, T.C., Yeh, K.J., and Shue, M.F., 2001, Stabilization of an elevated heavy metal contaminated site, *J. Hazard. Mater.*, **88**(1), 63-74.
- Wu, Q., Wan, R., Li, Q., Mo, W., Liu, J., Zhao, C., and Peng, S., 2022, Transformation of chromium speciation during high hexavalent chromium-contaminated soil remediation by CPS and biostimulation, *Agronomy*, **12**(4), 801.
- Yahikozawa, K., Aratani, T., Ito, R., Sudo, T., and Yano, T., 1978, Kinetic studies on the lime sulfurated solution (calcium polysulfide) process for removal of heavy metals from wastewater, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**(2), 613-617.
- Zhang, T., Wang, T., Wang, W., Liu, B., Li, W., and Liu, Y., 2020, Reduction and stabilization of Cr (VI) in soil by using calcium polysulfide: Catalysis of natural iron oxides, *Environmental Research*, **190**, 109992.
- Zhong, L., Qafoku, N.P., Szecsody, J.E., Dresel, P.E., and Zhang, Z.F., 2009, Foam delivery of calcium polysulfide to the vadose zone for chromium (VI) immobilization: A laboratory evaluation, *J. Vadose Zone*, **8**(4), 976-985.