

원위치 철산화물 반복합성법을 이용한 토양 내 카드뮴 안정화 효율 향상 및 현장 실증

이호섭¹ · 정슬기^{2*} · 안진성³ · 김대호⁴ · 박광진⁴ · 남경필¹

¹서울대학교 건설환경공학부

²세종대학교 환경융합공학과

³한양대학교 ERICA 건설환경공학부

⁴(주)대일이앤씨

In situ Repetitive Synthesis of Fe Oxides for Enhanced Cd Stabilization in Soil: Field Demonstration

Hosub Lee¹, Seulki Jeong^{2*}, Jinsung An³, Daeho Kim⁴, Kwangjin Park⁴, and Kyoungphile Nam¹

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, South Korea

²Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul 05006, South Korea

³Department of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, South Korea

⁴Daeil Engineering & Consulting Co., LTD

ABSTRACT

In situ iron (Fe) oxide synthesis is an effective chemical precipitation technique for heavy metal stabilization in contaminated soils. However, surface-adsorbed metals remain vulnerable to remobilization under changing environmental conditions. Aqueous Cd stabilization experiments demonstrated that repetitive synthesis progressively reduced the surface-adsorbed Cd fraction from $68.7 \pm 1.0\%$ (1st synthesis) to $53.9 \pm 2.6\%$ (2nd synthesis) and $23.5 \pm 0.8\%$ (3rd synthesis), while single synthesis with equivalent Fe showed no such reduction. Aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (Cs-TEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS) line scanning revealed that surface-adsorbed Cd migrated from edge sites to bulk sites during repetitive synthesis, confirming physical encapsulation by newly formed Fe oxide layers. Fast Fourier Transform (FFT) analysis indicated lattice distortion in Fe oxide structures, suggesting simultaneous incorporation mechanisms. Stabilization of Cd in soil experiments revealed that stabilization efficiency strongly depended on the Fe/Cd molar ratio in soil solution, with ratios >400 achieving 99% reduction in Cd leachability through single synthesis via discrete Fe oxide formation, while lower ratios (Fe/Cd = 63) required repetitive synthesis to achieve enhanced stabilization through progressive encapsulation mechanisms. Field demonstration validated the practical applicability, achieving complete suppression of Cd leaching in most soil depths after two synthesis cycles. This study establishes repetitive *in situ* Fe oxide synthesis as a viable remediation strategy for Cd-contaminated soils.

Key words : *In situ* Fe oxide repetitive synthesis, Surface adsorption, Sequestration, Incorporation, Encapsulation, Field demonstration

용어 정의

주저자: 이호섭, 연구원

공저자: 안진성, 교수; 김대호, 주임; 박광진, 상무; 남경필, 교수

*교신저자: 정슬기

E-mail: sjeong@sejong.ac.kr

Received : 2025. 8. 8 Reviewed : 2025. 8. 18

Accepted : 2025. 9. 8 Discussion until : 2025. 12. 31

중금속 안정화 기작: 표면흡착(surface adsorption), 구조적 포획(incorporation), 물리적 격리(encapsulation)을 총칭하는 개념

표면흡착
(surface adsorption): 철산화물 표면에 중금속 이온이 정전기적 상호작용이나 약한 공유결합 등으로 흡착된 상태로, pH 변화나 이온 강도에 따라 재용출 가능성이 있는 불안정한 결합 형태

| | |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| 격리(sequestration): | 중금속이 철산화물 내부에 흡착되어 안정적으로 고정된 상태를 총칭하는 개념 |
| 구조적 포획 (incorporation): | 중금속이 철산화물 결정격자 내에 중금속 이온이 고체 용매화되어 존재하는 격리 상태 |
| 물리적 격리 (encapsulation): | 철산화물 표면에 흡착된 중금속이 새롭게 형성된 철산화물 층에 의해 물리적으로 코팅되어 존재하는 격리 상태 |
| 원위치 철산화물 합성 (in situ Fe oxide synthesis): | 오염 매질에 철염 용액과 중화제를 직접 주입하여 맷길 내에서 즉시 철산화물을 형성시켜 중금속을 안정화하는 기법 |
| 원위치 철산화물 반복 합성 (repetitive in situ Fe oxide synthesis): | 1차 철산화물 합성 후 추가로 철염과 중화제를 주입하여 새로운 철산화물을 형성시켜 중금속의 안정화를 향상시키는 기법 |
| 공침(coprecipitation): | 철산화물 형성 과정에서 중금속이 동시에 침전되어 수산화물로 침전되거나 철산화물 표면 또는 구조 내부에 격리되는 현상 |
| Discrete 철산화물: | 토양수에 존재하는 형태의 철산화물 |
| Deposit 철산화물: | 토양 입자 표면에 침착된 형태의 철산화물 |

1. 서 론

원위치 철산화물 합성(*in situ* Fe oxide synthesis)은 중금속 안정화에 효과적인 화학적 침전 기법이다(Zhou et al., 2023). 이 방법은 철염 용액(e.g., FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)과 중화용액(e.g., NaOH , CaCO_3 , KOH)을 주입하여 철산화물을 즉시 합성함으로써 중금속을 안정화할 수 있다(Martin and Kempton, 2000; Zhou et al., 2023). 철 이온은 수용액 내에서 가수분해된 후, 중화제의 주입에 따라 핵 형성과 성장을 거쳐 수~수십 나노미터 크기의 철산화물 집합체로 성장한다(Cornell and Schwertmann, 2003; Weatherill et al., 2016; Zhu et al., 2016). 이러한 공침(coprecipitation) 과정에서 중금속은 철산화물의 표면에 물리화학적으로 흡착되거나 격리됨으로써 안정화된다(Liu et al., 2019). 특히 격리(sequestration) 중에서도 구조적 포획(incorporation)은 높은 화학적 안정성을 나타내며, 환경 조건 변화에도 재용출 가능성이 낮은 형태로 평가된다(Zhou et al., 2023). 기존 연구에서도 IO_3^- (Wang et al., 2020), Se(VI) (Manning and Burau, 1995), Cr(VI), As(V) (Martin and Kempton, 2000; Park et al., 2020) 등이 원위치 철산화물 합성법을 통해 효과적으로 안정화된 사례가 보고되었다. 그러나 원위치 철산화물 합성법은 표면흡착을 주요 기작으로 포함하고 있어, 환경 조건의 변화에 따라 흡착된 중금속이 재용출 될 가능성이 존재한다. 표면흡착된 중금속은 토양에서

이온교환형이나 탄산염 결합형태로 존재하는데, 이러한 형태는 상대적으로 이동성이 높고 불안정한 것으로 알려져 있다(Komárek et al., 2013; Ledingham et al., 2024). 따라서 표면 흡착된 중금속을 보다 안정적인 격리 상태로 전환하는 것이 핵심이며, 철산화물의 반복적 합성을 통해 이를 구현할 수 있다. 최근에는 중금속을 안정화한 철산화물에 2가철을 추가적으로 공급할 경우, 고온 조건(>24시간 이상 배양)에서 철산화물 표면이 부분적으로 결정화되며, 이 과정에서 표면흡착된 중금속이 구조적으로 포획되어(incorporation) 안정성이 향상되는 기작이 규명되었다(Ledingham et al., 2024; Perez et al., 2019; Schoepfer et al., 2021). 또한 Contin et al., 2008은 토양 내 반복적 철산화물 합성을 통해 이온교환형 형태의 양이온 중금속의 용출을 저감시킨 사례를 보고하였다. 그러나 대부분의 선행연구는 2가철 기반 철산화물을 반복적으로 형성하여 중금속의 구조적 포획(incorporation)을 유도하는 방식에 중점을 두어왔다. 이러한 방법은 2가철이 먼저 3가철로 산화된 후 침전하는 두 단계 과정을 거치므로 결정화를 위한 적정 pH 및 용존산소 농도 조절이 필수적이다. 특히, 2가철 산화는 pH 7-8 조건에서 수 분의 시간을 요구하고(Millero et al., 1987; Morgan and Lahav, 2007), 이 과정이 pH, 용존산소, 온도 등에 강하게 의존하여 전체 침전반응의 속도 제한 단계로 작용함으로써 현장 적용 시 공정 복잡성과 시간적 제약을 초래한다.

반면, 3가철염을 이용한 철산화물 합성은 산화 단계를 생략하고 직접 침전이 가능하며, pH 2.5 이상의 조건에서도 빠르게 침전된다(Weatherill et al., 2016). 특히, pH 8에서 $1.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 또는 $4.1 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Pham et al., 2006; Rose and Waite, 2003)의 높은 침전 속도 상수를 가져, 반복합성 시 새롭게 형성되는 철산화물이 기존 철산화물 표면에 응집되며(Dai et al., 2016) 표면 흡착된 중금속의 물리적 격리(encapsulation) 기작을 유도할 수 있다(Zhou et al., 2023). 그러나 이러한 물리적 격리(encapsulation) 기반의 반복 합성에 대한 연구는 아직 보고된 바 없으며, 특히 다양한 오염 특성을 가진 실제 토양을 대상으로 한 적용 사례는 매우 제한적이다.

본 연구는 3가철기반의 원위치 철산화물 반복합성 기법을 통해, 기존 철산화물 표면에 흡착된 중금속을 보다 안정적인 격리 형태로 전환하는 기술을 제안하고, 그 효율성과 적용 가능성을 평가하는 것을 목적으로 한다. 이를 위해 철염과 중화제를 동시에 또는 순차적으로 주입하는 반복합성 조건을 설계하였으며, 수용액 및 토양실험을 통해 형성된 철산화물 내 중금속의 물리적 격리(encapsulation) 기작

여부를 화학적 추출 및 투과전자현미경(Cs-TEM; aberration-corrected scanning transmission electron microscopy)을 통해 확인하였다. 또한, 카드뮴 오염 토양을 대상으로 실험실 규모 및 현장 조건에서의 적용성을 종합적으로 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 수용액상 철산화물 반복합성을 통한 카드뮴 안정화 실험

철산화물 합성은 0.2 M 질산카드뮴($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 순도 98%; 대정화금)과 0.2 M 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 순도 99%; 대정화금)을 각각 중류수에 주입하여 Fe/Cd 몰비가 5:1이 되도록 하였다(Yan et al., 2022; Liu et al., 2019; Tokoro et al., 2020). 철과 카드뮴 혼합액에 5 M 수산화나트륨을 이용하여 pH 8~9로 적정한 후 16시간 동안 교반하였다. 침전된 철산화물은 원심분리하여 회수한 후 중류수로 3회 세척하였다. 이후 40°C에서 24시간 건조, 분쇄하여 체거름(75 μm) 과정을 거쳤다. 이를 1차 철산화물(1st Cd-Fe oxide)로 명명하였다. 철산화물 반복합성은 1차 합성 용액에 동일한 조건으로 합성용액(질산철 및 수산화나트륨)을 동시에 주입하여 반복합성하고 1차 철산화물과 같은 방법으로 회수하였다. 이를 2차, 3차 철산화물(2nd Cd-Fe oxide, 3rd Cd-Fe oxide)로 명명하였다. 모든 시료는 -80°C에서 최대 2주간 보관하였다. 주입 및 교반 과정 중에 지속적으로 상등액 카드뮴 농도를 측정하였고, 초기 농도(0.01 M Cd) 대비 0.11% 미만을 유지하였다.

첨가법(*ex situ*)과 원위치 합성법(*in situ*)의 카드뮴 안정화 효율을 정량적으로 비교하기 위해 pH 7로 조정된 카드뮴 수용액($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 10 mM MES 완충용액 사용, 4-Morpholineethanesulfonic acid, 순도 99%, Sigma-Aldrich)에 사전 합성된 철산화물 분말(5.0 g; Fe/Cd 몰비율: 5)을 첨가하고 28시간 동안 상온에서 교반하였다(Liang et al., 2018). 원심분리하여 회수한 철산화물은 중류수로 세척 후 40°C에서 건조하였다.

첨가법으로 카드뮴을 안정화한 철산화물(24,000 mg Cd/kg Fe oxide)과 1st Cd-Fe oxide (175,000 mg Cd/kg Fe oxide)를 대상으로 미국환경청(USEPA)에서 제안한 빗물모사용출시험(SPLP; Synthetic Precipitation Leaching Procedure) (USEPA, 1994)을 실시하였다. 용매는 질산과 황산 혼합액(60:40, w/w, pH 4.2)을 사용하여 고액비 1:20(w/v)가 되도록하여 상온 조건에서 18시간 동안 로테이터(30 rpm)를 이용해 교반하였다. 상등액은 5,000 g에서 5분간 원심분리한 후 0.2 μm

테플론 멤브레인을 사용하여 시린지로 여과하였다. 용출액 내 카드뮴 농도(Cd_{SPLP})는 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS; Inductive coupled plasma-mass spectroscopy; Agilent 7800 ICP-MS, Agilent Technologies)를 이용하여 정량하였다. 철산화물의 철($\text{Fe}_{\text{Feoxide}}$)과 카드뮴($\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$)은 10 M 염산과 1 M 황산 혼합용액에 36시간 동안 반응시켜 추출하였다(Liu et al., 2019). 추출액은 0.2 μm 테플론 멤브레인 시린지를 통해 여과하였고, 모든 추출액의 철과 카드뮴은 ICP-MS를 이용하여 정량하였다. $\text{Cd}_{\text{SPLP}}/\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$ 비율과 $\text{Fe}_{\text{Feoxide}}/\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$ 몰비를 산정하여 두 방법의 안정화 효율을 비교 평가하였다.

2.2. 카드뮴 결합 기작 구분을 위한 단계별 추출실험

수용액 카드뮴을 안정화한 철산화물(1st, 2nd, 3rd Cd-Fe oxide)을 대상으로 용매추출법을 이용하여 표면흡착 및 격리된 카드뮴을 측정하였다. 철산화물 표면에 약한 정전 기적 상호작용이나 outer-sphere complexation으로 흡착된 중금속을 정량하기 위해 중류수에 혼탁된 철산화물(3 mL; 1 g/L)을 1 mM 질산 용액(pH 3)과 혼합하여 30분간 추출하였다(Dai and Hu, 2015; Liu et al., 2019; Lu et al., 2020). 혼합물은 30분간 교반 후 진공여과장치를 통해 0.2 μm 테플론 멤브레인을 이용하여 철산화물을 회수하였고, 이 과정은 추출액에서 카드뮴이 검출되지 않을 때까지 반복하였다. 이어서 철산화물을 강산 조건에서 용해시켜 inner-sphere complexation과 같이 격리(incorporation 또는 encapsulation)된 카드뮴을 정량하였다. 회수한 철산화물을 10 M 염산과 1 M 황산 혼합용액에 36시간 동안 반응시켜 추출하였다(Liu et al., 2019). 추출액은 0.2 μm 테플론 멤브레인 시린지를 통해 여과하였고, 모든 추출액의 카드뮴은 ICP-MS를 이용하여 정량하였다. 1st, 2nd, 3rd Cd-Fe oxide로부터 회수된 카드뮴의 총량은 초기 수용액 내 카드뮴 질량의 86 ± 0.04 , 92 ± 0.2 , $130 \pm 0.2\%$ 로 나타났다.

2.3. 철산화물 미세구조 및 카드뮴 분포 분석(Cs-TEM)

Cs-TEM 분석을 위해 순수철산화물, 1st 및 2nd Cd-Fe oxide를 에탄올에 혼탁하여 30분간 초음파 전처리한 후에 상온에 건조하였다. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)가 장착된 Titan Themis 3 Double Cs & Mono TEM을 이용하여 철산화물 입자의 고분해능 TEM 이미지와 high-angle annular dark-field (HAADF)-STEM 이미지를 관찰하였다. Gatan Digital Micrograph and TEM Imaging & Analysis 소프트웨어를 이용하여 고분해능 TEM 이미지로부터 Fast

Fourier Transform (FFT) 패턴과 선택영역의 EDS-line scan을 실시하였다.

2.4. 카드뮴 오염 토양 대상 반복 철산화물 합성과 안정화 평가

중금속 오염토양을 대상으로한 원위치 철산화물 합성법은 산성 철염 용액(FeCl_3) 주입을 통해 토양입자에 흡착된 중금속을 선제적으로 용출시킨 후(Kumpiene et al., 2019), 토양수 내 Fe/Cd 몰비가 최적 범위에 도달했을 때 중화제 (NaOH)를 순차 주입하여 철산화물 침전반응을 유도함으로써 중금속을 안정화한다. 토양 매질에서는 수용액과 달리 주입된 철이 토양 입자 표면에 흡착되어 중금속과의 직접적인 반응이 제한되므로, 효과적인 안정화를 위해서는 수용액 실험(Fe/Cd 몰비 5:1)보다 많은 양의 철이 필요하다. 이에 따라 인공오염토양을 대상으로 철 주입량을 단계적으로 증가시키며 카드뮴의 안정화 형태 변화를 분석하는 사전실험을 수행하였다. 사전실험 결과, Fe/Cd 몰비가 60일 때 용해된 카드뮴이 0%로 감소하고 격리된 카드뮴이 75% 까지 증가하여 100%의 안정화 효율을 달성하였다. 이때 주입한 철의 농도는 1 wt% Fe였다. 또한 인공오염토양에

동일한 양의 철로 반복합성할 경우, 이전 회에서 합성된 철산화물이 용해 또는 안정화된 카드뮴이 재용출되었다. 철의 주입농도를 점차 줄여가며 2-3회 합성 했을 때 비로소 물리적 격리(encapsulation) 효과를 확인할 수 있었다. 따라서 현장 토양을 대상으로 반복합성을 통한 물리적 격리(encapsulation) 효과를 평가하기 위해 총 철의 주입량을 1 wt% Fe를 기준으로 오염부지에서 채취한 각 4개 시료(A, B, C, D)에 1회(1 wt% Fe), 2회(0.8 + 0.2 wt% Fe), 3회(0.8 + 0.1 + 0.1 wt% Fe) 합성을 적용하였다. 시료별 기본 오염특성은 Table S1에 나타내었다.

철산화물의 1차 합성은 6 g 토양 시료에 염화철($\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 순도 99%; FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation)을 고액비 1:0.5(w/v; 2.1 mL/6 g soil)가 되도록 주입한 후 볼텍스 믹서로 교반하고 30분 동안 상온에서 반응시켰다. 반응 후, 수산화나트륨(NaOH) 용액을 사전 적정시험을 통해 도출한 A 토양; 3.2 OH/Fe, B-D 토양; 3 OH/Fe를 최종 고액비 1:1(w/v)가 되도록 주입하였다. 주입 직후 볼텍스 믹서로 교반하고 24시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반복합성은 24시간 반응이 완료된 x-1회 합성 시료에 40°C에서 24시간 건조 시킨 후, 동일한 방법으로 수행하였다.

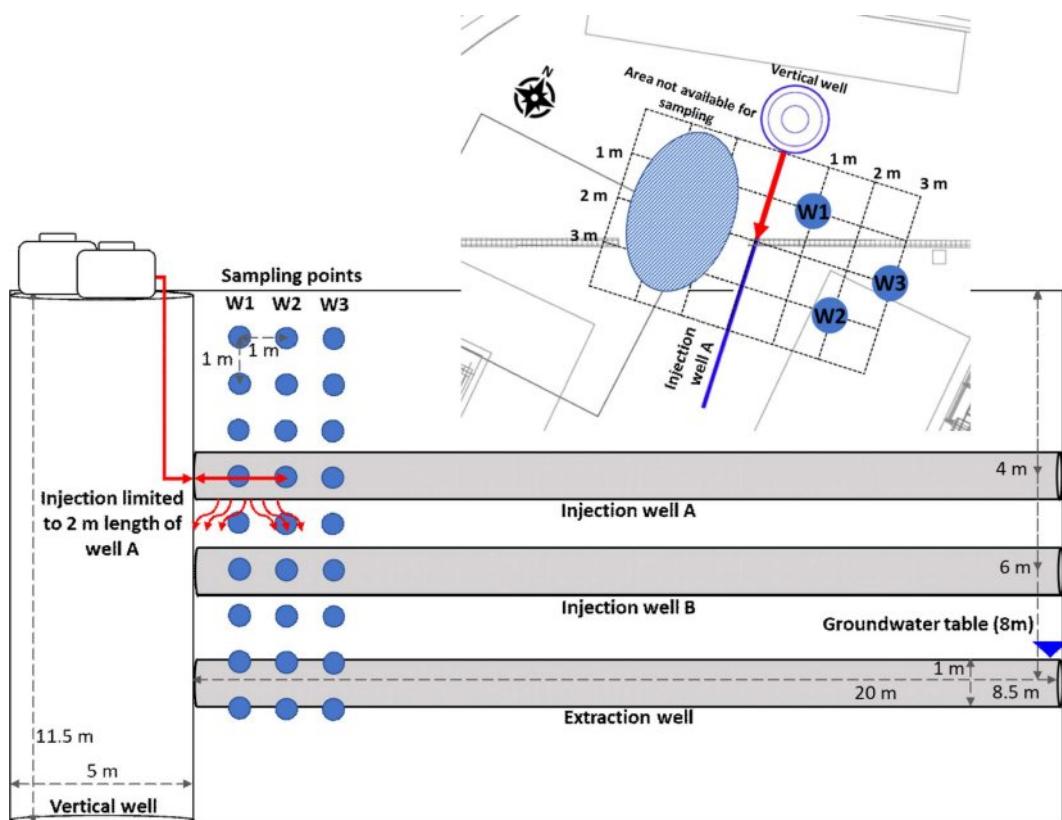


Fig. 1. Schematic plan view of the radial multi-horizontal injection well system showing the Fe oxide solution injection zone (2 m section of well A) and corresponding soil sampling locations.

합성이 완료된 시료는 중류수로 3회 세척한 후 40°C에서 24시간 건조·분쇄하고 2-mm 체로 체가름 하였다. 토양 내 카드뮴의 안정화 효율을 평가하기 위해 SPLP(USEPA, 1994)를 실시하였다.

2.5. 현장 실증을 통한 반복합성 기술의 적용성과 안정화 효과 검증

실내 및 토양실험을 통해 검증된 반복합성법의 현장 적용 가능성을 확인하고자, 실제 중금속 오염 토양이 분포된 상공업지역 내 허가구역에서 현장규모 실증시험을 수행하였다. 현장 사전조사 결과, 적용구역의 카드뮴 오염은 지표면으로부터 지하수위(8 m)까지 2.0~1,500 mg/kg 범위로 분포하였다. 특히 주입정 설치 심도인 4 m와 6 m 주변에서는 970~1,500 mg/kg에 달하는 고농도 카드뮴이 검출되었다. 합성용액을 지중에 전달하기 위해 방사형 다중 수평관정(특허등록번호: 10-2771666)을 설치하였다. 크레인을 사용하여 콘크리트 수직정(내경 5 m, 길이 11.5 m)을 침하촉진공법을 통해 침하시킨 후 바닥 콘크리트를 타설하여 완공하였다. 수직정 내 수평집수관장비를 투입하여 지표면으로부터 심도 4 m(주입정 A), 6 m(주입정 B), 8.5 m(추출정) 깊이에 정수압 유지장치와 함께 수평관정(내경 1 m, 길이 20 m)을 완공하였다(Fig. 1). 주입장치는 용액의 유출방지를 위해 타르에폭시(tar epoxy)로 도색한 틀에 비가소성 폴리염화비닐(UPVC; unplasticized polyvinyl chloride) 재질의 보관탱크(3 m³)와 마그네트 펌프(magnetic pump)를 사용한 이송펌프(15 L/min) 및 주입펌프(70 L/min)로 구성하여 지상에 설치하였다.

본 실증시험은 더블팩커(double packer system)를 사용

Table 1. Field synthesis protocols and operational parameters for repetitive *in situ* Fe oxide synthesis using radial multi-horizontal well system

| | |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fe oxide synthesis solution | Synthesis solution 1: 0.5 M FeCl ₃ Synthesis solution 2: 1.7 M NaOH |
| Field operation steps | Step 1: FeCl ₃ solution injection Step 2: NaOH solution injection Step 3: Equilibration and monitoring Step 4: FeCl ₃ solution injection Step 5: NaOH solution injection Step 6: Equilibration and monitoring |
| Injection flow rate and pressure | 70 mL/min; 160 kPa |
| Injection duration | 6.6 h/solution |
| Injection interval | 24 h |
| Synthesis interval | 120 days |

하여 주입정 A의 2 m까지 합성용액이 주입되도록 하였다(Fig. 1). 철산화물 합성용액 주입조건은 Table 1과 같이 총 2회 합성을 반복했다. 각 회차에는 0.5 M 염화철 용액 1.2톤과 1.7 M 수산화나트륨 용액 1.0톤을 순차적으로 주입하였다. Park et al.(2020)에서는 원위치 철산화물 합성법으로 중금속을 안정화한 후 150일간 에이징하여 장기적 안정화 효과를 확인한 바 있다. 본 연구에서도 이와 유사하게 1차 합성된 철산화물이 토양 내에서 충분한 에이징 과정을 거쳐 안정화된 상태에서 반복합성을 통한 물리적 격리(encapsulation)를 효과를 평가하고자 120일 후 2차 합성을 실시하였다.

합성용액의 주입 압력 및 유속은 현장 토양의 물리적 특성(입도, 다짐도, 투수계수)과 수치해석을 통해 도출한 조건인 162 kPa, 70 mL/min을 적용하여 지반침하가 지반침하가 발생하지 않도록 하였다(Yeom et al., 2024). 예측된 영향반경은 가로 4.0 m × 세로 2.0 m × 깊이 4.0 m (심도 8.0 m)이며, 그중 약 75%에 해당하는 24 m³의 토양이 처리 대상 범위였다(안정화 대상 토량: 42 ton; 건조밀도, ρ_d : 1.75 ton/m³).

토양 시료는 합성 전(*pre-in situ* synthesis), 1차 합성 후(*post-1st in situ* synthesis), 2차 합성 후(*post-2nd in situ* synthesis)에 각각 채취하였다. 시료는 수평관정을 기준으로 수직 방향 거리 1, 2, 3 m 지점에서, 심도 1 m 간격으로 최대 9~10 m까지 동일한 조건에서 채취하였으며, 각 합성 회차 후에는 7일의 반응 시간을 부여한 뒤 채취를 수행하였다(Fig. 1). 채취한 시료는 미국 환경청(USEPA)에서 제안한 마이크로파 분해법(USEPA, 1996)을 적용하여 카드뮴 전함량을 분석하였으며, 카드뮴 용출 특성은 SPLP(USEPA, 1994)를 통해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반복합성 철산화물의 카드뮴 안정화 기작 분석: 표면 흡착 및 격리(*incorporation* 및 *encapsulation*)

기존의 철산화물 첨가법(*ex situ*)과 원위치 철산화물 합성법(*in situ*)은 중금속 안정화 기작에 근본적인 차이를 보인다. 첨가법은 주로 표면흡착을 유도하여 재용출 가능성이 높은 반면, 원위치 합성은 중금속의 구조적 포획(*incorporation*)을 통해 격리(*sequestration*) 형태로 고정할 수 있다. 이러한 두 방법 간 안정화 효율 차이를 정량적으로 비교하기 위해 동일한 카드뮴 수용액을 대상으로 철산화물 첨가법과 원위치 철산화물 합성법을 적용한 후, SPLP를 통하여 각 방법의 안정화 효율을 평가하였다.

실험 결과, 첨가한 철산화물로부터는 안정화된 카드뮴 총 함량 대비 0.19 ± 0.002 의 $\text{Cd}_{\text{SPLP}}/\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$ 비율로 용출된 반면, 원위치 합성 철산화물로부터는 0.02 ± 0.005 $\text{Cd}_{\text{SPLP}}/\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$ 비율로 용출되어 약 10배 낮은 용출률을 나타내었다 (Fig. S1). 또한, 각 철산화물의 $\text{Fe}_{\text{Feoxide}}/\text{Cd}_{\text{Feoxide}}$ 몰 비율을 분석한 결과, 원위치 방식이 첨가법 대비 약 12배 낮은 비율을 나타냈다. 이는 원위치 철산화물 합성법에서는 표면 흡착뿐만 아니라 격리(sequestration) 기작이 관여함으로써 철의 주입량 대비 높은 효율의 카드뮴 안정화를 의미한다.

반복합성의 수용액 카드뮴 안정화 기작을 확인하기 위해 화학적 추출법을 적용하였다. 1st Cd-Fe oxide에서는 안정화된 카드뮴 총량의 $68.7 \pm 1.0\%$ 가 표면에 흡착된 상태였으나 (Fig. 2), 반복합성한 2nd와 3rd Cd-Fe oxide에서는

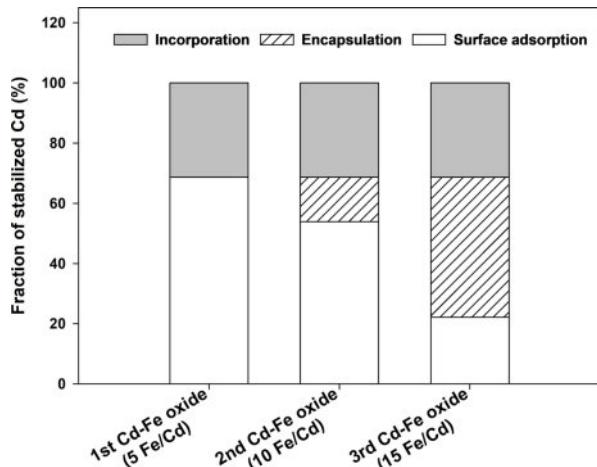


Fig. 2. Cd extraction fractions from *in situ* Fe oxide synthesis by single (1st) and repetitive (2nd and 3rd) treatments at different Fe/Cd molar ratio: surface-adsorbed Cd (1 mM HNO₃), incorporated Cd (acid mixture), and encapsulation effect (reduced surface adsorption vs. 1st treatment).

각각 53.9 ± 2.6 와 $23.5 \pm 0.8\%$ 로 감소하였다. 반면, 2nd 및 3rd Cd-Fe oxide 합성과 동일한 양의 철로 단일합성한 철산화물(10 Fe/Cd, 15 Fe/Cd)의 표면흡착과 구조적으로 포획(incorporation)된 카드뮴 비율이 1st Cd-Fe oxide와 유사하게 나타나 (Fig. S2), 단순한 철 주입량의 증가만으로는 표면흡착 감소가 유도되지 않음을 확인하였다. 결과적으로 반복합성을 통해 1st Cd-Fe oxide 대비 2nd Cd-Fe oxide 와 3rd Cd-Fe oxide에서 표면흡착 카드뮴의 비율이 각각 14% 및 45% 감소하였다.

중금속이 구조적으로 포획(incorporation) 되면, 철산화물의 결정 구조에 변화가 발생할 수 있다. 고분해능 Cs-TEM 이미지를 기반으로 FFT 분석을 수행한 결과 (Fig. 3), 순수 철산화물(Pure Fe oxide)은 ferrihydrite 구조인 P6₃mc (901571.cif; Michel et al., 2007)의 Zone Axis([110])를 관찰할 수 있었고, 결정면 (002)과 (110)의 면간거리(d-spacing)가 각각 0.497 nm와 0.306 nm이었다. 그러나 1st와 2nd Cd-Fe oxide에서는 해당 거리값이 증가 또는 감소하는 변화를 나타냈다. 이는 카드뮴이 결정 격자 내로 삽입되어 구조를 변형시켰음을 의미하며, off-zone axis 관측 시 흐릿한 ferrihydrite 격자와 함께 관찰된 밝은 spot은 철산화물 구조 내 포획(incorporation)된 카드뮴의 존재를 시사한다 (Fig. S3) (Lu et al., 2020).

반복합성에 따른 표면흡착 카드뮴의 분포 변화를 관찰하기 위해 Cs-TEM의 line-EDS scanning 기법을 이용하였다 (Hu et al., 2018). 지름이 약 100 nm인 1st 및 2nd Cd-Fe oxide 입자의 외각(edge site; A)에서 내부(bulk site; B) 방향으로 EDS 분석을 통해 카드뮴의 강도(intensity)를 비교하였다 (Fig. 4). 1st Cd-Fe oxide에서는 A에서 B로 갈수록 카드뮴 강도가 감소하였으나, 2nd Cd-Fe oxide는 오히려 증가하였으며, A에 위치했던 카드뮴이 B로 점차

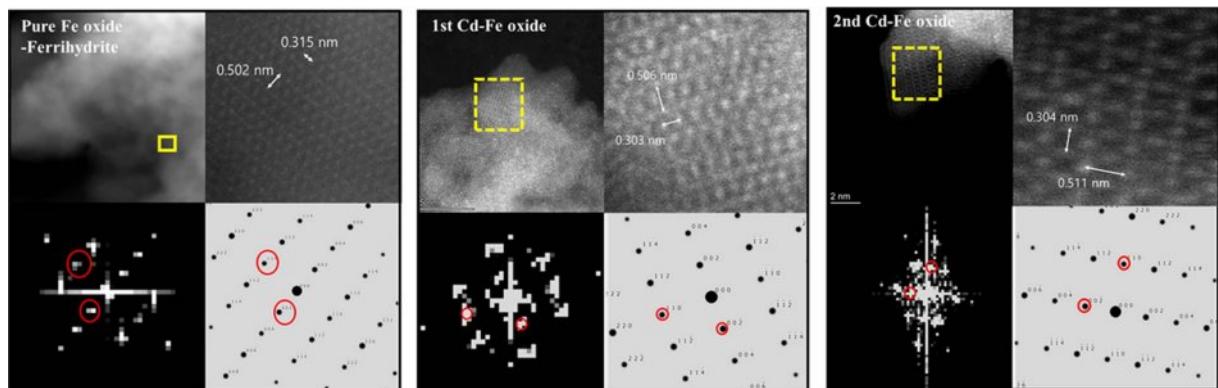


Fig. 3. TEM (top) and FFT images (bottom left) of of pure Fe oxide, and 1st and 2nd Cd-Fe oxide, along with simulated FFT patterns of P6₃mc (901571.cif; Michel et al., 2007).

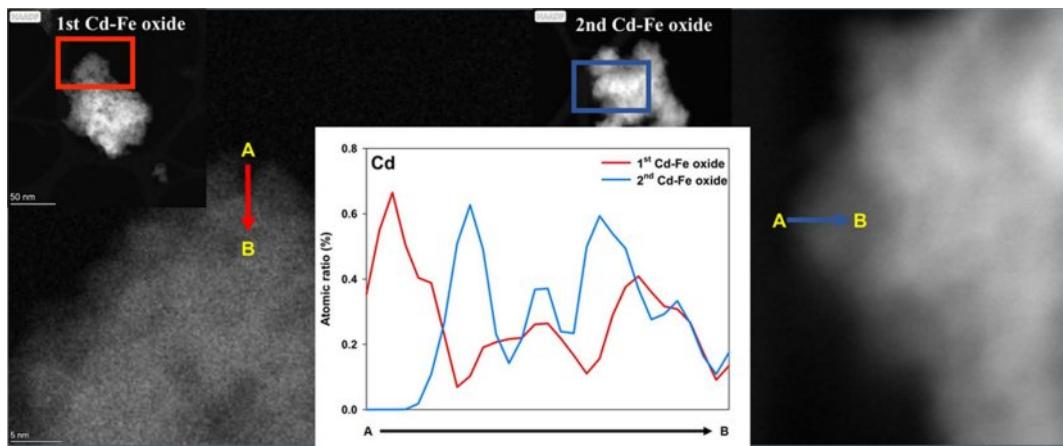


Fig. 4. EDS line scan of Cd intensity from point A to B in the 1st Cd-Fe oxide (red) and 2nd Cd-Fe oxide (blue), measured within the squared area of the HAADF images obtained by Cs-TEM analysis. The atomic ratio of each metal (Cd, Fe, O) relative to the total detected elements is plotted against the distance from the edge shown in Fig. S4.

이동하는 경향을 보였다. 따라서 2nd Cd-Fe oxide와 3rd Cd-Fe oxide에서 저감한 표면흡착 카드뮴의 비율은 반복 합성에 의해 새로 형성된 철산화물 내부로 물리적 격리 (encapsulation)된 결과로 해석할 수 있다. 반복합성 횟수에 따라 철산화물 입자의 평균 크기가 증가하는 양상도 관찰되었다(Fig. S4).

본 결과는 중금속의 안정화 기작은 철산화물 구조의 변형 여부에 따라 구조적 포획(incorporation)과 물리적 격리 (encapsulation)로 구분될 수 있음을 보여준다(Francisco et al., 2018; Liu et al., 2019; Zhou et al., 2023). 중금속의 구조적 포획(incorporation)은 철산화물 결정 내 철을 대체하거나 빙자리에 삽입되어 구조에 영향을 미치며, 중금속 이온 반지름 차이에 의해 결정격자 변형을 유발한다(Liu et al., 2019; Garcia-Muñoz et al., 2020). 반면, 물리적 격리 (encapsulation)는 철산화물이 기존 구조를 유지한 채 외각에서 코팅층을 형성하며 중금속을 격리(sequestration)하는 과정으로, 구조적 변화가 없다(Zhou et al., 2023; Guo et al., 2017). 이러한 특성은 반복합성 횟수 조절을 통해 표면흡착된 중금속의 비율을 감소시키고, 더 안정적인 형태로 전환시킬 수 있음을 시사한다.

3.2. 반복합성 철산화물의 토양 내 카드뮴 안정화 효율: 합성 횟수 및 Fe/Cd 비율의 영향

원위치 철산화물 합성을 1회, 2회, 3회 적용한 각 토양 (A, B, C, D)에 대해 SPLP로 용출된 카드뮴을 비교하여 Fig. 5와 같이 나타내었다. 각 원토양의 카드뮴 용출률은 전합량 대비 $0.047 \pm 0.004\%$ (A), $8.7 \pm 0.9\%$ (B), $2.7 \pm 0.1\%$ (C), $3.9 \pm 0.2\%$ (D)로 나타났다. 1회 합성 후 모든 토양

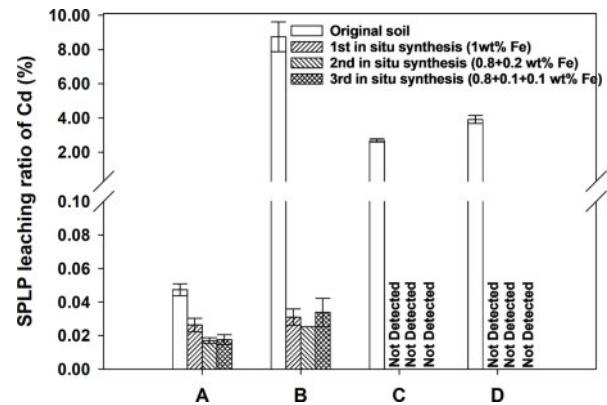


Fig. 5. SPLP leaching ratio of Cd in soils A-D after single (1st) and repetitive (2nd and 3rd) *in situ* Fe oxide synthesis, compared to the untreated original soils.

에서 용출률이 현저히 감소하였으며, 특히 C 및 D 토양에서는 정량한계 미만($<0.001\text{ mg/kg}$)으로 감소하였다. A와 B 토양은 각각 $0.026 \pm 0.004\%$, $0.031 \pm 0.005\%$ 로 감소하였다. A 토양에서는 2회 및 3회 반복합성에 따라 용출량이 점진적으로 감소하였으나, B, C, D 토양에서는 1회 합성 이후와 유사한 용출률(B; 0.025% , C; $<0.0015\%$; D; $<0.00021\%$)을 유지하였다.

이러한 토양별 카드뮴 용출률의 차이는 토양수 내 철과 카드뮴의 몰비 및 철산화물 형성 양상의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 철염 용액(1 wt% Fe)만을 주입한 상태에서의 토양수를 분석한 결과, Fe/Cd의 몰비는 A, B, C, D 토양수 각각 63, 570, 400, 2,800으로 토양 간 큰 차이를 보였다. 토양 내 합성된 철산화물은 입자 표면에 침착되는 deposited 형태와 토양수에 부유하는 discrete 형태로

구분된다. Dai et al.(2016)에 따르면, discrete 철산화물과 중금속의 비율이 높을수록 중금속의 구조적 포획(incorporation)이 효과적이다. 이는 discrete 철산화물은 토양 입자와의 상호작용이 제한적인 조건에서 철산화물의 성장(growth)보다 핵(nuclei) 생성이 더 선호되기 때문이다. 이처럼 형성된 미세입자들은 중금속과 공침(coprecipitation)하거나, 철산화물이 중금속을 구조적으로 포획(incorporation)할 수 있는 격리 부위를 제공하게 된다(Hu et al., 2024). 따라서 B-D 토양에서는 안정화 과정에 참여할 수 있는 이용가능한 철 함량으로 인해 높은 Fe/Cd 비율(400~2,800)로 토양수 내에서 충분한 discrete 철산화물이 형성되었다. Contin et al.(2008)과 Dorau et al.(2019)도 토양 내 이용가능한 철 농도가 안정화 효율의 결정적 인자임을 보고한바, 1회 합성만으로도 카드뮴의 구조적 포획(incorporation)을 통해 효과적인 용출률 저감이 일어난 것으로 판단된다. 반면, A 토양은 상대적으로 낮은 Fe/Cd 비율(63)로 인해 discrete 철산화물 형성이 제한적이었으나 이후 반복합성을 통해 추가적인 철산화물층이 형성되면서 기존에 흡착된 카드뮴의 물리적으로 격리(encapsulation)됨에 따라 용출률이 추가로 감소된 것으로 해석된다.

본 연구결과는 반복합성 철산화물의 안정화 효율이 토양수 내 Fe/Cd 비율 및 철산화물 형성 양상에 따라 결정됨을 시사하며, 현장 적용 전 사전 토양수 분석을 통한 적정 철 요구량 산정이 중요함을 보여준다. 다만, 본 실험은 통제된 실험실 조건에서 수행되어 실제 현장의 복잡한 지구화학적 조건이 충분히 반영되지 못한 한계가 있으므로, 향후 다양한 현장 조건에서의 최적 철 주입량 도출 및 장기 안정성 평가 연구가 필요하다. 아울러 단일 합성 시 철 주입량 변화에 따른 Fe/Cd 비율별 안정화 효율의 정량적 평가도 수행되어야 한다.

3.3. 원위치 철산화물 반복합성의 현장 적용을 통한 카드뮴 안정화 효과 평가

반복합성 철산화물의 현장 안정화 효율을 평가하기 위해, 각 심도별로 채취한 토양에 대해 카드뮴 SPLP 용출률과 전함량을 분석하였다. 원토양(pre-*in situ* synthesis)의 용출률은 0.0016 ± 0.0004 ~ $0.34 \pm 0.05\%$ 의 범위였으며, 1회(post-1st *in situ* synthesis) 또는 2회(post-2nd *in situ* synthesis) 합성 적용 후 대부분의 심토에서 카드뮴이 정량한계 미만($<0.001 \text{ mg/kg}$)까지 감소하였다(Fig. 6). W1 지점의 심도 2.5 m와 4.5 m, W2 지점의 심도 2.5 m와 6.5 m, 그리고 W3 지점의 심도 2.5 m와 4.5 m에서 단계적 용출률 감소가 확인되었다. 예를 들어 W1 지점의 심도 2.5 m 토양

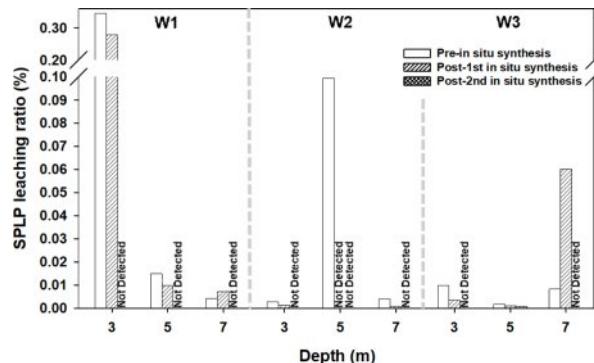


Fig. 6. SPLP leaching ratios of Cd at W1-W3 (depths of 3, 5, and 7 m) before and after 1st and 2nd *in situ* Fe oxide synthesis.

에서는 1회 합성 후 원토양 대비 약 20% 감소하였고, 2회 합성 후에는 카드뮴 용출이 완전히 억제(100% 감소)되어 반복합성에 의한 물리적 격리(encapsulation) 효과가 확인되었다. 추가로 1회 합성 적용 후 원토양 대비 고농도 철산화물 입자의 단면이 관찰되어 철산화물 형성이 확인되었다(Fig. S5).

특히, W2지점의 심도 4.5 m에서는 1회 합성만으로도 정량한계 미만의 용출률을 달성하였다. 이연의 용출률에서도 동일한 심도에서 1회 합성 후 100%의 용출 저감이 확인되었다(Fig. S6). 이는 앞서 안정화 실험에서 확인한 토양(B-D) 내 다량의 철이 안정화 참여함에 따른 높은 Fe/Cd 비율에 의한 단일 합성의 용출저감 효과를 입증하는 결과이다.

반면, 주입 지점으로부터 상대적으로 멀리 떨어진 지점에서는 카드뮴의 안정화 효율이 제한되었다. 주입 지점(x, y, z; 0 m, 2 m, 4 m)으로부터 직선거리 2.9 m(W1지점의 심도 6.5 m)와 3.9 m(W3지점의 심도 6.5 m)에 위치한 두 지점에서는 1회 합성 후 카드뮴 용출률이 각각 1.7배, 7.3배 증가하였다. 비소 역시 W1지점의 6.5 m에서 1회 합성 후 용출률이 원토양 대비 1.4 배 증가하였다(Fig. S7). 이는 주입 용액의 전달 한계에 따른 것으로, 해당 심토까지 수산화나트륨의 도달이 제한되어 철염 용액에 의한 pH 감소만 발생하였으며, 이로 인해 철산화물 형성이 억제된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 토양의 불균질성, 주입 깊이, 주입 압력 등이 안정화 효율에 영향을 미친다는 것을 보여주며(Szecsody et al., 2007), 현장 설계 시 정밀한 수리적 특성(공극률, 수리전도도 등) 조사와 주입 용액의 도달 여부에 대한 사전 평가가 필수적임을 의미한다.

앞선 두 지점 심도의 토양은 2회 합성 후, 모두 정량한계 미만까지 용출률이 감소하였다. 이는 1회 합성을 통해 매질이 합성용액으로 포화되면서 2회 합성용액의 분산이 상대적으로 용이해져 2회 합성에 따른 중금속 안정화가

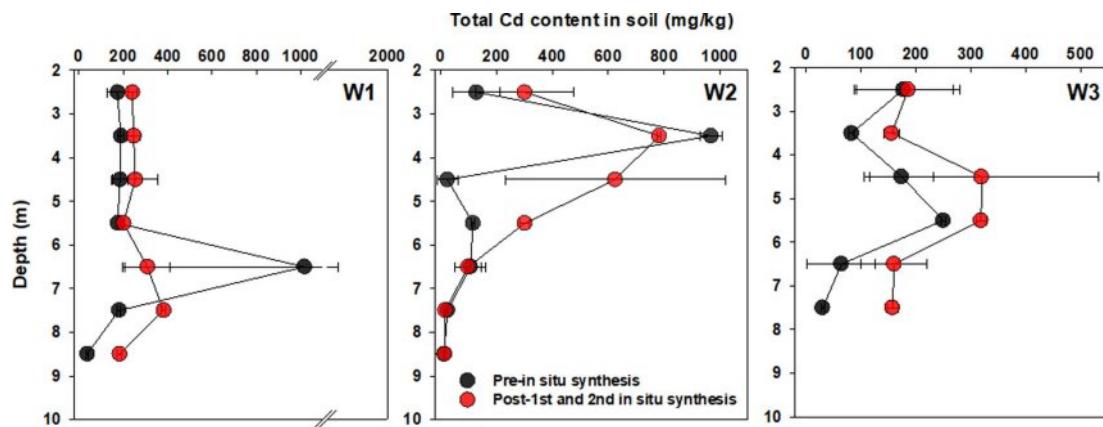


Fig. 7. Depth profiles of total Cd content in soils at W1-W3 before and after 1st and 2nd *in situ* Fe oxide synthesis.

진행된 것으로 판단된다. 그러나 물리적 격리(encapsulation) 기작의 관여 여부는 해당 심토의 추가적인 분석이 필요하다.

심토 내 카드뮴 전함량 분석 결과, 안정화 처리 구간에서 전함량이 감소한 심도를 기준으로 바로 그 하부 토양에서 전함량의 증가가 확인되었다(Fig. 7). W1 지점의 6.5 m 및 지점 W2의 3.5 m 하부 심도(7.5–8.5 m와 4.5–5.5 m)에서 각각 2–26배까지 카드뮴 전함량이 증가하였다. 아연과 비소의 심토 내 전함량 또한 카드뮴과 동일한 심도에서 전함량 증감이 확인되었다(Fig. S6; Fig. S7). 이는 주입한 철염 용액의 산성 조건($\text{pH} \sim 1$)이 일시적으로 카드뮴을 용출시키고, 용출액이 하부로 침투(percolation)된 것으로 판단된다(Szecsody et al., 2007). 이러한 중금속의 이동 가능성은 안정화 과정에서 일시적인 오염 확산 위험이 존재할 수 있음을 의미한다. 실용적 해결방안으로, 안정화 처리 구간 하부의 수직 분포 변화에 대한 지속적인 모니터링과 함께 정밀한 주입 용액의 pH 조절, 단계적 주입 용액의 순서 변경, 농도 조건, 등 카드뮴의 일시적 용출을 최소화하는 공정 최적화가 필요하다.

한편, 지하수위 인근에 설치된 추출정을 통해 카드뮴의 확산을 효과적으로 제어할 수 있었다(Fig. 1). W3 지점에서는 심도 3 m 이하에서 카드뮴 유입이 관찰되었으나, 심도 2.5 m 토양에서는 전함량 감소가 확인되지 않아 인접 지점으로부터의 측방향 흐름 가능성도 배제할 수 없다. 이는 현장에서 토양의 불균질성이 오염물질의 수평 거동에도 영향을 줄 수 있음을 보여주며, 3차원 오염 분포 평가의 필요성을 시사한다.

4. 결 론

본 연구는 원위치 철산화물 반복합성을 이용한 토양 내 카드뮴 안정화 기술의 효율과 적용 가능성을 실험실 및

현장 규모에서 실증적으로 입증하였다. Cs-TEM 분석 결과, 반복합성에 따라 카드뮴의 표면흡착 비율이 감소하였으며, 이는 새롭게 합성된 철산화물의 물리적 격리(encapsulation) 기작에 의한 결과임을 확인하였다. 현장 토양에서도 반복합성 횟수 증가에 따라 카드뮴 용출량이 단계적으로 감소하여 정량한계 미만($<0.001 \text{ mg/kg}$) 수준까지 감소하였으며, 이를 통해 원위치 철산화물 합성법의 현장 적용성을 검증하였다.

이러한 결과는 철산화물의 형성 방식과 주입 전략이 중금속 안정화 효율을 결정하는 핵심 요인임을 시사하며, 기존 단일 합성법의 한계를 보완할 수 있는 대안으로서의 가능성을 보여준다. 또한 본 기술은 굴착이 불가능하거나 제한된 지역에서도 복잡한 시공 과정 없이 효율적인 안정화를 달성할 수 있어, 실질적인 현장 정화 방안으로서의 적용 가능성이 높다.

향후 연구에서는 반복합성으로 생성된 철산화물의 결정성, 장기적 지하수 모니터링을 통한 안정성 및 지속성, 그리고 다양한 토양 및 오염 특성에 대한 적용성을 평가하여 기술의 확장성과 지속가능성을 확보할 필요가 있다. 본 연구에서 제안한 원위치 철산화물 반복합성 기반 중금속 안정화 기술은 효율성과 현장 적용성을 모두 갖춘 정화기술로서, 정화관련부지의 지속가능한 관리에 기여할 수 있는 실효성 있는 기술적 대안이 될 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 중환경오염·위해관리기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(RS-2023-00220404). 또한, 서울대학교 공학연구원의 기술적 지원에도 감사드립니다. 본 연구에 사용된

Cs-TEM은 한국기초과학지원연구원(KBSI) 서울센터에서 지원받았습니다.

References

- Contin, M., Mondini, C., Leita, L., Zacheo, P., Crippa, L., and De Nobili, M., 2008, Immobilisation of soil toxic metals by repeated additions of Fe(II) sulphate solution. *Geoderma*, **147**(3-4), 133-140.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Dai, C. and Hu, Y. 2015, Fe(III) hydroxide nucleation and growth on quartz in the presence of Cu(II), Pb(II), and Cr(III): Metal hydrolysis and adsorption. *Environ. Sci. Technol.*, **49**(1), 292-300.
- Dai, C., Zou, X., and Hu, Y. 2016, Homogeneous and heterogeneous $(Fe_xCr_{1-x})(OH)_3$ precipitation: Implications for Cr sequestration. *Environ. Sci. Technol.*, **50**(4), 1741-1749.
- Dorau, K., Pohl, L., Just, C., Höschken, C., Ufer, K., Mansfeldt, T., and Mueller, C.W., 2019, Soil organic matter and phosphate sorption on natural and synthetic Fe oxides under *in situ* condition. *Environ. Sci. Technol.*, **53**(22), 13081-13087.
- Francisco, P.C.M., Sato, T., Otake, T., Kasama, T., Suzuki, S., Shiwaku, H., and Yaita, T., 2018, Mechanisms of Se(IV) co-precipitation with ferrihydrite at acidic and alkaline conditions and its behavior during aging. *Environ. Sci. Technol.*, **52**(8), 4817-4826.
- Garcia-Muñoz, P., Fresno, F., de la Peña O'Shea, V.A., and Keller, N., 2020, Ferrite materials for photoassisted environmental and solar fuels applications. *Top. Curr. Chem.*, **378**(6).
- Guo, B., Liu, B., Yang, J., and Zhang, S., 2017, The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review, *J. Environ. Mana.*, **193**, 410-422.
- Hu, S., Lu, Y., Peng, L., Wang, P., Zhu, M., Dohnalkova, A.C., Chen, H., Lin, Z., Dang, Z., and Shi, Z., 2018, Coupled kinetics of ferrihydrite transformation and As(V) sequestration under the effect of humic acids: A mechanistic and quantitative study. *Environ. Sci. Technol.*, **52**(20), 11632-11641.
- Hu, Y., Zhang, S., Zhou, Z., and Cao, Z., 2024, Heterogeneous coprecipitation of nanocrystals with metals on substrates. *Acc. Chem. Res.*, **57**(9), 1254-1263.
- Komárek, M., Vaněk, A., and Ettler, V., 2013, Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environ. Pollut.*, **172**, 9-22.
- Kumpiene, J., Antelo, J., Brannvall, E., Carabante, I., Ek, K., Komarek, M., Soderberg, C., and Warell, L., 2019, In situ chemical stabilization of trace element-contaminated soil – Field demonstrations and barriers to transition from laboratory to the field – A review, *Appl. Geochem.*, **100**, 335-351.
- Ledingham, G.J., Fang, Y., and Catalano, J.G., 2024, Irreversible trace metal binding to goethite controlled by the ion size. *Environ. Sci. Technol.*, **58**(4), 2007-2016.
- Liu, L., Wang, X., Zhu, M., Ma, J., Zhang, J., Tan, W., Feng, X., Yin, H., and Liu, F., 2019, The speciation of Cd in Cd-Fe coprecipitates: Does Cd substitute for Fe in goethite structure? *ACS Earth Space Chem.*, **3**(10), 2225-2236.
- Linga, Y., Tian, L., Lu, Y., Peng, L., Wang, P., Lin, J., Cheng, T., Dang, Z., and Shi, Z., 2018, Kinetics of Cd(II) adsorption and desorption on ferrihydrite: experiments and modeling, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **20**, 934-942.
- Lu, Y., Hu, S., Liang, Z., Zhu, M., Wang, Z., Wang, X., Liang, Y., Dang, Z., and Shi, Z., 2020, Incorporation of Pb(II) into hematite during ferrihydrite transformation. *Environ. Sci. Nano.*, **7**(3), 829-841.
- Manning, B.A. and Burau, R.G., 1995, Selenium immobilization in evaporation pond sediments by *in situ* precipitation of ferric oxyhydroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **29**(10), 2639-2646.
- Martin, T.A. and Kempton, J.H., 2000, In situ stabilization of metal-contaminated groundwater by hydrous ferric oxide: An experimental and modeling investigation. *Environ. Sci. Technol.*, **34**(15), 3229-3234.
- Michel, F.M., Ehm, L., Antao, S.M., Lee, P.L., Chupas, P.J., Liu, G., Strongin, D.R., Schoonen, M.A.A., Phillips, B.L., and Parise, J.B., 2007, The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, **316**(5832), 1726-1729.
- Millero, F., Sotolongo, S., and Izaguirre, M., 1987, The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater, *GCA*, **51**(4), 793-801.
- Morgan, B. and Lahav, O., 2007, The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution–basic principles and a simple heuristic description, *Chemosphere*, **68**(11), 2080-2084.
- Park, J., Chung, H., Kim, S.H., An, J., and Nam, K., 2020, Study on stabilization of arsenic in soil through *in situ* formation of amorphous Fe oxides and use of X-ray absorption spectroscopy, *J. Soil Groundwater Environ.*, **25**(2), 9-15.
- Perez, J.P.H., Tobler, D.J., Thomas, A.N., Freeman, H.M., Dideriksen, K., Radnik, J., and Benning, L.G., 2019, Adsorption and reduction of arsenate during the Fe²⁺-induced transformation of ferrihydrite. *ACS Earth Space Chem.*, **3**(6), 884-894.
- Pham, A.N., Rose, A.L., Feitz, A.J., and Waite, T.D., 2006, Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0-9.5 and 25°C, *GCA*, **70**(3), 640-650.

- Rose, A.L. and Waite, T.D., 2003, Effect of dissolved natural organic matter on the kinetics of ferrous iron oxygenation in seawater, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(21), 4877-4886.
- Schoepfer, V.A., Lum, J.E., and Lindsay, M.B.J., 2021, Molybdenum(VI) sequestration mechanisms during iron(II)-induced ferrihydrite transformation. *ACS Earth Space Chem.*, **5**(8), 2094-2104.
- Szecsody, J.E., Burns, C.A., Moore, R.C., Fruchter, J.S., Vermeul, V.R., Williams, M.D., Girvin, D.C., McKinley, J.P., Truex, M.J., and Phillips, J.L., 2007, Hanford 100N Area Apatite Emplacement: Laboratory Results of Ca-Citrate-PO₄ Solution Injection and Sr-90 Immobilization in 100N Sediments, DOE (United States Department Of Energy), Springfield, VA.
- Tokoro, C., Kadokura, M., and Kato, T., 2020, Mechanism of arsenate coprecipitation at the solid/liquid interface of ferrihydrite: A perspective review. *Adv. Powder Technol.*, **31**(2), 859-866.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1994, Method 1312 - Synthetic precipitation leaching procedure, Washington, DC.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996, Method 3052 - Microwave assisted digestion of siliceous and organically based matrices, Washington, DC.
- Wang, G., Szecsody, J.E., Avalos, N.M., Qafoku, N.P., and Freedman, V.L., 2020, In situ precipitation of hydrous ferric oxide (HFO) for remediation of subsurface iodine contamination. *J. Contam. Hydrol.*, **235**, 103705.
- Weatherill, J.S., Morris, K., Bots, P., Stawski, T.M., Janssen, A., Abrahamsen, L., Blackham, R., and Shaw, S., 2016, Ferrihydrite formation: The role of Fe13 Keggin clusters. *Environ. Sci. Technol.*, **50**(17), 9333-9342.
- Yan, J., Friedich, A.J., and Catalano, J.G., 2022, Impact of Zn substitution on Fe(II)-induced ferrihydrite transformation pathways. *GCA*, **320**, 143-160.
- Yeom, J.H., Kim, G., Choi, J.M., Kim, D.H., and Chang, I., 2024, Numerical analysis and laboratory study on the effective injection range of chemical stabilizer for ground heavy metal remediation, *Proceedings of the Korean Society of Civil Engineers*, Jeju, South Korea, p. 17-18.
- Zhou, Y., Tang, Y., Liao, C., Su, M., and Shih, K., 2023, Recent advances toward structural incorporation for stabilizing heavy metal contaminants: A critical review. *J. Hazard. Mater.*, **448**, 130977.
- Zhu, M., Frandsen, C., Wallace, A.F., Legg, B., Khalid, S., Zhang, H., Mørup, S., Banfield, J.F., and Waychunas, G.A., 2016, Precipitation pathways for ferrihydrite formation in acidic solutions. *GCA*, **172**, 247-264.