



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

博士學位論文

제주도 지하수 중
바나듐의 산출 및 거동 특성

濟州大學校 大學院

環境工學科

玄 諡 賢

2017年 2月

제주도 지하수 중 바나듐의 산출 및 거동 특성

指導教授 甘 相 奎

玄 諡 賢

이 論文을 工學 博士學位 論文으로 提出함

2017年 2月

玄諡賢의 工學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

部委員長 尹 聖 澤 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 朴 元 培 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2017年 2月

Characteristics of Occurrence and Behavior of Vanadium in Jeju Island Groundwater, Korea

Ik-Hyun Hyun
(Supervised by professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Doctor of Engineering

2017. 2.

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Seong-Taek Yun, Prof. of Department of Earth and Environ. Science

Thesis director, Eun-Il Jo, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Won-Bae Park, Dr. of Jeju Development Institute

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

February, 2017

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	viii
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 바나듐의 지화학적 특성	3
1) 수환경 중 바나듐의 기원	3
2) 바나듐 및 산소 음이온(oxyanion)의 종변화 및 거동	5
2. 물-암석 반응	8
4. 제주도의 지질 특성	10
1) 제주도 지질 및 수문지질	10
2) 지하수 유동 및 수화학 특성	12
III. 재료 및 방법	14
1. 시료채취	14
1) 지하수 채수	14
2) 토양 공극수 채수	17
3) 토양 시료채취	18
2. 실험방법	20
1) 시료 분석	20
2) 토양으로부터 바나듐 용출시험	24
3) 자료의 해석	27
IV. 결과 및 고찰	31
1. 지하수 중 바나듐의 산출특성	31

1) 지하수 수질 특성	31
2) 지하수 중 바나듐의 분포 특성	36
3) 주요 용존이온 및 미량성분과의 관계	49
2. 지하수 중 바나듐의 거동 특성	52
1) pH 와의 관계	52
2) 수질유형과의 관계	53
3) 수환경(pH - Eh) 과의 관계	56
4) 탄산염 농도와의 관계	58
5) 습지 환경과의 관계	66
3. 현무암질 토양의 바나듐 용출실험	70
1) 현무암 토양의 화학조성	70
2) 회분식 용출실험	73
3) 이산화탄소 및 공기 폭기 조건에서의 용출실험	82
V. 결 론	85
VI. 참고문헌	87

List of Figures

Fig. 1. Eh-pH diagram of Vanadium oxides and hydroxides(Hem,1977)	6
Fig. 2. Eh-pH diagram of Iron oxides and hydroxides(Scheffer et al., 1989)	7
Fig. 3. Schematic illustration of lithologic cross-section (E-W) and groundwater occurrence for Jeju Island	11
Fig. 4. Sampling points for this study in Jeju Island, Korea. (▲ : soil, ■ : lysimeter, ● : groundwater)	15
Fig. 5. Sampling sites for soil pore water using a lysimeter (□), spring water (○), and reservoir water (△).	17
Fig. 6. Sampling site of paleo soil.	19
Fig. 7. Schematic diagram of the experimental setup for batch vanadium leaching from soil samples	25
Fig. 8. Schematic diagram of the experimental setup for continuous leaching of vanadium from soil samples.	26
Fig. 9. Explanation of a box plot.	28
Fig. 10. Piper diagram	29
Fig. 11. Frequency diagram of vanadium concentrations (μg/L) in Jeju Island groundwater	36
Fig. 12. Spatial distribution of vanadium concentrations in Jeju Island, Korea. Dot size indicates the concentrations of vanadium.	37
Fig. 13. Box plots for temporal(yearly) distribution of vanadium concentrations in Jeju Island groundwater.	38
Fig. 14. Distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with surface geology	39
Fig. 15. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with surface geology	41
Fig. 16. Distribution of vanadium concentration in Jeju Island groundwater	

with land use	42
Fig. 17. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with land use.	43
Fig. 18. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with altitude	45
Fig. 19. Box plot results of cluster-specific EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) values by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3	47
Fig. 20. Box plot results of cluster-specific pH values by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3	47
Fig. 21. Box plot results of cluster-specific Cl concentrations (mg/L) by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3	48
Fig. 22. Box plot results of cluster-specific V concentrations ($\mu\text{g}/\text{L}$) by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3	48
Fig. 23. pH versus cumulated percentage of vanadium concentrations in Jeju groundwater. (a) Low concentration group (0 to 30 $\mu\text{g}/\text{L}$) ; (b) ; High V concentration group (>30 $\mu\text{g}/\text{L}$).	53
Fig. 24. Vanadium concentrations of Jeju groundwater, according to the hydrochemical water type.	54
Fig. 25. Piper diagram showing hydrochemical characteristics of groundwater from the detailed survey	55
Fig. 26. pH-Eh diagram of V using measured experimental data for V, pH and Eh.	54
Fig. 27. Sample location in Seogwipo watershed (Circle : Daepo district, Square : Seohong district).	55
Fig. 28. Correlation diagram of bicarbonate with V in groundwater of Seohong district.	63
Fig. 29. Piper diagram of water type in groundwater of Seogwipo watershed(red : Daepo district, circle : Seohong district)	65
Fig. 30. pH-Eh diagram for inorganic V species (Hem, 1977). Measured V	

data for (●) soil pore water, (■) reservoir water, and (▲) springwater, were applied.	69
Fig. 31. pH values of leachate under different batch leachings of basaltic paleo soil by different leaching solutions.	74
Fig. 32. Concentrations of vanadium leached from basaltic paleo soil by different leaching conditions.	76
Fig. 33. Changes of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with $\mu\text{g/L}$) of leachate from basaltic soils by batch leaching with increasing concentrations of NaOH.	79
Fig. 34. Changes of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with $\mu\text{g/L}$) of leachate from basaltic paleo soil with increasing concentrations of H_2O_2	80
Fig. 35. Changes of pH and V concentration (unit: $\mu\text{g/L}$) of leachate from basaltic soils by continuous batch leaching with or without CO_2 saturation.	83

List of Tables

Table 1. Number of groundwater sampling with surface geology from 2006 to 2015	15
Table 2. Number of groundwater sampling with land use from 2006 to 2015 ..	16
Table 3. Number of groundwater sampling with altitude from 2006 to 2015	16
Table 4. Summary of analytical items and their analytical methods	21
Table 5. Analytical conditions of ion chromatograph (IC) used in this study	21
Table 6. The conditions of ICP-OES used in this study	22
Table 7. Analytical conditions of ICP/MS used in this study	22
Table 8. Summary of experimental condition for vanadium leaching from soil	25
Table 9. Water quality types with the Piper diagram	29
Table 10. Results of groundwater surveys between 2008 and 2015 (units of the concentrations of major constituents: mg/L)	32
Table 11. Comparison of vanadium concentrations in groundwater of Jeju Island with those in foreign countries	35
Table 12. Number of groundwater sampling and vanadium concentrations with surface geology	40
Table 13. Number of groundwater sampling and vanadium concentrations with land use	42
Table 14. Number of groundwater sampling and vanadium concentrations with altitude	44
Table 15. Correlations among V, pH, EC, and major ions	50
Table 16. Correlations between vanadium and other trace metals	51
Table 17. Summary of analytical data of pH, Eh and vanadium concentration in 2009, used for evaluating vanadium speciation	56

Table 18. Summary of analytical results of groundwater of Daepo district, 2009	57
Table 19. Correlations among V, pH, EC, and major ions in groundwater of Daepo district	61
Table 20. Summary of analytical results of groundwater of Seohong district, 2009	60
Table 21. Correlations among V, pH, EC, and major ions in groundwater of Seohong district	64
Table 22. Summary of analytical results for soil pore water of wetland, reservoir water, and springwater near Susan Reservoir	68
Table 23. Compositions of major oxides and minor elements of basaltic rocks and soils in Gosan area of Jeju Island	72
Table 24. Eh and elemental concentrations (unit: $\mu\text{g/L}$, except Fe, Mn and Al with mg/L) of leachate from basaltic soils by batch leaching with different leaching solutions	75
Table 25. Comparison of vanadium content leached for each leaching solution with that of paleo soil ($624.5 \mu\text{g}$)	77
Table 26. Correlations between variables of leachate from basaltic soils by continuous batch leaching with or without CO_2 saturation	84

Summary

The objective of this work was to investigate the characteristics of occurrence and behavior of vanadium in Jeju Island groundwater using Jeju Island groundwater data from 2006 to 2014 and analytical data of soil pore water of wetland. Moreover, batch leaching experiments were carried out under various geochemical conditions (redox potential (Eh) and pH) and under conditions similar to natural environments using basaltic paleo soil, in order to understand the characteristics of occurrence and behavior of vanadium in Jeju Island water more evidently. The results obtained were summarized as follows.

The concentrations of groundwater vanadium were in the range of 0.2~71.0 $\mu\text{g/L}$ (average 12.0 $\mu\text{g/L}$) and showed local enrichments without temporal variation and without variation with surface geology, land use, and altitude.

Vanadium concentration was significantly positively correlated with that of major ions (Cl^- , Na^+ and K^+) and siderophilic elements (As, Cr, and Al) among trace metals, and pH, but was negatively correlated with $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration.

It seemed to be that vanadium concentration was geochemically controlled by especially pH of groundwater, namely the high concentrations of vanadium ($> 30 \mu\text{g/L}$) occurred in groundwater with high pH (≥ 8.0), indicating that a high degree of water-rock interactions resulted in vanadium enrichment, but vanadium concentration was remarkably lower in groundwater of Na-Ca-Cl(NO_3) type that represented the influence of anthropogenic pollution.

Vanadium was detected in very low concentration or not detected in

groundwater containing high concentration of carbonate salt, due to the formation of complex and precipitation between carbonate salt and vanadium.

Vanadium concentration was enriched in soil pore water of wetland representing reducing environment with high content of organic matter by the mechanism of reduction and complex formation, indicating wetland was the source of vanadium supply.

From the effect of Eh and pH on vanadium leaching using basaltic paleo soil, the geochemical conditions, in which soil-water reactions occurred to form groundwater with high vanadium concentrations, were under alkaline-oxidizing conditions. Considering overall leaching characteristics of Fe, Al, Cr, and V with Eh-pH change, it seemed to be that mainly desorption and dissolution of vanadium adsorbed on iron (hydro)oxides occurred in alkaline leaching, and vanadium was leached by dissolution of silicate minerals containing residual irons, such as pyroxene group in oxidizing conditions.

From leaching experiments, the pH and leached vanadium concentrations of the solution were in the ranges of 5.45~5.58 and 6~9 $\mu\text{g/L}$, respectively, under CO_2 supersaturation conditions for the first 15 days, whereas values under O_2 aeration conditions after the next 15 days increased to 8.48~8.62 and 9.7~12.2 $\mu\text{g/L}$, respectively. Vanadium concentrations from the latter leaching experiments were similar to the average concentration of groundwater in Jeju Island (11.2 $\mu\text{g/L}$). Furthermore leached vanadium concentrations in continuous leaching experiments were highly correlated with pH and Al, Cr, Fe, Mn and Zn concentrations.

The results of this study may be applied as a guideline of exploration and exploitation for application of functional vanadium. Moreover, they will be

contributed to promoting understanding of distribution and behavior in anionic metals (e.g., As, Cr, U, Se) showing similar behavior with vanadium in water environment

I. 서론

바나듐(V)은 인체를 구성하는 기본 원소 중의 하나로서 50 $\mu\text{g/L}$ 이상의 고농도를 섭취하면 인체에 부작용을 유발하나¹⁾ 적정량 섭취하게 되면 당뇨병으로 인한 대사결함을 치유할 수 있으며,²⁾ 지방세포에서 PTP (phosphotyrosine phosphatase) 효소를 조절하여 혈당을 낮추고, 심장질환 및 동맥경화 예방효과를 기대할 수 있는 것으로 보고하고 있다.^{3,4)} 이러한 생리적 기능을 가진 바나듐은 지각에 평균 0.015%(약 120 mg/kg) 함유되어 있으며,⁵⁾ 이를 함유하는 광물로는 약 80종이 알려져 있다. 특히 바나듐은 철(Fe)과 전자친화력이 유사하기 때문에, 제주도 현무암과 같은 고철질암(mafic rock)에서는 200~300 $\mu\text{g/g}$ 의 높은 농도를 보이나 국내 암석의 대부분을 차지하는 산성암류인 화강암 구성광물에서의 바나듐 농도는 5~80 $\mu\text{g/g}$ 으로 낮다.⁶⁾

자연수 내의 바나듐은 주로 바나듐 함유 암석 또는 암석 풍화생성물인 토양이 물과 반응할 때 기원하며,^{7~9)} 이들 반응정도에 비례하여 증가한다고 보고되고 있다.¹⁰⁾ 그러나 지하수 중 바나듐의 농도는 지표기원 오염수의 유입에 의해 어느 정도 영향을 받고 있으며,¹¹⁾ 바나듐과 공존하고 있는 용존이온 또는 미량 금속과 상관성을 갖는 것으로 보고되고 있다.^{12,13)}

물 환경에서 바나듐의 지구화학적 존재형태나 거동 등이 복잡한 것으로 알려져 있다. 바나듐의 용출을 조절하는 주요한 인자로는 바나듐 함유 광물의 용해 및 침전,^{14,15)} 흡착 및 탈착,^{16,17)} 산화환원전위(Eh)와 pH^{18,6)} 등이 있다. 특히, Eh 및 pH에 따라 결정되는 바나듐의 존재형태(산화수)는 이동성 측면에서도 중요하여 대수층 내 바나듐의 농도를 결정하는 중요한 인자의 하나로 여겨진다. 즉, 5가 산소음이온(H_2VO_4^- 와 HVO_4^{2-})은 자연수에서 용해성과 이동성이 매우 크지만, 습지 등 환원환경에서는 주로 3가의 수산양이온($\text{V}(\text{OH})_2^+$)으로 존재하여 이동성이 낮아져 환원환경 토양 중의 바나듐 함량이 높은 것으로 보고되고 있다.^{6,19,16)}

또한, 탄산염 농도가 높은 수환경에서는 5가의 산소음이온 바나듐은 탄산염과 착물을 형성하기도 하며,²⁰⁾ 그리고 산화환경 및 pH 4 이하의 산성 조건에서는

수중에 존재하는 유기물(휴믹용액)의 카르복실기 등과 착물을 형성하면서 수중 바나듐의 용해도가 증가되기도 한다.²¹⁾

앞에서 언급한 바와 같이 다공성 현무암질 암석으로 구성된 제주도 지하수는 바나듐 함량이 높을 것으로 기대되어 바나듐수의 기능성 활용에 대한 관심이 증대되고 있다.^{22,23)} 실제로 제주도 지하수의 바나듐 함량에 대해 조사한 결과, Song 등²⁴⁾은 1.4~52.8 $\mu\text{g/L}$ 으로 조사 관정에 따라 큰 차이를 보였다고 하였으며, Yang 등²³⁾도 제주도 지하수 관정 5,000 여개 중에서 30 $\mu\text{g/L}$ 이상의 고농도를 보이는 관정은 15개(전체의 0.003%)로 소수에 불과한 것으로 보고하였다. 이와 같이 제주도 지하수 내 바나듐 함량이 지역적으로 큰 차이를 보이고 있는데, 이러한 산출 특성을 규명하기 위해서는 바나듐의 농도를 조절하는 기원과 지구화학적 거동에 대한 과학적인 이해가 선행되어야 한다. 지금까지 제주도 지하수에 대한 연구는 질산성질소에 대한 오염원이나 분포특성과 해수침투에 대한 연구가 대부분이었으며, 최근 Koh 등²⁵⁾에 의한 33개의 미량원소와 4개의 주요 음이온 및 6개의 주요 원소에 대한 산출 및 이동성에 대해 총괄적인 연구가 수행되었으나 바나듐에 대한 연구는 제한적이었다.

이에, 본 연구에서는 제주도 화산암반 지하수에서의 바나듐의 산출 특성을 체계적으로 규명하기 위하여 시공간적, 지표지질별, 토지이용별, 고도별 및 오염/비오염 군집에 따른 분포 특성을 검토하였으며, 바나듐과 공존하고 있는 이온 및 미량 금속과의 상관성을 검토하였다. 또한 지하수 중 바나듐의 산출에 영향을 미치는 거동 특성을 살펴보고자 다양한 지화학적 조절 요인(pH, 수질유형, pH-Eh, 탄산염 농도 및 습지 등의 환원환경)과의 관련성을 검토하였다. 그리고 제주도 지하수 중 바나듐의 산출 및 거동 특성을 명확히 하기 위하여 바나듐의 기원물질로서 현무암 기원의 토양(고토양)을 대상으로 다양한 화학조건(산화-환원 및 산-알칼리 조건)에서 용출 실험을 수행하여 바나듐의 용출 특성을 비교 평가함으로써, 고함량 바나듐의 산출에 관한 지구화학적 환경조건을 해석하였다.

II. 이론적 고찰

1. 바나듐의 지화학적 특성

1) 수환경 중 바나듐의 기원

각종 미량의 미네랄 성분이 인체에 섭취되었을 때 신진대사를 촉진시키게 되는데, 이들을 생리활성물질이라 한다. 이들은 대부분 수질기준이 설정된 독성물질이지만, 미량으로 존재하면 생리적 활성을 나타내기 때문에 필수 미량원소로 분류되기도 한다.²⁶⁾ 바나듐(V)은 인체를 구성하는 기본 원소 중의 하나로서 50 $\mu\text{g/L}$ 이상의 고농도를 섭취하면 인체에 부작용을 유발하나¹⁾ 적정량 섭취하게 되면 당뇨병으로 인한 대사결함을 치유할 수 있으며,²⁾ 지방세포에서 PTP (phosphotyrosine phosphatase) 효소를 조절하여 혈당을 낮추고, 심장질환 및 동맥경화 예방효과를 기대할 수 있는 것으로 보고하고 있다.^{3,4)} 이러한 생리적 기능을 가진 바나듐 성분은 지각에서 평균 0.015%(약 120 $\mu\text{g/g}$)정도 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 이러한 농도는 비소(1.8 $\mu\text{g/g}$), 우라늄(2.6 $\mu\text{g/g}$), 크롬(100 $\mu\text{g/g}$)에 비해서 아주 높은 수치이다.²⁷⁾ 바나듐을 함유하는 광물로는 약 80종이 알려져 있으며, 이러한 광물들로부터 용출되는 것으로 보고되고 있다.²⁸⁾ 특히, 바나듐은 철과 전자 친화력이 유사한 친철원소이다. 따라서 화강암 구성광물에서 관측된 바나듐 농도는 평균 5~80 $\mu\text{g/kg}$ 인데 비해 제주도 현무암과 같은 고철질암(mafic rock)에서는 약 200~300 $\mu\text{g/kg}$ 으로 높은 바나듐 함량을 보인다.⁶⁾ 제주도 지하수에서의 용존 바나듐의 농도가 높은 이유도 이와 관련된다고 볼 수 있다.

해양환경에서의 바나듐 농도는 지각에서의 농도에 비해 상대적으로 높은 20에서 35 nM로 존재한다.^{29,30)} 이는 바다 내 전이금속 중 몰리브덴 다음으로 높은 수치이며, 철농도(0.02~1 nM)에 비해서도 매우 높다. 따라서 인위적인 기원, 즉 오염기원의 바나듐을 제외한다면, 지하수 내 용존 바나듐은 고철질암으로부터의 용출 또는 바닷물의 혼입에 의한 부화과정으로 설명할 수 있다.

수환경 내에서의 바나듐은 지화학적으로 복잡한 양상(존재형태, 거동)을 띄며, 특히 산화환원전위와 pH의 변화는 용존 바나듐의 성상에 큰 영향을 끼친다.^{18,6,23)}

바나듐의 산출을 조절하는 주요한 지화학적 요소는 세가지로 나눌수 있는데 i) 바나듐 함유 광물의 용해 및 침전,^{14,15)} ii) 흡착 및 탈착,^{16,17)} iii) Eh 및 pH^{18,6,23)} 등이며, 이에 대하여 자세히 설명하면 다음과 같다.³¹⁾

① 용해와 침전: 지화학적 프로세스의 변화는 열역학적으로 바나듐 광물의 용해와 침전을 야기한다. 특히, 자연계에서 바나듐의 용해/침전은 철 광물과 밀접한 관계를 맺는다. 철 광물이 주요하게 존재하는 대수층에서는 바나듐의 공침(co-precipitation) 역시 지하수 내 바나듐의 농도를 결정하는 주요한 메카니즘이며,¹⁴⁾ 철과 바나듐의 구조적 유사성으로 인해 철 산화물에서는 철과 바나듐의 치환이 종종 발생한다.¹⁵⁾ 철과의 반응은 대부분 5가와 4가의 바나듐을 중심으로 관측되나, Singh 등³²⁾와 Schwertmann 등³³⁾은 3가 바나듐과 철산화물 중의 철사이의 치환도 발생할 수 있다고 보고하였다.

② 흡착과 탈착: 5가의 바나듐은 $H_2VO_4^-$ 와 HVO_4^{2-} 인 oxyanion으로, 4가의 바나듐은 VO^{2+} 와 같은 oxycation으로 존재한다.^{16,17)} 이들은 철산화물 등의 표면이나 카올리나이트 표면에 쉽게 흡착할 수 있다.³⁴⁾ 또한, 대부분 oxycation인 4가에 비해 5가의 바나듐이 유기착물에 흡착된 형태로 관측되지만, 이후에 유기물은 흡착된 5가를 4가의 바나듐으로 환원시키는 기작을 발현한다.^{35,36)}

③ 산화-환원 반응에 따른 산화수 변화: 바나듐의 산화수는 -1, 1, 2, 3, 4, 5가로 다양하게 존재하며, 자연수에 존재하는 산화수는 대부분 3~5가이다. 습지 등 환원 환경에서는 주로 3가의 수산양이온($V(OH)_2^+$)으로 존재하여 암석 및 토양 중에 용이하게 흡착되어 환원환경 토양 중의 바나듐의 함량은 높은 반면 자연수에서의 바나듐 농도는 일반적으로 매우 낮다.^{16,19)} 산화환경 및 pH 4 이하의 산성 조건에서는 4가의 산소양이온(VO^{2+})으로 존재하여 Fe 및 Mn (수)산화물(및 토양)에 흡착하려는 성질이 있으며, 수중 유기물(휴믹물질)의 카르복실기 등과 착물을 형성하면서 수중 바나듐의 용해도가 증가되기도 한다.³⁷⁾ pH가 높거나 산화환경인 자연수에서는 5가의 산소음이온($H_2VO_4^-$ 와 HVO_4^{2-})으로 존재하는데, 이들은 용해성과 이동성이 매우 크다.⁶⁾

2) 바나듐 및 산소 음이온(Oxyanion)의 종 변화

바나듐(V)은 전이금속화합물에 속하며, 5가 상태에서 이동성이 높은 것으로 알려져 있으며, 산소음이온으로 존재하는 원소로 바나듐, 비소(As), 셀레늄(Se), 안티몬(Sb), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 우라늄(U) 등이 있다.³⁸⁾ 이들 산소 음이온들은 pH 6.5~8.5 알칼리 상태에서 용해성과 이동성이 증가하는 특징을 지닌다.

그러나 대부분의 납(Pb), 구리(Cu), 니켈(Ni), 카드뮴(Cd), 코발트(Co), 아연(Zn) 등의 유독한 미량 양이온 금속들은 pH의 증가에 따라 점차적으로 이동성이 감소하고 지하수에서 용존 잔류성이 낮은 것으로 알려져 있다. 지하수의 pH는 대체적으로 pH 6~8 사이에 분포하기 때문에 위와 같은 중금속들의 용해도도 제약이 발생하여 용존하는 양은 낮아지게 된다. 이를테면, 산화물이나 탄산염 및 인산염과의 침전과 공침이 일어나면 지하수 중의 함유되어 있는 위의 중금속의 농도를 제한 할 수 있다. 또한 철 산화물에 의한 흡착도 미량 양이온 금속들의 용존 농도를 제어하는 큰 요소로 작용한다. 따라서 일반적으로 지하수에서 관찰되는 산소 음이온을 형성하는 금속 또는 준금속이 유독성의 중금속 농도 보다 높게 검출되는 이유를 이러한 기작으로 설명할 수 있다.

바나듐의 산화-환원 및 pH 환경의 변화에 따른 바나듐의 산화가 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 자연환경에서 관찰되는 대부분이 바나듐은 3~5가 상태로 존재한다. 알칼리 및 산화환경에서 바나듐은 5가의 산소 음이온($H_2VO_4^-$ 와 HVO_4^{2-})으로 존재하여 바나듐의 이동성이 극대화된다. 바나듐 4가의 경우 자연환경에서 산소 양이온(vanadyl cation, 예를 들면 VO^{2+} , $VO(OH)^+$)으로 존재하며, Fe, Mn 산화물 및 토양 표면에 흡착하려는 성질이 있다. 그러나 수중에 존재하는 유기물(휴믹물질)의 카르복실기 등은 바나딜 이온과의 착물을 형성하며, 이러한 바나듐 착물의 용해도는 5가의 산소음이온과 유사한 값을 갖는다.³⁷⁾ 4가의 유기 무기종과의 바나듐 복합체는 pH 7 이상에서도 안정도가 높다. 따라서 환원환경 상에서 바나듐의 거동이 발견된 경우, 유기물의 존재 유무에 따른 바나듐이온의 거동이 매우 중요해진다. 환원환경에서는 주로 3가 바나듐으로 존재하며, 이의 이동성은 극히 낮다. 따라서 5가의 바나듐 혹은 유기물질과 착물을 형성한 4가의 바나듐이 이동 중 환원환경에 다다를시 이동성이 작은 3가의 바나듐으로 변화되면서 해당 대수층 및 토양층에

바나듐이 크게 집적되는 성향을 갖는다.

바나듐과 철의 pH-Eh 에 따른 존재형태를 비교해 보면(Fig. 1 및 Fig. 2), 양자간에 산화수 변화에 따른 화학종의 변화과정이 서로 밀접한 관계성을 맺고 있음을 알 수 있다. 근원적인 관점에서 보았을 때 환원환경의 토양층(또는 심부 지각에서 생성된 암석)은 바나듐을 공급하는 기원으로서 작용하게 된다.

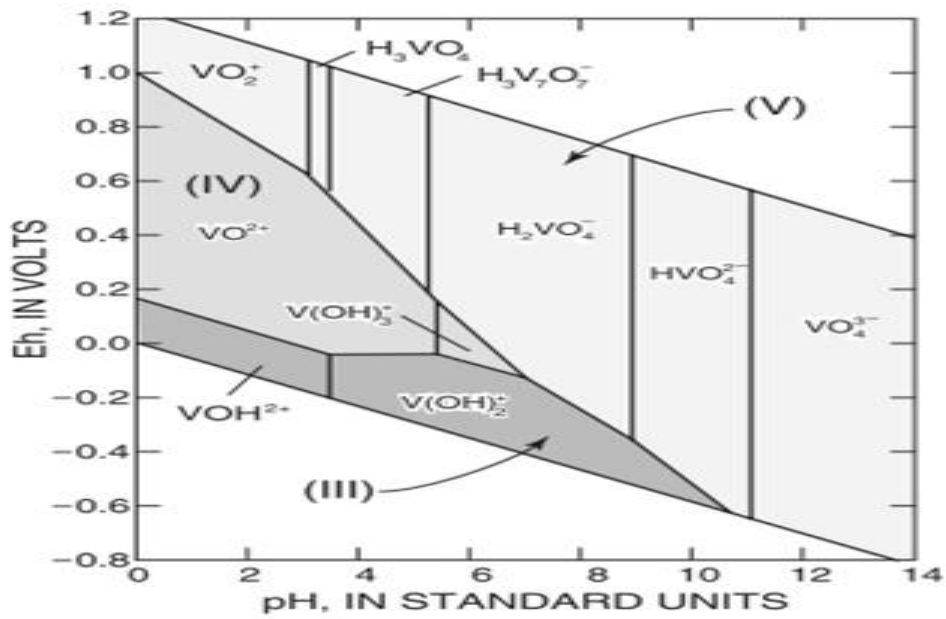


Fig. 1. Eh-pH diagram of vanadium oxides and hydroxides.¹⁸⁾

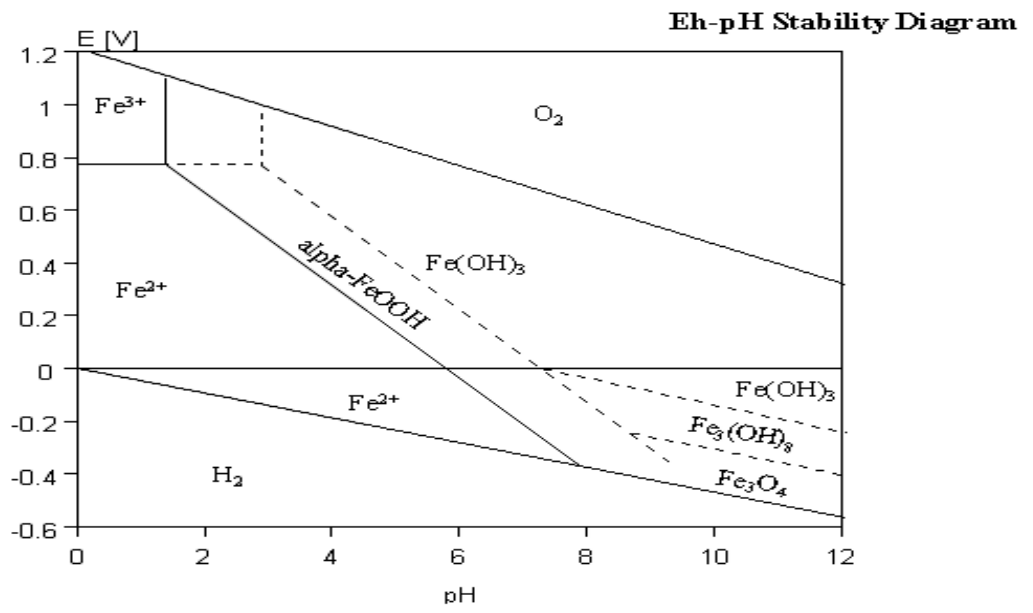


Fig. 2. Eh-pH diagram of iron oxides and hydroxides.³⁹⁾

2. 물-암석 반응

지하수의 수질 특성은 강우가 토양층을 지나 지하지질층을 통과하면서 지하수로 함양되고 이동하는 동안에 물-암석(토양) 반응에 의해 모암(토양) 중의 다양한 화학성분 등이 용해되어 이루어 지는 것으로 보고하고 있다.^{40~42)}

Kang⁴³⁾의 보고에 의하면, 암석과 물의 상호작용을 구명하기 위해 현무암 등의 암석을 이용하여 풍화와 용해도를 파악하기 위한 실험실 또는 포장조건에서의 연구가 수행되었으며,^{44~46)} 현무암의 화학적 풍화는 유리질 현무암이 많은 경우 SiO₂ 등의 화학종의 용해도가 크게 증가하는 것으로 보고되었다.⁴⁶⁾

물-암석 반응에 대한 연구 중 지하수에 적용하는 대부분의 경우는 대수층을 형성하는 암석의 주요 구성성분 등을 분석하여 그 결과와 연관시켜 지구화학적 으로 해석하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 있다.^{47~49)}

Aiuppa 등⁴⁷⁾는 이탈리아의 시실리지역 에투나산 유역의 53개 지하수 샘플에 대한 주요 금속 및 미량 금속에 대하여 수질분석 한 결과 현무암의 화학조성, 열역학 모델링을 통한 지하수중 금속의 이동성을 평가하였다. 그 결과 풍화과정으로 인해 토양에 잔류하여 이동성이 제한된 화학종으로는 Al, Th, Fe을 선정하였고, K, Na, Ca, Mg과 같은 알칼리금속 및 알칼리토금속과 함께 산소음이온(oxo-anion) 형태의 As, Se, Sb, Mo 같은 금속들은 지하수계로 이동성이 양호한 것으로 보고하였다. 중간정도의 이동성을 갖는 금속성분으로는 Mn, Cr, V, Zn, Cu로 보고하였는데 바나듐은 산화환원 상태에서나 토양표면과의 반응에 의해 영향을 받는 성분으로 보고하였다.

Cruz 등⁴⁸⁾의 보고에 의하면 포르투갈의 Azores 지역의 지하수들에 대한 성분 결과를 살펴보면 현무암지역의 지하수 중에는 알칼리토금속(Mg, Ca)의 함유량이 높고 조면암류 지하수 중에서는 알칼리금속(K, Na)의 함유량이 높다고 하였다.

많은 연구들을 종합해 볼 때 일정 지역의 지질에서 지하수에 함유되어 있는 성분들의 조성에 영향을 미치는 요소들에 대해서 많은 인자를 보고하고 있다. 그러나 지하에서 지하수의 특성에 미치는 요소로는 주요 구성광물의 조성형태, 지질층의 분포형태, 온도, 강우량, 지하수의 함양속도, 기후 조건, 대수층의 산화환

원 환경 등 다양한 요인이 있다.

이러한 물-암석 반응을 제주지역을 대상으로 진행된 연구는 Koh 등¹⁰⁾이 제주도 지역 지하수중의 이온성분 등의 분석 자료와 암석 자료를 비교하여 물-암석 반응의 진행 정도에 따라 지하수중의 미량 성분의 농도도 비례적으로 증가한다고 하였다.

3. 제주도의 지질특성

1) 제주도 지질 및 수문지질

제주도는 홍적세(Pleistocene)와 홀로세(Holocene)에 걸쳐 계속된 화산 분출에 의해 형성한 화산섬으로서 중앙부의 한라산 정상을 기점으로 모든 방향으로 고도가 감소하는데, 특히 해발 600 m를 기준으로 상부는 급경사면을 보이고 하부는 경사가 완만해지는 지형적 특성을 보인다.^{50,51)} 지표부의 화산분출암은 현무암, 조면현무암, 현무암질 조면안산암, 조면안산암 및 조면암류 등으로 구성되어 있다.

제주도 동서 방향의 암질적 단면도와 지하수 산출의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. 제주도 내의 화산암은 일련의 용암이 흐르면서 생성된 interflow 구조와 울퉁불퉁하고 다공질인 스코리아질 층을 포함한다.

이러한 암체들은 투수성이 좋고 저장능이 높은 것으로 알려져 있으며,⁵²⁾ 제주도의 주요 대수층 역할을 하고 있다.^{53,54)} 이러한 화산암 아래에는 수성 화산분출에 의해 형성된 서귀포층이 있다.

이 층은 모래, 응회질 퇴적물, 현무암질암과 연체동물의 껍질 등으로 구성된 퇴적층이며⁵⁵⁾ 일부 노두를 제외하고는 89~238 m의 두께로 분포한다. 그리고 이 아래는 U층으로, 주로 미고결 사질토와 세립토로 구성되어 있다.^{56,51)}

U층은 해수면 아래에서 70~250 m의 두께로 연속적으로 분포한다.¹⁰⁾ 제주도 기반암 층은 백악기 후기와 고제3기에 형성된 유문암과 용결 응회암, 화산력 응회암 그리고 화강암으로 구성되어 있다.^{57,56)}

제주도 화산암과 퇴적암의 수리전도도(K) 값은 수백 개 관정에서의 양수시험을 통해 추정하였는데, 주요 현무암 대수층에서는 0.1 m/d ~ 2400 m/d (평균: 234 m/d),⁵¹⁾ 서귀포층에서는 1.4 m/d ~ 51.1 m/d (평균: 10.1 m/d)⁵²⁾의 값으로 나타났다. U층은 그 퇴적학적 구조가 서귀포층과 비슷한 점을 고려하였을 때⁵²⁾ 수리전도도 또한 서귀포층과 비슷할 것으로 생각된다.

기반암은 0.01 m/d의 수리전도도를 가지는⁵⁸⁾ 불투수성 층이다. 현무암 대수층의 수직 수리전도도는 3 m/d에서 28 m/d의 범위를 보이는데⁵⁴⁾ 이는 수직적 이방성이

10~100의 범위를 지시한다.

서귀포층 위에 놓인 화산대수층은 다양한 범위의 수리전도도를 가지는 현무암, 안산암, 조면암 대수층이 혼재하는 자유면 대수층으로 분류된다.^{53,54,59,10,52,60)}

다공성 화산암은 특성상 육지지역에 비해 높은 투수성을 보여 양질의 대수층이 형성되어 있으며,¹²⁾ 이러한 높은 투수성으로 인해 하천은 대부분 건천을 이루고 있다. 따라서 수자원 이용에 있어 지하수의 의존도가 매우 높다. 2015년 현재 염지하수를 제외하고 4,831개 지하수공이 개발되어 음용, 생활용, 농·공·어업용 등으로 이용되고 있으며, 하루 약 150만 톤이 허가 취수량으로 이용되고 있다.⁶¹⁾

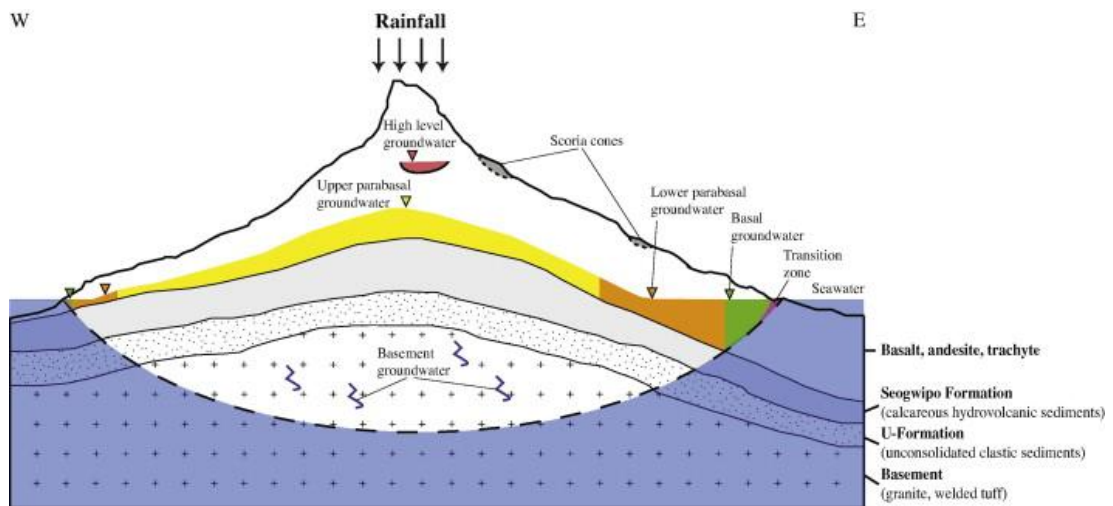


Fig. 3. Schematic illustration of lithologic cross-section (E-W) and groundwater occurrence for Jeju Island.⁶²⁾

암석의 풍화에 의해 생성된 제주도 토양은 63개 토양통으로 분류하고 있으며 토색에 따라서는 암갈색 비화산회토, 산악지 화산회토, 흑색화산회토, 농암갈색 화산회토로 4개의 토양군으로 분류되고 있다.⁶³⁾ 제주도의 토양층은 상대적으로 매우 얇으며(<1 m)^{64,65)} 매우 높은 침투율과 낮은 지표 유출률이 특징이다.⁶⁶⁾ 이러한 토양층은 지하수를 연구함에 있어 중요한 대상 중의 하나로서 강우 등에 의한 물의 유동은 토양을 통하여 이루어지고 토양 중의 함유되어 있는 유기물이나 무기물 성분들과 물-토양 반응이 일어나면서 지하수로의 이동이 이루어진다. 지하수체 내에서는 표면의 토양층을 비롯한 여러 겹의 다양한 토양층이 존재하고 있으며, 지하내의

토양층은 현재 생긴 토양에 대응하여 과거에 생긴 토양이란 의미로 고토양(paleo soil)으로 불린다.

고토양은 옛 지질 시대에 생성된 토양이다. 흔히 현무암류로 이루어진 화산지질에 분포되어 있으며, 지질-물 상호작용의 관점에서 물-암석 반응 연구에 포함되어 연구되고 있다.⁶⁷⁾ 고토양은 현재의 토양과는 달리 토양생성 당시의 환경, 생성과정에서의 열수변성작용, 생성 후의 성분 용탈 등의 요인에 의해 토양화학적 특성이 다양하게 변화된다.⁶⁸⁾

고토양은 환경적 요인에 의해서 주요 이온이 용탈된 경우가 흔히 발견되고 있으며,^{69,70)} 또한 SiO₂, K 뿐만 아니라 우라늄(U) 등의 방사능이 높은 고토양도 발견되고 있으며, 이 들 성분들은 지하수에도 영향을 미치게 될 것으로 보고되고 있다.⁴³⁾

Wiggering와 Beukes⁷⁰⁾은 남아프리카 Hotazel 지역에서 시추심도 720 m에서 회수한 고토양은 두께는 4 m였으며, 이 고토양층을 분석한 결과 K함량이 높았고, Na, Ca, Mg 등의 주요 양이온은 용탈된 반면 회토류는 축적되어 있다고 보고하였다. Macfarlane와 Holland²⁰⁾은 고토양에서는 백운모가 주요광물이고 K와 Rb이 토양상부에 부화된 것이 특징이며, 풍화가 진행되지 않은 모암에 비해 10 배 이상 높은 함량을 나타낸다고 보고하였다. 이렇게 고토양에서 K가 집적되는 현상은 열수변형 작용에 의해 고토양으로 새롭게 도입된 것으로 설명하고 있다.^{20,71)}

Kang⁴³⁾은 표선 수역의 지하수 조사관측공 시추과정에서 고토양층이 6겹에서 최대 10겹이 나타나고 있었으며, 417 m 시추시 고토양이 채취된 깊이는 132 m, 144 m 등 다양한 깊이에서 존재하는 것으로 보고하였으며, 제주지역 대수층의 경우 클레이로 주로 구성된 고토양층은 불투수층의 역할을 하고 있어 상위지하수가 고토양층을 따라 유동하거나 고여 있으므로,¹⁰⁾ 지하수와 고토양과의 상호작용이 일어날 것으로 예측된다.

2) 지하수 유동 및 수화학 특성

제주도 지하수는 일반적으로 Fig. 3과 같이 상위지하수(high level groundwater),

준기저지하수(parabasal groundwater), 기저지하수(basal groundwater), 그리고 기반암지하수(basement groundwater)의 네 가지 유형으로 분류된다.⁵²⁾

상위지하수는 불투수성인 화산층에 의해 부유하고 있는 대수층으로서 다른 대수층과 연결성이 없으며 고도가 높은 산지에 분포한다. 기반암지하수는 300 m 이상의 심도에서 화강암이나 용결 응회암의 파쇄대나 절리에 형성된다. 공기와의 접촉면을 제외한 모든 면이 염수와 닿아있는 지하수를 기저지하수라고 하며, 지하수 기저면이 염수와 접촉 없이 바로 서귀포층에 닿아있는 경우 이를 준기저지하수로 분류한다.

상위지하수의 하부 경계면은 고정적이며 염수의 침입으로부터 자유로운 반면, 기저지하수와 준기저지하수의 경우 상부와 하부 경계면 모두 유동적이며 염수의 수평적이고 수직적인 움직임에 따라 염수와의 경계면이 결정된다. 서귀포층은 제주도 동부에서 아주 깊은 곳까지 분포하고 있기 때문에 기저지하수는 동부 해안가를 따라 내륙까지도 꽤 뻗어있다. 제주 전역에 걸쳐 지하수 수두는 변화 폭이 아주 크다.^{72,51)} 해안에서 떨어진 고지대에는 주로 상위지하수가 분포하며, 수두가 180 m 정도인 반면, 해안가로 갈수록 준기저지하수 및 기저지하수가 많으며 수두는 2 m 정도로 아주 낮은 편이다. 수평 수리 전도도는 동-서 방향으로 0.005, 남-북 방향으로는 0.01이다. 지하수면은 계절적으로 변화하는데, 건조한 봄(3~5월)에는 적은 강우량과 높은 증발로 인해 조금 낮아지며, 습한 가을(8~10월)에는 다시 올라가는 경향을 보인다. 또한 지하수면은 공간적으로 지형과 비슷한 고저를 나타낸다.⁶⁶⁾ 이는 지형 고도가 높아짐에 따라 많아지는 강우량에 의해 함양 또한 높아지기 때문이다. 해안가의 basal 지하수는 조석에 의해 0.7~0.8 m 정도의 변이를 보이며, 이는 해안가에서 5 km 떨어진 지역까지도 영향을 미친다.⁷²⁾

일반적으로, 제주도 내 지하수는 산화환경이며(DO > 9 mg/L), 낮은 TDS (Total Dissolved Solids) 농도(<150 mg/L)의 특징을 갖는다.^{12,10,72)}

상위지하수와 준기저 지하수는 대부분 (Ca/Na) - HCO₃의 주요 이온 조성을 갖는다.⁵²⁾ 이는 화산암 대수층 내의 사장석 혹은 2차 탄산염의 풍화를 나타내는 것으로 보고하고 있다.⁷⁴⁾ 기저 지하수는 염도가 높으며(TDS: ≥1500 mg/L), 해수침입의 영향으로 인해 내륙 2.5 km까지 Na-Cl 유형으로 나타난다.⁵⁴⁾

III. 재료 및 방법

1. 시료채취

1) 지하수 채수

본 연구의 지하수 중 바나듐 산출특성을 위해 제주특별자치도보건환경연구원 에서 채수한 지하수 시료의 채수관정 위치를 Fig. 4에 나타내었으며, 시료는 2006년 12월부터 2015년 까지 2,574개의 지하수를 채수하였다.

2006년 12월부터 2008년 6월까지에는 바나듐의 산출 특성을 보다 자세히 평가 하기 위하여 총 6회에 걸쳐 총 258개의 시료를 채수하여 주요 이온 및 미량 원소를 분석하였으며, 2008년부터 2015년까지는 바나듐을 포함한 제주도 지하수의 전반적인 수질특성을 파악하기 위해 지역별로 대표성이 있는 지점을 선정하여 매년 3회(3, 7, 10월)에 걸쳐 2,316개의 시료를 채수하여 분석하였다.

채수한 시료를 각 년도에서 지표지질별, 토지이용별 및 고도별에 따라 분류하여 Table 1 ~ Table 3에 나타내었다. 지표지질별에 따른 지하수 시료 채수갯수를 살펴 보면(Table 1), 조면현무암류(Trachybasalt)가 1,586개, 현무암류(Basalt)가 795개, 조면암류(Trachyte)가 160개, 분석구(Cinder cone)이 33개 채수하였다. 토지이용별에 따른 지하수 시료 채수갯수를 살펴보면(Table 2), 초지(Grassland) 및 임야(Forest)가 1,171개, 과수원을 포함한 농업지역이 1,225개, 주거지역이 20개, 기타가 158개 채수하였다. 고도에 따른 지하수 시료 채수 갯수를 살펴보면 (Table 3), 0~100 m, 101~200 m, 201~300 m, 301~400 m, 401 m 이상 지역이 각각 764개, 802개, 624개, 206개, 178개 이었다.

분석용 시료는 지하 대수층을 대표하는 시료를 채수하기 위하여 관정의 수중 모터 펌프를 가동시킨 후 pH(수소이온농도)와 EC(전기전도도)가 안정될 때까지 기다린 후 4 L polyethylene 채수병에 가득 채워 채수하였다. 채수한 시료는 제

주특별자치도보건환경연구원 실험실로 운반하였다.

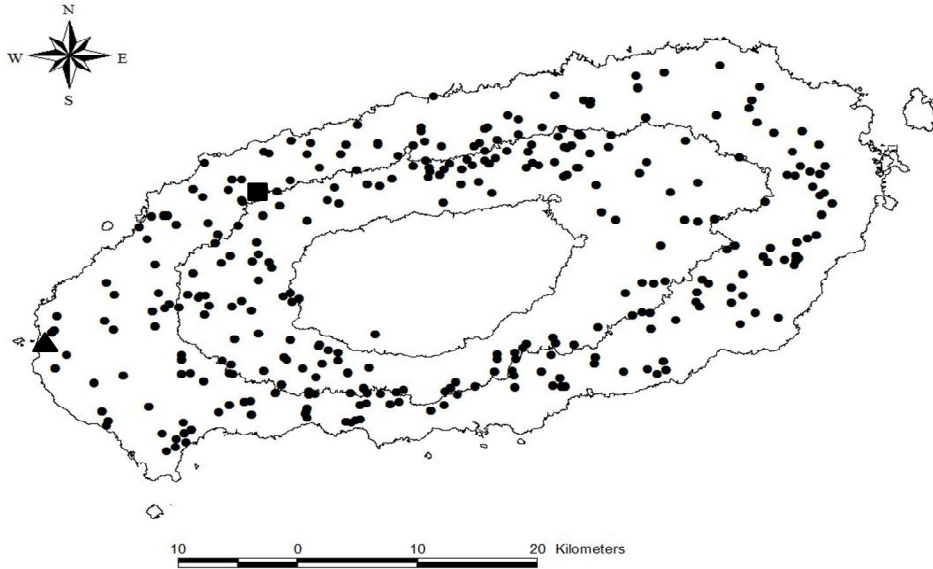


Fig. 4. Sampling points for this study in Jeju Island, Korea. (● : groundwater; ■ : soil pore water; ▲ : soil: paleo soil)

Table 1. Number of groundwater sampling with surface geology from 2006 to 2015

Year	Total	Number of groundwater sampling			
		Trachybasalt	Basalt	Trachyte	Cinder cone
2006	35	23	8	4	-
2007	95	61	20	13	3
2008	433	268	126	28	4
2009	188	118	64	12	4
2010	319	192	95	18	4
2011	312	190	88	16	4
2012	300	191	89	17	4
2013	272	178	91	16	3
2014	310	179	106	18	4
2015	310	186	108	18	3
Total	2574	1586	795	160	33

Table 2. Number of groundwater sampling with land use from 2006 to 2015

Year	Total	Number of groundwater sampling			
		Grassland and Forest	Agriculture (orchard)	Residential area	others
2006	35	13	18	2	2
2007	95	41	46	2	6
2008	433	196	216	3	18
2009	188	85	88	1	14
2010	319	148	146	2	23
2011	312	149	141	2	20
2012	300	130	146	2	22
2013	272	118	134	2	18
2014	310	148	141	2	19
2015	310	143	149	2	16
Total	2574	1171	1225	20	158

Table 3. Number of groundwater sampling with altitude from 2006 to 2015

Year	Total	Number of groundwater sampling				
		0~100 m	101~200 m	201~300 m	301~400 m	401 m and over
2006	35	-	5	12	7	11
2007	95	-	10	30	17	38
2008	433	138	120	86	35	54
2009	188	52	64	45	17	10
2010	319	91	116	73	23	16
2011	312	94	106	77	23	12
2012	300	97	91	72	24	16
2013	272	96	94	55	18	9
2014	310	95	92	96	21	6
2015	310	101	104	78	21	6
Total	2,574	764	802	624	206	178

2) 토양 공극수 채수

지하수의 거동에 미치는 환원환경의 영향을 파악하기 위하여 환원환경이 반영될 수 있는 수산저수지 주변의 습지 토양을 대상으로 토양공극수를 채수하였다 (Fig. 4 및 Fig. 5). 토양공극수 시료는 2015년 2월 6회에 걸쳐 Suction cup lysimeter (Soil Moisture, Santa Barbara, CA, USA)를 0.6 m, 1.2 m 깊이에 설치하여 채수하였는데, 채수 전일 60 kPa로 감압하여 24시간 경과 후에 silicon 튜브와 수동펌프를 연결하여 채수하였다. Suction cup은 길이 6 cm x 내경 4.8 cm x 벽의 두께 0.24 cm로서 고열로 구워낸 alumina로 만들어졌다. 이 때 인근의 수산저수지 및 용천수도 함께 채수하여 습지 지역의 토양 공극수와 특성 비교하였다.

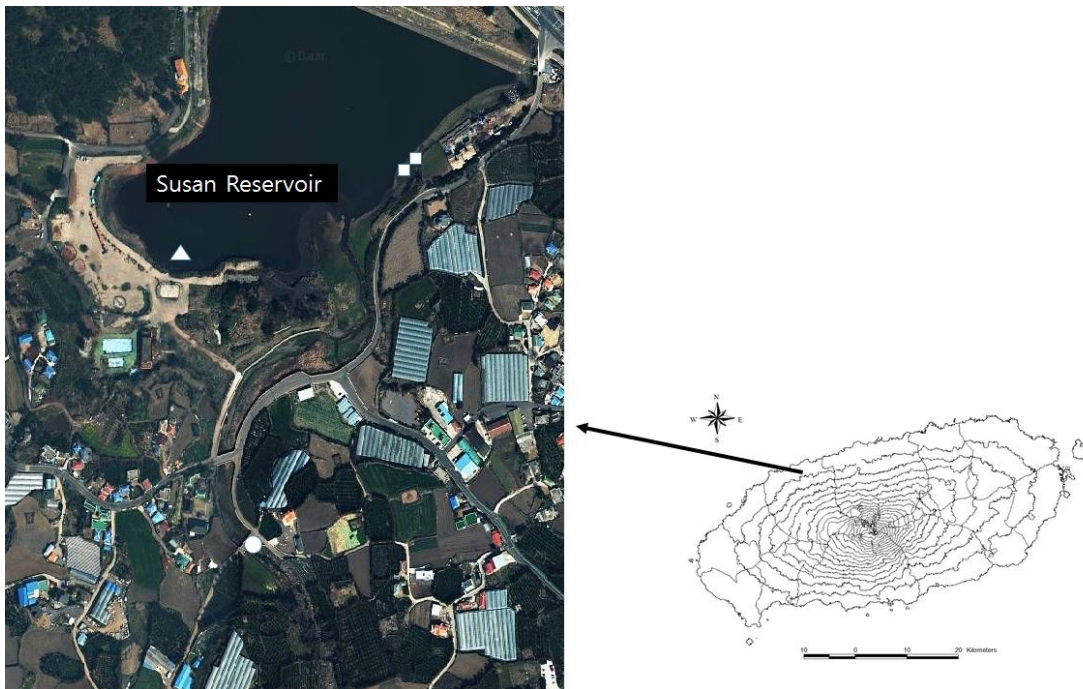


Fig. 5. Sampling sites for soil pore water using a lysimeter (□), spring water (○), and reservoir water (Δ).

3) 토양 시료채취

본 연구를 위하여 고탐량 바나듐 지하수 산출이 보고된 바 있는¹¹⁾ 제주시 한경면 고산지역의 고탐양을 2015년 3월 채취하였다(Fig. 6). 제주지역 대수층에서 고탐양으로 불리는 퇴적 클레이층은 입자의 크기로 볼 때 불투수층의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 조사관측공 시추과정에서 고탐양층이 6겹에서 최대 10겹이 나타나고 있었으며 417 m 시추시 채취된 깊이는 132 m, 144 m 등 다양한 깊이에서 존재하는 것으로 보고하고 있다.⁴³⁾ 그러나 대체적으로 관정 시추 시 물분사가 혼합된 작업으로 인하여 고탐양의 채취가 곤란하여 해변지역에서 용기현상에 의해 노출된 지역인 고산지역의 고탐양을 채취 이용하였다.⁶⁷⁾ 아울러, 고탐양 채취 지역 주변인 고산리 수월봉 앞 3개 지점에서 현무암 시료 및 수월봉과 주변 조수리 3개 지점 등 4개 지점에서 현생토양도 함께 채취하였다.

시료 채취지역은 동북쪽의 한라산 정상을 기점으로 서남측으로 갈수록 고도가 감소하며, 해발 600 m를 기준으로 상부는 급경사면을 보이고 하부는 완경사면을 나타낸다.⁵⁰⁾ 조사지역의 지질은 일련의 용암이 흐르면서 생성된 울퉁불퉁하고 다공질인 스코리아 층을 포함하고 있으며, 스코리아 층은 투수성이 좋고 지하수 저장능이 높은 주요 대수층 역할을 하고 있다.^{53,12)}

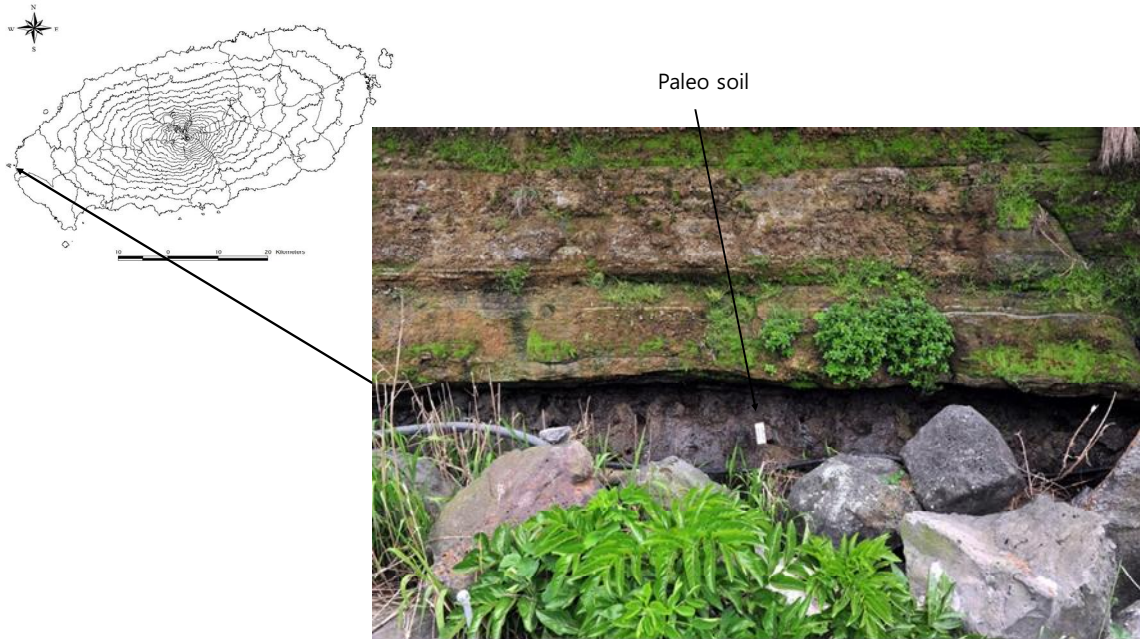


Fig. 6. Sampling site of paleo soil.

2. 실험방법

1) 시료 분석

(1) 지하수 및 토양 공극수 분석

채수한 지하수, 토양 공극수 및 토양 공극수의 비교용으로 채수한 용천수 및 수원지 시료에 대한 분석항목 및 분석방법을 정리하여 Table 4에 나타내었다.

시료 채수 현장에서는 Orion 5-star (Thermo Scientific Co., USA)를 사용하여 Eh, pH, EC를 측정하였고, 기타 항목에 대해서는 제주보건환경연구원으로 이송하여 화학분석을 수행하였다.

분석항목으로 주요 음이온(불소, 질산성질소, 염소이온, 황산이온)과 양이온(암모니아성 질소, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨)에 대해서는 Ion chromatograph (IC, Dionex ICS 3000, USA)를 사용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 5와 같다. 그리고 중탄산 이온은 Standard Methods⁷⁵⁾에 따라 지시약으로 브로모크레졸그린을 사용하여 0.01 N 염산으로 적정하여 환산하였다.

바나듐 및 기타 미량원소는 ICP-OES (Perkin Elmer Optima 5300DV, USA)와 ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC-e, USA)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 각각 Table 6 및 Table 7과 같다. 그리고 본 연구에서는 전하균형(음·양이온 오차율)이 10% 이내인 시료들의 분석결과만을 자료 해석에 활용하였다. 이 전하균형은 수중에 녹아있는 음이온 당량의 합과 양이온 당량의 합은 같기 때문에 분석결과의 정확성을 검증하기 위해서 주로 사용한다.

Table 4. Summary of analytical items and their analytical methods

Analytical items	Analytical methods
Eh, pH, EC	Orion 5-star (Thermo Scientific)
Anions (F ⁻ , NO ₃ ⁻ -N, Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)	IC (Dionex ICS3000)
Cations (NH ₃ -N, K ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺)	IC (Dionex ICS3000)
HCO ₃ ⁻	Standard methods ⁷⁵⁾
Trace metals (V, Al, Cr, Fe, Mn, Sr, Zn, As, Se, Rb, Mo, Pb)	ICP-OES (Perkin Elmer Optima 5300DV, USA) ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC-e, USA)

Table 5. Analytical conditions of ion chromatograph (IC) used in this study

Parameters	Conditions	
	Anion	Cation
Eluent	KOH EGC (Eluent generator cartridge)	16 mM methanesulfonic acid
Suppressor	ASRS 300 4mm	CSRS 300 4mm
Suppressor current	87 mA	59 mA
Injection volume	100 μ L	25 μ L
Flow rate	1.0 mL/min	1.0 mL/min
Column heater temperature	30°C	30°C
Cell heater temperature	30°C	30°C
Guard column	Dionex IonPac TM AG19 (RFIC TM , 4 \times 50 mm)	Dionex IonPac TM CG12A (RFIC TM , 4 \times 50 mm)
Analytical column	Dionex IonPac TM AS19 (RFIC TM , 4 \times 250 mm)	Dionex IonPac TM CS12A (RFIC TM , 4 \times 250 mm)

Table 6. Analytical conditions of ICP-OES used in this study

Instrument	Perkin Elmer 5300DV
Plasma Flow	15.0 L/min
Auxilliary Flow	0.2 L/min
Nebulizer Flow	0.8 L/min
RF Power	1,300 watts
Flow rate	1.5 mL/min
Replicate	3

Table 7. Analytical conditions of ICP/MS used in this study

Parameters	Setting range
RF Power	1300 W
Nebulizer gas flow	1 L/min
Plasma flow	17 L/min
Auxiliary flow	1.5 L/min
Sample introduction rate	1 mL/min
Nebulizer	Cross flow Gem-tip
Spray Chamber	Ryton Scott-type Double-pass
Reaction Gas	Methane(99.999%)
DRC Pressurization Time	30 sec
DRC Gas Flow change time	15sec
DRC Vent time	30 sec
Detection mode	dual
Lens	Scanning
Sample/Skimmer cone	Nickel
Dwell time	50 ms
Points per Peak	1
Sweeps per Reading	20
Readings Per Replicates	1
Replicates	3

(2) 고체 시료의 분석

채취한 토양 및 암석 시료는 폴리에틸렌 봉지에 보관하여 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반된 토양 시료는 직사광선이 닿지 않는 장소에서 스테인레스제 밧트(vat) 위에 균일한 두께로 헤쳐 놓은 후 풍건하였다. 풍건한 시료는 나무망치로 분쇄하여 눈금 간격 0.15 mm (100 mesh에 해당)의 표준체로 체거름(sieving)한 후에 화학분석과 용출실험에 사용하였다. 암석 시료는 볼밀(모델 DYH DC-50W)로 분쇄한 후 상기 표준체로 체거름하여 실험에 사용하였다.

채취한 토양 및 암석시료 중 미량원소인 V, Cr, Sr 및 Zn의 함량을 ICP-OES (Optima 5300DV, PE)로 분석하였다. 시료의 전처리는 US EPA Method 3052를 따랐다. 즉, 고체시료 1.0 g에 HF(38%) 6 mL, HNO₃(68%) 18 mL를 넣고 마이크로웨이브 분해장치를 이용하여 15분 동안 분해한 후 5B 여과지로 여과하고 초순수로 총 50 mL 부피를 맞춰 최종 분석용액으로 취하였다. 반면, 고농도로 존재하는 Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K, P, Ti 등은 glass bead를 제작한 후에 X-선 형광분석기(Shimadzu XRF-2100)로 분석하였다.

2) 토양으로부터 바나듐 용출실험

현무암 기원 고토양을 사용하여 바나듐 용출실험을 2가지 방법의 회분식 실험을 수행하였다. 첫 번째 방법으로 미국 EPA의 Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP, EPA SW-846)의 시험법 1312에서 제시한 값을 참고하여 액상/고상 비(L/S) 8인 조건에서 다양한 환경 조건이 바나듐의 용출에 미치는 영향을 알아보기 위해 수행하였다. 특히, 산화-환원전위(Eh) 및 pH 조건을 고려하여 수행되었다. 즉, 50 mL borosilicate glass vial에 고토양 5 g과 증류수를 넣은 후 화학시약을 가하여 최종 40 mL에 맞춘 후 pH와 Eh 환경을 조절하였으며(Fig. 7), 온도는 25°C로 유지하였다. 고토양 시료에 환원 및 산화 환경을 조성하기 위해서는 각각 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와 H_2O_2 를 가하였고, 산성, 중성 및 알칼리 조건을 조성하기 위해서는 각각 HCl, NaHCO_3 및 NaOH 가하였다. 각 조건의 화학시약이 함유된 50 mL의 borosilicate glass vial은 Shaker (New Brunswick DOA G25, USA)로 220 rpm으로 30분간 진탕한 후에 여액을 0.45 μm 막필터로 여과한 후 pH, Eh 는 Orion-5 star를 이용하여 측정하였고 V를 포함한 미량원소(Al, Fe, Mn, Cd, Cr, Zn)를 ICP-OES를 이용하여 분석하였다(Fig. 7). 실험에 사용된 증류수는 CO_2 의 영향을 제거하기 위하여 충분히 끓인 후 실온으로 냉각하여 사용하였다. 이들 실험의 조건을 Table 8에 나타내었다.

두 번째 방법으로 실제 지하 환경에서 바나듐이 수중으로 용탈하는 자연조건을 구현하기 위하여 Harita 등(2005)⁷⁰⁾의 연구에서와 같이 지하대수층에 잔존할 수 있는 CO_2 와 공기로 폭기하는 방법으로 용출실험을 행하였다(Fig. 8). 20 L 용기에 액상/고상 비(L/S) 8인 조건으로 고토양 2.0 kg과 증류수 16 L를 가한 후 25°C로 유지된 암실에서 15일 동안 CO_2 cylinder를 이용하여 6 mL/min의 속도로 CO_2 가스를 폭기하였다. 그 이후에는 30일 동안 CO_2 cylinder를 잠근 후 air pump를 작동하여 CO_2 를 제거한 공기(air)로 폭기하였다. 용출실험 중에는 반응용기로부터 매일 1회 5 mL씩 샘플링하여 용출되는 바나듐의 농도를 ICP-OES로 분석하였다. 실험 중 pH, 산화-환원전위(Eh) 및 전기전도도(EC)는 Thermo Scientific사(USA)의 전극(Orion 5-star)으로 측정하였다.

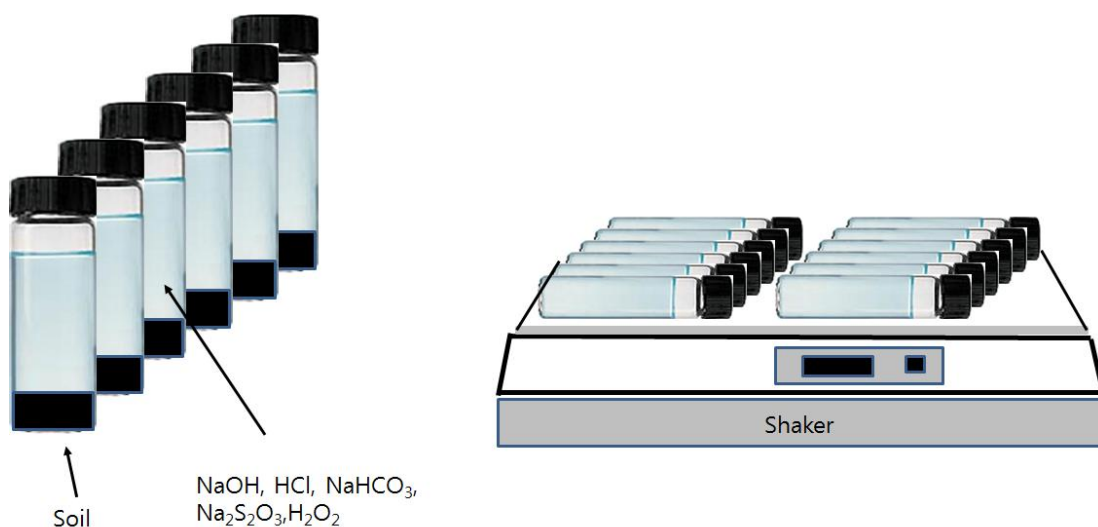


Fig. 7. Schematic diagram of the experimental setup for batch vanadium leaching from soil sample.

Table 8. Summary of experimental condition for vanadium leaching from soil

Parameters	Experimental conditions				
Soil	Paleo soil (each 5 g)				
Leaching solution	Na ₂ S ₂ O ₃ (Reducing)	H ₂ O ₂ (Oxidizing)	HCl (Acidic)	NaHCO ₃ (Neutral)	NaOH (Alkaline)
Solution conc.	0 - 20 mM				
Shaking	For 30 min with a shaker (New Brunswick DOA G25, USA)				
Filtering	Filtering (0.45 μm)				
Analysis	ICP-OES (Perkin Elmer 5300DV)				

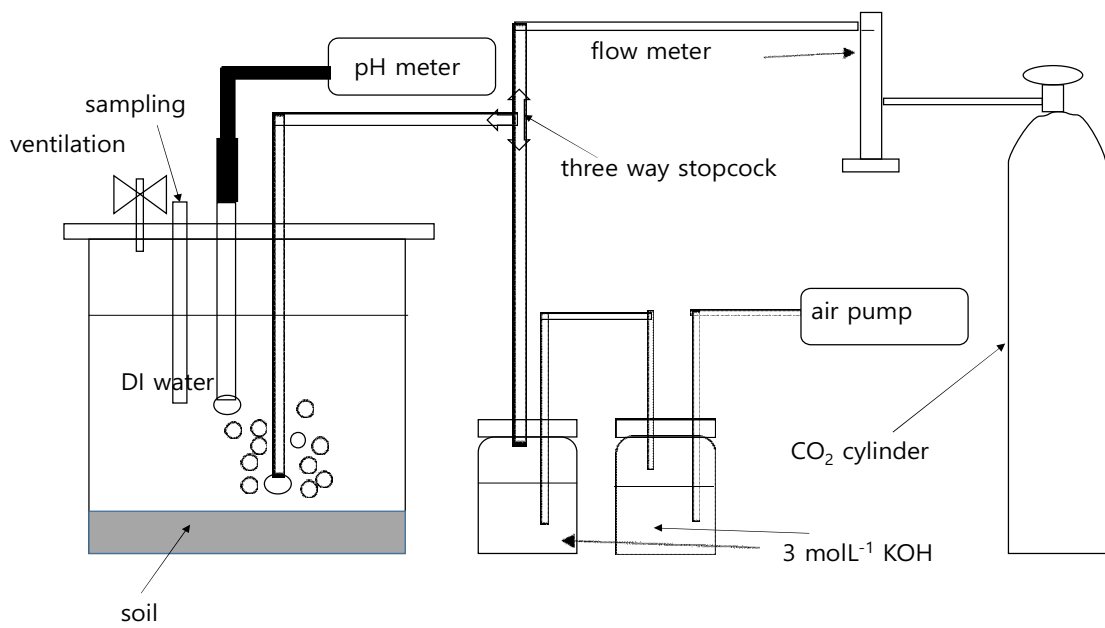


Fig. 8. Schematic diagram of the experimental setup for continuous vanadium leaching from soil sample.

3) 자료의 해석

자료의 평가방법에서 쉽게 각 농도의 분포 특성을 확인하기 위하여 Fig. 9와 같이 상자그림(box plot)을 활용하였다.⁷⁷⁾ box plot은 분포의 대칭성, 자료의 중심 위치, 이상치(outlier)의 유무 등을 쉽게 알 수 있도록 통계량 값을 요약하여 표시한 것으로서 자료의 해석에 유용하게 사용된다. box plot의 양끝은 25퍼센트 백분위수(제1사분위수) 및 75퍼센트 백분위수(제3사분위수)를 나타내며 box 안의 선은 중앙값인 50퍼센트 백분위수(제2사분위수)를 표시하고 있다. 상자 외부의 Upper limit(상한값)은 75퍼센트 백분위수에 사분위수범위(IQR, Inter Quartile Range)의 1.5배를 더한 값보다 같거나 작은 값 중 가장 큰 자료를 나타내며, box 하부의 Lower limit은 25퍼센트 백분위수에서 사분위수범위의 1.5배를 뺀 값보다 같거나 큰 값 중 가장 작은 값을 나타내고 있다. Upper limit(상한값)과 Lower limit(하한값)의 범위를 벗어나는 자료 중 75퍼센트 백분위수에 IRQ 범위의 3배를 더한 값 이내를 mild outlier(잠재적 이상값)이라 하고, “o”로 표시하고 이 범위를 초과하는 경우에는 extreme outlier(극단적인 이상값)라 하며 “*”으로 표시하고 있다.

측정값에 대한 군집간 유의한 차이가 있는지를 비교하기 위하여 SPSS(Version 12.0) 통계 프로그램 중 비모수 통계분석법 중의 하나인 크루스칼-왈리스 검정(Kruskal-wallis test)을 통하여 군집간 차이를 평가하였다. 각 항목간의 신뢰구간 95%를 기준으로($p < 0.05$) 유의수준에 비해 작은 p 값을 가질 경우에 귀무가설은 기각되어 “항목별 차이가 있음”을 지시한다. 상관성 분석은 종속변인, 독립변인들간의 상호 관련성 정도를 알아보기 위하여 상관계수(r)를 산출하는 통계방법으로 상관계수는 상관의 정도와 방향에 따라서 $-1 < r < 1$ 의 값을 갖는다. 종속변의 변화를 독립변인들의 선형조합으로 설명하려는 통계분석 기법으로 회귀분석을 사용하는데 이를 이용하여 평균, 표준편차 등의 기술통계량을 구하였으며, 상관계수는 pearson 상관계수를 이용하여 유의확률을 * : 0.05, ** : 0.01 로 구분하여 표시하였다.

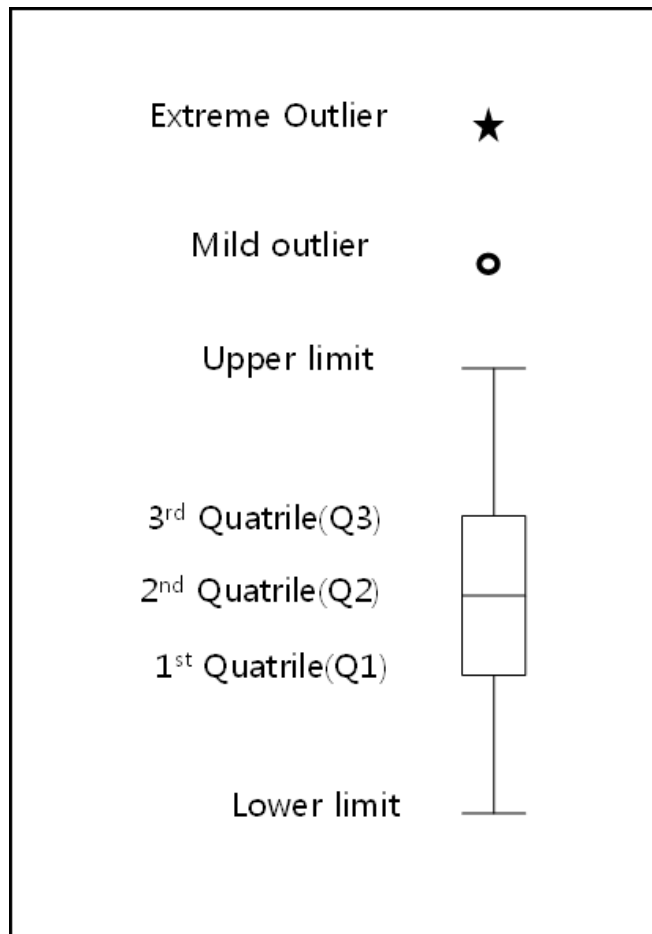


Fig. 9. Explanation of a box plot.

지하수 중에 어떤 성분이 함유되어 있는가를 알아보기 위해서는 체계적인 수질 분류가 중요하다. 지하수 중에 녹아있는 주요 음이온(염소이온, 황산이온, 중탄산이온 등)과 양이온(칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘 이온) 성분을 근거로하여 나누는 방법이 가장 흔한 수질 분류 방법이다. 이와 같은 지하수중의 수질을 분류, 조사하는 방법 중에 가장 널리 이용되고 있는 수질도식법으로는 삼각도식법(trilinear plotting diagram)이 있으며 이를 파이퍼 다이어그램(Piper diagram;)⁷⁹⁾이라고 한다.

파이퍼 다이어그램은 두 개의 삼각형 중 왼쪽은 주 양이온인 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+} 의 농도를 당량(epm)으로 계산하고 백분율로 환산하여 도시하고 오른쪽

삼각형에는 주 음이온인 Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ 이온의 농도를 당량으로 계산하여 역시 백분율로 환산하여 도시한다. 그런 다음 양이온과 음이온이 도시된 점을 상부에 있는 다이아몬드형 그래프에 도시하여 지하수의 유형분석과 진화 및 혼합작용을 분석하는데 이용한다. 즉, 지하수 중에 용존되어 있는 성분 중 양이온 성분인 Ca-Mg-(Na+K) 간의 상대적 당량비를 백분율로 계산하여 왼쪽의 삼각형 다이아그램에 표시하고, 음이온성분인 $(\text{CO}_3+\text{HCO}_3)\text{-SO}_4\text{-Cl}$ 간의 당량비를 백분율로 환산하여 오른쪽 삼각형 다이아그램에 표시한 다음, 이 두개의 삼각형 다이아그램을 나란히 놓아 공통으로 나타나는 수치를 가운데 다이아몬드 형태의 다이아그램에 표시하여 지하수 중의 수질유형과 진화 형태를 나타내는 그림이다(Fig. 10).

이러한 파이프 다이아그램을 이용하여 지하수 중에 수질을 분류할 때 삼각형과 다이아몬드 형태 중에 어떠한 위치에 자리잡고 있느냐에 따라 아래와 같이 수질 유형을 구분할 수 있다(Table 9).

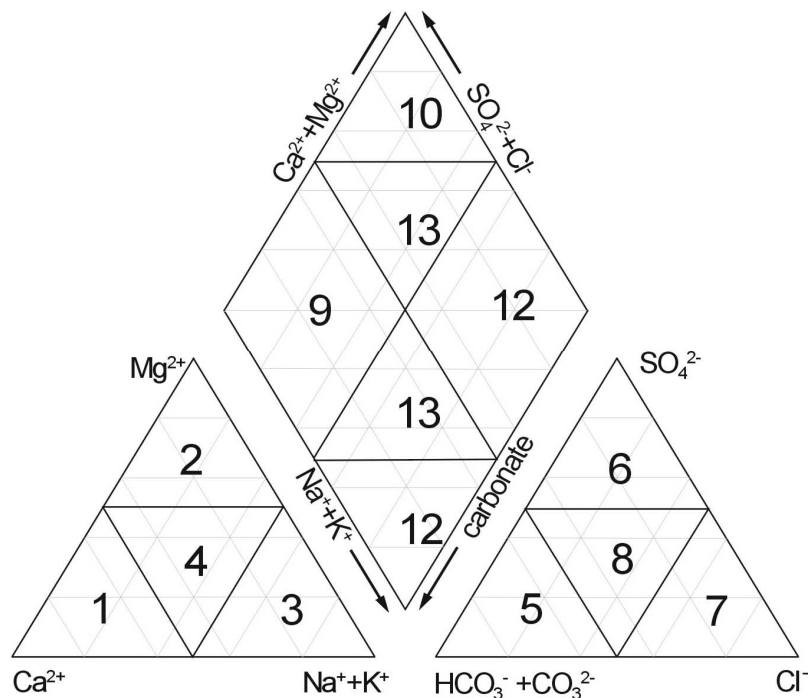


Fig. 10. Piper diagram

Table 9. Water quality types with the Piper diagram.

area	Water quality type	area	Water quality type
1	Ca type	2	Mg type
3	Na-K type	4	No predominant cation
5	CO ₃ type	6	SO ₄ type
7	Cl type	8	No predominant anion
9	carbonate hardness >50% Alkaline earth metals and weak acid dominant	10	noncarbonate hardness >50%
11	noncarbonate alkalinity >50% Alkali metal and strong acid dominant	12	carbonate alkalinity >50%
13	No predominant cation-anion		

IV. 결과 및 고찰

1. 지하수 중 바나듐의 산출 특성

1) 지하수 수질 특성

2006~2015년 중 채수된 지하수의 분석결과를 시기별로 요약하여 정리하여 Table 10에 나타내었다. Table 10에 보이는 바와 같이 연도별 표본수가 다르기 때문에 전체 평균을 구할 때는 개체수가 많은 조사연도가 전체 평균값에 영향을 많이 주어 왜곡되는 경우가 있어 전체평균을 구할 때는 연평균 값을 고려한 연도별 등가평균을 적용하여 구했다.

전기전도도(EC)는 40~965 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위로 조사지점에 따라 큰 차이를 보였고, 연도별 평균값으로 살펴 보면 101~145 (연도별 등가평균값 132) $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 연도별 약간의 차이를 보였다. pH는 6.1~9.3의 범위로 조사지점에 따라 큰 차이를 보였으며, 연도별 등가평균값으로 살펴보면 7.5~7.9 (연도별 등가평균 7.7)로서 연도별에 따른 차이는 다소 미미하였다.

양이온의 경우 전체 범위[연도별 등가평균 범위(연도별 등가평균값)]으로 살펴 보면, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 및 Ca^{2+} 에 대해 각각 1.2~147.6 [8.0~147.6 (10.7)] mg/L, 0.5~37.0 [3.0~4.6 (3.4)] mg/L, 0.2~52.7 [4.3~5.7 (5.0)] mg/L, 0.8~50.2 [4.6~7.5 (6.1)] mg/L 으로, 연도별 평균값으로 비교하면, $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 의 순으로 Na^+ 농도가 가장 높게 나타났는데, 이는 Koh 등⁶⁰⁾이 보고한 제주지역 지하수의 성분분석 결과 Na^+ 농도가 가장 높다고 한 결과 및 Aiuppa 등⁴⁷⁾의 현무암 대수층에서는 풍화되기 쉬운 화산암 유리질이 분포하고 있기 때문에 양이온 중 Na^+ 이 용해도가 가장 높아 지하수에도 가장 높게 함유하고 있다는 보고와 일치하였다.

음이온의 경우 HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- -N, SO_4^{2-} 에 대해 살펴보면, 각각 9~403 [4

0~58 (45)] mg/L, 1.1~112.3 [6.3~13.3 (10.4)] mg/L, 0.0~26.9 [1.9~4.9 (2.8)] mg/L, 0.1~37.2 [1.7~4.1 (3.3)] mg/L 으로, 연도별 평균값으로 비교하면, $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3\text{-N}$ 순으로 감소하였다. 물-암석 반응의 지표로 자주 사용되는 HCO_3^- , 인위 오염의 지표로 활용되는 $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- 의 농도도 지점별, 시기별로 큰 차이를 보임을 알 수 있었다.

조사 기간 중의 용존 바나듐의 농도는 최소 0.0 $\mu\text{g/L}$ 에서 최대 71.0 $\mu\text{g/L}$ 의 넓은 범위를 나타냈으며, 연도별 평균 범위를 살펴 보면, 8.9~12.1 (년도별 등가평균값 11.2) $\mu\text{g/L}$ 으로 조사 지점에 대해서는 비교적 큰 차이를 보였으나 연도별 변동 특성은 미미함을 알 수 있었다. 바나듐의 농도 범위는 Song 등²⁴⁾이 제주도 지하수 중 보고한 바나듐 농도 범위(1.4~52.8 $\mu\text{g/L}$)와 대체로 일치하며, Jeong 등⁷⁹⁾이 국내에서 보고한 부산지역의 지하수 중 바나듐 농도는 불검출로 제주도 지하수 중 바나듐 농도는 타 지역에 비해 매우 높은 농도 수준임을 알 수 있었다.

Table 10. Results of groundwater surveys between 2006 and 2015 (units of the concentrations of major constituents: mg/L)

		EC ($\mu\text{S/cm}$)	pH	HCO_3^-	Cl^-	$\text{NO}_3\text{-N}$	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	V ($\mu\text{g/L}$)
2006 (n=35)	max	225	8.2	117	13.7	26.8	3.8	18.2	9.8	15.9	9.5	22.5
	min	55	6.9	21	4.3	0.4	1.0	4.6	1.5	1.8	2.3	2.9
	ave	101	7.7	40	6.3	3.6	1.7	8.0	3.2	4.3	4.6	8.9
	med	87	7.8	33	5.7	1.5	1.6	6.9	2.7	3.3	3.9	7.7
2007 (=95)	max	603	9.1	382	36	17.0	8.3	83.3	23.5	29.6	24.9	45.2
	min	51	6.3	21	1.5	0.0	0.4	4.5	1.2	1.7	2.5	0.2
	ave	120	7.6	58	7.5	1.9	2.0	11.8	3.3	5.1	5.3	11.5
2008 (n=433)	max	91	7.7	35	6.1	1.2	1.7	8.1	2.1	3.3	4.1	8.7
	min	614	9.3	403	104.2	19.9	26.7	147.6	37.0	52.7	28.5	71.0
	ave	48	6.1	14	3.3	0.0	0.1	3.9	1.0	0.9	2.0	0.0
	med	145	7.6	43	13.3	2.6	3.7	12.6	3.6	5.0	6.8	13.1
2009 (=188)	max	125	7.6	37	9.9	1.5	2.3	9.5	2.9	4.2	5.9	10.4
	min	620	9.1	393	65.4	21.0	20.2	73.3	34.2	28.4	50.2	47.1
	ave	48	6.7	13	4.3	0.0	0.1	1.2	0.9	1.2	1.3	0.2
	med	132	7.9	42	7.7	4.9	2.9	8.1	4.6	4.4	5.7	8.5
		113	7.9	35	6.7	2.8	1.8	6.4	3.0	3.5	4.8	6.4

<Table 10> 계속

2010 (n=319)	max	965	8.8	382	85.3	19.2	23.2	75.5	17.7	29.9	26.0	64.8
	min	45	6.3	20	4.0	0.0	0.7	4.2	0.9	1.4	2.0	0.3
	ave	140	7.5	51	11.8	2.6	3.9	11.2	3.1	5.7	7.5	10.3
	med	115	7.6	46	8.9	1.4	2.7	8.9	2.7	4.8	6.4	8.7
2011 (n=312)	max	627	8.8	392	112.3	18.4	22.9	85.1	23.2	30.7	41.9	66.6
	min	40	6.3	16	1.5	0.1	0.1	3.5	1.2	0.6	1.6	0.2
	ave	131	7.6	48	11.7	2.3	3.8	11.9	3.8	5.1	6.7	11.3
	med	111	7.6	41	8.9	1.3	2.5	9.5	3.2	4.1	5.6	10.0
2012 (n=300)	max	362	8.8	142	60.1	18.1	22.5	37.5	13.7	19.6	20.5	66.0
	min	40	6.3	16	1.1	0.1	0.2	3.5	1.2	1.5	2.1	0.3
	ave	122	7.6	44	11.3	2.0	3.5	11.1	3.5	4.5	6.1	12.1
	med	108	7.6	40	8.9	1.4	2.5	9.2	3.1	4.1	5.5	10.6
2013 (n=272)	max	442	8.7	177	81.4	17.6	19.8	39.3	7.2	19.5	20.8	49.8
	min	44	6.2	17	1.7	0.0	0.5	1.3	0.5	0.2	0.8	0.9
	ave	136	7.8	44	10.9	2.5	3.4	10.4	3.0	4.7	6.0	11.0
	med	115	7.8	40	8.5	1.3	2.2	8.6	2.8	3.9	5.2	9.3
2014 (n=310)	max	789	8.9	155	89.7	26.9	37.2	44.4	12.3	19.5	36.0	42.9
	min	44	6.5	9	3.7	0.0	1.0	3.9	1.1	1.0	0.4	1.3
	ave	145	7.8	43	11.9	2.6	4.1	11.2	3.0	5.1	5.9	11.5
	med	119	7.8	40	9.1	1.3	2.7	9.3	2.8	4.2	4.8	9.6
2015 (n=310)	max	478	8.8	115	80.5	18.7	28.4	45.3	7.3	19.9	21.1	48.7
	min	51	6.7	21	1.2	0.0	0.0	1.3	1.3	1.2	1.8	4.4
	ave	145	7.8	41	11.4	2.8	4.0	11.1	3.1	5.6	6.0	13.4
	med	125	7.8	38.6	9.1	1.6	2.7	10.2	2.8	5.1	5.3	11.9
Total (n=2574)	max	965	9.3	393	112.3	26.9	37.2	147.6	37.0	52.7	50.2	71.0
	min	40	6.1	9	1.1	0.0	0.0	1.2	0.5	0.2	0.4	0.0
	ave	132	7.7	45	10.4	2.8	3.3	10.7	3.4	5.0	6.1	11.2
	med	116	7.7	38.0	8.9	1.5	2.4	9.0	2.9	4.2	5.5	10.1

ave = average, EC = electrical conductivity, max = maximum, med = median, min = minimum.

Table 11는 제주도 지역과 국외의 다른 지역과 농도를 비교한 결과이다. 지역별로 바나듐 산출은 크게 자연적 기원과 인위적 기원으로 구분할 수 있다.⁸⁰⁾ 자연적 기원의 바나듐을 살펴보면, 캘리포니아 내 중남부에 위치한 Fresno에서의 농도는

19.40~21.60 (평균 20.5) $\mu\text{g/L}$ 으로⁸¹⁾ 제주도 지역의 평균(11.2 $\mu\text{g/L}$)에 비해 높은 바나듐 농도를 보였으며, 일본 후지산의 북쪽 기슭의 지하수도 높은 농도(58~99 $\mu\text{g/L}$)를 보였다.⁸²⁾ 그러나 북미(Northern U.S.)에 위치한 빙하 기원 지하수는 0.1~294 (평균 4.40) $\mu\text{g/L}$,⁸³⁾ 홍콩의 중위도 지역의 지하수에서의 바나듐의 농도는 0~0.77 (평균 0.48) $\mu\text{g/L}$ 으로⁸⁰⁾ 제주도 보다는 매우 낮은 농도를 보임을 알 수 있었다. 이러한 지역별 농도의 차이는 지형과 환경에 따라 바나듐의 산출 농도가 상이함을 알 수 있었다. 아르헨티나의 경우, 높은 pH와 높은 중탄산염(HCO_3^-) 농도를 갖는 풍적토 지하수 환경에서 철(Fe)이나 알루미늄(Al) 산화물로부터 바나듐을 포함한 미량원소가 용출되는 경향을 보이는 것으로 보고되었다.⁸¹⁾

산업활동 등에 의한 인위적 기원의 바나듐 농도를 살펴 보면, 멕시코 살라만카 대수층에서의 지하수 바나듐 농도는 5~95 (평균 19) $\mu\text{g/L}$,⁸⁴⁾ 인도의 산업개발지역에서의 지하수 중 바나듐 농도는 32.46~137.40 $\mu\text{g/L}$ 으로⁸⁵⁾ 제주지역보다 높은 농도를 보였으나 홍콩의 고도로 개발된 지역(주물공장 등 철광산업)에서의 바나듐의 농도는 0.43~6.64 (평균 4.09) $\mu\text{g/L}$ 으로⁸⁰⁾ 다른 지역의 인위적 오염 기원보다 낮은 농도를 보였으나 홍콩의 자연적 기원의 지하수 중 바나듐 농도보다는 약 10 배 높은 농도를 보임을 알 수 있었다.

Table 11. Comparison of vanadium concentrations in groundwater of Jeju Island with those in foreign countries

Locations	Range($\mu\text{g/L}$)	Mean value($\mu\text{g/L}$)	Origins	Refences
Fresno, California	19.40~21.60	20.5		Nicolli et al.,1970
Northern United States	0.10~294	4.4		Groschen et al., 2009
Northern foot of Mt. Fuji	58~99	-	natural	Koshimizu & Tomura.2000
Mount Etna, Italy	<1~140	-		Giammanco et al.,1996
Mid-Levels area, Hong Kong	0~0.77	0.48		Leung et al.,2005
Salamanca Aquifer Mexico	5~95	19		Mejia et al.,2007
Highly developed areas, Hong Kong	0.43~6.64	4.09	anthropogenic	Leung et al.,2005
Nacharam Industrial development areas, India	32.46~137.40			Govil et al.,1999
Jeju Island, Korea	0.2~71.0	12.6		This study

2) 지하수 중 바나듐의 분포 특성

(1) 시공간적 특성

바나듐의 농도를 로그스케일로 전환하여 x축에 나타내고, y축에는 Frequency(%)로 하여 나타낸 농도 분포 특성을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 바나듐의 농도 분포 특성은 정규분포 형태인 것을 확인할 수 있는데, 이는 전반적으로 단일의 기원임을 나타낸다.

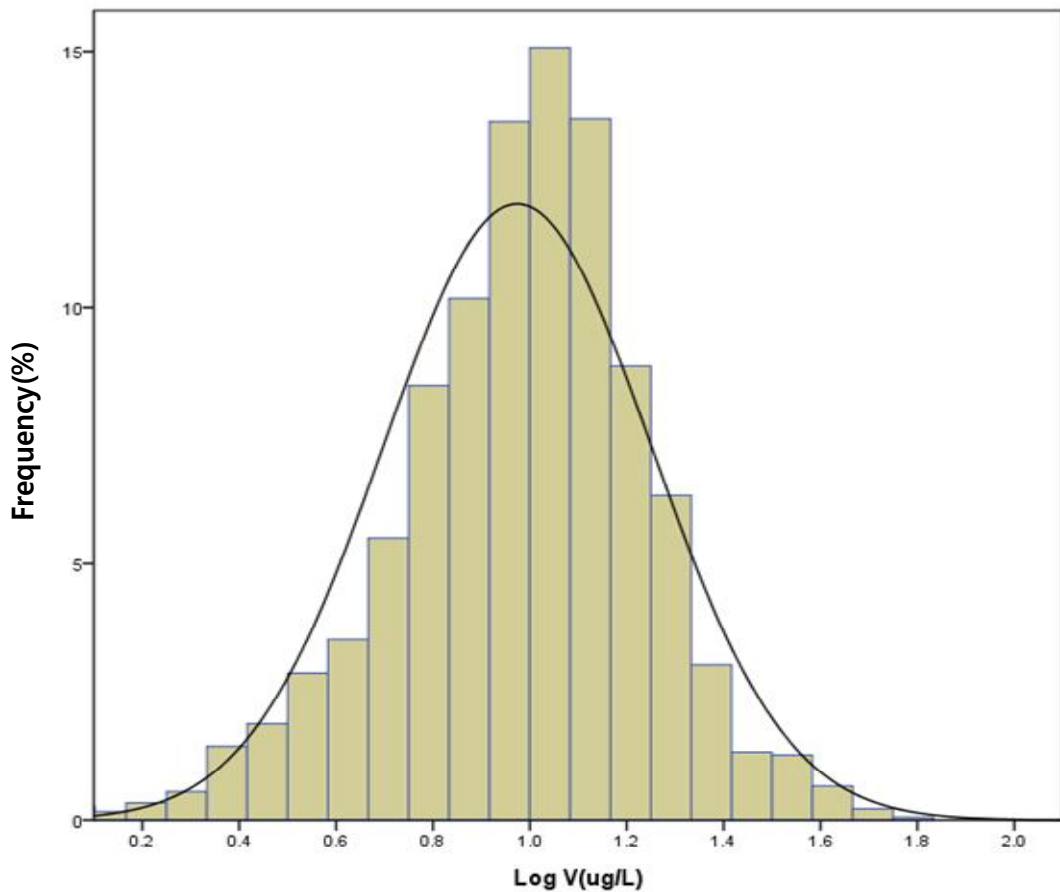


Fig. 11. Frequency diagram of vanadium concentrations ($\mu\text{g/L}$) in Jeju Island groundwater.

본 연구에서 조사한 지점에 대한 바나듐 농도의 공간적 분포 특성을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 바나듐은 제주 지하수 전반에 걸쳐 바나듐이 검출되고 있으나, 고농도의 바나듐 함유 지하수는 특정지역에 밀집 분포하는 양상이 나타내고 있음을 알 수 있다.

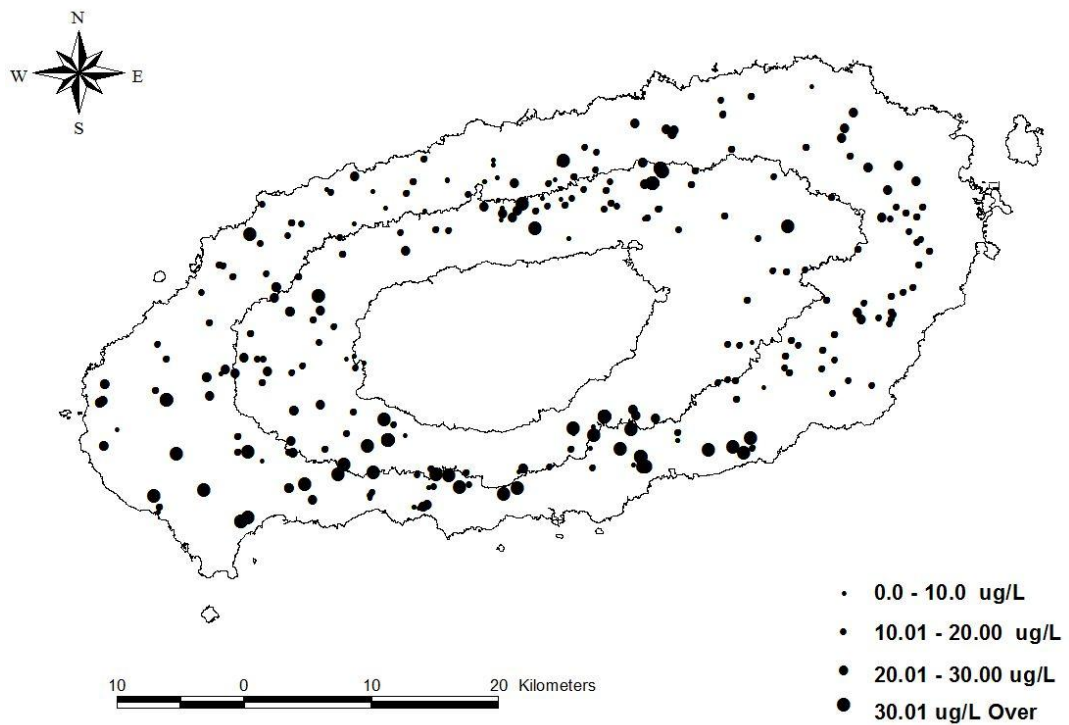


Fig. 12. Spatial distribution of vanadium concentrations in Jeju Island, Korea.
Dot size indicates the concentrations of vanadium.

바나듐 농도의 시간적 분포 특성을 살펴보기 위하여 2006년 12월에서 2015년 10월까지 채수시기별로 측정된 바나듐 농도의 연도별 농도 분포를 Box plot으로 도시한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 분석결과, 연도별로 잠재적 이상값과 이 범위를 초과하는 극단적인 이상값이 나타나는 것을 알 수 있었으며, 조사시기별 바나듐 농도의 변동성을 평가한 결과에서 유의한 차이가 나타나지 않음을 확인하

었다($p=0.437$, $p>0.05$). 따라서 제주 지하수 내의 용존 바나듐의 농도는 시간적으로 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

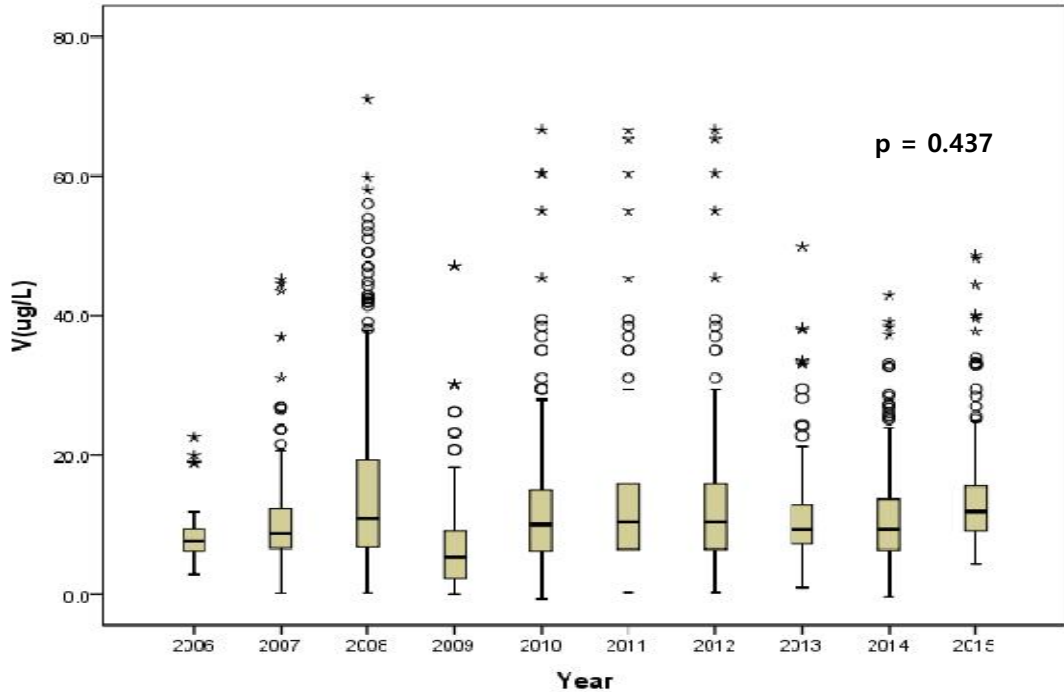


Fig. 13. Box plots for temporal(yearly) distribution of vanadium concentrations in Jeju Island groundwater.

(2) 지표지질별, 토지이용별 및 고도별 분포 특성

지하수 채수지점의 지표지질에 따른 바나듐 분포 특성을 검토하기 위하여 채수 지점의 지표지질을 현무암류, 조면현무암류, 조면암류, 분석구, 퇴적층으로 구분하였고, 각 지표지질에서의 바나듐의 농도를 구하여 그 결과를 Fig. 14 및 Table 12에 나타내었다. 채수지점의 지표지질 수와 바나듐의 농도 범위(평균 농도)를 살펴보면, 조면현무암류(Trachybasalt) 1,586개, 농도 범위 0.0 ~ 66.6 (평균 13.5) $\mu\text{g/L}$, 현무암류(Basalt) 794개, 농도 범위 4.4 ~ 71.0 (평균 14.8) $\mu\text{g/L}$, 조면암류(Trachyte) 161개, 농도 범위 0.0 ~ 59.8 (평균 11.4) $\mu\text{g/L}$, 분석구(Cinder cone) 33개, 농도 범위 5.6 ~ 30.3 (평균 10.6) $\mu\text{g/L}$ 으로, 채수 지점의 지표지질수는 조면

현무암류 > 현무암류 > 조면암류 > 분석구의 순이었으며, 각 지표지질에서의 바나듐 평균 농도는 현무암류 > 조면현무암류(Trachybasalt) > 조면암류(Trachyte) > 분석구(Cinder cone)의 순으로 바나듐의 농도가 감소하는 경향을 보였다.

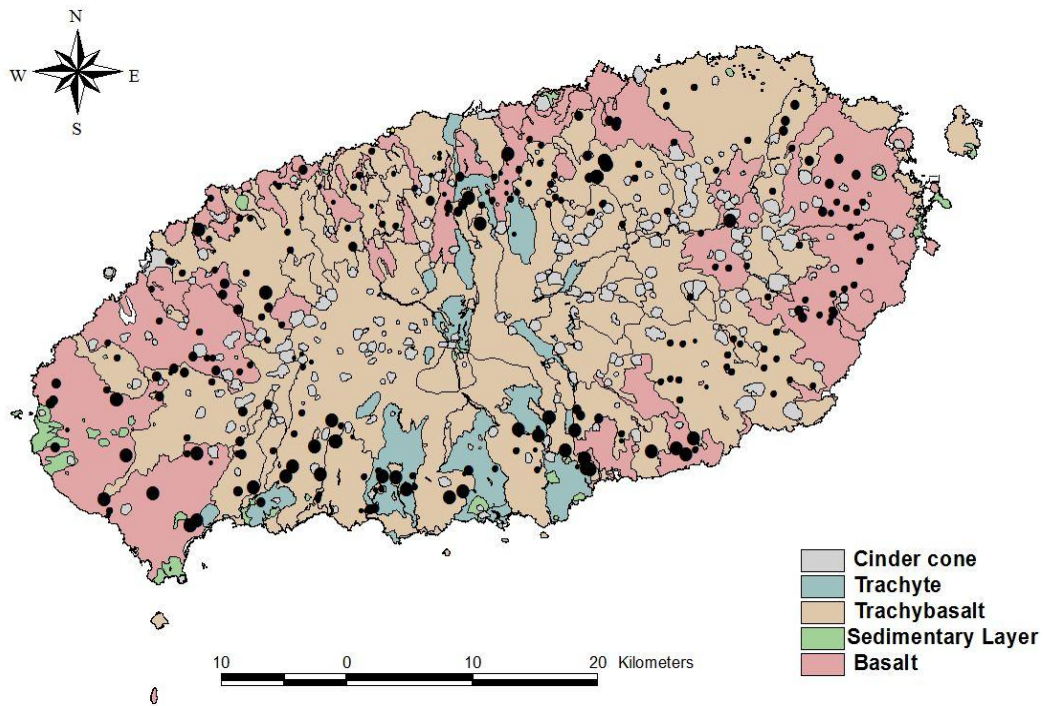


Fig. 14. Distribution of vanadium concentration in Jeju Island groundwater with surface geology.

Table 12. Number of groundwater sampling and vanadium concentration with surface geology

Surface geology	Number	Vanadium concentration ($\mu\text{g/L}$)				
		Max	Min	Ave	Med	SD
Trachybasalt	1586	66.6	0.0	13.5	10.6	9.36
Basalt	795	71.0	4.4	14.8	10.8	12.29
Trachyte	160	59.8	0.0	11.4	10.1	8.80
Cinder cone	33	30.3	5.6	10.6	7.87	14.61

채수한 지점에서 지표지질도와 바나듐 농도 분포를 Box plot으로 도시한 결과를 Fig. 15에 도시하였다. 그림에서와 같이 바나듐 농도는 이들 지질 군집간의 농도 차이는 통계적으로도 유의한 결과를 나타내지 않았다(즉, $p = 0.14$, $p > 0.05$). 이는 관정 분포지점의 지표 지질이 심부 대수층의 지질 및 수리지질 특성을 반영하지 못하며, 또한 지하수의 함양 이후 유동과정에서 만나는 암석이 바나듐 용출을 결정하는 지질인자이기 때문이다.

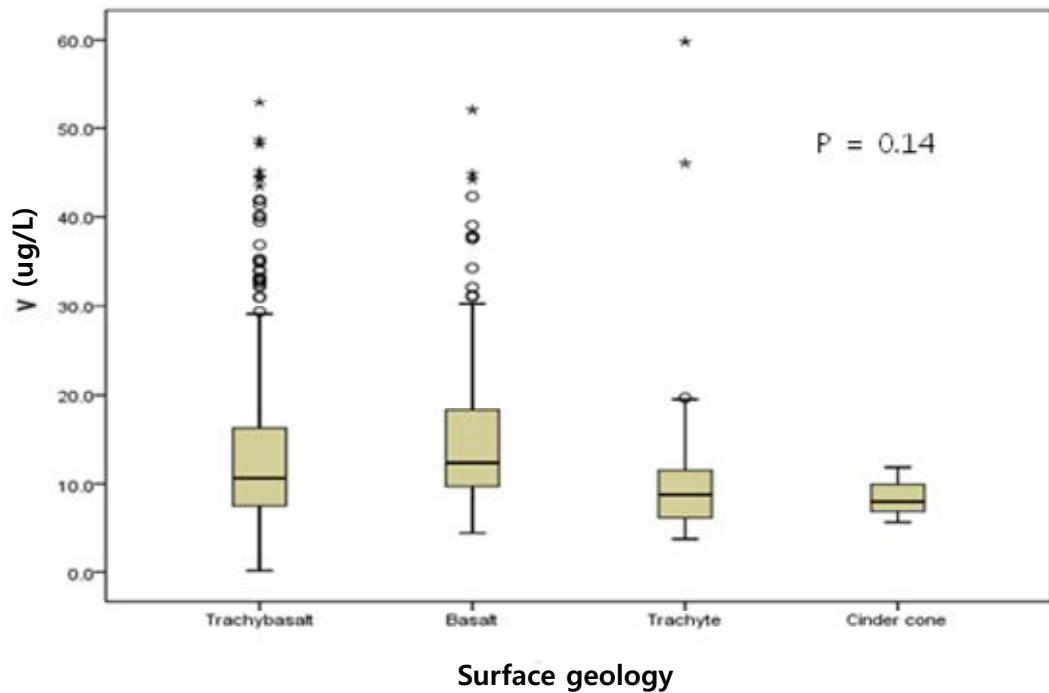


Fig. 15. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with surface geology

지하수 채수지점의 토지이용별에 따른 바나듐 분포 특성을 검토하기 위하여 채수 지점의 토지이용도를 초지 및 임야지역, 과수원을 포함한 농업지역, 주거지역 및 기타 지역으로 구분하였고, 각 토지이용별에서의 바나듐 농도를 구하여 그 결과를 Fig. 16 및 Table 13에 나타내었다. 채수지점의 토지이용별 수와 바나듐의 농도 범위(평균 농도)를 살펴보면, 초지(Grassland) 및 임야지역(Forest) 1,171개, 0.0 ~ 71.0(12.1) $\mu\text{g/L}$, 과수원을 포함한 농업지역(Agricultural area including orchard) 1,225개, 0.2~66.6(11.7) $\mu\text{g/L}$, 주거지역(Redential area) 20개, 2.1~52.0(12.6) $\mu\text{g/L}$, 토지이용도가 명확하지 않은 지역 158개, 0.0~49.0(13.6) $\mu\text{g/L}$ 로 토지이용도는 과수원을 포함한 농업지역 48% > 초지 및 임야지역 45% > 기타 지역 6% > 주거지역 1%의 순으로 감소하였으며, 바나듐의 평균 농도는 기타 지역 > 주거지역 > 초지 및 임야 지역 > 농업지역의 순으로 감소하였다.

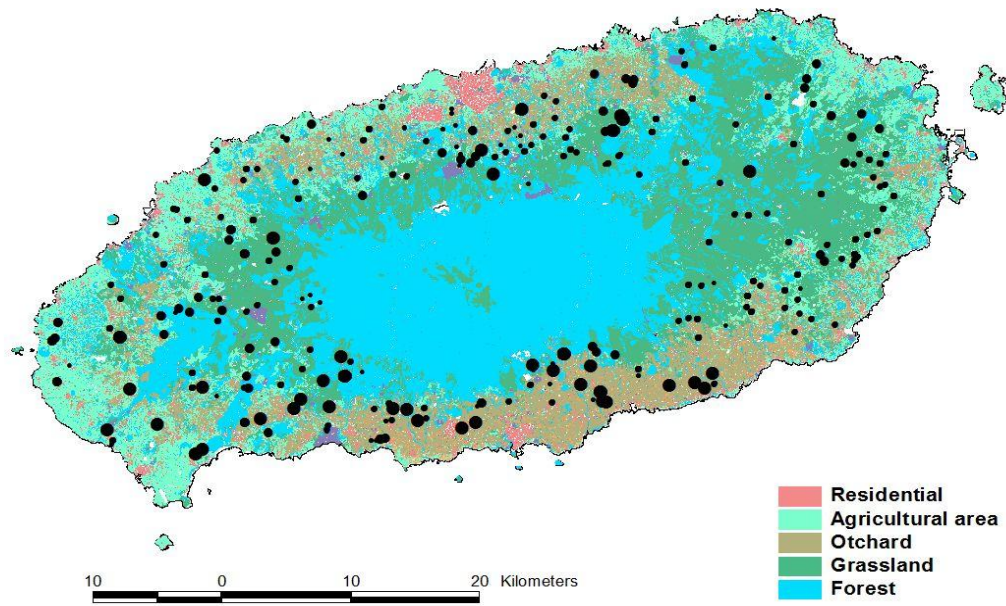


Fig. 16. Distribution of vanadium concentration in Jeju Island groundwater with land use.

Table 13. Number of groundwater sampling and vanadium concentration with land use

Land use	Number	Vanadium concentration ($\mu\text{g/L}$)				
		Max	Min	Ave	Med	SD
Grassland and Forests	1171	71.0	0.0	12.1	10.5	8.95
Agricultural area including orchard	1225	66.6	0.2	11.7	9.4	8.92
Residential area	20	52.0	2.1	12.6	8.5	16.95
Others	158	49.0	0.0	13.6	8.2	14.86

채수한 지점에서 기타 지역을 제외한 토지이용도와 바나듐 농도 분포를 Box plot으로 도시한 결과를 Fig. 17에 도시하였다. 분석 결과, 잠재적 이상값과 이 범위를 초과하는 극단적인 이상값이 나타나는 것을 알 수 있었으며 토지이용별 군집과 바나듐 농도와의 관계에 있어 통계적으로 유의한 차이가 나타나지 않음을($p=0.07$, $p>0.05$) 확인하였다. 따라서 토지이용도는 바나듐의 농도분포에 변화를 보이지 않음을 알 수 있었다.

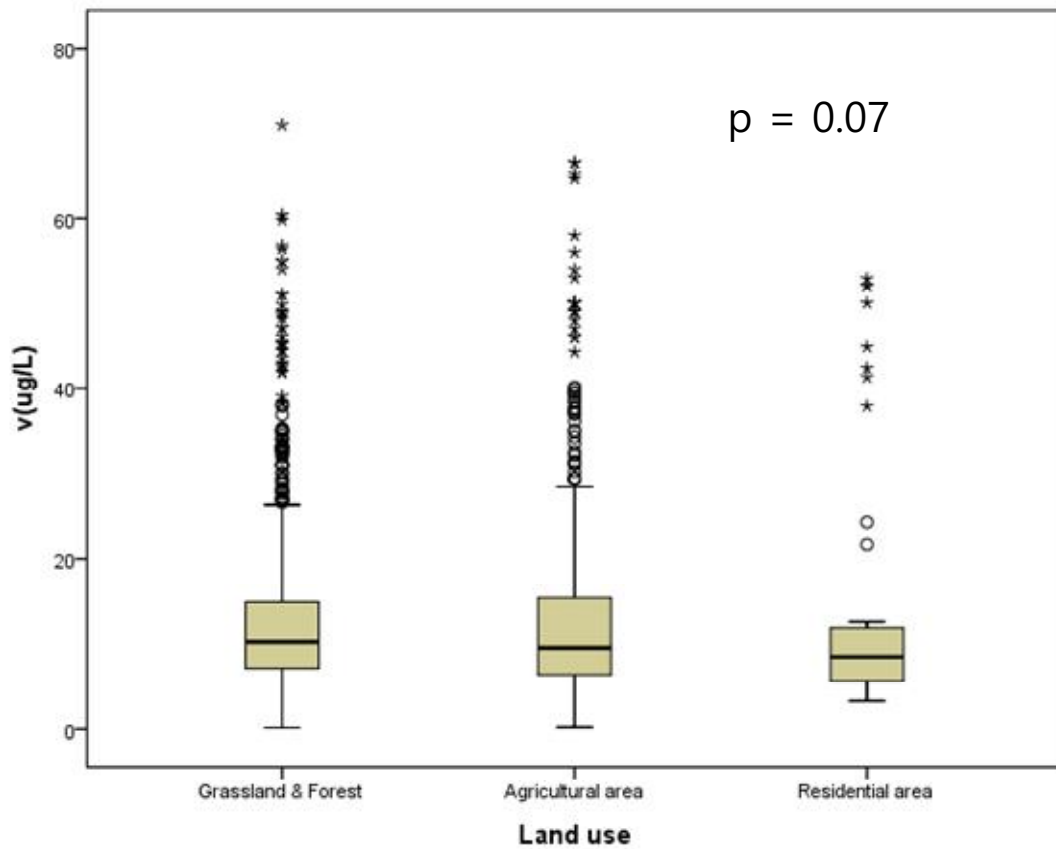


Fig. 17. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with land use.

지하수 채수지점의 고도별에 따른 바나듐 분포 특성을 검토하기 위하여 채수 지점의 고도를 0~100 m, 101~200 m, 201~300 m, 301~400 m, 401 m 이상으로 구분하였고, 각 고도별에 따른 바나듐의 농도를 구하여 그 결과를 Table 14에 나타내었다. 고도별 채수지점 수와 바나듐의 농도 범위(평균 농도)를 살펴보면, 0~100 m 지역 764개, 0.0 ~66.6(12.0) µg/L, 101~200 m 지역 802개, 0.0 ~58.0(10.2) µg/L, 201~300 m 지역 624개, 0.0 ~64.8(12.5) µg/L, 301~400 m 지역 206개, 0.0 ~49.0(11.8) µg/L, 401 m 이상 지역 178개, 0.0 ~71.0(14.2) µg/L 으로 고도별에 따른 조사대상 지하수의 분포는 101~200 m 지역(31%) > 0~100 m 지역(30%) > 201~300 m 지역(24%) > 301~400 m 지역(8%) > 401 m 이상 지역(7%) 의 순으로 대체적으로 고도가 높아질수록 조사대상 지하수의 분포가 감소하였으며, 바나듐의 평균 농도는 401 m 이상 지역 (14.2 µg/L) > 201~300 m 지역 (12.5 µg/L) > 0~100 m 지역 (12.0 µg/L) > 301~400 m 지역 (11.8 µg/L) > 101~200 m 지역 (10.2 µg/L)의 순으로 감소하였다.

Table 14. Number of groundwater sampling and vanadium concentration with altitude

Altitude(m)	Number	Vanadium concentration (µg/L)				
		Max	Min	Ave	Med	SD
0-100	764	66.6	0.0	12.0	9.9	9.6578
101-200	802	58.0	0.0	10.2	9.2	7.2052
201-300	624	64.8	0.0	12.5	10.0	9.1304
301-400	206	49.0	0.0	11.8	10.1	8.2089
401 and over	178	71.0	0.0	14.2	9.1	14.0929

고도별에 따른 바나듐 농도 분포를 Box plot으로 도시한 결과를 Fig. 18에 도시하였다. 통계 분석한 결과에 의하면 고도에 따른 바나듐 분포에 있어서도 유의한

차이가 확인되지 않았다($p=0.12$, $p>0.05$). 이는 바나듐의 공간적 분포를 나타낸 Fig. 12에서와 같이 바나듐이 고농도로 분포하는 지역이 인위적 오염이 없거나 적은 고지대 지역에서만 분포하는 것이 아니라 저지대에서도 일부분의 지역이 분포하고 있고 전체적으로 고농도로 분포하는 지역은 일부분으로 한정되어 있는 것을 알 수 있다.

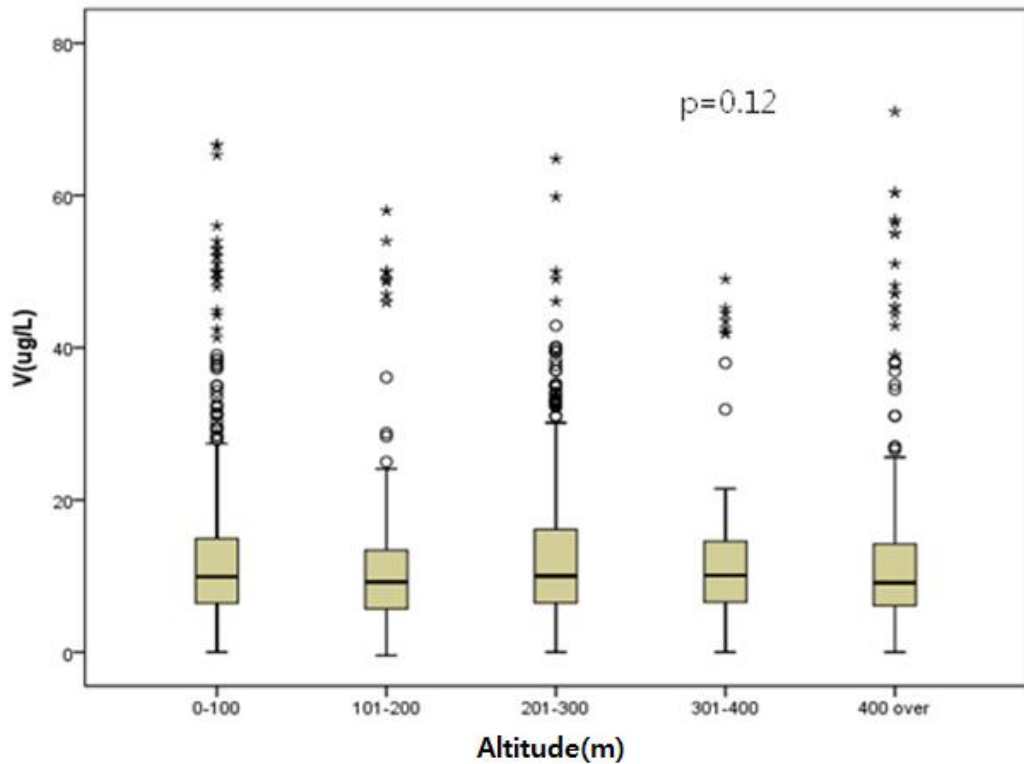


Fig. 18. Box plots for the distribution of vanadium concentrations of Jeju Island groundwater with altitude.

(3) 오염/비오염 군집 구분에 따른 특성

인위 오염 영향을 받은 지하수와 자연적인 물-암석반응 영향을 받은 시료의 혼합으로 인해 바나듐의 용출(농도) 패턴을 평가하기 어렵다. 따라서 인위적 오염(특히 질산염)을 받은 시료들을 사전선택법을 통하여 구분하고, 물-암석 반응에 의한 바나듐에 용출을 재평가하고자 하였다. 사전선택법은 인위적 오염을 지시하는 질산염 농도를 토대로 추정되었으며, Koh 등⁸⁶⁾과 Kim 등⁸⁷⁾의 기준을 토대로 오염 기원 지하수와 자연 기원 지하수를 구분하였다(NO_3 5.5 mg/L).

Fig. 19~Fig. 22는 오염/비오염으로 구별된 지하수 군집에 대한 Box plot 결과이다. 비모수 통계분석법 중의 하나인 크루스칼-왈리스 검정(Kruskal-wallis test)을 통하여 군집간 차이를 평가하였다. 각 항목간의 신뢰구간 95%를 기준으로($p < 0.05$) 유의수준에 비해 작은 p 값을 가질 경우에 귀무가설은 기각되어 “항목별 차이가 있음”을 지시한다.

Fig. 19에서와 같이, EC는 각 전자들의 총합을 나타낸 것으로 인위 오염을 받은 군집과 자연적인 영향을 받은 군집간에 유의한 차이가 있었다($p=0.00$, $p < 0.05$). 오염영향을 받은 시료에서 EC의 값이 크게 나타나고 있으며 이는 용존되어 있는 이온의 양을 나타내기 때문으로 판단된다.

pH도 오염을 받는 군집과 자연적인 영향을 받는 군집간에 유의한 차이가 있었다($p=0.00$)(Fig. 20). 자연 영향을 받은 지하수의 경우, pH 최대값은 9, 중앙값은 약 8로서 높은 알칼리 환경을 지시한 반면, 오염군집 지하수의 pH는 25~75% 범위 기준으로 7~8 사이에서 최빈값을 형성되었다. 오염군집의 pH가 자연군집에 비해 낮은 이유는 오염물질의 질산화과정에 수반된 pH 하강효과로 설명할 수 있다.

염소이온의 경우도, 제주도 강우에서 관측된 염소 이온 농도(2.6 mg/L)⁸⁸⁾에 비해 인위군집에서 높은 농도를 나타내고 있으며(Fig. 21), 염소이온이 높다는 것은 인위적 활동에 의한 오염정도를 나타내는 것으로 판단된다.

바나듐의 경우에도 오염군집과 비오염군집 간에 유의한 차이를 나타내고 있었다(즉, $p=0.00$) (Fig. 22). 이는 물-암석 반응을 받은 바나듐 함유 지하수에 질소 기원 오염원의 유입 등에 따른 영향으로 판단되며, Jung 등¹¹⁾도 지표 기원 오염수의 유입에 따라 희석효과의 영향으로 지하수 중의 바나듐 농도에 영향을 주는 것으로 보고하고 있다.

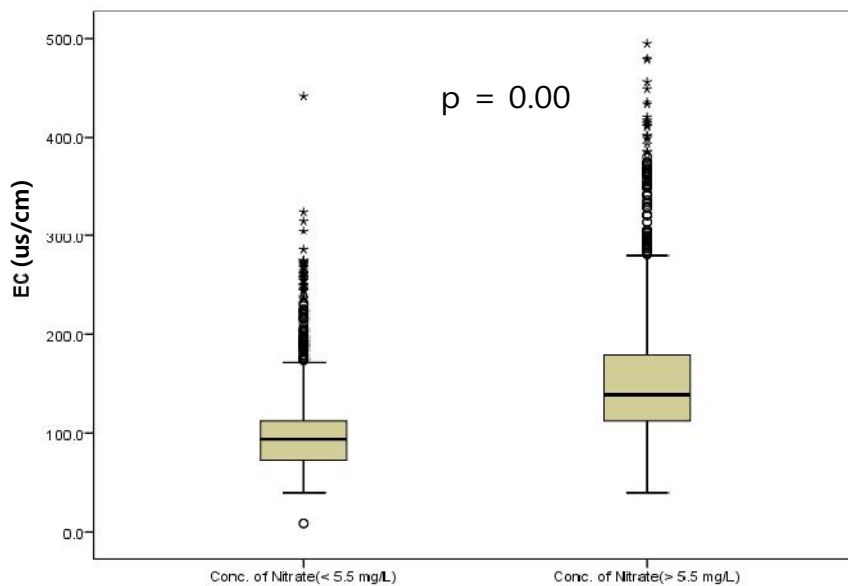


Fig. 19. Box plot results of cluster-specific EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) values by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3 .

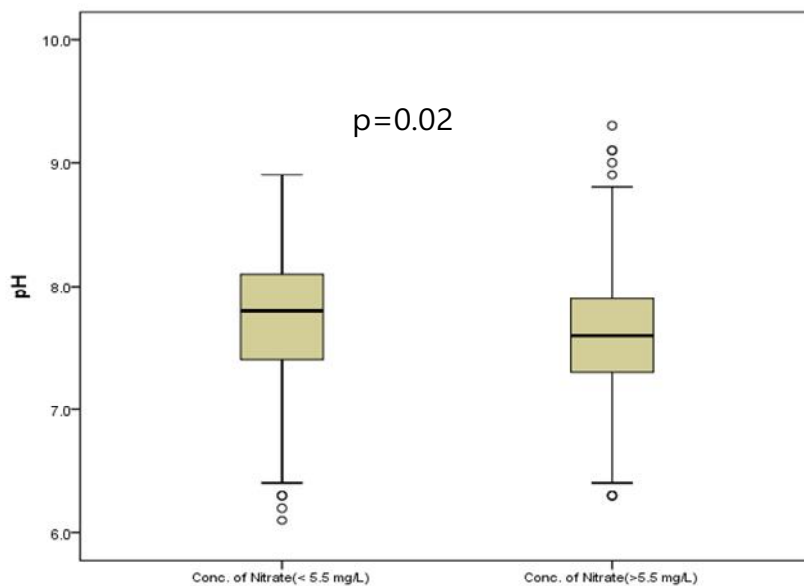


Fig. 20. Box plot results of cluster-specific pH values by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3 .

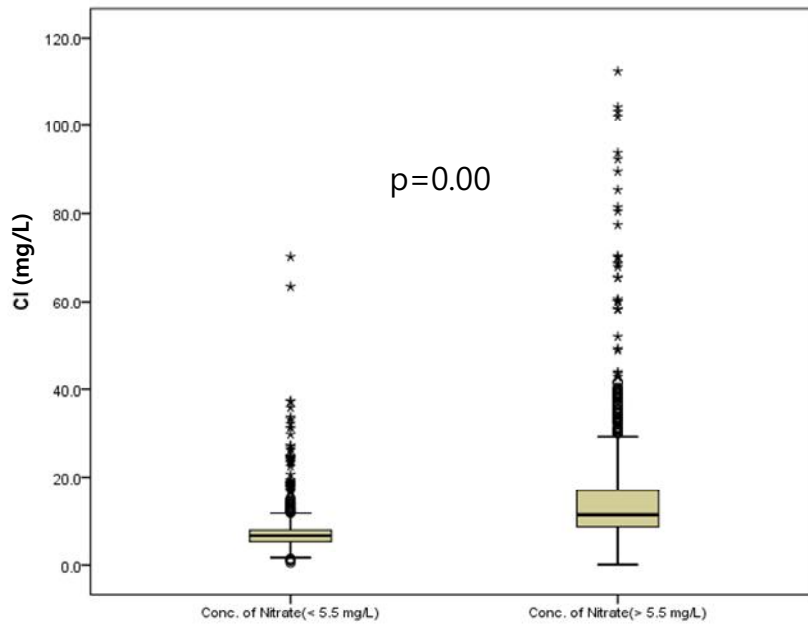


Fig. 21. Box plot results of cluster-specific Cl concentrations (mg/L) by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3 .

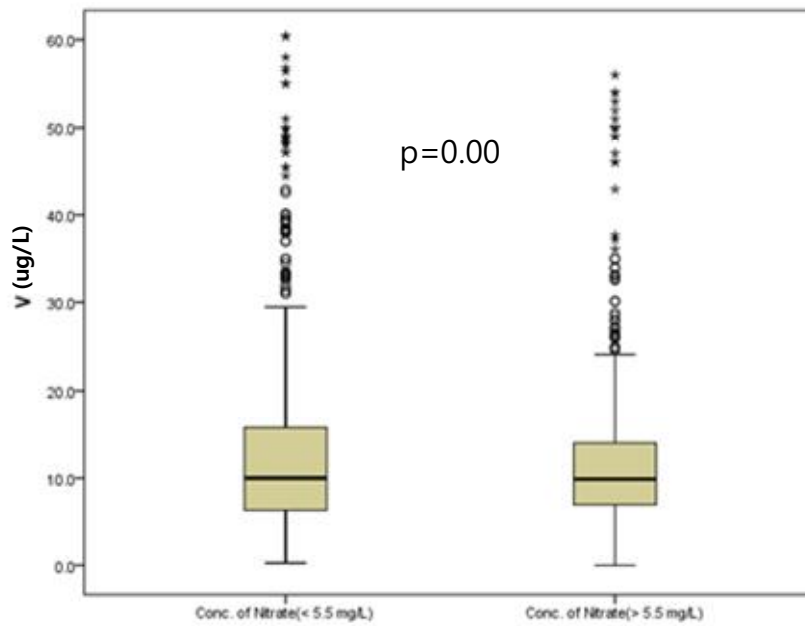


Fig. 22. Box plot results of cluster-specific V concentrations ($\mu\text{g/L}$) by advance choice method of 5.5 mg/L NO_3 .

3) 주요 이온 및 미량원소와의 관계

지하수 환경에서의 바나듐의 산출 특성을 보다 자세히 평가하기 위하여 2006년 12월부터 2008년 8월까지 6회에 걸쳐 채수한 총 258개의 시료에 대해 주요 이온 및 미량원소를 분석하여 상관성 평가를 하였으며 그 결과를 Table 15 및 Table 16에 나타내었다.

Table 15에서와 같이 주요 이온의 경우 중탄산이온(HCO_3^-)과 양이온(Na^+ , K^+ , Mg^{2+})과는 상관성이 매우 높다. 특히, 마그네슘(Mg^{2+})과 중탄산염(HCO_3^-) 간의 높은 상관성은 현무암질 암석 내 광물의 용해 때문으로 해석할 수 있다. 이는 Pawar⁸⁹⁾의 대수층에서의 주요 양이온성분은 감람석, 휘석 및 사장석과 같은 현무암질 암석과 지하수의 상호작용에 의해 형성되며, 중탄산이온은 나트륨, 마그네슘, 칼슘과 상관성이 높다는 보고와 같다. 반면, 인위적인 오염인자인 NO_3^- -N SO_4^{2-} , Cl⁻은 양이온들과는 낮은 상관성을 갖고 있었다.

바나듐과 주요 이온성분과의 상관관계를 보면(Table 15), 특히 pH와 가장 높은 유의성 있는($p < 0.05$) 양(+)의 상관성을 가지며(0.558), 또한 Cl⁻, Na⁺, K⁺와도 유의성 있는 상관성을 나타내었다(상관계수는 > 0.2). 반면에 질산성질소와는 유의성 있는($p < 0.05$) 음의 상관성(-0.192)을 나타냈다. 인위오염 기원인 질산성질소가 바나듐과 음(-)의 상관성을 나타내는 것은 물-암석 반응을 받은 바나듐 함유 지하수에 지표 기원 오염수의 유입에 따라 희석효과가 발생하기 때문이다.¹¹⁾ 제주 지하수 내 Na⁺, K⁺의 농도 증가는 pH 증가와 더불어 물-암석 반응의 증가를 반영하는 것으로 해석되고 있으며, 따라서 바나듐은 물-암석반응의 산물로 판단된다. 이는 바나듐은 물-암석반응의 결과로 보고한 Jung 등¹¹⁾ 과 Koh 등¹²⁾의 결과와 일치하고 있다.

바나듐과 기타 미량금속과의 농도 상관성은 Table 16에 정리하였다. 미량원소는 광물 용해에 따른 용출 및 특정광물에의 흡착 등에 관한 정보를 얻기 위해 정밀조사에서 분석되었다. 바나듐은 특히 As, Cr, Al 등 친철원소와 유의성 있는($p < 0.05$) 양의 상관성을 보이며, Mn, Rb과는 음의 상관성을 나타냈다.

Fiorentino 등¹³⁾은 바나듐이 비소와 뚜렷한 상관관계를 나타낸다고 보고한 바 있다. 친철원소를 포함하는 구성광물, 즉 바나듐의 기원광물로는 고철질 규산염

광물(회석류 등)이 가능성이 큰 것으로 판단된다. Kang⁴³⁾의 보고에서도 바나듐은 규산염광물에서 유래한다고 하였다.

Table 15. Correlations among V, pH, EC, and major ions

	V	pH	EC	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ -N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
V	1									
pH	.558**	1								
EC	.160*	.219**	1							
HCO ₃ ⁻	0.117	.180**	.944**	1						
Cl ⁻	.243**	.329**	.530**	.286**	1					
SO ₄ ²⁻	.128*	.195**	.406**	.191**	.645**	1				
NO ₃ -N	-.192**	-.172**	0.077	-.130*	.303**	.250**	1			
Ca ²⁺	.143*	.149*	.696**	.524**	.716**	.540**	.273**	1		
Mg ²⁺	-0.118	-0.026	.867**	.892**	.196**	.151*	0.104	.463**	1	
Na ⁺	.245**	.288**	.937**	.940**	.432**	.330**	-0.078	.502**	.777**	1
K ⁺	.221**	.232**	.894**	.925**	.321**	.240**	-0.119	.486**	.808**	.900**

Significance (p value): * = <0.05, ** = <0.01

Table 16. Correlations between vanadium and other trace metals

	V	Fe	Al	Cr	Mn	Cu	As	Se	Rb	Mo	Pb
V	1										
Fe	-0.109	1									
Al	.448**	-0.127	1								
Cr	.589**	-0.073	.411**	1							
Mn	-.221**	0.092	0.011	-0.061	1						
Cu	-0.081	.523**	0.102	-0.067	0.037	1					
As	.704**	-0.086	.341**	.456**	.320**	-0.087	1				
Se	.179*	-0.036	.331**	.353**	-0.035	-0.081	.354**	1			
Rb	-.311**	0.094	-.325**	-.211**	.707**	0.034	.160*	-.249**	1		
Mo	-0.027	0.032	0.139	0.112	0.059	0.065	0.026	0.097	.171**	1	
Pb	-.178*	.328**	-0.056	-.238**	0.093	.398**	0.012	-0.172	.151*	-0.048	1

Significance (p value): * = <0.05, ** = <0.01

2. 지하수 중 바나듐의 거동 특성

1) pH와의 관계

위에서 기술한 바와 같이, 지하수 내 바나듐의 농도는 pH와 유의한 상관성을 나타내었다. 이에, 바나듐의 산출 및 거동 특성을 pH 요인에 따라 보다 정밀하게 평가하였다. 군집간의 구분을 위하여 Yang 등²³⁾과 Yun 등³¹⁾의 보고에서 고농도 바나듐의 농도 30 µg/L를 기준으로 하고 있어 이를 기준으로 하여 조사기간 중 지하수를 두 농도 군집, 즉 저농도 군집(0~30 µg/L)과 고농도 군집(>30 µg/L)으로 구분하였다. 30 µg/L 이상의 농도를 보이는 지하수는 조사기간 총 2,574개중 103개로 4 %에 해당되었다. 구분된 지하수 군집에 대하여 각각 바나듐 농도에 관한 누적 확률 분포도를 작성하였다(Fig. 23).

평가 결과, 두 군집의 pH가 보다 확연하게 구분되었다. 즉, 저농도 군집은 50% 누적확률에서 pH 7.5의 값을 가졌으나, 고농도 군집에서는 50% 누적확률에서 pH 8.2의 값을 나타냈다. 따라서 고농도 바나듐 군집은 저농도 군집에 비하여 높은 pH를 나타냄을 알 수 있다. 결국 pH가 높은 알칼리성 지하수일수록 고농도의 바나듐이 산출된다는 것을 확인하였다. 이는 알칼리성 지하수일수록 용해성과 이동성이 증가한다는 보고와 같은 양상을 보였다.⁶⁾

제주 지하수의 높은 pH는 물-암석(토양)반응의 정도를 지시한다. 반면, 화학비료 및 분뇨의 유입에 의한 질산화작용은 지하수의 pH를 낮추는 요인으로 작용하며, 이러한 지하수에서는 바나듐의 농도가 낮게 산출되고 있다.⁹⁰⁾

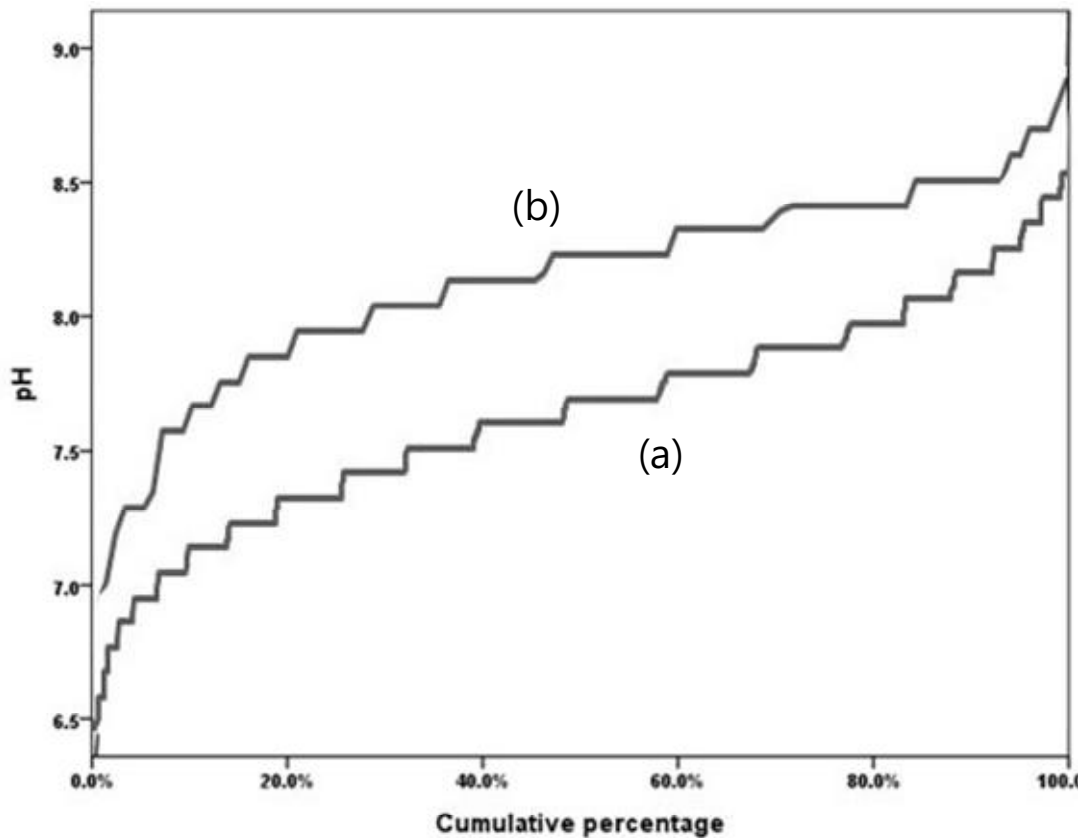


Fig. 23. pH versus cumulated percentage of vanadium concentrations in Jeju Island groundwater. (a) Low concentration group (0 to 30 μ g/L); (b) High V concentration group (>30 μ g/L).

2) 수질유형과의 관계

지하수의 수질 유형은 물의 수화학 조절작용을 지시한다. 이에, 본 연구에서 조사된 지하수 수질자료(Table 10)를 토대로 하여 수질유형별로 바나듐의 농도 분포를 평가하여 그 결과를 Fig. 24 및 Fig. 25에 나타내었다. 분석 결과, 지하수의 수질 유형은 Na-Ca-HCO₃ 유형, Na-Mg-HCO₃ 유형, Na-HCO₃ 유형 등 매우 다양한 것으로 나타났다. 대체적으로 Na-Ca-HCO₃, Na-Mg-HCO₃, Na-HCO₃ 유형을 띄는 지하수에서 고농도의 바나듐이 산출됨을 알 수 있다(Fig. 24). 반면,

대표적인 인위 오염물질인 염소이온과 질산성질소의 농도가 높은 Na-Ca-NO₃(Cl) 유형의 지하수에서는 바나듐의 농도가 현저히 낮아진다. Na-Ca-HCO₃, Na-Mg-HCO₃, Na-HCO₃ 유형의 지하수는 전형적인 물-암석반응에 의해 조절된 지하수의 수질에 해당한다. Na-HCO₃ 유형의 지하수는 인간활동에 의한 인위적 오염을 받지 않은, 즉 제주도 지질을 구성하는 암석과 지하수간의 지구화학 반응에 유래하는 수질유형으로 평가된다. 가장 많은 수질유형은 Na-Mg-Ca 형태로서 제주지역 지하수 중 양이온은 Na와 Mg의 농도 비중이 높다. 이것은 현무암질 내지 조면암질 현무암 중에 존재하는 감람석, 휘석 등과 같은 철고토 광물의 풍화에 기인하며, 일부 시료에서 음이온 중 특히 Cl⁻ 및 NO₃-N의 농도가 증가하는 것은 인위오염 때문이다.^{12,11)}

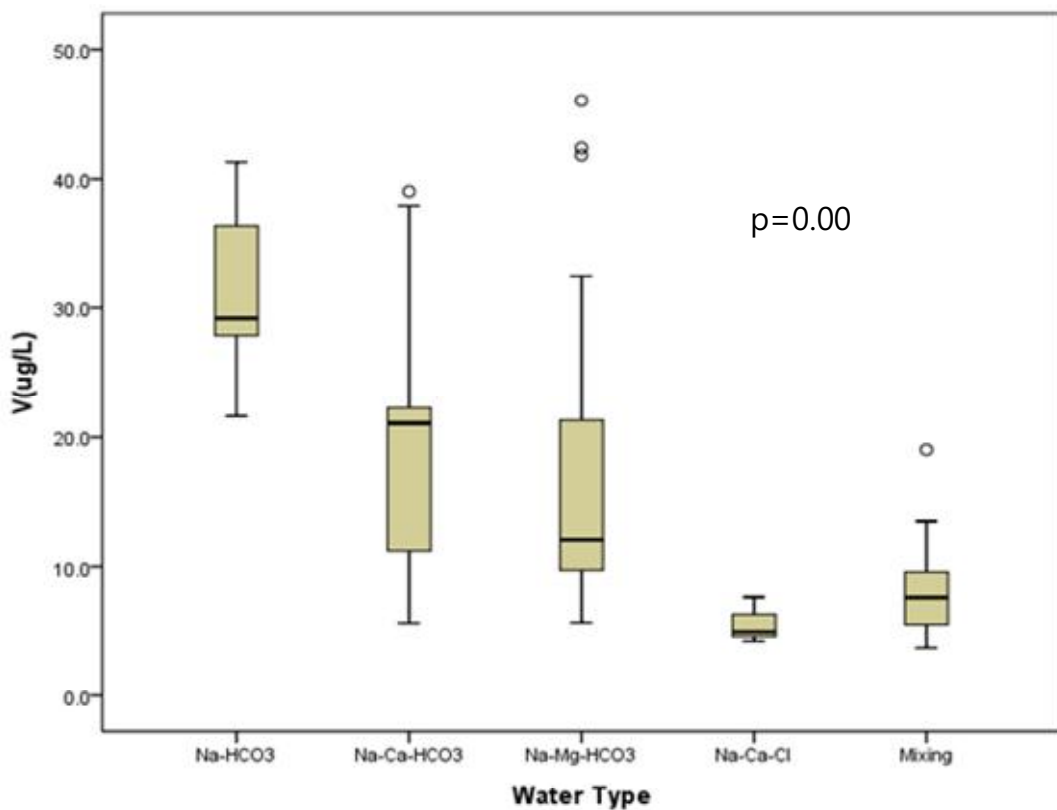


Fig. 24. Vanadium concentrations of Jeju Island groundwater, according to the hydrochemical water type.

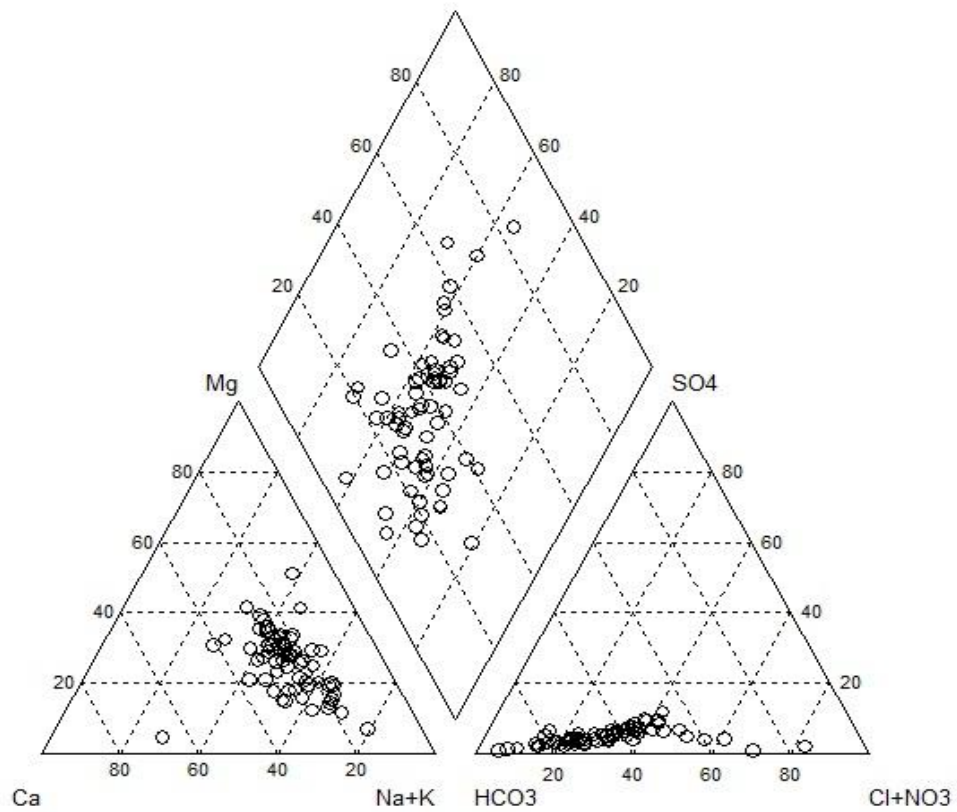


Fig. 25. Piper diagram showing hydrochemical characteristics of Jeju Island groundwater from the survey.

3) 수환경(pH-Eh) 과의 관계

지하수 내에 존재하는 바나듐은 pH와 Eh 상태에 따라 농도와 존재형태(speciation)가 조절된다. 제주도 지하수 중의 바나듐이 pH와 Eh에 어떻게 영향을 받는지를 평가하기 위하여 지하수 중 바나듐 농도, pH 및 Eh를 동시에 분석한 2009년 자료를 이용하여 평가하였고, 이용된 바나듐 농도, pH 및 Eh 자료를 Table 17에 나타내었다. 조사 시료수는 100개로 pH는 6.3~8.9(평균 8.0), Eh는 17.6~397.0 (평균 227.3) mV로 나타냈으며, 이들 자료를 이용하여 Fig. 26과 같이 pH-Eh 다이어그램에 나타내었다. 그림에서와 같이 조사 대상 시료는 지화학적 환경에서는 바나듐이 $H_2VO_4^-$ 형태의 5가의 바나듐으로 존재하였고, 이러한 존재형태의 바나듐은 용해성과 이동성이 매우 크다고 보고되고 있다.⁶⁾

Table 17. Summary of analytical data of pH, Eh and vanadium concentration in 2009, used for evaluating vanadium speciation

Item	Number	Data				
		Max	Min	Ave	Med	SD
pH	100	8.9	6.3	8.0	8.1	0.54
Eh (mV)	100	397.0	17.6	227.3	225.5	55.01
V ($\mu\text{g/L}$)	100	50.2	0.0	11.9	7.0	12.24

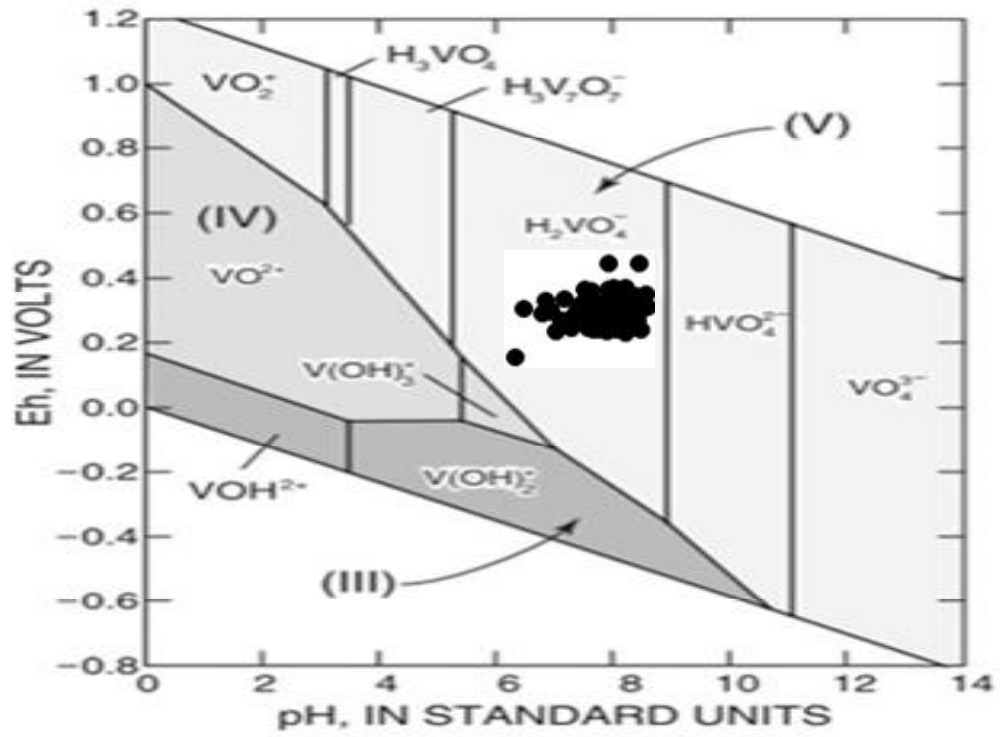


Fig. 26. pH-Eh diagram of V using measured experimental data for V, pH and Eh.

4) 탄산염 농도와의 관계

탄산염 농도가 바나듐 거동 및 산출에 미치는 영향을 검토하기 위하여 서귀포 수역에서 탄산염의 농도가 높게 검출된 대포지구와 고농도의 바나듐이 관측된 서홍지구(Fig. 27)의 수질 조사 결과를 활용하였다.³¹⁾

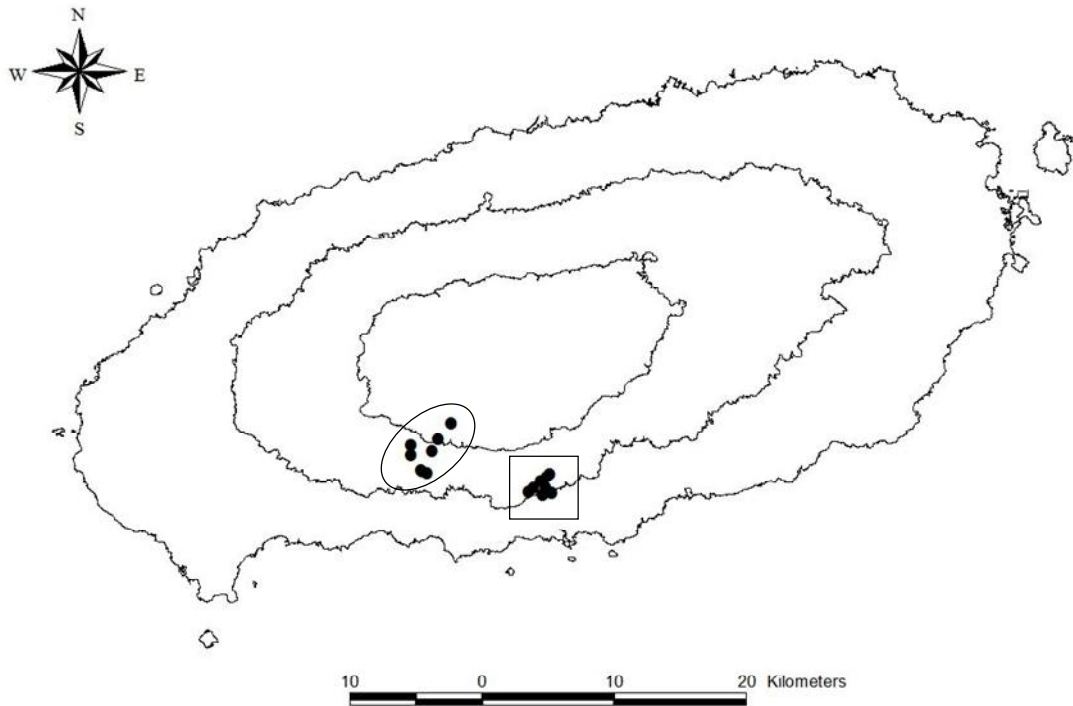


Fig. 27. Sample location in Seogwipo watershed (Circle : Daepo district, Square : Seohong district).

대포지구의 지하수 수질 결과는 Table 18과 같다. 이 지역의 일부 관정에서 유리탄산(약 1200~4500 mg/L) 및 중탄산(약 1400~4300 mg/L)이 고농도로 검출되었으며, pH는 평균 6.6이었다. 특히 중탄산 농도가 높은 시료의 pH는 평균 6.3, Eh가 53 mV로 일반적인 제주도 지하수의 수질 양상과 뚜렷한 차이를 보였다.

각 이온성분과 미량원소들간의 상관관계는 Table 19와 같다. 바나듐이 대포지구에는 거의 검출되지 않아, 물-암석 반응에 의해 생성되는 물질 중 지표성격이 강한 중탄산이온을 중심으로 설명하고자 하였다.

중탄산 이온과 2가 양이온(Ca^{2+} 및 Mg^{2+}) 간에 상관성분석(Pearson correlation coefficient)을 수행한 결과, 두 알칼리토금속 모두 0.85 이상의 높은 양의 상관관계를 보였다($p < 0.05$). 중탄산 이온과 1가 양이온(Na^+ 및 K^+)의 상관계수 또한 0.74, 0.83 ($p < 0.05$)로 높은 수준의 상관성이 있는 것으로 파악되었다. 그러나 바나듐과는 상관성이 나타나지 않았다. 이를 설명하기 위하여 중탄산 이온이 기원을 알아보면 이 지역과 같이 CO_2 가 높은 지역의 지하수에서는 자연 상태에서 지하 심층에서는 토양층사이에 가스형태의 CO_2 가 존재하게 되는데 이 CO_2 가스가 물(H_2O)과 반응하여 중탄산이 생성하게 되어 물-암석(토양) 반응과는 다른 기원의 중탄산 이온이 생성하게 된다. 따라서, 물-암석(토양) 반응에 의해 생성되는 바나듐과는 상관성이 낮게 나타나는 것으로 판단된다.

탄산수로 대표되는 대포지구 지하수의 바나듐은 검출되지 않았으며, 이는 두 가지 가설로 설명할 수 있을 것이다. 첫 번째는 지하수 형성과정(예: 함양 및 유동과정)중에서 바나듐 함유 암석과 지하수간의 반응 시간 유무이다. 대포지구에 형성된 지하수의 유동과정 중에 바나듐을 함유하는 암석과 반응할 기회가 없었다는 가정인데 지질 특성상 설명력이 떨어진다. 두 번째는 탄산수에서 침전하는 탄산염광물과 바나듐이온과 착물을 형성하는 반응에 의한 바나듐의 거동(이동)을 제한하는 기작이다.⁹¹⁾

특히, 바나듐이 착물을 형성할 때에는 4가 양이온 상태의 바나듐 착물로 존재하게 되며, 따라서 탄산수의 경우 유리탄산과의 반응으로 낮은 pH의 범위를 갖게 되고, 음이온 상태인 5가 바나듐보다는 양이온 상태의 바나듐 착물로 존재하는 4가의 바나듐으로 종 변화가 발생할 수 있다. 이때 이온전하의 변화가 수반되어 토양 및 산화물에 흡착될 수 있다.

서귀포 유역 대포지구 탄산 지하수에서의 바나듐과 기타 전이금속들의 농도가 낮은 것은 탄산수 생성과정에서의 수화학 변화가 수반된 결과로, 용해도가 높은 5가 바나듐보다 대부분이 4가 형태의 이동성이 적은 바나듐이 존재할 수 있어 이들 바나듐이 광물이나 토양에 흡착시키는 기작과 더불어 탄산염광물 침전시 발생하는 바나듐 착물 형성이 바나듐 거동과 용해도에 직접적인 영향을 주는 것으로 파악된다. 이러한 기작에 의해서 탄산수 함유 관정에서의 바나듐의 거동에 영향을 주고 결과적으로 농도를 낮춘 것으로 판단된다.

Table 18. Summary of analytical results of groundwater of Daepo district, 2009³¹⁾

N=24	Ave.	Med.	Min.	Max.
pH	7.44	7.65	6.3	8.65
EC	976.9	600	96	3,940
Eh	194.4	215.5	17.6	311
HCO ₃ ⁻	708.4	248.3	45.5	4,050
CO ₂	520.9	33.5	0.0	4,032
Cl	9.9	9.7	4.1	18.8
NO ₃ -N	0.3	0.2	0.1	1.7
SO ₄ ²⁻	10.3	1.5	0.6	210.3
K ⁺	15.9	16.8	2.2	42
Na ⁺	53.4	59.7	6.1	133.4
Mg ²⁺	79.6	26.5	5.2	356.8
Ca ²⁺	39.3	13.9	4.9	164.6
V	0.3	0	0	3.7

Table 19. Correlations among V, pH, EC, and major ions in groundwater of Daepo district

	EC	pH	Eh	HCO ₃ ⁻	CO ₂	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺
EC	1										
pH	-.772**	1									
Eh	-.729**	.637**	1								
HCO ₃ ⁻	.950**	-.667**	-.550*	1							
CO ₂	.884**	-.713**	-.701**	.844**	1						
Cl ⁻	.753**	-.549**	-.591*	.661**	.684**	1					
NO ₃ -N	0.148	-0.252	-0.332	0.073	0.231	.460*	1				
SO ₄ ²⁻	0.201	-0.313	0.494	0.139	0.387	0.352	.644**	1			
Na ⁺	.814**	-.497*	-.555*	.742**	.674**	.884**	0.098	0.141	1		
K ⁺	.921**	-.645**	-.659**	.834**	.778**	.889**	0.174	0.188	.952**	1	
Mg ²⁺	.961**	-.786**	-.753**	.891**	.903**	.753**	0.182	0.25	.777**	.905**	1
Ca ²⁺	.936**	-.787**	-.750**	.852**	.888**	.811**	0.321	0.27	.759**	.899**	.980*
V	-0.284	0.05	0.104	-0.224	-0.174	-0.333	0.019	-0.074	-.421**	-0.401	-0.236

Significance (p value): * = <0.05, ** = <0.01

고농도 바나듐 함유 지하수가 관측된 서귀포 유역 서홍지구 지하수의 수질 결과는 Table 20과 같다. pH는 7.7에서 8.9로 전형적인 알칼리수로 규정할 수 있다. 서홍지구의 최대 바나듐 농도는 52.8 $\mu\text{g/L}$ 가 관측되었으며, 이는 앞선 pH 조절에 따른 바나듐 용출특성과 일치한다.

특징적으로 바나듐은 물-암석반응의 지표인 중탄산염과 높은 상관성을 나타내며 (Fig. 28), 바나듐 및 중탄산염간의 선형결정계수(R^2)는 0.84로 두 이온간의 높은 수준의 선형관계가 있음을 알 수 있었다. 바나듐과 중탄산 이온과의 관계를 알아보기 위해 이 지역에서의 중탄산 이온의 기원을 추측해 보면 대포지역에서와는 달리 규산염 광물 등의 바나듐 기원 광물(토양)에서 물-암석(토양) 반응에 의해 생성되는 CO_2 와 수소이온(H^+)이 물(H_2O)과 반응하여 중탄산 이온이 생성되는 형태로서 물-암석(토양)의 산물인 중탄산 이온과 바나듐은 상관성이 높게 나타나는 것으로 설명될 수 있다. 이 지역의 질산성질소 농도를 보면 평균 1.2 mg/L 로서 오염이 적거나 없는 지역으로서 오직 물-암석(토양)반응이 이루어지는 경우 높은 상관성을 나타내는 특징을 보이는 것으로 판단된다. HCO_3^- 와 V, Mg, Na의 Pearson correlation coefficient (r) 계산 결과는 각각 0.92, 0.83, 0.95로 높은 상관성을 보이고 있는 반면, K^+ 이온과 HCO_3^- 의 상관성은 0.5이하로 다른 주요 양이온에 비해 낮은 관계성을 보였다(Table 21). pH와 HCO_3^- 와도 양의 상관성을 나타내었는데, 이는 물-암석 반응에 의해 H^+ 가 소비됨으로써 pH가 증가하고, 더불어 HCO_3^- 농도가 증가하기 때문인 것으로 보인다.⁹²⁾

2009년 서귀포 유역에 지하수 수질유형을 Fig. 29에 도시하였다. 지하수의 수질 유형은 대체적으로 Na-Mg- HCO_3^- 의 유형을 띠는 지하수로 관측되었다. 앞서 기술한 바와 같이, 제주도의 Na- HCO_3^- 유형 지하수는 전형적인 물-암석 반응의 결과로 보이며, 바나듐 함유 광물의 1차적인 용해영향인 것으로 파악된다.

이러한, 대포지역과 서홍지구에서의 바나듐 함유량의 차이를 나타내는 이유는 지하수 함양 및 이동과정에서의 바나듐 함유 광물(규산염 광물)과의 물-암석 반응의 차이에 기인하는 것과 탄산수에서는 carbonate complex 형성 혹은 침전 반응으로 인해 바나듐의 거동이 제한되어 바나듐 함량이 낮아진 것으로 추측된다. 이는 국내 바나듐은 탄산염광물보다는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 함유량이 많은 규산염광물에서 유래한다는 Kang⁴³⁾의 보고와 유사한 결과였다.

Table 20. Summary of analytical results of groundwater of Seohong district, 2009 ^{3D)}

N=24	Unit	Max	Min	Ave	Med
pH	-	8.86	7.7	8.05	8.03
EC	μS/cm	229	48	108.5	114
Eh	mV	397	171	236.1	223.5
HCO ₃ ⁻		139.1	23.9	51.9	35.1
CO ₂ [*]		4.7	0.2	0.9	0.6
Cl ⁻		40.5	3.9	7.5	5.5
NO ₃ -N		7.2	0.1	1.2	0.2
SO ₄ ²⁻	mg/L	1.9	0.6	1.3	1.2
K ⁺		42.8	1.5	4.8	2.6
Na ⁺		25.6	4.2	9.3	6.7
Mg ²⁺		7.4	1.5	3.3	2.5
Ca ²⁺		9.2	2.1	5.3	4.3
V	μg/L	52.8	3.8	17.4	9.0

CO₂^{*} : Calculated using PHREEQC program.

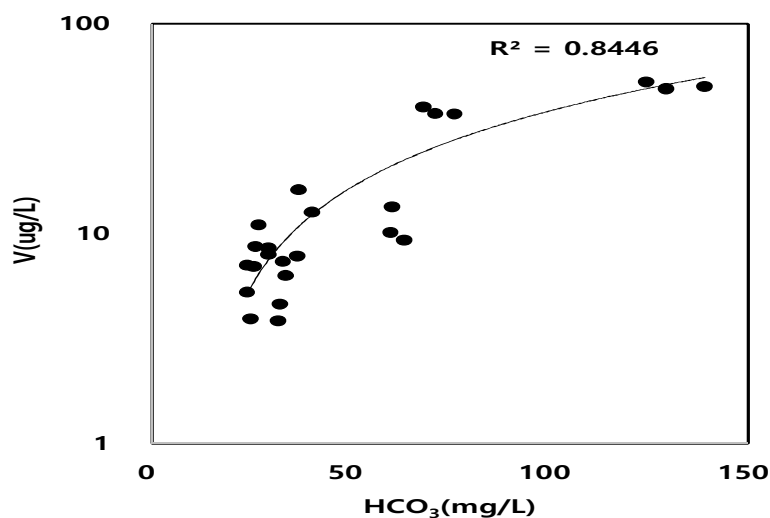


Fig. 28. Correlation diagram of bicarbonate with V in groundwater of Seohong district.

Table 21. Correlations among V, pH, EC, and major ions in groundwater of Seohong district.

	EC	pH	Eh	HCO ₃ ⁻	CO ₂	Cl ⁻	NO ₃ -N	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
EC	1											
pH	.676**	1										
Eh	-0.241	-0.061	1									
HCO ₃ ⁻	.894**	.644**	-0.326	1								
CO ₂	-0.224	-0.788	-0.110	-0.210	1							
Cl ⁻	-0.066	-0.045	0.228	-0.155	0.155	1						
NO ₃ -N	0.151	0.07	0.055	-0.277	-0.177	0.085	1					
SO ₄ ²⁻	.499*	.454*	0.251	.664**	-0.240	-0.093	-.513*	1				
Na ⁺	.914**	.599**	-0.312	.950**	-0.227	-0.122	-0.126	.599**	1			
K ⁺	0.006	0.023	-0.239	0.017	-0.079	.953**	-0.125	0.049	0.049	1		
Mg ²⁺	.946**	.606**	-0.299	.827**	-0.269	-0.092	0.233	0.402	.932**	-0.007	1	
Ca ²⁺	.834**	.535**	-0.035	.622**	-0.259	-0.015	0.378	0.368	.736**	-0.044	.879**	1
V	.819**	.710**	-0.37	.919**	-0.313	-0.139	-0.25	.557**	.865**	0.047	.747**	.459*

Significance (p value): * = <0.05, ** = <0.01

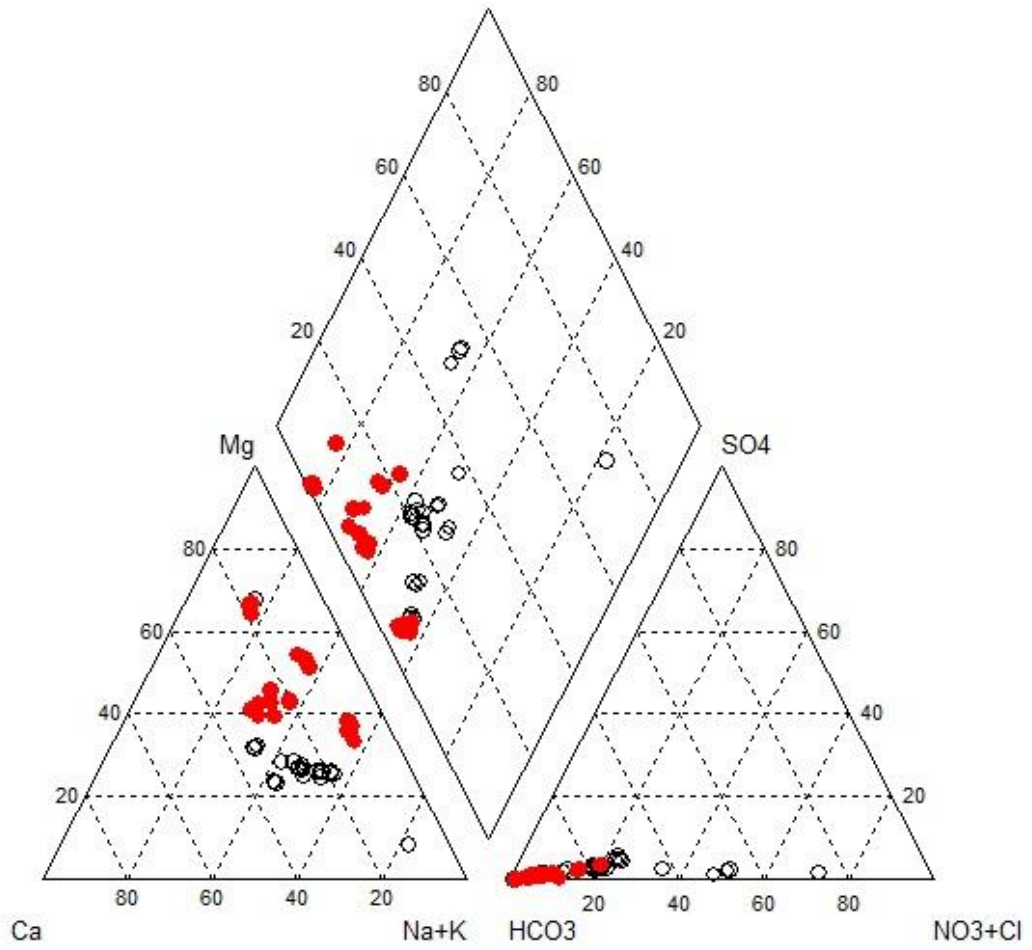


Fig. 29. Piper diagram of water type in groundwater of Seogwipo watershed
 (● circle : Daepo district, ○ circle : Seohong district)

5) 습지 환경과의 관계

바나듐은 pH가 높거나 산화환경에 존재하는 5가의 산화수 상태일 때 가장 이동성이 높은 것으로 보고되고 있다.¹⁶⁾ 따라서, 5가의 바나듐이 환원환경에 놓이면 3가 상태의 바나듐으로 변화하게 되어 이동성이 크게 저해되고 해당 토양층 혹은 대수층에 바나듐이 크게 집적된다.^{16,19)} 따라서 환원환경의 토양층은 바나듐을 공급하는 2차 기원의 역할을 수행할 수 있다.

이에 본 연구에서는 환원환경에 의해 2차 부화된 토양층이 바나듐의 공급원(기원)이 될 수 있는지를 알아보려고 하였다. 수산저수지 주변의 습지지역에 2015년 2월 lysimeter를 0.6 m 및 1.2 m 깊이로 설치하고 6회에 걸쳐 토양공극수를 채수하여 수질을 분석하였고, 동시에 채수한 인근 수산저수지 지표수 및 용천수의 수질 결과와 비교 검토하였다. 그 결과를 Table 22에 나타내었다.

Table 22에서와 같이 0.6 m 및 1.2 m 깊이에서 채수한 토양 공극수의 수질은 전반적으로 유사한 값을 보였으나, 인근의 저수지 및 용천수와는 크게 차이가 있음을 알 수 있었다. 토양공극수의 pH는 7 부근으로 저수지 지표수(평균 pH 5.9) 보다는 높으나 용천수(평균 8.1)보다는 낮은 값을 보였으며, EC는 약 1,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로 저수지(평균 156 $\mu\text{S}/\text{cm}$) 및 용천수(평균 188 $\mu\text{S}/\text{cm}$)에 비해 약 7~8배 높은 값을 보였다. 토양공극수의 높은 EC값은 저수지수 및 용천수에 비해 다량의 이온들이 용존되어 있음을 지시한다.

토양공극수의 산화환원 전위(Eh)는 평균 -52 mV로 환원환경을 나타내고 있으며, 저수지수 및 용천수는 각각 125 mV, 199 mV로 산화환경을 보였다. 특히, 환원환경을 보이는 토양공극수에는 바나듐의 평균 농도가 약 28 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 조사기간 중 제주도 지하수의 평균 농도(11.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ (Table. 10)) 보다 높았고, 산화환경을 보이는 저수지수(평균 2.1) 및 용천수(평균 8.4)에 비해서도 약 3~13 배 높은 값을 보였다. 이러한 결과는 과거 환원환경이 조성된 퇴적층은 바나듐의 부화를 유도하는 주요 기원이라고 보고한 Pourret⁹⁾의 연구 결과와 일치하였다. 아울러, 환원환경으로 인한 탈질과정에 의해 토양공극수에서는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도가 거의 검출되지 않은 반면, 산화환경을 보이는 저수지수 및 용천수에서는 각각 1.9 mg/L 및 4.1 mg/L 을 보였다.

기타 용존 이온에 대해 살펴보면, 토양공극수에서는 중탄산 이온의 농도가 약 1,730 mg/L 로 산화환경의 저수지수(평균 45 mg/L) 및 용천수(평균 63 mg/L)에 비해 27~38배 높았고, Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 농도도 토양공극수가 저수지수 및 용천수보다 각각 3~4배, 15~21배 높은 농도를 보였다. 반면, 토양 중에 흡착되기 어려운 Na^+ , K^+ 및 Cl^- 등은 토양공극수와 수원지수 및 용천수간에 유사한 농도를 보였다. 미량 금속중 Fe 및 Mn은 토양공극수에서 각각 평균 62.6~82.9 mg/L, 6.0~9.8 mg/L를 보였으나, 산화환경의 저수지수 및 용천수에서는 검출한계 이하였다. 이상의 결과를 종합하면, 습지 환경의 토양공극수는 뚜렷이 환원환경을 조성하여 탈질에 의해 질산염 농도가 감소하고 알칼리도(HCO_3^-)는 증가하는 반면 철환원 및 망간환원에 의해 용존 철과 망간의 농도는 증가함을 확인 할 수 있었다.

Table 22의 자료 중 pH, Eh 및 바나듐의 농도를 $\text{Hem}^{18)}$ 에 의해 제시된 pH-Eh 다이어그램에 적용하였고, 그 결과를 Fig. 30에 나타내었다. 그림에서와 같이 토양공극수는 대부분 4가의 $\text{V}(\text{OH})_3^+$ 형태를 보였으며, 일부는 5가의 H_2VO_4^- 를 보이고 있다. 주변 용천수는 H_2VO_4^- 형태의 5가의 바나듐 형태를, 저수지수는 4가와 5가의 바나듐산화수 형태를 보였다.

또한 토양공극수에서의 고농도의 4가 바나듐($\text{V}(\text{OH})_3^+$)의 존재는 유기물과의 흡착 또는 유기산에 의한 환원으로 생각된다. 기존 연구에서도 환원환경의 토양공극수 중에서는 음이온을 띠는 유기물과 흡착이나 휴믹산에 의한 5가 바나듐의 환원이 발생하는 것으로 보고되고 있다.^{92,93)} 따라서 환원환경이 적용되는 습지 지역은 지표근처에서의 바나듐의 2차 부화에 의해 바나듐을 공급하는 기원물질의 역할을 수행할 수 있는 것으로 보인다.

Table 22. Summary of analytical results for soil pore water of wetland, reservoir water, and springwater near Susan Reservoir

Item	Unit	soil pore water (1.2 m)	soil pore water (0.6m)	Reservoir water	Springwater
pH	-	7.1 (6.8~7.3)	6.9 (6.8~7.1)	5.9 (5.8~6.1)	8.1 (7.8~8.3)
EC	μS/cm	1298.3 (1124~1454)	1286.8 (1176~1391)	156.4 (150.2~162.2)	188.3 (186~203)
Eh	mV	-52.2 (-9.4~-79.8)	-51.8 (-12.3~-80.2)	125.4 (120.1~131.7)	199.3 (196.2~205.5)
HCO ₃ ⁻	mg/L	1726.3 (1632~1812)	1725.8 (1588~1796)	44.7 (42.4~46.3)	63.0 (58.2~65.8)
V	μg/L	27.9 (18.9~36.7)	27.1 (17.1~34.9)	2.1 (1.6~2.8)	8.4 (6.9~9.7)
Na ⁺		16.4 (15.8~17.5)	13.4 (1.9~15.8)	9.3 (8.3~9.9)	12.2 (11.6~13.9)
K ⁺		11.0 (8.3~16.2)	12.8 (11.5~14.4)	5.4 (4.4~5.9)	9.1 (5.1~10.4)
Mg ²⁺		122.0 (111~127)	90.1 (84.5~96.6)	5.2 (4.3~5.7)	5.9 (5.1~6.5)
Ca ²⁺		33.0 (29.1~38.1)	37.9 (36.4~38.6)	8.8 (7.2~9.5)	10.8 (10.2~12.0)
Cl ⁻	mg/L	20.2 (17.5~25.5)	20.5 (19.2~22.1)	13.9 (10.1~15.3)	22.1 (18.5~24.2)
NO ₃ -N		0.1(0~0.1)	0.0(0~0.1)	1.9 (1.2~2.5)	4.1 (3.2~4.9)
SO ₄ ²⁻		0.9 (0.1~3.7)	0.9 (0~13.0)	7.9 (6.2~8.5)	5.8 (5.0~6.3)
Fe		62.6 (1.9~111.7)	82.9 (0.7~127.7)	0.0	0.0
Mn		6.0 (4.4~9.9)	9.8 (8.8~11.3)	0.0	0.0
Zn		0.08 (0.01~0.36)	0.03 (0.007~0.110)	0.0	0.0

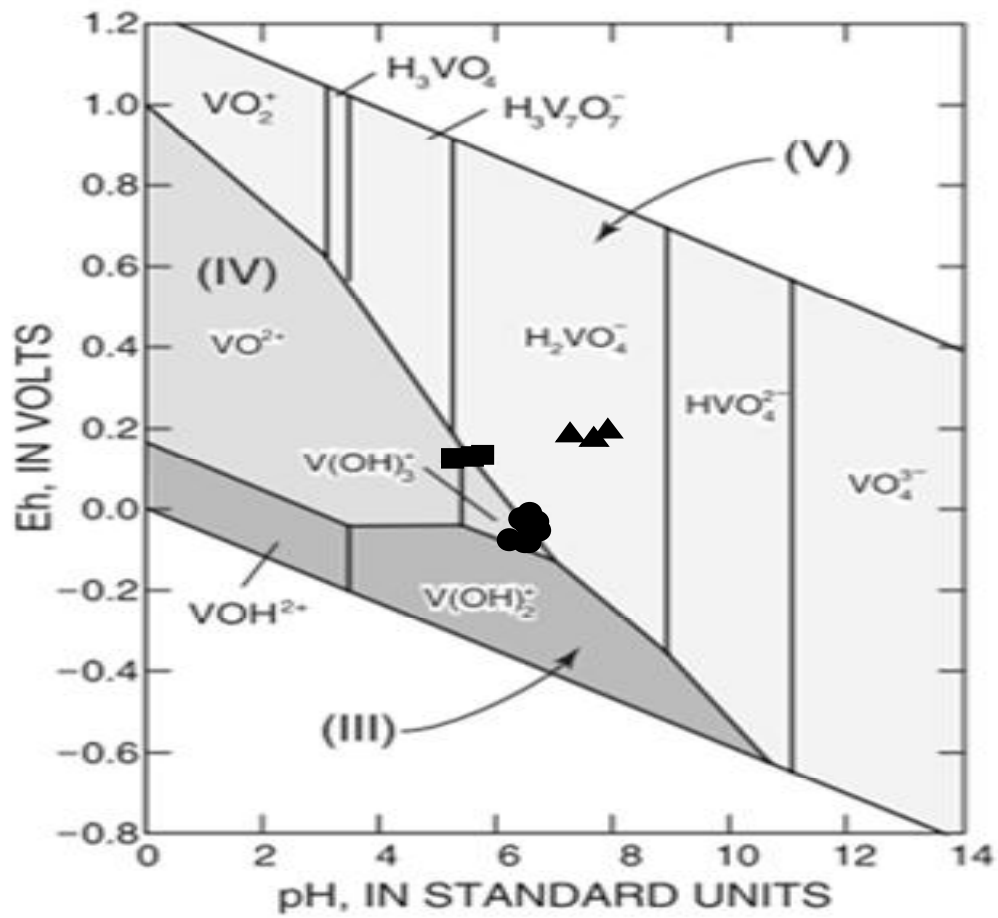


Fig. 30. pH-Eh diagram for inorganic V species (Hem, 1977). Measured V data for (●) soil pore water, (■) reservoir water, and (▲) springwater, were applied.

3. 현무암질 토양의 바나듐 용출 실험

1) 현무암질 토양의 화학조성

제주도 지하수 중 바나듐의 산출 및 거동 특성을 명확히 하기 위하여 바나듐의 기원물질로서 현무암 기원의 토양(고토양)을 대상으로 다양한 용출실험을 수행하고자 하며, 먼저 해변지역에서 용기현상에 의해 노출된 지역인 고산지역에서 채취한 고토양과 인근의 4개 지점에서 채취한 현생토양 및 인근에서 채취한 현무암 시료 3개에 대해 화학분석을 실시하였으며 그 결과를 정리하여 Table 23에 제시하였다. 현무암과 토양 시료 간의 주요 산화물의 함량 차이를 비교하면, 특히 Al_2O_3 와 SiO_2 는 암석에 비해 토양 중에서 현저히 높아진 특성을 보인다. 이는 두 산화물이 풍화과정 중에 잔류성(불용성)이 강하여 점토광물의 형태로 토양 중에 농도가 높아지기 때문이다. 반면, 풍화과정 중 역시 잔류성이 큰 것으로 알려진 철 및 망간 산화물은 토양에서 오히려 다소 낮은 함량을 보여주고 있다. 구성광물의 동정을 위한 추가 분석은 수행되지 않았으나, 이는 토양생성 과정 중 2차 광물로서 철 및 망간 (수)산화광물의 생성(함량)은 풍화 이전 철 함유 1차 규산염광물(휘석류, 감람석류)의 양에 비해 현저히 높지는 않음을 알 수 있었다.

한편, 토양 구성광물은 표면전하에 밀접하게 관련되어, 특히 바나듐, 크롬 등 음이온계 금속이온의 거동과 토양 부화를 조절할 것으로 판단된다.⁶⁷⁾ 그리고 모든 알칼리 및 알칼리 토금속의 산화물은 토양에 비해 암석 중에서 현저히 높는데, 이는 이들 원소가 풍화과정 중 용해성과 이동성이 크기 때문이다. 이에 비해 광물의 수분 함량 및 가연성 성분의 함량을 의미하는 강열감량(LOI)는 암석에 비해 토양 중에 높은 농도로 함유하고 있었다.

Cr, Sr, V, Zn 등 미량원소의 함량(단위: mg/kg) 변화를 살펴보면, 현무암 시료에서는 각각 196~212(평균 204), 236~254(평균 248), 148~155(평균 152), 126~128(평균 127)이며, 토양 시료에서는 각각 98~270(평균 171), 51~139(평균 87), 107~208(평균 142), 84~107(평균 91)이다(Table 23). Sr과 Zn은 토양 내 함량이 암석에 비해 현저히 낮은 경향을 보이는데, 이는 풍화과정 중 이들 원소의

이동성(용해성)이 크기 때문이다.

반면, 친철원소인 Cr과 V는 암석과 토양 간에 큰 함량 차이를 보이지 않았다. Kruskal-Wallis test를 통해 현무암과 토양 시료 간의 바나듐의 함량 차이를 비교·검정한 결과 두 집단 간의 바나듐의 농도 차이는 통계적으로 유의미한 차이를 보이지 않았다($p=0.65$). 따라서 현무암질 암석뿐 아니라 토양도 제주도 지하수의 바나듐 기원물질 평가에서 반드시 고려해야 함을 알 수 있었다.

한편, 본 연구에서의 암석과 토양의 바나듐 함량은 기존에 보고된 제주도 지역 암석의 바나듐 함량 농도 범위와 유사하였다. 참고로, Yu 등⁹⁵⁾은 현무암내 단사 휘석의 바나듐 함량이 평균 235.5 mg/kg, 사방휘석의 경우 평균 94.5 mg/kg로 보고하였으며, Kim⁹⁶⁾은 제주도 전 지역의 63개 토양통에 대한 바나듐의 농도를 분석한 결과 27.6~182.9 mg/kg의 농도 범위를 보고한 바 있다.

Table 23. Compositions of major oxides and minor elements of basaltic rocks and soils in Gosan area of Jeju Island

Inorganic elements or oxides	Unit	Basaltic rocks (BR)				Soils (weathering of basaltic rocks)					
		Ave	BR1	BR2	BR3	Ave	Paleo soil	Soil 1	Soil 2	Soil 3	Soil 4
Cr		204.0	211.6	195.5	204.8	170.6	269.6	97.8	172.0	107.5	206.0
Sr	mg/kg	247.8	254.0	236.2	253.1	87.2	139.1	95.0	51.2	57.8	92.9
V		152.1	154.9	153.6	147.7	142.1	124.9	109.7	160.4	107.1	208.3
Zn		127.2	127.9	127.9	125.7	90.5	89.5	83.6	86.9	85.3	107.1
Al ₂ O ₃		14.0	14.2	13.6	14.3	16.8	16.1	16.3	17.8	16.8	17.2
CaO		7.2	7.2	7.6	6.9	0.5	1.0	0.4	0.3	0.2	0.5
Fe ₂ O ₃ *		12.5	12.4	12.5	12.6	8.6	9.7	6.7	11.2	5.8	9.4
K ₂ O		1.8	1.9	2.0	1.4	0.4	0.4	0.3	0.6	0.4	0.5
MgO		6.7	6.4	7.2	6.5	1.4	2.9	1.0	0.9	1.1	1.2
MnO	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Na ₂ O		3.1	3.2	3.1	3.1	0.8	1.4	1.1	0.3	0.5	0.9
P ₂ O ₅		0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
SiO ₂		52.0	52.2	51.2	52.5	62.8	58.2	67.4	58.5	68.0	61.9
TiO ₂		2.1	2.1	2.0	2.1	1.6	1.7	1.2	2.3	1.1	1.9
L.O.I (loss on ignition)		0.3	0.2	0.4	0.2	6.8	8.3	5.4	7.9	5.8	6.4
Total		-	100.0	100.0	100.0	-	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

※ Fe₂O₃* = FeO+Fe₂O₃

2) 회분식 용출실험

(1) 용출에 미치는 Eh 및 pH의 영향

토양에서 바나듐의 용출은 바나듐을 함유한 일차 광물(대부분 철 함유 규산염광물) 또는 2차 광물(점토광물 또는 철수산화물)의 용해, pH 및 Eh 조건에 따른 바나듐의 화학종 분화(speciation), 그리고 수산화물과 바나듐 간의 흡·탈착 작용과 같은 여러 기작에 의해 복잡하게 조절된다.^{16,17,27)} 본 용출실험에서는 바나듐의 산출과 농도를 조절하는 다양한 기작 중에서 특히 Eh 조건과 pH 조건의 변화가 제주도 고토양으로부터의 바나듐 용출에 어떻게 영향을 주는지를 평가하였다. 앞서 실험방법에서 기재한 바와 같이, Eh 조건을 형성하기 위한 산화제로는 H_2O_2 ²³⁾를 사용하였고, 환원제로는 $Na_2S_2O_3$ 를 사용하였다. $Na_2S_2O_3$ 는 잔류성에 의한 위험도가 적어 환원실험에서 선호되고 있다. pH의 영향을 고찰하기 위해 HCl, NaOH 및 $NaHCO_3$ 를 사용하여 각각 산성, 알칼리성 및 중성 조건을 조성하였다. 이들 추출용액의 농도 범위는 0에서 20 mM이었다.

다양한 농도 조건에서의 용출시험에 의한 용출액의 pH 변화는 Fig. 31과 같다. 예상한 바와 같이, 약알칼리(중성) 용출($NaHCO_3$), 산화 용출(H_2O_2) 및 환원 용출($Na_2S_2O_3$)에 의한 pH 변화는 없었으며, 염기 용출(NaOH)에서는 용출시약의 농도 증가와 더불어 용출액의 pH는 꾸준히 증가하였다. 산 용출(HCl)에서는 용출시약의 농도 증가와 함께 용출액의 pH도 꾸준히 감소하였는데, 이는 토양시료 중 pH 완충능력을 갖는 광물질(특히, 탄산염광물)의 함량이 크지 않음을 알 수 있었다. 또한, 용출 용액의 pH 변화의 일관적인 경향은 본 연구에서 수행된 용출시험이 안정적으로 수행되었음을 의미한다.

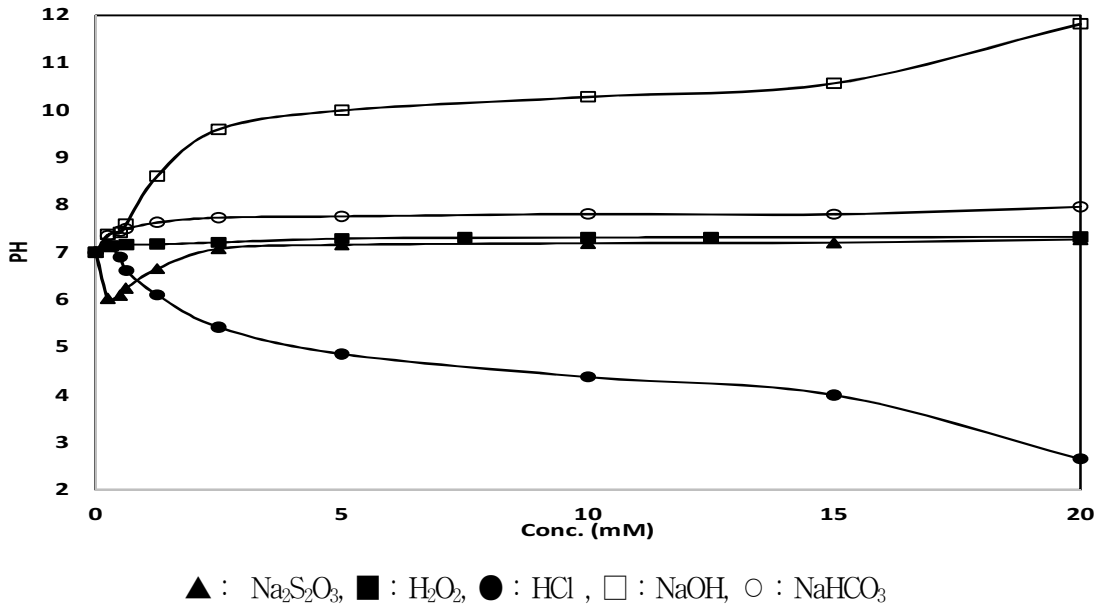


Fig 31. pH values of leachate under different batch leachings of basaltic paleo soil by different leaching solutions.

5가지 상이한 조건에서의 회분식 바나듐 용출실험 결과(Table 24)를 Fig. 32에 도시하였다. 바나듐의 평균 용출 농도($\mu\text{g/L}$)는 모든 용출액 농도 조건에서 알칼리 환경(NaOH) >> 산화 환경(H_2O_2) >> 산성 환경(HCl) > 중성 환경(NaHCO_3) > 환원 환경($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)의 순서로 나타났다. 즉, 알칼리 및 산화 환경일수록 토양의 바나듐 용출이 크게 증가함을 확인하였다. 특히, 알칼리 용출(NaOH)에서는 용출 시약의 농도 증가와 함께 pH가 꾸준히 증가(7.0으로부터 11.8)하면서 바나듐의 용출 농도는 2,870 $\mu\text{g/L}$ 까지 지속적으로 크게 증가하였다. 산화 용출(H_2O_2) 시에는 Eh의 미약한 증가(209부터 250 mV)와 더불어 바나듐의 용출 농도는 114 $\mu\text{g/L}$ 까지 증가하였다. 이에 비하여, 산 용출(HCl), 중성 용출(NaHCO_3) 및 환원 용출($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 시 용출 농도는 모두 13.5 $\mu\text{g/L}$ 이하로서 초기 농도(3.4 $\mu\text{g/L}$)에 비하여 미미하였다.

Table 24. Eh and elemental concentrations (unit: $\mu\text{g/L}$, except Fe, Mn and Al with mg/L) of leachates from basaltic paleo soil using different leaching solutions

Leaching solution		pH	Eh (mV)	V	Al	Fe	Mn	Cd	Cr	Zn
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Ave	6.8	102	42	0.6	46	0.2	0.3	64	360
	Min	6.0	52	34	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	7.3	213	48	0.8	85	0.3	0.8	90	520
NaOH	Ave	9.0	112	1,036	578	121.8	29	43.3	765.8	4820
	Min	7.0	-36	34	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	11.8	213	2,870	1,553	228.0	80	120	2,058	1,309
HCl	Ave	5.5	267	96	0.6	3.2	9.3	1.2	3.3	24.6
	Min	2.6	213	34	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	7.1	421	135	0.8	18.7	38.0	7.6	8.6	91.3
H_2O_2	Ave	7.2	223	58.0	13.4	6.0	0.1	0.7	12.2	8.4
	Min	7.0	209	34	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0
	Max	7.3	250	114.0	32.5	10.5	0.1	0.0	19.0	17.1
NaHCO_3	Ave	7.6	173	7.5	5.8	6.3	0.1	3.1	14.5	142.1
	Min	7.0	134	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	8.0	213	8.9	7.6	10.3	0.1	8.0	29.0	264.1

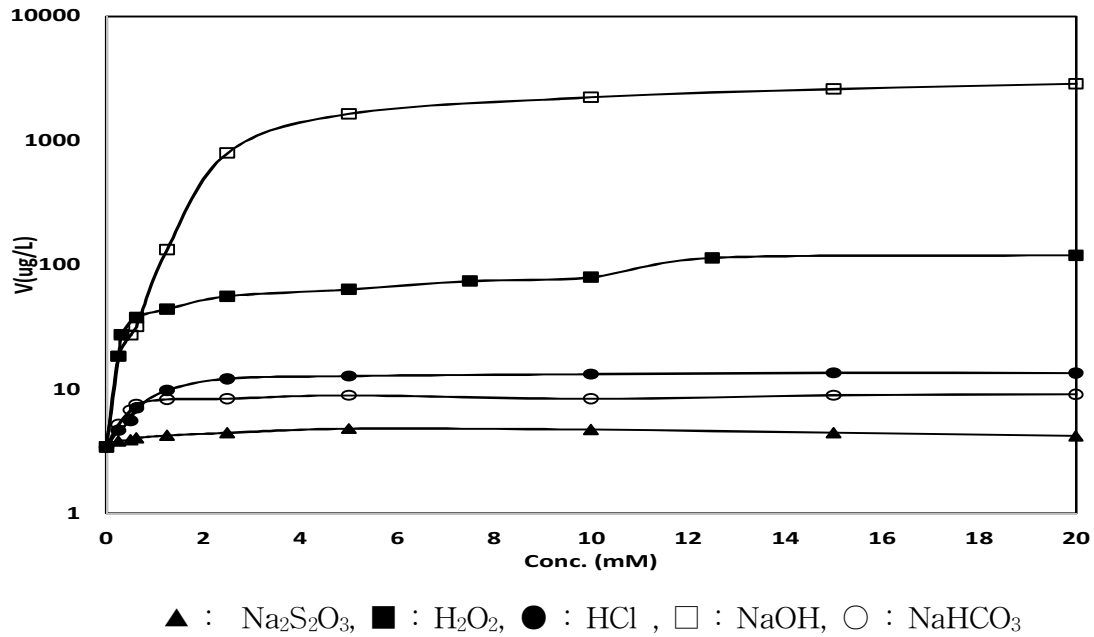


Fig. 32. Concentrations of vanadium leached from basaltic paleo soil by different leaching conditions.

Table 25는 각 용출액의 각 농도에 대해 용출된 바나듐 함량과 토양 중 바나듐 함량(124.9 mg/kg)과의 비율(%)을 비교하여 나타낸 것이다. 5 g의 고토양 중에 함유되어 있는 바나듐의 양은 624.5 µg 이다. Table 24 및 Fig. 32 에서와 같이 가장 용탈 효율이 좋은 20 mM NaOH 에서 용탈되는 바나듐의 농도는 143.51 µg 으로 고토양 중에 함유되어 있는 바나듐의 22.98%가 용출되었으며, 이는 H₂O₂ 비해 약 24배(6.00 µg), HCl의 209배(0.68 µg), NaHCO₃ 의 328배(0.46 µg), Na₂S₂O₃의 766배(0.21 µg)로 용출됨을 알 수 있었다. 다음으로 용탈 효율이 좋은 산화환경의 H₂O₂ 용출액에서는 0.96%의 용출율을 보였고, 기타 용출액에서는 산성 용출액인 HCl의 경우 0.11 %, 중성의 용출액인 NaHCO₃에서 0.07%, 환원 용출액인 Na₂S₂O₃에서는 0.03% 용출율로 현무암 기원 고토양으로 부터 산성, 중성 및 환원 용출액에 의해서는 바나듐의 용출은 미미한 것으로 판단된다.

Table 25. Comparison of vanadium content leached for each leaching solution with that of paleo soil (624.5 μg)

Conc. (mM)	Content (μg) of vanadium leached and its ratio to paleo soil (%)									
	H_2O_2		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		HCl		NaOH		NaHCO_3	
	μg	%	μg	%	μg	%	μg	%	μg	%
0	0.17	0.03	0.17	0.03	0.17	0.03	0.17	0.03	0.17	0.03
0.25	0.92	0.15	0.19	0.03	0.23	0.04	0.92	0.15	0.26	0.04
0.5	1.89	0.30	0.20	0.03	0.28	0.04	1.36	0.22	0.34	0.05
0.625	2.20	0.35	0.20	0.03	0.35	0.06	1.59	0.25	0.38	0.06
1.25	2.80	0.45	0.21	0.03	0.49	0.08	6.66	1.07	0.42	0.07
2.5	3.17	0.51	0.22	0.04	0.61	0.10	39.81	6.37	0.42	0.07
5	3.70	0.59	0.24	0.04	0.64	0.10	82.11	13.15	0.45	0.07
10	3.98	0.64	0.24	0.04	0.66	0.11	111.59	17.87	0.42	0.07
15	5.69	0.91	0.22	0.04	0.68	0.11	130.07	20.83	0.45	0.07
20	6.00	0.96	0.21	0.03	0.68	0.11	143.51	22.98	0.46	0.07

(2) 알칼리 용출에서의 바나듐의 거동 평가

바나듐 용출이 가장 현저했던 알칼리 용출(NaOH)에서의 바나듐 및 기타 원소 (Al , Fe , Mn , Cr)의 용출 결과 및 용출 용액의 pH와 Eh 변화를 Fig. 33에 도시하였다. 첨가된 용출액(NaOH)의 농도 증가와 더불어 pH는 초기 7.0에서 약 10까지 증가한 후 미약한 증가 경향을 나타내었고, 산화-환원전위(Eh)는 pH와 정반대의 경향, 즉 거울상(mirror image)을 나타내었다(Fig. 33b). pH의 변화 경향은 특히 용존 Fe와 Al의 변화양상과 동일하였다(Fig. 33a). Fe는 Al과 함께 대표적으로 수 환경에서 양쪽성(amphoteric) 염기의 특성을 나타낸다. 따라서 Fe(또는 Al) 산화물이나 수산화물(예: ferrihydrite)은 강산 조건 뿐 아니라 강알칼리(>8-9) 조건에서 용해도가 크게 증가하며, 이러한 강알칼리 조건에서의 수화(용해) 반응은 pH를 다시 낮추는 역할을 한다.^{97,41)} 본 알칼리 용출 실험에서는 고농도 알칼리 침출, 즉 보다 높은 pH 조건에서의 용출일수록 용존 Fe의 농도는 증가하고 Eh는 감소하였으나, 이때 pH의 증가는 미약하였다. 따라서 이러한 현상은 토양 내 미량으로 존

재하는 철 (수)산화물의 수화 용해반응을 나타내는 것으로 판단된다.

홍미롭게도 용출액의 농도 증가에 따라 용존 Fe와 Al의 농도가 증가하면서 용출된 V, Cr과 Mn의 농도는 꾸준히 증가하였다(Fig. 33a). V과 Cr은 수환경에서 산소 음이온(oxyanions)을 띠는 대표적인 친철원소이며,^{6,23)} 따라서 높은 pH 조건에서는 음(-) 전하를 띠는 철(수)산화물의 표면에 흡착되지 못하고 탈착된다.^{16,17)} 자연계의 토양환경에서 흔히 나타나는 ferryhydrite와 goethite 등 철(수)산화물의 영전하점(PZC)는 일반적으로 pH 7~9로 알려졌다.^{98,99)} 따라서 본 회분식 용출실험에서 알칼리 조건에서의 V와 Cr의 농도 증가는 주로 철(수)산화물에 흡착되어 있던 이들 금속의 탈착 용해와 관련이 있을 것으로 판단된다.

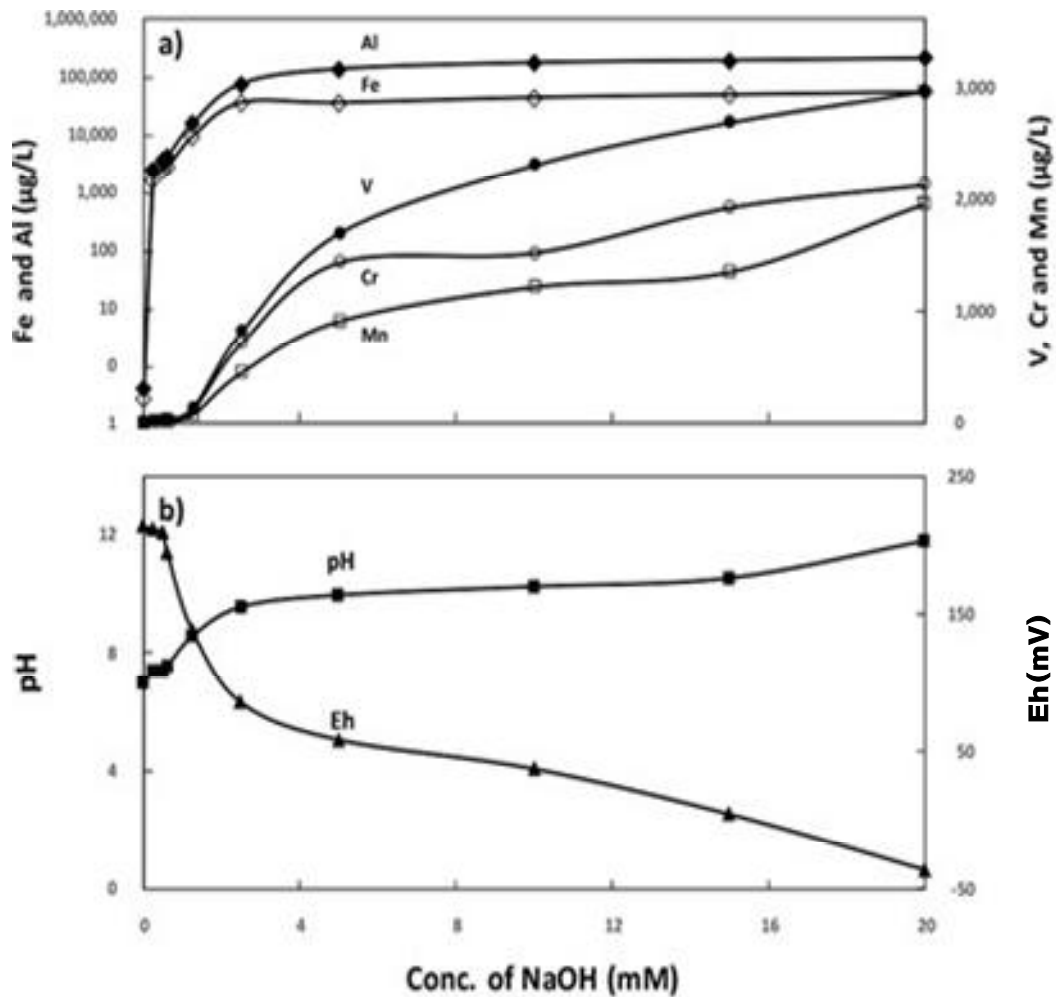


Fig. 33. Changes of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with $\mu\text{g/L}$) of leachates from basaltic paleo soil by batch leaching with increasing concentrations of NaOH.

(3) 산화 용출에서의 바나듐의 거동 평가

대표적인 산화제인 H_2O_2 (농도: 0~20 mM)를 이용한 산화 용출 실험의 결과는 Fig. 34와 같다. 위에서 기술한 염기 용출(NaOH)에 비해서는 용출된 바나듐의 농도는 현저히 낮았지만, 다른 용출 방식에 비해서는 의미 있는 용출 결과를 나타내었다. 첨가된 용출액(H_2O_2)의 농도 증가와 더불어 Eh는 최대 약 250 mV까지 뚜렷이 증가하였고, pH는 초기 7.0에서 7.3까지 미약하게 증가하였다(Fig. 34b). 이

러한 pH 상승은 산화제의 투입에 따라 토양 내 휘석류 등의 철 함유(II) 규산염광물(환원상태)이 용해됨에 따라 알칼리 이온이 용출된 결과로 판단된다. 또한, 산화제의 투입 농도 증가와 더불어 Al과 Fe의 농도는 각각 최대 32,500 $\mu\text{g/L}$ 및 10,500 $\mu\text{g/L}$ 까지 크게 증가하였다(Table 24, Fig. 34b). 이 역시 철 함유 규산염광물의 용해를 지시한다. 바나듐은 pH, Al, Fe의 농도 증가와 더불어 용출량이 최대 114 $\mu\text{g/L}$ 까지 지속 증가하였다(Fig. 34a). 앞서 기술한 바와 같이, 바나듐은 휘석류 등의 철 함유 규산염광물의 Fe(II)을 치환하여 존재하는 것으로 판단된다.

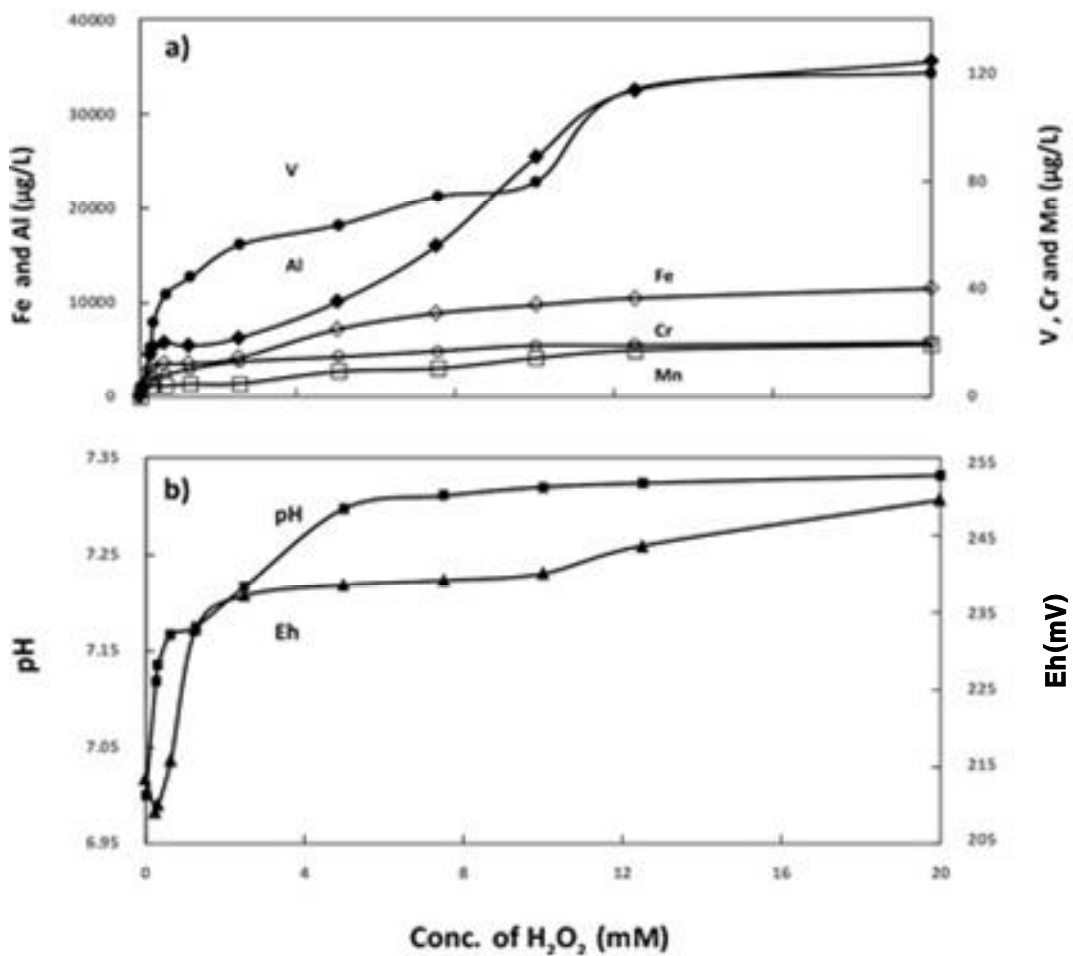


Fig. 34. Changes of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with $\mu\text{g/L}$) of leachates from basaltic paleo soil with increasing concentrations of H_2O_2 .

(4) 회분식 용출실험 결과 평가

본 연구에 적용된 다양한 수환경 조건에서의 회분식 용출실험 결과, 고농도 바나듐 지하수의 생성을 위해서는 물-토양 반응의 지구화학적 조건이 알칼리-산화 환경이 조성되어야 함을 알 수 있었다. 이에 비해, 환원 조건에서는 토양으로부터의 바나듐 용출은 거의 일어나지 않았다. 본 연구에서는 토양시료의 구성물질 조성에 대한 정량 연구를 수행하지는 못하였으나 용출 조건 별로 pH-Eh 변화에 따른 Fe, Al, Cr, V의 용출 특성을 종합하여 보면, 가장 높은 바나듐 용출 농도를 나타낸 알칼리 용출에서는 주로 철(수)산화물에 흡착되어 있던 바나듐의 탈착 용해가 진행된 것으로 판단되며, 다음으로 의미 있는 용출 결과를 보여준 산화 용출에 의해서는 휘석류 등 잔류상 철 함유 규산염광물의 용해에 따라 바나듐이 용출된 것으로 판단된다. 향후 Rauret 등¹⁰⁰⁾에서 제시한 다단계 추출시험을 활용하여 토양 중 바나듐의 존재형태(speciation)에 대한 해석을 수행함이 유용할 것이다.

알칼리 및 산화 조건에서의 바나듐의 용출 농도(용해도) 증가는 용존 바나듐의 중분화(speciation)에 대한 Eh-pH 관계도¹⁸⁾로 잘 설명될 수 있다. 바나듐은 3가 및 4가에 비해 5가 상태일 때 이동성이 가장 크며, 5가의 바나듐은 알칼리 조건에서 더 안정한 것으로 보고되었다.⁶⁾ 즉, 5가의 바나듐은 알칼리(pH > 7) 산화환경(Eh > 200 mV) 조건에서 이동성이 커지므로, 본 연구에서 수행된 용출실험의 결과와 같이 수용액의 Eh와 pH가 높은 알칼리-산화 환경에서 용해도가 높아진다. 또한, VO²⁺와 같은 산소양이온(oxycation)으로 존재하는 4가의 바나듐에 비하여 5가의 바나듐은 H₂VO₄⁻와 HVO₄²⁻ 등의 산소 음이온(oxyanion)으로 존재하며, 따라서 강한 알칼리 조건에서는 5가의 바나듐은 음(-)의 표면전하를 띠는⁹⁹⁾ 철(수)산화물에 흡착되지 않고 높은 이동성을 갖게 되는 것이다.^{16,19)} 반면, 동일한 알칼리 pH 조건에서 4가의 바나듐은 철(수)산화물 또는 점토광물의 표면에 쉽게 흡착되어 용출이 저해되고 용해도가 낮아지는 특징을 갖는다.

3) 이산화탄소 및 공기 폭기 조건에서의 용출실험

특정 시약을 사용하여 환경 조건을 인위적으로 조성하고 수행된 회분식 용출 실험과는 달리, 이산화탄소를 주입하여 자연 조건과 유사한 환경을 구축하여 용출실험을 수행하였다. 즉, 이산화탄소의 주입을 조절하여 토양 용출 시의 pH를 변화시키고 이에 따른 바나듐과 금속성분의 용출 농도 변화를 고찰하였다. 용출 바나듐의 농도와 pH 변화는 Fig. 35와 같다.

회분식 용출실험의 고/액비 조건과 동일하게 준비한 반응용기에 이산화탄소를 과포화 상태로 폭기한 상태에서 일 단위로 연속 추출한 용출액의 pH는 이산화탄소 용해 평형에 있는 자연 강우(pH 5.6)와 유사한 5.45~5.58을 유지하였다. 이때 바나듐의 용출 농도는 용출 시간에 관계없이 대략 8~9 $\mu\text{g/L}$ 의 일정한 범위를 보여주었다(Fig. 34). 이러한 용출 농도는 Song 등²⁴⁾에 의해 보고된 제주도 지하수에서의 일반적인 바나듐 함량 수준과 유사하다. 토양 중에 함유된 양과 용출된 양과의 함량을 비교해보면 토양 2 kg중에 함유된 바나듐의 농도는 총 249.8 mg이 함유되어 있고 이를 이산화탄소로 폭기하면서 용출했을 경우 평균 농도는 8.6 $\mu\text{g/L}$ 로 16 L에 포함된 함량은 0.137 mg으로 이는 전체의 함량의 0.05%가 용출되는 것으로 환산되었다.

이산화탄소를 폭기한 상태에서의 본 용출 실험 결과의 의미는 다음과 같다. 첫째, 일반적인 지표 풍화환경에 해당하는 이산화탄소 개방계의 용해평형 조건에서는 현무암질 토양의 강우 용출에 의해 수 ppb의 저농도 바나듐 용출이 발생할 수 있다. 둘째, 그러나 이러한 환경에서는 수환경의 pH가 약산성으로 낮아서 바나듐은 4가를 띠는 것으로 보이며, 따라서 잔류상 일차 규산염광물(휘석류)의 용해에 의해 용출된 바나듐은 대부분이 2차 생성 철(수)산화물에 흡착되면서 용출액에서의 바나듐 함량은 높지 못한 것으로 판단된다.

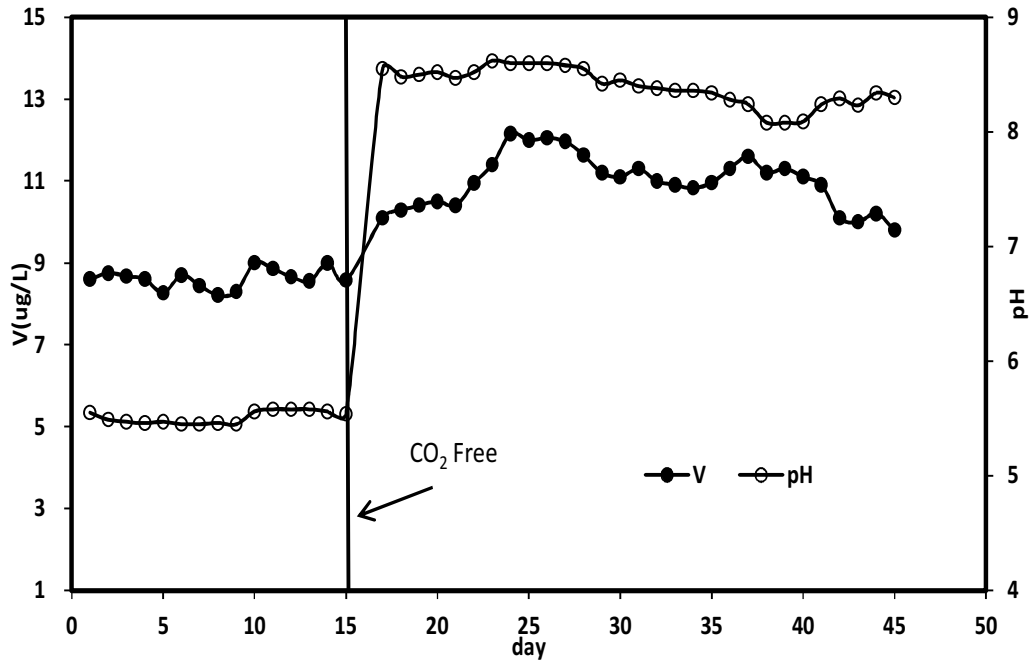


Fig. 35. Changes of pH and V concentration (unit: $\mu\text{g/L}$) of leachates from basaltic paleo soil by continuous batch leaching with or without CO_2 saturation.

한편, 이산화탄소 폭기상태의 용출실험 이후에는 이산화탄소를 제거한 공기로 폭기하면서 연속 용출을 지속하였다. 공기의 폭기에 따라 용출액의 pH는 곧바로 8.48~8.62로 크게 상승하였으며, 이때 용출 바나듐의 농도도 9.7~12.2 $\mu\text{g/L}$ 로 증가하였다(Fig. 35). 본 실험 조건에서의 바나듐 용출 농도는 Song 등²⁴⁾ 보고한 제주도 지하수에서의 바나듐 평균 농도 11.2 $\mu\text{g/L}$ 과 매우 유사하다. 이를 앞에서와 같이 함량과 비교했을 경우에는 평균 11.0 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로서 함량은 0.176 mg를 함유하고 있어 전체 함량인 249.8 mg의 0.07%가 용출되는 것으로 나타났다. 이산화탄소 폭기 이후의 pH 증가는 토양 구성광물들, 특히 염기성 규산염광물의 순차적 용해에 의한 결과로 해석되며, 이때 용출액의 pH가 알칼리성을 띄면서 바나듐의 존재형태는 5가 바나듐으로 변화하게 되고, 이에 따라 흡착 기작은 감소하는 것으로 판단된다. 한편, Harita 등⁷⁷⁾은 호소 환경의 침전물과 물을 채취하여 본 연구와 유사하게 이산화탄소 폭기 실험을 수행하였는데, pH 증가가 발생하면 암석질의 침전물과 부유입자로부터 바나듐이 용출된다고 해석하였다.

Table 26은 용출실험에서의 용출액의 pH, EC, 산화-환원전위 및 원소들의 함량 사이의 상관성을 분석한 결과이다. pH, Al, Cr, Fe, Mn, Zn 사이에 높은 유의수준($p < 0.01$)의 상관성을 나타냈으며, 특히 용출 바나듐의 농도는 pH, Al, Cr, Fe, Mn, Zn과 각각 0.668, 0.997, 0.998, 0.894, 0.998의 높은 정(+)의 상관성을 나타내었다. 이는 이산화탄소 또는 공기 폭기 환경에서의 토양 용출 시에 V은 Al, Cr, Fe, Mn, Zn 등 친철원소와 동반 용탈되었음을 지시한다. 이들 친철원소를 포함하는 토양 구성광물로는 1) 잔류성 일차 규산염광물(휘석류 등)과 2) 풍화 중에 생성된 이차광물(철(수)산화물, 점토광물)일 것으로 생각된다. pH가 다른 친철원소들에 비해 다소 낮은 상관성을 보이는 것은 앞서 기술한 바와 같이 철(수)산화물의 용해-침전이 양쪽성 염기의 특성상 pH 조건에 따라 다소 복잡하기 때문으로 보인다.

Table 26. Correlations between variables of leachates from basaltic paleo soil by continuous batch leaching with or without CO₂ saturation

	pH	EC	Eh	Al	Cr	Fe	Mn	Sr	Zn
pH	1								
EC	-0.219	1							
Eh	-.687**	-0.133	1						
Al	.672**	-0.07	-.597**	1					
Cr	.669**	-0.07	-.593**	1.000**	1				
Fe	.665**	-0.058	-.591**	.994**	.994**	1			
Mn	.307*	.105	-.402**	.897**	.898**	.892**	1		
Sr	-.528**	.552**	.158	.178	.182	.181	.578**	1	
Zn	.642**	-0.056	-.585**	.998**	.998**	.995**	.911**	.22	1
V	.668**	-0.065	-.585**	.997**	.998**	.998**	.894**	.179	.998**

Significance (p value): * = <0.05, ** = <0.01

V. 결 론

2006년부터 2015년 까지의 제주도 지하수 수질자료 및 습지환경의 토양공극수 수질자료를 이용하여 지하수 내의 바나듐 산출 및 거동 특성을 살펴 보았으며, 또한 지하수 중 바나듐의 산출 및 거동 특성을 명확히 하기 위하여 제주도 현무암 기원 고토양을 대상으로 다양한 지화학적 조건(Eh 및 pH) 및 실제 자연 환경 하에서의 pH 영향의 회분식 용출실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 조사기간 동안 지하수 중 용존 바나듐의 농도는 0.2~71.0 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 평균 12.6 $\mu\text{g/L}$ 을 나타내었다. 바나듐은 지역적으로 밀집 부존하는 특징을 나타내었으며, 시간적인 변화, 지표지질, 토지이용도 및 고도별과는 유의성이 없음을 알 수 있었다.

2) 바나듐은 특히 pH, Cl^- , Na^+ , K^+ 와 유의성 있는 양의 상관성을 나타내었으며, 인위오염의 지표인 질산성질소와는 유의성 있는 음의 상관성을 나타내었고, 미량원소 중에서는 As, Cr, Al 등의 친철원소와 유의성 있는 양의 상관성을 보였다.

3) 지구화학적으로 바나듐의 농도는 특히 지하수의 pH에 의해 농도가 조절되는 것으로 해석되었다. 즉, 고농도(>30 $\mu\text{g/L}$) 바나듐을 함유하는 지하수는 대체적으로 8.0 이상으로 전형적인 물-암석반응에 의해 수질이 지배되는 지하수에서 고농도 바나듐이 산출되는 반면, 인위 오염의 영향을 반영하는 Na-Ca-Cl(NO_3) 유형에서는 바나듐 농도가 현저히 낮아진다.

4) 탄산염은 바나듐과 착물 및 침전을 형성하는 기작에 의해 탄산염의 농도가 높은 지하수에서는 바나듐이 거의 검출되지 않은 특성을 보였다.

5) 유기물질이 풍부하여 환원환경을 나타내는 습지의 토양공극수는 유기물에 의한 환원 및 착물 형성 등에 의하여 바나듐 농도가 부화되어 있음을 알 수 있었으며, 따라서 습지지역은 바나듐의 공급원이 될 수 있다고 판단된다.

6) 현무암 기원 고토양으로부터 바나듐의 용출에 미치는 산화-환원 조건과 pH

조건을 검토한 결과, 고농도 바나듐 지하수가 생성되기 위해서는 물-토양 반응의 지구화학 조건이 알칼리-산화 환경이어야 하며, 또한 용출 조건 별 pH-Eh 변화에 따른 Fe, Al, Cr, V의 용출 특성을 종합하면, 알칼리 용출에서는 주로 철(수)산화물에 흡착되어 있던 V의 탈착 용해가 진행되었고, 산화 용출에서는 휘석류 등 잔류상 철 함유 규산염광물의 용해에 의해 바나듐이 용출된 것으로 판단되었다.

7) 이산화탄소를 과포화 상태로 포기한 상태에서 15일 동안 일 단위로 연속 추출한 용출실험에서는 pH 5.45~5.58에서 8~9 $\mu\text{g/L}$ 의 바나듐이 용출되었다. 15일 이후 이산화탄소를 제거한 공기로 포기한 상태에서는 용출액의 pH는 8.48~8.62로 상승하고 바나듐 용출 농도는 제주도 지하수에서의 바나듐 평균 농도(11.2 $\mu\text{g/L}$)와 유사하게 9.7~12.2 $\mu\text{g/L}$ 로 증가하였다. 또한 용출 바나듐의 농도는 pH, Al, Cr, Fe, Mn, Zn과 높은 상관성을 나타내었다.

본 연구결과는 기능성 바나듐의 활용을 위한 효율적인 탐사·개발 지침으로 활용될 것으로 판단되며, 또한 수환경에서 바나듐과 유사한 거동을 보이는 음이온계 금속(예: As, Cr, U, Se 등)의 분포와 거동에 대한 이해를 증진시키는데 기여할 것이다.

VI. 참고문헌

1. APHA, 2009, <http://www.apha.org/policies-and-advocacy/public-health-policy-statements>.
2. Shechter, Y., "Insulin-mimetic effects of vanadate: Possible implications for future treatment of diabetes," *Diabetes*, **39**, 1~5(1990).
3. Rehder, D., "Biological and medicinal aspects of vanadium," *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 604~617(2003).
4. Jiang, J. F. and Hao, G. L., "Effect of vanadium in nutrition," *Feed Ind.*, **25**, 29~32(2004).
5. Reimann, C. and de Caritat, P., "Chemical elements in the environment," *Springer Verlag, Berlin*(1998).
6. Nriagu, J. O., "History, occurrence, and use of vanadium. In: Nriagu, J. O. (ed.), *Vanadium in the Environment, Part 1: Chemistry and Biochemistry*," *John Wiley & Sons Inc., New York*, 1~24(1998).
7. Shiller, A. M. and Boyle, E. A., "Dissolved vanadium in rivers and estuaries, Earth Planet," *Sci. Lett.*, **86**, 214~224(1987).
8. Shiller, A. M. and Mao, L., "Dissolved vanadium in rivers: effect of silicate weathering," *Chem. Geol.*, **165**, 13~22(2000).
9. Pourret, O., Dia, A., Gruau, G., Davranhe, M. and Coz, M. B. L., "Assessment of vanadium distribution in shallow groundwaters," *Chem. Geol.*, **294~295**, 89~102(2012).
10. Koh, D. C., Plummer, L. N., Solomon, D. K., Busenberg, E., Kim, Y. J. and Chang, H. W., "Application of environmental tracers to mixing, evolution, and nitrate contamination of ground water in Jeju Island, Korea," *J. Hydrol.*, **327**, 258~275(2006a).
11. Jung, H. W., Yun, S. T., Kim, K. H., Oh, S. S. and Kang, K. G., "Role of

- an impermeable layer in controlling groundwater chemistry in a basaltic aquifer beneath an agricultural field, Jeju Island, South Korea,” *Appl. Geochem.*, **45**, 82~93(2014).
12. Koh, D.C., Chang, H. W., Lee, K. S., Ko, K. S., Kim, Y. and Park, W. B., “ Hydorgechemistry and environmental isotopes of groundwater in Jeju volcanic island, Korea : implications for nitrate contamination,” *Hydrol. Process*, **19**, 2225~2245(2005).
 13. Fiorentino, C. E., Paoloni, J. D., Sequeira, M. E., and Arosteguy, P., “The presence of vanadium in groundwater of southeastern extreme the pampean region Argentina: Relationship with other chemical elements,” *J. Contami. Hydrology*, **93**(1~4), 122~129(2007).
 14. Tenyacov, V. A.. “The geochemistry of vanadium in bauxites,” *Geokhimiya*, **16**, 773~778(1965).
 15. Taylor, R. M. and Giles., J. B., “The association of vanadium and molybdenum with iron oxides in soils,” *J. Soil Sci.*, **21**, 203~215(1970).
 16. Wehrli, B. and Stumm, W., “Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 69~77(1989).
 17. Peacock, C. L. and Sherman, D. M., “Vanadium(V) adsorption onto goethite at pH 1.5 to 12: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 1723~1733(2004).
 18. Hem, J. D., “Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 527~538(1977).
 19. Cinti, D., Poncia, P. P., Brusca, L., Tassi, F., Quattrocchi, F. and Vaselli, O., “Spatial distribution of arsenic, uranium and vanadium in the volcanic-sedimentary aquifers of the Vicano-Cimino volcanic district (Central Italy),” *J. Geochem. Explor.*, **152**, 123~133(2015).
 20. Macfarlane. A. W. and Holland, H. D., “The timing of alkali

- metasomatism in paleosols,” *Canadian Mineral.*, **29**, 1043~1050(1991).
21. Lu, X., Johnson, W. D. and Hook, J., “Reaction of vanadate with aquatic humic substances: an ESR and 51V NMR study,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2257~2263(1998).
 22. Oh, T. G., Kim, S. R., Kim, Y. J., Kim, S. H., and Lim, Y. K., “Studies of commercialization & development of the functional mineral (vanadium) water in Jeju groundwater(II),” *Report of Jeju Special Self-Governing Provincial Institute of Health and Environment*, **18**. 197~219(2007).
 23. Yang, C. S., Hyun, I. H., Kim, J. J., Ko, E. A. and Kim., S. M., “Study of groundwater environment for the development of economic vanadium water,” *Report of Jeju Special Self-Governing Province Institute of Health and Environment*, **22**, 151~172(2011).
 24. Song, Y. C., Oh, S. S., Hyun, I. H., Oh, T. G. and Kim, S. M., “Distribution of vital mineral groundwater,” *Report of Jeju Special Self-Governing Provincial Environmental Resources Institute*, **2**, 254~267(2009).
 25. Koh, D. C., Chae, G. T., Ryu J. S., Lee, S. G. and Ko K. S., “Occurrence and mobility of major and trace elements in groundwater from pristine volcanic aquifers in Jeju Island, Korea,” *Applied Geochem.*, **65**, 87~102(2016).
 26. Misund, A., Frengstad, B., Siewers, U., and Reimann, C. “Variation of 66 elements in European bottled mineral waters,” *The Science of the Total Environment*. **243~244**, 21~41(1999).
 27. Wright, M, T. and Belitz, K., “Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater,” *Groundwater*, **48**, 515~525(2010).
 28. Fleischer, M. “Glossary of mineral species. Tucson: Mineralogical Record, Inc”(1987).
 29. Collier, R. W., “Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean,” *Nature*, **309**, 441~444(1984).

30. Butler, A, "Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms," *Science (New York, N.Y.)*, **281**(July), 207~210(1998).
31. Yun, S. T., Hyun, I. K., Kim, H., Oh, J. S., Jung, J. H., Yu, Y. K., "Occurrence of vanadium in volcanic rock groundwater," *Research Report of Jeju Green Environment Center (15-18-02-04-26-05)*, 1~88(2015).
32. Singh, B., and Gilkes, R. J., "Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia," *J. Soil Science*, **43**(1), 77~78(1992).
33. Schwertmann, U. and Pfab, G., "Structural vanadium and chromium in lateritic iron oxides: Genetic implications," *Geoch. Cosmoch. Acta*, **60**(21), 4279~4283(1996).
34. Breit, G.N., and Wanty, R.B., "Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical, controls during deposition and diagenesis," *Chemical Geology*, **91**(2), 83~97(1991).
35. Goodman, B.A., and Cheshire, M.V., "The bonding of vanadium in complexes with humic acid: An electron paramagnetic resonance study," *Geochi. Cosmochi., Acta*, **39**(12), 1711~1713(1975).
36. Wilson, S.A., and J.H. Weber, "An EPR study of the reduction of vanadium (V) to vanadium (IV) by fulvic acid," *Chemical Geology*, **26**(3~4), 345~354(1979).
37. Lu, Y., Haushalter, R. C. and Zubietta, J., "Hydrothermal synthesis and structural characterization of a three-dimensional organically-templated vanadium phosphate [H₃NCH₂CH₂NH₃][(VO)₃(H₂O)₂(PO₄)₂(HPO₄)]," *Inorganica Chimica Acta*, **268**, 257~261(1998).
38. Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G., "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Applied Geochem.*, **17**(5), 517~568(2002).
39. Scheffer, F. and Schachtschabel, P., "Lehrbuch der Bodenkunde(12th edn.) Enke"(1989).

40. Negrel, P. and Lachassagne, P., "Geochemistry of the Maroni River(French Guiana) during the low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics," *J. Hydrology*, **237**, 212~233(2000).
41. Appelo, C. A. J. and Postma, D., "Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition," *Balkema, Amsterdam*(2005).
42. Lorite Herrerea. M., Jimenez-Espinosa, R., Jimenez-Millan, J., and Hiscock, K. M., "Integrated Hydrochemical assessment of the quaternary alluvial aquifer of the Guandalquivir River, southern Spain," *Applied Geochem.*, **23**(8), 2040~2054(2008).
43. Kang, K. G., "Studies on the hydrogeochemical processes and characteristics of groundwater in the Pyosun watershed, Jeju province, Korea," *DhD Thesis, Jeju National University*(2010).
44. Gislason, S. R. and Eugster, H. P., "Meteoritic water-basalt interactions. II. A field study in N.E.Iceland," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**, 2841~2855(1987).
45. Gislason, S. and Arnorsson, S., "Dissolution of primary basaltic minerals in natural water: saturation state and kinetics", *Chem. Geol.* **105**, 117~135(1993).
46. Gislason. S., Arnorsson, S. and Armannsson, A., "Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover," *Am. J. Sci.* **296**, 837~907(1996).
47. Aiuppa, A., Allard, P., D'Alessandro, W., Michel, A., Parello, F., Treuil, M. and Valenza, M., "Mobility and fluxes of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano(Sicily)," *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**: 1827~1841(2000).
48. Cruz, J. V. and Amaral C. S., "Major ion chemistry of groundwater from perched-water bodies of the Azores(Portugal) volcanic archipelago," *Applied Geochemistry*, **19**, 445~459(2004).

49. Peters, S. C. "The origins and geochemical behavior of arsenic in a fractured bedrock aquifer, New Hampshire"(2001).
50. Park, K. H., Cho, D. L., Kim Y. B., Kim, J. C, Cho, B. W., Jang, Y. N., Lee, S. R., Son, B. K., Cheon, H. Y., Lee, H. Y. and Kim, Y. U., "Geologic report of the Seogwipo-Hahyori sheet (1:50,000)," *Jeju Provincial Government*, 163(2000).
51. Won, J. H., Lee, J. Y., Kim, J. W., and Koh, G. W., "Groundwater occurrence on Jeju Island, Korea," *Hydrogeology J.*, **14**(4), 532~547(2006).
52. Koh, G. W., Kang, B. R. and Moon, D. C., "Hydrogeological features and groundwater management systems of Jeju Island," *In Proceedings of the Jeju Hawaii Water Forum, Jeju, Korea*, 325~362(2006b).
53. Hahn, J., Lee, Y., Kim, N., Hhn, C. and Lee, S., "The groudwater resources and sustainable yield of Cheju volcanic island," *Korea, Environ. Geol.*, **33**, 43~53(1997).
54. Kim, Y., Lee, K. S., Koh, D. C., Lee, D. H., Lee, S. G., Park, W. B., Koh, G. W. and Woo, N. C., "Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea," *J. Hydrol.*, **270**, 282~294(2003).
55. Sohn, Y. K., Park, J. B., Khim, B. K., Park, K. H. and Koh, G. W., 2002., "Stratigraphy, petrochemistry and Quaternary depositional record of the Songaksan tuff ring, Jeju Island, Korea," *J. Volcanol, Geotherm.* **119**, 1~20(2002).
56. Sohn, Y. K., "Hydrovolcanic processes forming basaltic tuff rings and cones on Cheju Island, Korea," *Geological Society of America Bulletin*, **108**(10), 1199~1211(1996).
57. Yoon, K. P. and Hwang, C. L., 1995, "Multiple attribute decision making: an introduction," *Sage publications.* **104**, 1~75(1995).
58. Kim, N. W., Chung, I. M., Yoo, S., Lee, J. and Yang, S. K., "Integrated surface - groundwater analysis in Jeju Island (in Korean)," *J. Environ.*

- Sci.*, **18**(9), 101~1026.(2009)
59. Won, J. H., Kim, J.W., Koh, G. W. and Lee, J. Y., "Evaluation of hydrogeological characteristics in Jeju Island, Korea," *Geosci. J.*, **9**(1), 33~46(2005).
 60. Koh, D. C., Plummer, L. N., Busenberg, E. and Kim, Y., "Evidence for terrigenous SF₃ in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea : implications for groundwater dating," *J. Hydrol.*, **339**, 93~104(2007b).
 61. The Jeju special self-governing water supply and treatment(2015), <http://www.jejuwater.go.kr/contents/index.jsp?mid=0208&pno=&mod=view&pageNum=16&id=5&page=1>
 62. Hagedorn, B., El-Kadi-A. I., Mair, A., Whittier, R. B. and Ha, K., "Estimating recharge in fractured aquifers of a temperate humid to semiarid volcanic island (Jeju, Korea) from water table fluctuations, and Cl, CFC-12 and 3H chemistry," *J. Hydrol.*, **409**, 650-662(2011).
 63. NIAST, "Taxanomial classification of Korean soils," *National Institute of Agricultural Science & Technology*(2000).
 64. Davis, G. H., Lee, C. K., Bradley, E. and Payne, B.R., "Geohydrologic interpretations of a volcanic island from environmental isotopes," *Water Resour. Res.*, **6**, 99~109(1970).
 65. Kang, H. J., Lee, S. C., Yang, S. H., Lee, S. S., Koh, S. J., Ha, S. K. and Hur, S. O., "Soil erosion characteristics under rainfall simulator conditions of the Jeju soil in Korea," *19th World congress of soil science, soil solutions for a shanging world, Brisbane, Australia*, 71~74(2010).
 66. KOWACO, "Meteorology, Hydrology, and Water Budget Analysis, Technical Report, Jeju Province," *Korea Water Resources Corporation*(2003).
 67. Hyun, I. H., Yang, C. S., Yun, S. T., Kim, H., Lee, M. G. and Kam, S. K., "Characteristics of vanadium leaching from basaltic soils of Jeju Island Korea," *J. Environ. Sci. Internat.*, **25**(11), 1541~1554(2016a).

68. Reatallack, G. J., "Late Oligocene bunch grassland and early Miocene sod grassland paleosols from central Oregon, USA," *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **207**, 203~237(2004).
69. Johnson I. M., Watanabe, Y., Stewart, B. and Ohmoto, H., "Earth's oldest (~3.4Ga) laterite paleosol in the Pilbara Craton, western Australia," *Goldschmidt Conference Abstracts*, A601(2009).
70. Wiggering, H. and Beukes, N. J., "Petrography and geochemistry of a 2000-2200-Ma-old hematitic paleo-alteration profile on ongeluk basalt of the transvaal supergroup, Griqualand west, South Africa," *Precambrian Research*, **46**(3), 241~258(1990).
71. Rye, R. and Holland, H. D., "Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen : A critical review," *Amer. J. Science*, **298**, 621~372(1998).
72. Koh, G. W., Park, Y. S. and Kim, G. P., "Fluctuation factors and changes of groundwater levels on Jeju Island," *Proceedings of the Jeju Hawaii Water Forum*, 378~409(2006c).
73. Koh, D. C., Ko, K. S., Kim, Y., Lee, S. G. and Chang, H. W., "Effect of agricultural land use in the chemistry of groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea," *Hydrogeol. J.*, **15**, 727~743(2007a).
74. Tweed, S. O., Weaver, T. R. and Cartwright, I., "Distinguishing groundwater flow paths in different fractured-rock aquifers using groundwater chemistry: Dandenong Ranges, southeast Australia," *Hydrogeol. J.*, **13**, 771~786(2005).
75. APHA, AWWA, WPCF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th Edn, APHA, AWWA, WPCF, Washington DC(1992).
76. Harita, Y., Hori, T. and Sugiyama, M., "Released of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes," *Limnol. Oceanogr.*, **50**, 636~645(2005).
77. Ko, B. C., "Emission characteristics of odor in domestic sewage treatment facilities and its removal efficiency of biofilter," *Ph.D. Thesis, Jeju*

- National University*, 134(2013).
78. Piper, A. M., "A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses," *Trans. Am. Geophys.* **25**, 914~923(1944).
 79. Jeong J. E., Ji H. S., Kim B. G., Han S. M., Kim S. Y. and Kwon K. W., "Functional mineral characteristics of groundwater in Busan area," *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, **20**(1), 88~109(2011).
 80. Leung, C., Jiao, J. J., Chang, W. and Yang, Y., "Factors affecting the groundwater chemistry in a highly urbanized coastal area in Hong Kong: an example from the middle levels area," *Environ. Geol.*, **48**, 480~495(2005)
 81. Nicolli, H. B., Tineo, A., Falcon, C. M. and Garcia, W., "Arsenic hydrogeochemistry in groundwater from the Burruyacú basin, Tucumán province, Argentina"(2008).
 82. Koshimizu, S. and Tomura, K., "Vanadium in the spring groundwater and lake at the foot of Mt. Fuji, Cental Japan," *Groundwater update*, 171~176(2000)
 83. Groschen, G. E., Arnold, T. L., Morrow, W. S. and Warner, K. L., "Occurrence and Distribution of Iron, Manganese, and Selected Trace Elements in Ground Water in the Glacial Aquifer System of the Northern United States," *Scientific Investigations Report 2009-5006, USGS*(2009).
 84. Mejia, J. A., Rodriguez, R., Armienta, A., Etna, E, and Fiorucci, A., "Aquifer vulnerability zoning, an indicator of atmospheric pollutants input? vanadium in the salamanca aquifer, Mexico," *Water, Air and Soil pollution*, **185**(1), 95~100(2007).
 85. Govil, P. K., Reddy, G. L. N. and Rao, T. G., "Environmental pollution in India heavy metals and radiogenic elements in Nacharam lake," *J. Envir. Health*, **61**(8), 23~28(1999).
 86. Koh, D. C., Chae, G. T., Yoon, Y. Y., Kang, B. R., Koh, G. W., and Park,

- K. H., “Baseline geochemical characteristics of groundwater in the mountainous area of Jeju Island, South Korea: Implications for degree of mineralization and nitrate contamination,” *J. hydrolo.*, **376**(1), 81~93(2009).
87. Kim, K. H., Yun, S. T., Kim, H. K. and Kim, J. W., “Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches,” *J. Geochem. Exploration*, 196~205(2014).
88. Kang C. H., Kim W. H., Hong S. B., Lee K. H., Hong M. S. and Shim S. G., “Analysis of rainwater in clean air area: characteristics of rainwater at 1100 site of Mt. Halla and Cheju City in 1997 - 1998 (in Korean),” *J KOSAE* **15**, 555~566(1999)\
89. Pawar, N. J., Pawar, J. B., Kumar, S., and Supekar, A., “Geochemical eccentricity of groundwater allied to weathering of basalts from the Deccan volcanic province, India: Insinuation on CO₂ Consumption,” *Aquatic Geochem*, **14**(1), 41~71(2008).
90. Hyun, I. H., Yun, S. T., Kim, H. and Kam, S. K., “Occurrence of vanadium in groundwater of Jeju Island, Korea,” *J. Environ. Sci. Internat.*, **25**(11), 1563~1573(2016b).
91. Macann, N., Imle, M. and Hasse, Hans, “Carbonate complexes of vanadate,” *Ployhedron*, **95**, 81~85.
92. Frengstad, B., Banks, D. and Siewersc, U., “The chemistry of Norwegian groundwater: IV. The pH-dependence of element concentrations in crystalline bedrock grounsater,” *The science of the Total Environ.*, **277**, 101~117(2001).
93. Szalay, A. and Szilagyi, M., “The association of vanadium with humic acids,” *Geochi. Cosmochi. Acta*, **31**, 1~6(1967).
94. Emerson, S. R. and Husteded, S. S., “Ocena anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater”, *Marine Chemistry*, **34**(3~4), 177~196(1991).

95. Yu, J. E., Yang, K. and Kim, J., "Textural and geochemical characteristics and their relation of spinel reidolite xenoliths from Jeju Island," *J. Petrol. Soc. Korea.*, **19**, 227~244(2010).
96. Kim, S. R., "Concentrations and chemical speciation of heavy metals in soils of Jeju Island," *MS Thesis, Graduate School of Industry Cheju National University*(2008).
97. Stumm, W., "Chemistry of the solid-water interface," *John Wiley & Sons, New York, USA*(1992).
98. Jain, A., Raven, K. P. and Loeppert, R. H., "Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179~1184(1999).
99. Jonsson, C. M., Persson, P., Sjöberg, S. and Loring, J. S., "Adsorption of glyphosate on goethite (α -FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2464~2469(2008).
100. Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, P., "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials," *J. Environ. Monit.*, **1**, 57~61(1999).

감사의 글

언젠가 마쳐야지 하는 마음만 있고 실행을 하지 않은 세월이 너무 빠르게 가버리고 이제야 마지막 페이지의 감사의 글을 쓰면서 이왕 할 거면 좀 일찍 할 걸 하는 후회가 들지만 그래도 끝까지 마칠 수 있도록 도와주신 분들이 있어서 이런 글도 쓸 수 있음에 감사드립니다.

학부부터 시작해서 석사과정을 거쳐 박사학위를 시작하면서부터 과정 마지막까지 올 수 있도록 따뜻한 격려와 지도를 아끼지 않으시고 밤늦게 까지 세심하게 문장 하나까지도 다듬어 주려고 하시는 감상규 교수님께 고마움을 글로는 표현할 수 없는 깊은 감사를 드리며, 부족한 논문을 틀을 잡아주시고 지도편달을 아끼지 않으시면서 격려를 해주신 허철구 교수님과 조은일 교수님, 박원배 박사님께도 감사의 말씀을 드립니다. 바쁘신 와중에도 시간 내주시면서 세심하게 논문 작성에 도움을 주신 고려대학교 윤성택 교수님 정말 고맙습니다. 항상 깊은 관심과 따뜻한 조언을 아끼지 않으셨던 이기호 교수님, 허목 교수님, 김진근 교수님께도 감사를 드립니다.

바쁜 업무 와중에도 저의 학업에 시간적 배려와 격려를 아끼지 않으신 보건환경연구원의 조인숙 원장님, 송상택, 양철신, 오상실, 현근탁 과장님, 자료 도움을 준 송영철 연구사를 비롯한 전 직원 여러분에게 진심으로 감사를 드립니다.

업무에 지장을 주지 않으려고 했지만 그래도 마무리 잘 할 수 있도록 도와준 수질연구과의 김태현 연구사, 임용철, 강승규, 좌원홍, 논문 인쇄나 업무를 도와준 과사무실의 김명찬, 김정태, 자료 찾아주고 많은 도움을 준 고려대 김호림 군에게도 감사드립니다.

제한된 지면으로 다 나열하지 못하고 일일이 감사 말씀을 드리지 못함을 사과드리며, 모든 분들 덕분임을 잊지 않을 것입니다. 항상 건강하시고 행복 하세요

그리고 양쪽 집안에 식구들이 많아서 이름을 다 거느리면 지면이 좁을 듯 한데 우선, 사랑하는 부모님, 장모님 항상 건강하시고, 우리 오형제, 형수님들, 제수씨들, 조카들 모두 건강하시고 고맙습니다. 아들처럼 대해준 장인과 삼촌하고 부르면서 달려올 것 같은 멀리 떠나 있는 사람들도 더 그립네요.

처형들(형님들), 친동생 같은 처제들(동서들)도 모두 고마워요

마지막으로 항상 곁에서 끝까지 포기하지 않도록 도와준 순미, 너무나도 착하고 귀여운 우리 애들(혜원, 호찬, 호준) 모두 사랑한다. 특히 너희들과 함께 할 수 있는 세상이 있어 더욱 행복하구나.

이게 끝이 아닌 하나의 과정이지만 그래도 하나의 고개를 넘어 섰고 조그만 결실을 맺은 것에 만족하고 감사합니다. 앞으로 넘어야 할 다른 길이 있을 지라도 여러분들이 곁에 있어 그 길도 또한 기쁨이요 행복일 것입니다.