

강변 여과 취수 지역 퇴적물의 철 화학종 추출 특성

Iron Extraction Characteristics of Sediment Samples from a River Bank Filtration Site

현 성 필(Sung Pil Hyun) · 문 희 선(Hee Sun Moon)* · 윤 필 선(Pilsun Yoon) · 김 보 아(BoA Kim) · 하 규 철(Kyoochul Ha)

한국지질자원연구원 지구환경연구본부

(Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea)

요약 : 최근 들어 안정된 수자원 확보를 위해 하천수를 강변의 충적층을 통과시켜 취수하는 강변 여과수 개발이 각광을 받고 있다. 지표수 및 지하수와 반응하는 주변 충적층 퇴적물에 존재하는 철은 강변 여과 후 양수정을 통해 얻어지는 지하수의 수질을 결정하는 데 매우 중요한 요소이다. 본 연구에서는 퇴적물-지하수-지표수의 상호 작용에 의한 철 화학종의 존재 변화를 알아보기 위해 창원시 대산면 낙동강변의 강변여과 부지에서 채취한 대수층 퇴적물 내에 존재하는 철 함유량을 퇴적물 심도 및 입자 크기에 따라 다양한 화학적 철 추출법을 통해 비교하였다. 실험 결과는 전체적으로 지표로부터 20 m 부근까지는 2가철 및 총 철 함량이 전체적으로 감소하다 20 m 깊이 이하에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 육안으로 관찰되는 퇴적물 색깔이 지시하는 산화/환원 환경 특성과도 일치하였다. 한편, 퇴적물의 모래 부분보다 미사/점토 부분에서 추출법에 따라 2~10배의 철이 추출되었다. 그리고, 다양한 추출법 중 DCB 용액에 의해 가장 많은 철이 추출되었다. 이와 같은 다양한 철 분석법으로 추출되는 철 함량 특성은 퇴적물 내에서 철의 용해 및 침전을 결정짓는 심도에 따른 산화/환원 조건의 좋은 지시자로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

주요어 : 강변 여과, 퇴적물, 철 광물, 화학적 추출, 지하수

ABSTRACT : River bank filtration has been considered as a promising alternative water management scheme, in which groundwater is extracted from an aquifer near a river after infiltration of the river water into the aquifer, thereby improving and maintaining the quality of water recovered. Iron (Fe) associated with sediment in contact with groundwater and infiltrating surface water is an important factor in determining the quality of water recovered from the pumping wells in river bank filtration. This study reports the results of Fe speciation in the aquifer sediment samples collected from different depths at the river bank filtration site in Changwon, studied using four different chemical extraction methods, namely, ferrozine, oxalate, HCl, and DCB methods. Overall, the results show that Fe(II) as well as the total Fe content decreases with depth down to ~20 m and then increases further below. This trend is consistent with the redox characteristics suggested by visual observation. The silt/clay size fraction ($\phi < 62.5 \mu\text{m}$) has up to 2~10 times more Fe compared with the sand size fraction ($62.5 \mu\text{m} < \phi < 2 \text{ mm}$), depending on the extraction method. Of the four extraction methods, DCB solution

*Corresponding author: +82-42-868-3084, E-mail: hmoon@kigam.re.kr

extracted the most Fe from the sediment samples. The amounts of Fe extracted by the different extraction methods can be a good indicator of the redox conditions along the depth of the aquifer.

Key words : river bank filtration, sediment, iron mineralogy, chemical extraction, groundwater

서 론

최근 들어 국내에서는 안정적인 수자원 확보를 위하여 하천수 중심의 취수 방식에서 탈피하여 강변 여과수 개발에 대한 관심이 증가하고 있다(Hyun *et al.*, 2006). 강변 여과는 강변에 자연적으로 존재하는 충적층 대수층에 지표수 원수를 장기간 체류시켜 충적층의 오염 저감 능력을 이용하여 원수 중의 오염 물질을 제거한 후 간접 취수하는 비교적 단순하며 경제적인 취수 방법이다(Tufenkji *et al.*, 2002; Kim *et al.*, 2003; Kim, 2004; Na and Kwon, 2011). 이와 같은 강변 여과기술은 흡착, 환원, 여과, 생분해 등의 다양한 기작을 활용하여 영양 염류, 유기탄소, 병원균 등을 제거하여 수질을 개선하고 홍수기/갈수기의 영향을 받지 않고 안정적인 수자원을 확보할 수 있다는 장점이 있다(Kuehn and Mueller, 2000; Farnsworth and Hering, 2011). 또한 강변 여과수가 지표수 원수에 비해 추후 정수 공정을 단순화하면서도 양질의 음용수를 공급할 수 있다는 장점이 있으므로 강변 여과는 효과적인 음용수 전처리 방법으로 여겨지고 있다(Hiscock and Grisch, 2002). 반면에 배후지역에 존재하는 오염 물질이 지하수를 통하여 강변 여과수에 혼입되어 수질 오염을 일으킬 가능성이 있다는 단점이 있다(Williams and Culp, 1986; Na and Kwon, 2011).

특히, 충적층 지하수에서 존재하는 철(Fe)과 망간(Mn)에 의한 오염 문제가 국내의 강변 여과수에서도 지적되어 왔다(K-Water, 1996; Kim *et al.*, 2003). 일례로 환원 상태의 대수층에서 3가 철 수산화물 또는 산화물의 환원 반응이 일어나면서 지하수 내의 용존 철의 농도가 증가하기도 한다(Choi *et al.*, 2007). 또한 강변 여과의 과정에서 산화 상태 지표수의 대수층 내 주입에 따른 대수층 내의 물리화학적 조건, 특히 산화/환원 전위 조건의 급격한 변화에 따라 환원 상태 지하수 내의 용존 철이 3가 형태의 철산화물로 침전되어 관정의 막힘을 유발하는 것이 강변 여과 집수정의 유지 및 보수에 있어서 해결해야 하는 중요한 기술적 문제 중 하나이다(van Beek, 1984; van Beek *et al.*, 2009). 이와 더불어

산화철 광물은 다양한 방사성 핵종, 중금속, 그리고 유기물 등과 높은 반응성을 가지므로 대수층 내의 물리화학적 조건 변화에 따라 이러한 오염 물질들의 싱크(sink) 및 소스(source)로 작용할 수 있다(von Gunten and Kull, 1986).

철은 물리/화학/생물학적 조건에 따라 매우 다양한 형태로 자연 퇴적물 내에 존재한다. 결정도가 낮거나 비정질인 3가 철 (수)산화물인 페리하이드라이트, 결정질인 3가 철 (수)산화물인 적철석, 침철석, 2가/3가 철 혼합 산화물 자철석, 함철 규산염 광물 특히 함철 점토 광물, 황산철, 탄산철, 황화철 등이 지표 부근의 대수층 퇴적물에서 흔히 관찰되는 대표적인 함철 광물들이다. 이러한 다양한 함철 광물들 중 특정한 상의 생성에 많은 열역학적인, 그리고 반응속도론적인 인자들 중 특히 산화/환원 전위 조건이 매우 중요한 역할을 한다. 산화철 광물은 많은 중금속과 방사성 핵종들에 대한 화학적 친화력이 높아서 지표수 및 지하수 조건에서 산화철 광물에 의한 흡착이 이들의 거동을 결정하는 데 매우 중요한 역할을 한다. 따라서 지표수와 반응을 하는 주변 충적층 퇴적물에 존재하는 철의 광물화학적 특성은 강변 여과 후 양수정을 통해 얻어지는 지하수의 수질을 결정하는 데 매우 중요한 요소이다. 충적층 내의 철 화학종은 충적층 내의 다양한 물리적, 화학적 및 생지화학적 과정들에 따라 변화하며, 하천으로부터 취수정까지의 거리와 이동 시간에 의해 나타나는 수평적 변화뿐만 아니라 충적층 지질 매체의 광물학적 특성에 따른 수직적 변화도 가지게 된다(Hyun *et al.*, 2006).

본 연구는 대수층 내 퇴적물-지하수-지표수의 상호 작용에 의한 철 화학종의 존재 상태 변화 및 이와 수반되는 오염 물질 결합의 물리 화학적 메커니즘을 이해하고, 철 화학종 변화가 반영하는 대수층의 물리/화학적 조건 변화를 이해하기 위한 기초 연구로서 창원시 대신면 낙동강변의 강변 여과 부지에서 심도별로 채취한 대수층 퇴적물 내에 기존에 있는 철 화합물의 광물화학적 특성을 다양한 화학적 추출법을 통해 분석하였다.

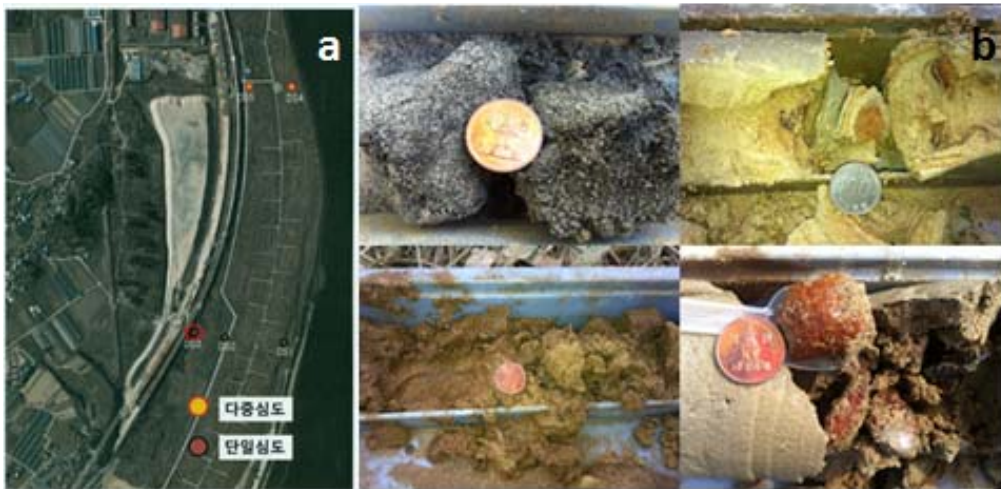


Fig. 1. (a) Plan view of the research site with the well locations and (b) sediment samples collected at different depths with distinctly different colors implying subsurface redox condition changes.

연구 재료 및 방법

연구 부지

연구 지역은 경남 창원시 대산면 일대의 낙동강변에 위치한 강변 여과 개발 부지이다. 연구 지역의 대수층은 중생대 백악기 유천층군에 속하는 팔용산 응회암을 기반으로 하는 미고결의 충적층 퇴적물로 심도에 따라 모래층, 모래자갈층, 그리고 풍화대로 구성된다(Hamm *et al.*, 2002; Hyun *et al.*, 2006). 주변 지하수의 지속적인 모니터링을 위해 단일 심도 관측정 3개 공(DS1, DS2, DS3)과 다중 심도 관측정 2개공(DS4와 DS5)을 설치하였다(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2012). 이 중 본 연구에서는 단일 심도 관측정인 DS3을 연구대상으로 하였다.

퇴적물 시료 채취

관측정 DS3은 심도 약 36 m까지 시추되었으며, 착정 시 환원 환경을 유지하면서 질소 분위기에서 퇴적물 시료를 깊이에 따라 대략 3 m 간격(5, 6, 8.5, 11, 14, 19, 20.5, 23, 26 m)으로 채취하였다. 퇴적물 시료는 육안으로 볼 때 깊이에 따라 뚜렷한 색깔과 조직의 변화를 보여주었다(그림 1). 지표면에서 7.5 m와 18~26 m 깊이에서 실트질 모래를 확인하였고, 8.8~18 m까지의 깊이에서는 모래층이

관찰되었으며, 7.5~8.8 m에서는 점토층이, 26.1 m 이하에서는 자갈층이 분포하였다. 지표에서 5.8 m와 8.0~18.9 m 깊이에서는 갈색 및 붉은색의 퇴적물이, 5.8~8.0 m와 18.9~24.0 m 깊이에서는 회색 및 검은색의 퇴적물이 관찰되었다(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, 2012). 이와 같은 퇴적물의 다양한 색깔 변화는 대수층 내에서 깊이에 따라 여러 번의 산화(갈색 및 붉은색)-환원(회색 및 검은색) 조건 변화가 있음을 지시한다.

채취한 퇴적물 시료는 실험실로 옮겨서 질소 분위기(질소 98%/수소 2%)의 혐기성 챔버(Coy Laboratory Products, USA) 안에서 데시케이터, 건조제 및 손 펌프를 사용하여 건조하여 추후 분석에 사용하였다. 지하 대수층 내 심도에 따른 철 함량을 분석하기 위해 각 심도별 시료를 2 mm 체질을 통해 분리한 후 아래에서 설명하는 다양한 방법의 철 추출에 사용하였다. 또한 충분한 퇴적물 시료가 확보된 경우 젖은 체질을 통하여 모래($62.5 \mu\text{m} < \phi < 2 \text{ mm}$)와 미사/점토($\phi < 62.5 \mu\text{m}$) 크기 부분으로 분리한 후 퇴적물 입자 크기에 따른 철 화학종의 화학종을 비교·분석하였다.

엑스선 회절 및 형광 분석

심도별 퇴적물 시료에 대해 광물학적 특성과 화학 조성을 얻기 위해 엑스선 회절분석(XRD)과 엑스선 형광분석(XRF)을 한국지질자원연구원 분석센

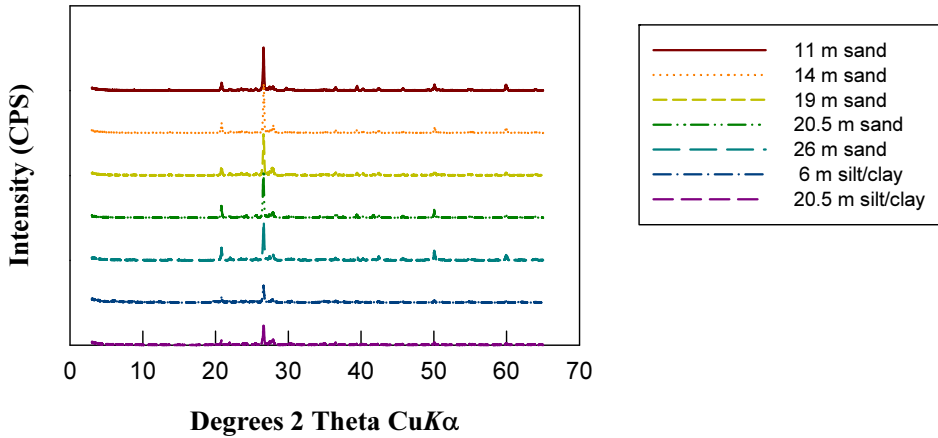


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the aquifer sediment samples collected from different depths at the research site.

터에 의뢰하여 실시하였다.

철 추출 및 분석

Ferrozine 추출

자연 상태로 존재하는 퇴적물 내의 2가 철(Fe(II))을 정량하기 위해 페로진(ferrozine) 용액으로 추출한 후 여과된 용액의 흡광도를 측정하여 분석하였다(Stookey, 1970). 2 M 암모늄아세테이트/초산으로 pH를 7로 맞춘 4 mM 페로진 용액에 퇴적물을 100 g/L의 비로 넣고 24시간 동안 암반응시킨 후 0.45 μm 주사기 필터로 여과한 후 분광광도계(Shimadzu UV-1700 UV/VIS Spectrophotometer)로 562 nm에서 Fe(II) 농도를 측정하였다.

Ammonium Oxalate 추출

모래 0.5 g 혹은 미사/점토 0.25 g을 0.2 N 암모늄 옥살레이트(ammonium oxalate; pH = 3) 추출액(Schwertmann, 1973) 50 mL에 넣고 2시간 동안 암반응시킨 후 원심분리 및 여과를 통해 상등액을 분리하고 유도결합플라즈마분광기(Perkin-Elmer ICP-OES Optima 7300 DV)를 사용하여 용액 중에 추출된 총 철 농도를 측정하였다.

0.5 N HCl 추출

0.5 N 염산(HCl)으로 추출 가능한 Fe(II)를 분석하기 위해 Komlos와 Jaffe 방법을 수정하여 분석하였다(Komlos and Jaffe, 2004). 0.5 g의 퇴적물 시

료에 0.5 N HCl 25 mL를 가한 후, 24시간 동안 실온에서 추출하여, 추출된 용액 0.1 mL를 5 mL 페로진 용액에 넣어 반응시킨 후, 0.2 μm 필터로 여과한 후, 562 nm에서 분광광도계를 이용하여 분석하였다. 0.5 N 염산으로 추출 가능한 총 철 농도는 최종 농도가 0.25 N이 되도록 하이드록실아민-하이드로클로라이드(HA-HCl) 용액 1 mL를 첨가한 것을 제외하고는 위에서 설명한 Fe(II) 분석법과 동일한 분석 방법을 사용하여 측정하였다(Komlos and Jaffe, 2004).

DCB 추출

퇴적물 내에 존재하는 환원 가능한 3가 철 함량을 다이싸이오나이트-시트레이트-중탄산(dithionite-citrate-bicarbonate, DCB) 법으로 추출하여 결정하였다(Mehra and Jackson, 1960). 모래의 경우 4 g, 미사/점토의 경우 1 g의 시료를 50 mL 원심분리관에 넣고 0.3 M 소듐시트레이트(Na-citrate) 40 mL, 1 M 중탄산나트륨(NaHCO_3) 5 mL를 가한 후, 1 g의 소듐다이싸이오나이트($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)를 넣고 80°C에서 15분간 반응시켰다. 반응시킨 시료는 원심분리(4,000 g RCF) 및 여과(0.45 μm)를 통해 상등액을 분리한 후 유도 결합 플라즈마 분광기로 용존 철 농도를 분석하였다.

Table 1. XRF results of the sediment samples showing total Fe contents (in wt. %)

	Depth (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Ig. Loss
Sand	11.0	81.02	10.45	0.89	1.00	0.21	3.18	2.25	0.16	0.02	0.02	0.66
	14.0	82.13	10.02	0.67	0.98	0.12	3.11	2.17	0.14	0.01	0.02	0.53
	19.0	78.15	11.87	1.41	1.22	0.31	3.43	2.54	0.25	0.02	0.03	0.83
	20.5	79.98	10.60	1.21	1.25	0.21	3.04	2.40	0.26	0.04	0.03	0.55
	26.0	78.40	11.69	1.12	1.11	0.28	3.57	2.53	0.17	0.02	0.02	0.78
Silt/Clay	6.0	59.93	19.01	5.82	1.08	1.46	2.95	1.65	0.86	0.11	0.11	6.83
	20.5	63.09	16.60	5.25	1.62	1.13	4.09	2.85	0.57	0.31	0.13	2.95

결과 및 토의

엑스선 회절 및 형광 분석

채취 깊이(sampling depth)와 입자 크기(size fraction)에 따른 퇴적물의 엑스선 회절 분석 결과는 깊이와 입자 크기에 따라 광물 조성이 달라짐을 보여 준다(그림 2). 깊이 6 m에서 채취한 시료의 주구성 광물은 석영, 사장석, 정장석, 백운모, 일라이트, 녹니석이었고 소량의 질석을 포함하고 있었다. 한편, 깊이 19 m 시료의 경우 석영, 사장석, 정장석, 미사장석, 각섬석, 백운모, 일라이트, 녹니석 등이 관찰되었다. 깊이 20.5 m 모래 시료는 석영, 사장석, 미사장석, 백운모, 일라이트, 각섬석 등으로 구성되었다. 모래 크기 부분의 주구성 광물은 석영, 사장석, 알칼리장석, 그리고 흑운모이다. 미사/점토 크기 시료에는 녹니석, 카올리나이트, 그리고 일라이트가 관찰된다. 이 결과는 퇴적물 내에 철이 흑운모, 녹니석, 각섬석, 그리고 자철석 등 퇴적물의 주구성 광물 및 부구성 광물에 다양한 형태로 존재함을 보여준다. 그러나 육안 관찰로부터 존재를 예상할 수 있는 산화철(Fe(III)) 광물은 $CuK\alpha$ 엑스선을 사용한 이 회절 패턴 분석에서 관찰되지 않았다.

엑스선 형광 분석을 통해 얻은 화학조성 결과를 표 1에 제시하였다. 총 철 함량이 퇴적물의 심도와 크기 부분에 따라 변화하는 데, 심도보다는 입자의 크기에 따라 더 큰 철 함량의 변화를 보였다. 다시 말해, 모래 크기 부분에서 철 함량(as Fe)은 0.5~1 wt.% (84~177 $\mu\text{mole/g}$)의 범위를 가지며 미사/점토 부분에서 3.7~4.1 wt.% (657~729 $\mu\text{mole/g}$)를 가져 미사/점토가 모래 크기 부분보다 4~8배 정도 많은 총 철 함량을 가짐을 보여준다. 이는 녹니석, 흑운모의 함량이 높은 점토질 부분이 높은 철 함량에

기여하고 있음을 제안하며 또한 높은 비표면적을 가지는 점토 크기 부분에 2가 철의 흡착이 모래 크기 부분보다 더 잘 일어나고 있을 가능성을 제시한다.

추출법에 따른 심도별 퇴적물의 철 함량 특성

세 가지의 다른 심도(5, 19, 23 m)에서 얻은 퇴적물 시료(< 2 mm)로부터 다양한 추출법을 통해 추출되는 철 농도를 그림 3에 나타냈다. 전반적으로 세 가지 심도의 시료로부터 추출되는 철의 양은 서로 다른 추출법에 대해 대체적으로 유사한 경향을 가지며 C자 모양의 농도 변화 양상을 보여준다. 4 mM 페로진으로 추출되는 자연상태로 존재하는 2가 철은 5 m 심도에서 퇴적물 그램당 12 μmole ($\mu\text{mole per gram sediment}$; 이하 $\mu\text{mole/g}$), 19 m에서 5 $\mu\text{mole/g}$, 그리고 23 m에서 22 $\mu\text{mole/g}$ 의 함량을 나타냈다(그림 3(a)). 암모늄 옥살레이트에 의해 추출 되는 철은 5, 19, 그리고 23 m에서 각각 0.8, 0.2, 그리고 0.4 $\mu\text{mole/g}$ 이다(그림 3(b)). 예상과는 달리 4 mM 페로진에 의해 추출되는 2가 철보다 훨씬 적은 양의 철이 추출되었다. 0.5N HCl 용액에 의해 추출되는 2가 철의 양은 5~7 $\mu\text{mole/g}$ 로 심도에 따라 큰 변화를 보여주지는 않는다(그림 3(c)). 한편 0.5 N HCl에 의해 환원되어 추출된 총 철의 함량은 2가 철 함량과 달리 5, 19, 23 m 깊이에서 각각 105, 30, 70 $\mu\text{mole/g}$ 의 많은 양이 추출되었다(그림 3(c)). 따라서 0.5 N 염산으로 추출되는 철의 총량 중 2가 철은 각각 6.7, 18.3, 그리고 8.3%이며 그 나머지는 3가 형태의 철이다. 이 결과는 심도에 따라 철의 총량 뿐 아니라, 2가 철의 상대적 비율이 크게 달라짐을 보여준다. DCB에 의해 추출되는 철의 양은 심도에 따라 각각 166, 57, 69 $\mu\text{mole/g}$

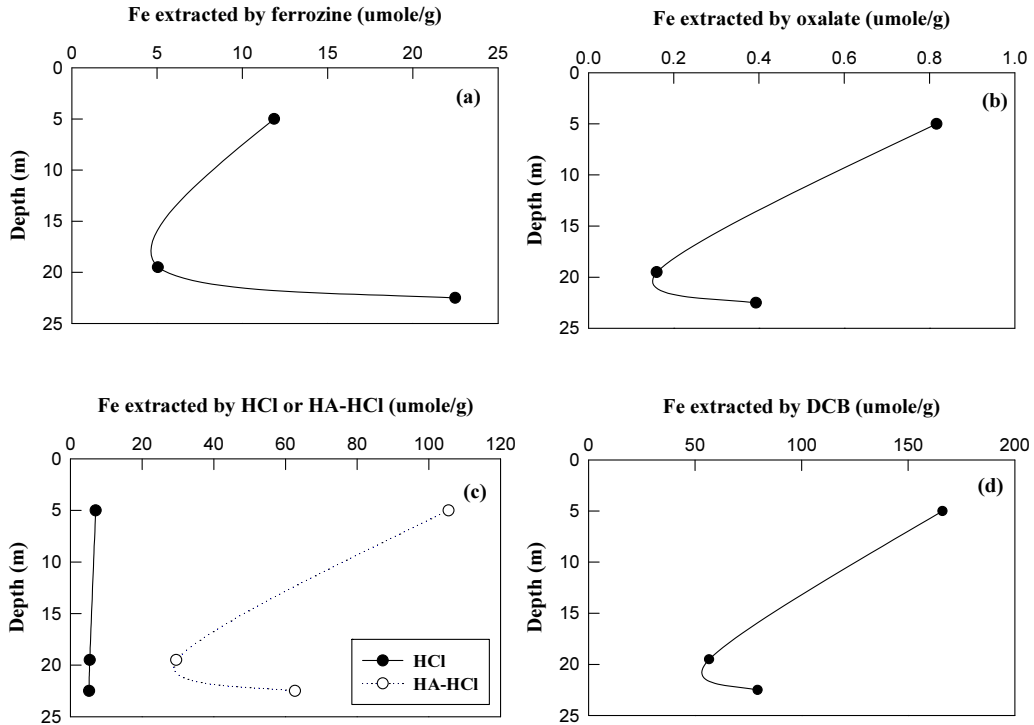


Fig. 3. Fe extracted by different extraction methods from the sediment (< 2 mm) as a function of depth: Fe extracted by (a) 4 mM ferrozine, (b) 0.2 N ammonium oxalate, (c) 0.5 N HCl and HA-HCl, and (d) DCB solution.

이었다. 본 실험에서 사용한 철 추출 분석법 중 DCB에 의해 추출되는 철의 양이 가장 많았으며 그 다음으로 하이드록실아민이 첨가된 0.5 N HCl, 4 mM 페로진, 0.5 N HCl로 추출되는 2가 철, 그리고 암모늄 옥살레이트에 의해 추출되는 철 함량 순이었다.

퇴적물 입자 크기에 따른 철 함량 특성

모래 크기 부분

모래 크기 부분으로부터 심도별로 추출되는 철의 양을 그림 4에 도시하였다. 깊이 8.5, 11, 14, 19, 20.5, 그리고 26 m에서 채취한 퇴적물의 모래 크기 부분에서 각각 0.79, 0.00, 0.00, 0.01, 0.01, 0.02 $\mu\text{mole/g}$ 의 2가 철이 페로진 용액으로 추출되었다(그림 4(a)). 암모늄 옥살레이트에 의해서 추출되는 철의 농도는 8.5 m 심도의 시료에서 9 $\mu\text{mole/g}$ 로 가장 높고 11 m 심도에서 0.46 $\mu\text{mole/g}$ 로 가장 낮다. 채취 깊이 6, 14, 20.5, 26 m의 모래 크기 부

분에서 각각 5.5, 0.89, 1.77, 3.36 $\mu\text{mole/g}$ 의 철이 암모늄 옥살레이트에 의해 추출되었다(그림 4(b)). 0.5 N HCl에 의해 추출되는 2가 철의 농도는 모래 크기 부분 시료의 경우 깊이에 따라 뚜렷한 경향성 없이 넓은 분포를 보였다(그림 4(c)). 농도 범위는 1.4에서 7.7 $\mu\text{mole/g}$ 이며, 11, 14, 19, 20.5, 26 m 심도에서 각각 3.5, 1.4, 6.7, 3.2, 7.7 $\mu\text{mole/g}$ 의 2가 철이 0.5 N HCl로 추출되었다. 0.5 N HA-HCl 추출 역시 넓은 산포도를 보이지만 농도 범위는 4.5에서 18.3 $\mu\text{mole/g}$ 로 HCl 추출보다 높은 값을 가지며 HCl 추출과 같은 경향성을 가진다(그림 4(c)). 또한 93.3, 33.5, 12.4, 20.3, 17.1, 29.9 $\mu\text{mole/g}$ 의 환원 가능한 3가 철이 다이사이오나이트-시트레이트-중탄산 용액으로 각각 8.5, 11, 14, 19, 20.5, 26 m 심도 퇴적물의 모래 부분으로부터 추출되었다(그림 4(d)). 모래 크기 시료를 다섯 가지 방법으로 추출한 결과 DCB에 의해 추출되는 철의 양이 가장 많았으며, HA-HCl, HCl-Fe(II), 암모늄 옥살레이트, 그리고 4 mM 페로진 추출 순이다. 이러한 결과는

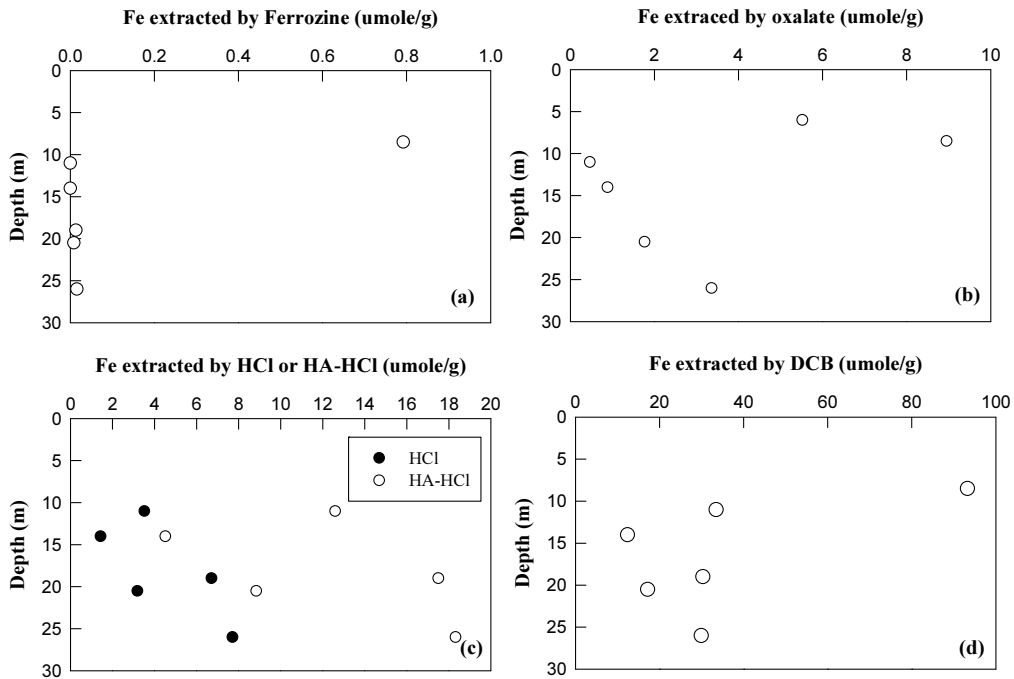


Fig. 4. Fe extracted by different extraction methods from the sand size fraction as a function of depth: Fe extracted by (a) 4 mM ferrozine, (b) 0.2 N ammonium oxalate, (c) 0.5 N HCl and HA-HCl, and (d) DCB solution.

대수층 퇴적물의 깊이와 입자 크기에 따라 2가 철과 3가 철 함량이 크게 변함을 보여준다. 특히 산화/환원 환경이 단순히 깊이에 따라 점진적으로 변화하는 것은 아님을 보여준다.

미사/점토 크기 부분

미사/점토 크기 부분으로부터 추출되는 철의 양을 깊이별로 확인하였다(그림 5). 페로진 용액과의 반응에 의해 깊이 6, 8.5, 11, 14, 20.5, 26 m 심도의 미사/점토 부분에서 각각 0.29, 0.66, 0.00, 0.21, 0.13, 0.11 $\mu\text{mole/g}$ 의 2가 철이 추출되었다(그림 5(a)). 즉, 8.5 m 깊이에서 최대량이 추출되고 심도가 깊어짐에 따라 추출되는 2가 철의 양이 점차 감소하였다. 암모늄 옥살레이트에 의해서는 8.5 m 시료로부터 7.7 $\mu\text{mole/g}$ 의 철이 추출되고 나머지 심도에서는 0~0.24 $\mu\text{mole/g}$ 의 낮은 농도가 추출되었다(그림 5(b)). 0.5 N HCl 용액에 의해서는 6과 11 m 심도의 퇴적물로부터 각각 29.2, 19.8 $\mu\text{mole/g}$ 의 2가 환원 형태의 철이 추출되었다(그림 5(c)). 0.5N HA-HCl 용액에 의해서는 같은 심도에서 각각 140, 133 $\mu\text{mole/g}$ 의 철이 추출되었다(그림 5(c)). 그리고

6, 8.5, 11, 14, 19, 20.5 m 심도의 시료로부터 각각 212, 78, 74, 79, 121, 135 $\mu\text{mole/g}$ 의 철이 DCB 용액에 의해 추출되었다(그림 5(d)). 6 m 심도의 시료가 최대값을 보여주며 감소한 후 19~20.5 m 구간에서 증가하였다.

추출법과 심도에 따른 철 화학종 변화의 지화학적 의미

추출 실험 결과는 퇴적물 중에 철분이 여러 가지의 다른 형태로 존재하며 각각의 다른 추출 용액에 대해 선택적으로 반응하여 추출됨을 보여준다. 이러한 화학적 추출법은 실험실에서 잘 통제된 환경에서 많은 시간과 노력을 통해 얻어지는 정밀한 미시적/분광학적 분석 혹은 미생물 배양 실험을 통해서 결정할 수 있는 철의 존재 형태에 대한 정량적 수치들이 현장 대수층 내에서의 과정들과 비교할 때에 실제 값에 대한 잠재적으로 가능한 수치에 불과할 수 있음을 고려하면, 필요한 노력과 시간에 비해 매우 유용한 정보를 준다는 자명한 장점을 가진다.

본 실험에 사용한 추출법들 중 페로진 용액은 2

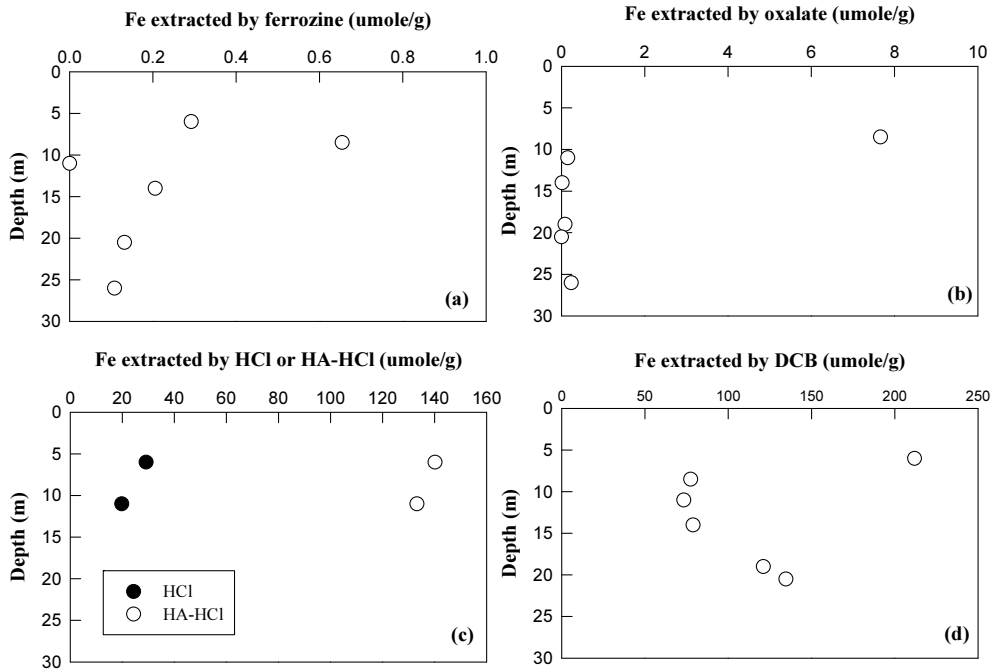


Fig. 5. Fe extracted by different extraction methods from the silt/clay size fraction as a function of depth: Fe extracted by (a) 4 mM ferrozine, (b) 0.2 N ammonium oxalate, (c) 0.5 N HCl and HA-HCl, and (d) DCB solution.

가 철을 선택적으로 추출하며 염산 추출법은 추출된 철 중 2가 철을 선택적으로 정량한다. 페로진 용액은 2가 철과 강한 착화합물을 형성함으로써 주로 퇴적물 표면에 흡착된 2가 철을 선택적으로 추출한다. 퇴적물의 채취 심도와 입자 크기에 따라 이러한 흡착된 2가 철의 함량이 다양한 값을 보여준다(그림 3~5). 이 값들은 대수층 지하수와 화학적 특성이 상이한 지표수가 퇴적물과 반응할 때 가장 쉽게 용해될 수 있는 2가 철 농도에 대한 지시자로 사용될 수 있어 강변 여과수 내 용존 철의 기원에 대한 단서를 준다.

암모늄 옥살레이트(Chao and Zhou, 1983)와 HA-HCl 용액(Lovely and Phillips, 1987)은 결정도가 낮은 철(수)산화물 혹은 미생물이 환원할 수 있는 삼가철의 양을 결정한다. 암모늄 옥살레이트는 주로 페리하이드라이트로 구성된 비정질 철 산화물을 선택적으로 추출한다(Schwertmann, 1973). 원래 이 방법을 개선하기 위하여 개발된 HA-HCl 추출은 퇴적물 중에서 미생물이 환원할 수 있는 3가 철의 양에 해당된다(Lovley and Phillips, 1987; Komlos *et al.*, 2008). 본 실험 결과는 이전의 결과와 달리 HA-

HCl 추출이 오히려 암모늄 옥살레이트 추출에 비해 더 많은 3가 철을 추출하는 것을 보여준다. 심도별 퇴적물 추출 결과에 따르면, 벌크 퇴적물(< 2 μm) 내에 비정질 3가 철 수산화물인 페리하이드라이트가 매우 적은 양 존재하였다(그림 3). 한편 입자 크기를 비교하면 모래 크기 부분이 전반적으로 미사/점토 크기 부분보다 높은 페리하이드라이트 함량을 나타내었다(그림 4(b), 5(b)).

0.5 N HCl에 의해 추출되는 철은 생물이용가능한 철로 정의된다(Anderson *et al.*, 1998; Kukkadapu *et al.*, 2006). 0.5 N HCl 추출법으로 측정된 철 농도는 퇴적물로부터 산 추출된 2가 철의 농도이며 HA-HCl법으로 추출되는 양과 비교의 기준 값으로 사용된다. 즉 산성 조건에서 하이드록시아민은 3가 철을 2가 철로 환원시키므로 0.5 N HA-HCl로 추출되는 철과 0.5 N HCl로 추출되는 2가 철의 차가 환원 가능한 3가 철 농도로 계산된다. 0.5 N HCl과의 24시간 반응에 의해 추출되는 2가 철(페로진 분석 결과)은 추출되는 철 총량의 7~18%였다. 또한 2가 철 추출법을 비교할 때 묽은 염산 추출이 페로진 추출보다 더 강력한 2가 철 추출법으로 광물 표면에

흡착된 2가 철뿐 아니라 자철석 및 점토 광물 구조 내의 2가 철 일부까지 추출하는 것으로 해석된다(그림 4, 5).

DCB 용액에 의해 추출되는 철은 퇴적물 내에서 환원 가능한 3가 철 산화물의 함량으로 정의된다(Mehra and Jackson, 1960). 엑스선 형광 분석으로 결정되는 총 철 함량(모래 84~177 $\mu\text{mole/g}$; 미사/점토 657~729 $\mu\text{mole/g}$)의 약 10~30%가 DCB 용액에 의해 추출된다(표 1, 그림 3~5). 이 철의 함량이 대수층 내 지하수-퇴적물 계면에서 지화학적/생지화학적 반응에 참여하는 철의 총량에 대한 좋은 지시자가 될 것으로 사료된다. 퇴적물 내에 존재하는 나머지 70~90% 가량의 철은 광물 격자 구조 내에 강하게 결합되어 일반적으로 대수층 내에서 일어나는 생지화학적 반응에 대해 불활성인 것으로 예상된다.

한편, 퇴적물 시료 채취 장소 인근 2 km 거리에 있는 인공함양 시험 부지 지하수의 수질 분석 결과 용존 2가 철 함량이 깊이에 따라 2~100 mg/L 범위로 존재하였고 용존 산소는 0.36~3.2 mg/L의 농도 범위를 가졌다. 이러한 결과를 토대로 지표수의 주입에 따라 대수층 지하수 중의 용존 2가 철이 지표수의 용존 산소에 의해 산화되면서 3가 철 산화물로 침전될 가능성을 예측할 수 있다. 또한 강변여과수의 철 농도가 하천수에 비해 8.5~16.7배까지 높게 검출되어 이에 대한 추가 처리공정(포기, 모래 여과, 활성탄 여과 등)이 필요함이 보고되기도 하였다(Na and Kwon, 2011). 인공함양부지 지하수와 비교 결과는 강변 여과의 진행으로 대수층 내의 산화/환원 전위 조건이 지속적인 지표수 주입으로 인해 산화 환경으로 변화하였을 가능성을 제시한다.

본 연구의 결과는 하천수의 주입에 의해 유발되는 관정 폐색 물질의 생성 메커니즘을 이해하는 데 기초 자료로 활용될 뿐 아니라 폐색 물질이 생성 과정 및 생성 후 오염물과 결합되어 오염물의 싱크(sink)이며 소스(source)로 작용하는 메커니즘을 규명하는 데 추후 기여할 것으로 기대된다.

결 론

화학적 추출법으로 확인할 수 있는 퇴적물 시료 내에 존재하는 철의 화학종 변화는 대수층 내의 지화학적 조건, 특히 산화/환원 조건을 알려주는 좋은 지시자이다. 철 화학종 변화는 연구부지 대수층 내에서 수직적인 방향으로 심도에 따라 산화/환원 조

건이 교차하며 변화함을 보여준다. 추출 실험 결과는 심도 8 m 부근에 환원 환경대가 존재하여 2가 철의 농도가 가장 높고 생물이용가능한 철 농도 또한 가장 높은 것으로 나타났으며, 심도가 깊어지면서 오히려 더 산화 환경이 우세해지다 다시 환원 환경으로 바뀔을 시사하였다. 본 연구 결과는 강변 여과수 개발과 관련하여 지표수 및 지하수와 퇴적물의 상호 작용으로 철분이 강변 여과수로 용해 될 수 있는 가능성을 시사할 뿐만 아니라 용존 산소가 높은 지표수가 대수층으로 주입될 때 3가 철 산화물이 생성될 수 있음을 제시하고 있다. 이와 같은 다양한 철 분석법으로 추출되는 철 함량 특성은 퇴적물 내에서 철의 용해 및 침전을 결정짓는 심도에 따른 산화/환원 환경 조건의 좋은 지시자로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업인 “대수층 인공함양 지하수확보 융복합 핵심기술 개발(13-3211)” 과제의 재정적 지원을 받았다. 지하수 시료 분석에 도움을 준 한국지질자원연구원의 정윤영, 기민규 씨께 감사드린다. 또한 논문을 심사하고 개선에 도움을 준 학회지 편집위원장과 두 분의 심사위원들께 감사드린다.

참고문헌

- Anderson, R.T., Rooney-Varga, J.N., Gaw, C.V., and Lovley, D.R. (1998) Anaerobic benzene oxidation in the Fe(III) reduction zone of petroleum contaminated aquifers. *Environmental Science and Technology*, 32, 1222-1229.
- Chao, T.T. and Zhou, L. (1983) Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society of America Journal*, 47, 225-232.
- Choi, B.-Y., Yun, S.-T., Kim, K.-H., Koh, Y.-K., and Kim, K.J. (2007) Removal of dissolved Iron in groundwater by injection-and-pumping technique: Application of reactive transport modeling. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 12, 29-37.
- Farnsworth, C.E. and Hering, J.G. (2011) Inorganic geochemistry and redox dynamics in bank filtration settings. *Environmental Science and Technology*, 45, 5079-5087.
- Hamm, S.-Y., Cheong, J.-Y., Ryu, S.M., Kim, M.J., and Kim, H.-S. (2002) Hydrogeological characteristics of bank storage area in Daesan-myeon, Changwon City,

- Korea. Journal of the Geological Society of Korea, 38, 595-610. (in Korean with English abstract).
- Hiscock, K.M. and Grischek, T. (2002) Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology*, 266, 139-144.
- Hyun, S.H., Woo, N.C., Shin, W.S., and Hamm, S.-Y. (2006) Characteristics of groundwater quality in riverbank filtration area. *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 39, 151-162.
- Kim, G.-Y., Koh, Y.K., Kim, C.S., Kim, H.-S., and Kim, S.-Y. (2003) Geochemical study on the alluvial aquifer system of the Nakdong River for the estimation of river bank filtration. *The Journal of Engineering Geology*, 13, 83-105.
- Kim, H.-S. (2004) Sustainable development of groundwater and artificial recharge & International Symposium on Artificial Recharge of Groundwater, 3-29.
- Komlos, J. and Jaffe, P.R. (2004) Effect of iron bioavailability on dissolved hydrogen concentrations during microbial iron reduction. *Biodegradation*, 15, 315-325.
- Komlos, J., Peacock, A., Kukkadapu, R.K., and Jaffe, P.R. (2008) Long-term dynamics of uranium reduction/reoxidation under low sulfate conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 3603-3615.
- Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (2012) Development of integrated core technologies in aquifer recharge system for groundwater sustainability.
- Kuehn, W. and Mueller, U. (2000) Riverbank filtration an overview. *Journal of American Water Works Association*, December, 60-69.
- Kukkadapu, R.K., Zachara, J.M., Fredrickson, J.K., McKinley, J.P., Kennedy, D.W., Smith, S.C., and Dong, H. (2006) Reductive biotransformation of Fe in shale-limestone saprolite containing Fe(III) oxides and Fe(II)/Fe(III) phyllosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3662-3676.
- K-water (1996) Study on the improvement of water quality using bank-filtration in Geum river.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1987) Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 1536-1540.
- Mehra, O.P. and Jackson, M.L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327.
- Na, H.Y. and Kwon, D.Y. (2011) Study on the water quality of bank filtration depending on soil characteristics. *The Journal of Soil and Groundwater Environment*, 16, 19-26.
- Schwertmann, U. (1973) Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 53, 244-246.
- Stookey, L.L. (1970) Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*, 42, 779-781.
- Tufenkji, N., Ryan, J.N., and Elimelech, M. (2002) The promise of bank filtration: A simple technology may inexpensively clean up poor-quality raw surface water. *Environmental Science and Technology*, 36, 422A-428A.
- van Beek, C. (1984) Restoring well yield in the Netherlands. *Journal of American Water Works Association*, 76, 66-72.
- van Beek, C., Breedveld, R., and Stuyfzand, P. (2009) Preventing two types of well clogging. *Journal of American Water Works Association*, 101, 125-134.
- von Gunten, H.R. and Kull, T.P. (1986) Infiltration of inorganic compounds from the Glatt River, Switzerland, into a groundwater aquifer. *Water Air Soil Pollution*, 29, 333-346.
- Williams, R.B. and Culp, G.L. (1986) Handbook of public water system, Culp/Wesner, 633-644.

접수일(2013년 6월 10일), 수정일(1차 : 2013년 6월 24일),
 게재확정일(2013년 6월 25일), 책임편집위원 : 김순오