Journal of Environmental Science International
25(11); 1541~1554; November 2016

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2016.25.11.1541

ORIGINAL ARTICLE

제주도 현무암 기원 토양의 바나듐 용출 특성

현익현 · 양철신 · 윤성택[1] · 김호림[1] · 이민규[2] · 감상규[3]*

제주특별자치도 보건환경연구원, [1]고려대학교 지구환경과학과 및 KU-KIST 그린스쿨대학원,
[2]부경대학교 화학공학과, [3]제주대학교 환경공학과

Characteristics of Vanadium Leaching from Basaltic Soils of Jeju Island, Korea

Ik-Hyun Hyun, Cheol-Shin Yang, Seong-Taek Yun[1], Horim Kim[1], Min-Gyu Lee[2], Sang-Kyu Kam[3]*

Research Institute of Health & Environment, Jeju Special Self-Governing Province, Jeju 63142, Korea
[1]Department of Earth and Environmental Sciences and KU-KIST Green School, Korea University, Seoul 02841, Korea
[2]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea
[3]Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

Abstract

To understand the characteristics of vanadium leaching from soils formed by the weathering of basalts, paleo soil at Gosan, Jeju Island, Korea, and several present-day soils from neighboring areas were collected. Leaching experiments were carried out by two approaches: 1) batch experiments under various geochemical conditions (redox potential (Eh) and pH) and 2) continuous leaching experiments under conditions similar to those of natural environments. From the batch experiments, leached vanadium concentrations were highest under alkaline (NaOH) conditions, with a maximum value of 2,870 μg/L, and were meaningful (maximum value, 114 μg/L) under oxidizing (H_2O_2) conditions, whereas concentrations under other conditions (acidic-HCl, neutral-$NaHCO_3$, and reducing-$Na_2S_2O_3$) were negligible. This indicated that the geochemical conditions, in which soil-water reactions occurred to form groundwater with high vanadium concentrations, were under alkaline-oxidizing conditions. From the continuous leaching experiments, the pH and leached vanadium concentrations of the solution were in the ranges of 5.45～5.58 and 6～9 μg/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 μg/L, respectively. Vanadium concentrations from the latter continuous leaching experiments were similar to the average concentration of groundwater in Jeju Island (11.2 μg/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 showed that 1) alkaline-oxidizing conditions of water-rock (soil) interactions were essential to form vanadium-rich groundwater and 2) volcanic soils can be a potential source of vanadium in Jeju Island groundwater.

Key words : Basaltic soils, Jeju Island, Vanadium, Leaching experiments, Geochemical conditions

Received 6 October, 2016; **Revised** 15 October, 2016;
Accepted 17 October, 2016
***Corresponding author** : Sang-Kyu Kam, Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone : +82-64-754-3444
E-mail : sakyukam@jejunu.ac.kr

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

바나듐(V)은 인체를 구성하는 기본 원소 중의 하나로서 50 μg/L 이상의 고농도를 섭취하면 인체에 부작용을 유발하나(APHA, 2009) 적정량 섭취하게 되면 당뇨병으로 인한 대사결함을 치유할 수 있으며(Shechter, 1990), 지방세포에서 PTP (phosphotyrosine phosphatase) 효소를 조절하여 혈당을 낮추고, 심장질환 및 동맥경화 예방효과를 기대할 수 있는 것으로 보고하고 있다(Jiang and Hao, 2004; Rehder, 2003). 이러한 생리적 기능을 가진 바나듐은 지각에 평균 0.015%(약 120 mg/kg) 함유되어 있으며(Reimann et al., 1998), 이를 함유하는 광물로는 약 80종이 알려져 있다. 특히 바나듐은 철(Fe)과 전자친화력이 유사하기 때문에, 국내 암석의 대부분을 차지하는 화강암 구성광물에서의 바나듐 농도는 5～80 μg/g이지만 제주도 현무암과 같은 고철질암(mafic rock)에서는 200～300 μg/g의 높은 농도를 보인다(Nriagu, 1998).

자연수 내의 바나듐은 인위적인 오염 기원보다는 바나듐 함유 암석 또는 암석 풍화생성물인 토양이 물과 반응할 때 기원하며(Pourret et al., 2012; Shiller and Boyle, 1987; Shiller and Mao, 2000), 지구화학적 존재형태나 거동 등이 복잡한 것으로 알려져 있다. 물환경에서 바나듐의 용출을 조절하는 주요한 지화학적 과정은 바나듐 함유 광물의 용해 및 침전(Taylor and Giles, 1970; Tenyakov, 1965), 흡착 및 탈착(Peacock and Sherman, 2004; Wehrli and Stumm, 1989) 등이며, 특히 산화-환원전위(Eh)와 pH는 바나듐의 성상(존재형태)에 영향을 주어 용해 또는 침전 및 이동성에 영향을 미친다(Hem, 1977; Nriagu, 1998; Yang et al., 2010). pH가 증가함에 따라 수중으로 용출되는 바나듐의 농도는 증가한다고 보고되었다(Harita et al., 2005).

바나듐의 산화수는 -1가에서 5가로 다양하게 존재하며, 자연수 중에서의 산화수는 주로 3가 및 5가이다. pH가 높거나 산화환경인 자연수에서는 5가의 산소음이온($H_2VO_4^-$와 HVO_4^{2-})으로 존재하는데, 이들은 용해성과 이동성이 매우 크다(Nriagu, 1998). 반면, 습지 등 환원환경에서는 주로 3가의 수산양이온($V(OH)_2^+$)으로 존재하여 암석 및 토양 중에 용이하게 흡착되기 때문에 환원환경 토양 중의 바나듐의 함량은 높은 반면 자연수에서의 바나듐 농도는 일반적으로 매우 낮다(Cinti et al., 2015; Wehrli and Stumm, 1989). 또한, 산화환경 및 pH 4 이하의 산성 조건에서는 4가의 산소양이온(VO_2^+)으로 존재하여 Fe 및 Mn (수)산화물(및 토양)에 흡착하려는 성질이 있으며, 토양 및 대수층에 존재하는 유기물과 착물을 형성하면서 수중 바나듐의 용해도가 증가되기도 한다(Lu et al., 1998).

다공성 현무암질 암석으로 구성된 제주도 지하수는 바나듐 함량이 높을 것으로 기대되어 함 바나듐 수의 기능성 활용에 대한 관심이 증대되고 있다(Oh et al., 2007; Yang et al., 2011). 제주도 지하수의 바나듐 함량에 대해 Song et al.(2009)은 1.4～52.8 μg/L을 보고하였으며, Yang et al.(2011)은 “제주도 지하수 관정 5,000 여개 중에서 30 μg/L 이상의 고농도를 보이는 관정은 15개(전체의 0.003%)로 소수에 불과하다”라고 보고하였다. 이와 같이 고함량 바나듐 지하수의 산출이 매우 지역적인 양상을 보이기 때문에, 기능성을 효과적으로 활용하기 위해서는 지하수체에서 바나듐의 분포를 조절하는 기원과 지구화학적 거동에 대한 체계적인 연구가 필요하다. 앞서 기술한 바와 같이, 바나듐 함유 지하수의 산출은 기원(source), 이동 및 거동(pathways)에 의해 복합적으로 조절된다. 한편, 제주도 지하수 내 바나듐의 기원물질로는 현무암질 암석으로부터의 용출과 더불어 토양(특히, 환원성 토양)으로부터의 용출도 고려되어야 할 것이다. 따라서 본 연구에서는 제주도 현무암과 토양(고토양 포함)에 대해 화학적 조성을 분석 · 비교하였고, 이를 토대로 현무암 기원의 고토양을 대상으로 다양한 용출 실험을 수행하여 바나듐의 기원과 거동 특성을 평가하였다. 특히, 바나듐의 용출에 크게 영향을 미치는 산화-환원 및 산-알칼리 조건에서 바나듐의 용출 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 시료 채취 및 전처리

본 연구를 위하여 고함량 바나듐 지하수 산출이 보고된 바 있는(Jung et al., 2014) 제주시 한경면 고산

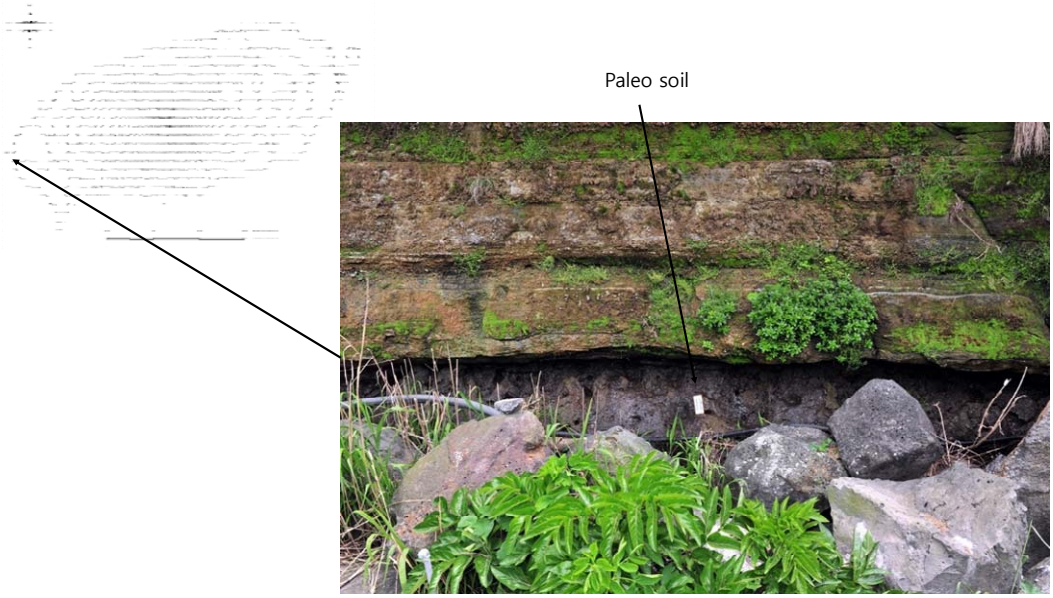

Fig. 1. Sampling site of paleo soil.

지역의 고토양을 채취하였다(Fig. 1). 고토양은 흔히 현무암류로 이루어진 화산지질에 분포되어 있으며, 토양생성 당시의 환경, 생성과정에서의 열수변작용, 생성 후의 성분 용탈 등의 요인에 의해 토양화학적 특성이 다양하게 변화되며, 환경적 영향에 의해서 주요 이온이 용탈된 경우가 흔히 발견되고 있다(Johnson et al., 2009; Retallack, 2004). 제주지역 대수층에서 고토양으로 불리는 퇴적 클레이층은 입자의 크기로 볼 때 불투수층의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 조사 관측공 시추과정에서 6겹에서 최대 10겹이 나타나고 있었으며 417 m 시추시 채취된 깊이는 132 m, 144 m 등 다양한 깊이에서 존재하는 것으로 보고하고 있다(Kang, 2010). 그러나 대체적으로 관정 시추작업시 물분사가 혼합된 작업으로 인하여 고토양의 채취가 곤란하여 해변지역에서 융기현상에 의해 노출된 지역인 고산지역의 고토양을 채취 이용하였다. 아울러, 고토양 채취 지역 주변인 고산리 수월봉 앞 3개 지점에서 현무암 시료 및 수월봉과 주변 조수리 3개 지점 등 4개 지점에서 현생토양도 함께 채취하였다. 시료 채취 지역은 동북쪽의 한라산 정상을 기점으로 서남측으로 갈수록 고도가 감소하며, 해발 600 m를 기준으로 상부는 급경사면을 보이고 하부는 완경사면을 나타낸다(Park et al., 2000). 조사지역의 지질은 일련의 용암이 흐르면서 생성된 울퉁불퉁하고 다공질인 스크리아 층을 포함하고 있으며, 스코리아 층은 투수성이 좋고 지하수 저장능이 높은 주요 대수층 역할을 하고 있다(Hahn et al., 1997; Koh et al., 2005).

채취한 토양 시료는 폴리에틸렌 봉지에 보관하여 실험실로 운반하였다. 실험실로 운반된 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 체걸음(sieving)한 후에 화학분석과 용출실험에 사용하였다. 암석 시료는 볼밀(모델 DYH DC-50W)로 분쇄한 후 상기 표준체로 체걸음하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 고체 시료의 화학분석

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, HNO_3(68%) 18 mL를 넣고 마이크로웨이브 분해장치

를 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.

2.2.2. 바나듐 용출실험

토양 시료의 바나듐 용출은 고토양을 사용하여 회분식 및 연속식 실험 조건에서 수행되었다. 회분식 용출실험은 미국 EPA의 Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP, EPA SW-846)의 시험법 1312에서 제시한 값을 참고하여 수행하였다. 즉, 5 g의 고토양을 취하여 액상/고상 비(L/S) 8인 조건에서 50 mL borosilicate glass vial에서 용출하였다. 실험에 사용된 증류수는 CO_2의 영향을 제거하기 위하여 충분히 끓인 후 실온으로 냉각하여 사용하였다.

회분식 용출실험은 특히 산화-환원전위(Eh) 및 pH 조건을 고려하여 다양하게 수행되었다. 즉, 50 mL borosilicate glass vial에 고토양 5 g과 증류수 36 mL을 넣은 후 화학시약을 가하여 pH와 Eh 환경을 조성하였다. 환원 및 산화 환경을 조성하기 위해서는 각각 $Na_2S_2O_3$와 H_2O_2를 추가하였고, 산성, 중성 및 알칼리 조건을 조성하기 위해서는 각각 HCl, $NaHCO_3$ 및 NaOH 4 mL씩을 추가하였다. 준비된 각 뱃치는 Shaker (New Brunswick DOA G25, USA)로 220 rpm으로 30분간 진탕한 후에 여액을 0.45 μm 막필터로 여과한 후 ICP-OES를 이용하여 바나듐의 농도를 분석하였다.

연속식 용출실험에서는 실제 지하 환경에서 바나듐이 수중으로 용탈하는 자연조건을 구현하기 위하여 Harita et al.(2005)의 연구에서와 같이 지하대수층에 잔존할 수 있는 CO_2와 공기로 포기하는 방법을 사용하였다(Fig. 2). 20 L 용기에 고토양 2.0 kg과 증류수 18 L를 가한 후 25℃로 유지된 암실에서 15일 동안 CO_2 cylinder를 이용하여 6 mL/min의 속도로 CO_2 가스를 포기하였다. 그 이후에는 35일 동안 CO_2 cylinder를 잠근 후 air pump를 작동하여 CO_2를 제거한 air로 포기하였다. 용출실험 중에는 반응용기로부터 매일 1회 10 mL씩 샘플링하여 용출되는 바나듐의 농도를 ICP-OES로 분석하였다. 실험 중 pH, 산화-환원전위(Eh) 및 전기전도도(EC)는 Thermo Scientific 사(USA)의 전극(Orion 5-star)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 현무암 및 토양 시료의 화학조성

Table 1에는 제주도 고산지역 현무암(n=3)과 현무

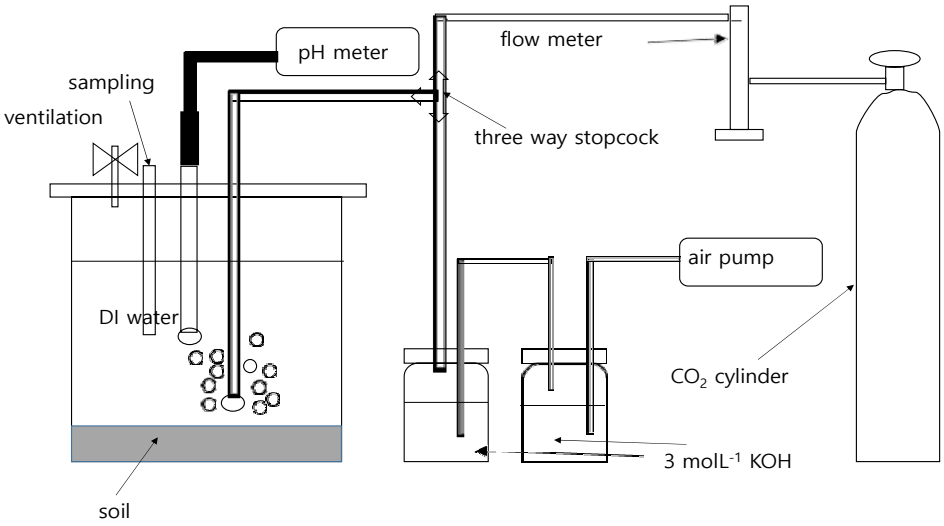

Fig. 2. Schematic diagram of the experimental setup for continuous vanadium leaching from soil samples.

Table 1. Compositions of major oxides (%) and minor elements (mg/kg) of basaltic rocks and soils in Gosan area of Jeju Island

Inorganic elements or oxides	Basaltic rocks (BR)				Soils (weathering of basaltic rocks)					
	Average	BR1	BR2	BR3	Average	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	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_2O_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
$Fe_2O_3^*$	12.5	12.4	12.5	12.6	8.6	9.7	6.7	11.2	5.8	9.4
K_2O	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_2O	3.1	3.2	3.1	3.1	0.8	1.4	1.1	0.3	0.5	0.9
P_2O_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

※ $Fe_2O_3^* = FeO+Fe_2O_3$

암의 풍화산물인 고토양(n=1)과 현생토양(n=4) 시료의 화학분석 결과를 정리하였다. 현무암과 토양 시료 간의 주요 산화물의 함량 차이를 비교하면, 특히 Al_2O_3와 SiO_2는 암석에 비해 토양 중에서 현저히 높아진 특성을 보인다. 이는 두 산화물이 풍화과정 중에 잔류성(불용성)이 강하여 점토광물의 형태로 토양 중에 부화되기 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 토양 생성 과정 중 2차 광물로서 철 및 망간(수)산화광물의 생성(함량)은 풍화 이전 함철 1차 규산염광물(휘석류, 감람석류)의 양에 비해 현저히 높지는 않음을 시사한다. 한편, 토양 구성광물은 표면전하에 밀접하게 관련되어, 특히 바나듐, 크롬 등 음이온계 금속이온의 거동과 토양 부화를 조절할 것으로 판단된다. 그리고 모든 알칼리 및 알칼리 토금속의 산화물은 토양에 비해 암석 중에서 현저히 높은데, 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 1). Sr과 Zn은 토양 내 함량이 암석에 비해 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 지하

수의 바나듐 기원물질 평가에서 반드시 고려해야 함을 시사한다. 한편, 본 연구에서의 암석과 토양의 바나듐 함량은 기존에 보고된 제주도 지역 암석의 바나듐 함량 농도 범위와 유사하였다. 참고로, Yu et al.(2010)은 현무암내 단사휘석의 바나듐 함량이 평균 235.5 mg/kg, 사방휘석의 경우 평균 94.5 mg/kg로 보고하였으며, Kim(2008)은 제주도 전 지역의 63개 토양통에 대한 바나듐 농도 분석을 통해 27.6～182.9 mg/kg의 농도 범위를 보고한 바 있다.

3.2. 현무암질 토양의 회분식 용출실험 결과

3.2.1. 산–염기 및 산화–환원 조건의 용출 영향

토양에서의 바나듐의 용출은 바나듐을 함유한 일차광물(대부분 함철 규산염광물)또는 2차광물(점토광물 또는 철수산화물)의 용해, 산화-환원전위 및 pH 조건에 따른 바나듐의 화학종 분화(speciation), 그리고 수산화물과 바나듐 간의 흡·탈착 작용과 같은 여러 기작에 의해 복잡하게 조절된다(Peacock and Sherman, 2004; Wehrli and Stumm, 1989; Wright and Belitz, 2010). 본 용출실험에서는 바나듐의 산출과 농도를 조절하는 다양한 기작 중에서 특히 산화-환원 조건과 pH 조건의 변화가 제주도 고토양으로부터의 바나듐 용출에 어떻게 영향을 주는지를 고찰하였다. 앞서 기재한 바와 같이, 산화-환원 조건을 형성하기 위한 산화제로는 H_2O_2(Yang et al., 2010)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 mM였다.

다양한 농도 조건에서의 용출시험에 의한 용출액의 pH 변화는 Fig. 3과 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 시사한다. 또한, 용출 용액의 pH 변화의 일관적인 경향은 본 연구에서 수행된 용출시험이 안정적으로 수행되었음을 의미한다.

5가지 상이한 조건에서의 회분식 바나듐 용출실험 결과(Table 2)를 Fig. 4에 도시하였다. 바나듐의 평균 용출 농도(μg/L)는 모든 추출액 농도 조건에서 알칼리 환경(NaOH) >> 산화 환경(H_2O_2) >> 산성 환경(HCl) > 중성 환경($NaHCO_3$) > 환원 환경($Na_2S_2O_3$)의 순서로 나타났다. 즉, 알칼리 및 산화 환경일수록 토양의

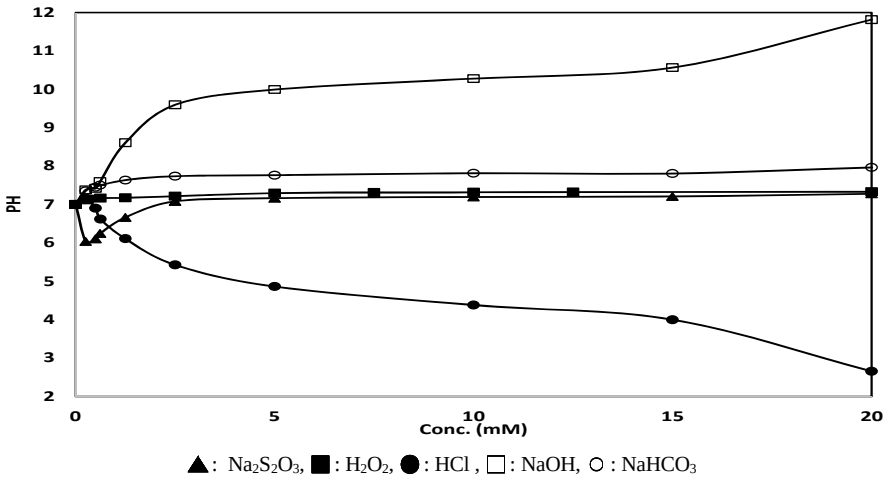

Fig. 3. pH values of leachates under different batch leaching of basaltic paleo soil by different leaching solutions.

Table 2. Eh and elemental concentrations (unit: μg/L, except Fe, Mn and Al with mg/L) of leachates from basaltic paleo soil by batch leaching with different leaching solutions

Chemicals used		pH	Eh (mV)	V	Al	Fe	Mn	Cd	Cr	Zn
$Na_2S_2O_3$	Ave	6.8	102	4.2	0.6	4.6	0.2	0.3	6.4	36.0
	Min	6.0	52	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	7.3	213	4.8	0.8	8.5	0.3	0.8	9.0	52.0
NaOH	Ave	9.0	112	1,036	578	121.8	2.9	43.3	765.8	482.0
	Min	7.0	-36	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	11.8	213	2,870	1,553	228.0	8.0	120	2,058	1,309
HCl	Ave	5.5	267	9.6	0.6	3.2	9.3	1.2	3.3	24.6
	Min	2.6	213	3.4	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Max	7.1	421	13.5	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	3.4	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

바나듐 용출이 크게 증가함을 확인하였다. 특히, 알칼리 용출(NaOH)에서는 용출시약의 농도 증가와 함께 pH가 꾸준히 증가(7.0으로부터 11.8)하면서 바나듐의 용출 농도는 2,870 μg/L까지 지속적으로 크게 증가하였다. 산화 용출(H_2O_2) 시에는 Eh의 미약한 증가(209부터 250 mV)와 더불어 바나듐의 용출 농도는 114 μg/L까지 증가하였다. 이에 비하여, 산 용출(HCl), 중성 용출($NaHCO_3$) 및 환원 용출($Na_2S_2O_3$) 시 용출 농도는

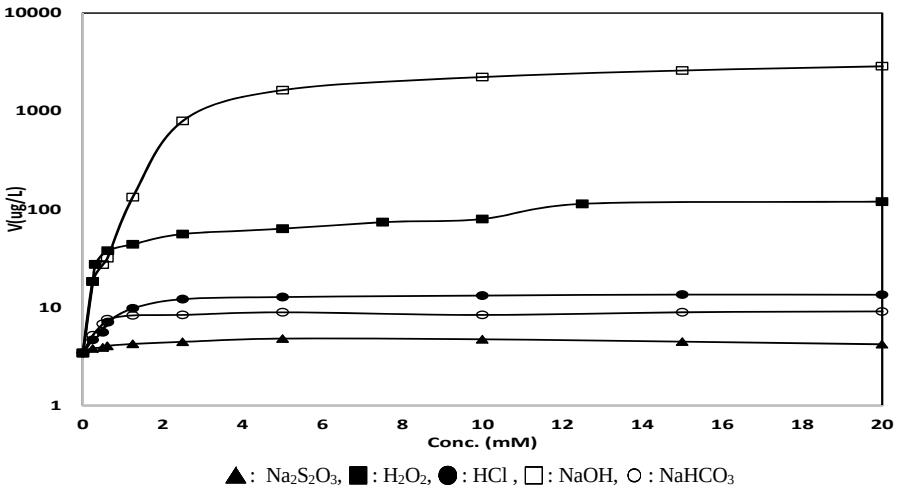

Fig. 4. Concentrations of vanadium leached from basaltic paleo soil by different leaching conditions.

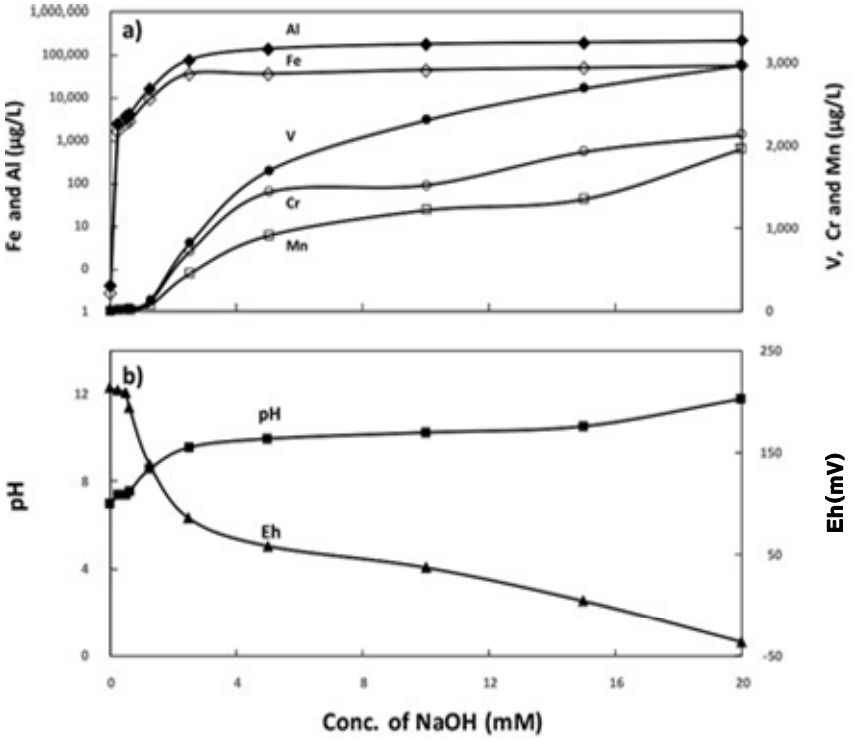

Fig. 5. Changes of average values of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with μg/L) of leachates from basaltic paleo soil by batch leaching with increasing concentrations of NaOH.

모두 13.5 μg/L 이하로서 초기 농도(3.4 μg/L)에 비하여 미미하였다.

3.2.2. 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. 5에 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. 5b). pH의 변화 경향은 특히 용존 Fe와 Al의 변화양상과 동일하였다(Fig. 5a). Fe는 Al과 함께 대표적으로 수환경에서 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(Appelo and Postma, 2005; Stumm, 1992).

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 존재하는 철 (수)산화물의 수화 용해반응을 지시하는 것으로 판단된다. Al의 경우에는 함철 규산염광물의 용해반응에 기인하는 것으로 생각된다.

흥미롭게도 용출액의 농도 증가에 따라 용존 Fe와 Al의 농도가 증가하면서 용출된 V, Cr과 Mn의 농도는 꾸준히 증가하였다(Fig. 5a). V과 Cr은 수환경에서 산소음이온(oxyanions)을 띄는 대표적인 친철원소이며(Nriagu, 1998; Yang et al., 2010), 따라서 높은 pH 조건에서는 음(-) 전하를 띄는 철(수)산화물의 표면에 흡착되지 못하고 탈착된다(Peacock and Sherman,

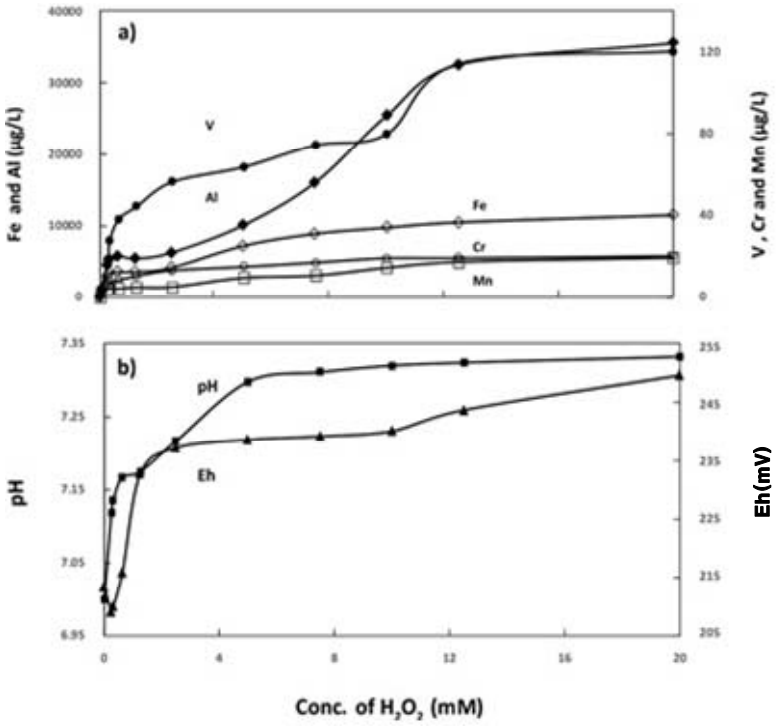

Fig. 6. Changes of average values of pH, Eh, and elemental concentrations (unit: mg/L, except for V with μg/L) of leachates from basaltic paleo soil by batch leaching with increasing concentrations of H_2O_2.

2004; Wehrli and Stumm, 1989). 자연계의 토양환경에서 흔히 나타나는 ferryhydrite와 goethite 등 철(수)산화물의 영전하점(PZC)는 일반적으로 pH 7-9로 알려졌다(Jain et al., 1999; Jonsson et al., 2008). 따라서 본 회분식 알칼리 용출실험에서의 알칼리 조건에서의 V와 Cr의 농도 증가는 주로 철(수)산화물에 흡착되어 있던 이들 금속의 탈착 용해와 관련이 있을 것으로 판단된다.

3.2.3. 산화 용출에서의 바나듐의 거동 평가

대표적인 산화제인 H_2O_2(농도: 0-20 mM)를 이용한 산화 용출 실험의 결과는 Fig. 6과 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. 6a). 이러한 pH 상승은 산화제의 투입에 따라 토양 내 휘석류 등의 함철(II) 규산염광물(환원상태)이 용해됨에 따라 알칼리 이온이 용출된 결과로 판단된다. 또한, 산화제의 투입 농도 증가와 더불어 Al과 Fe의 농도는 각각 최대 32,500 μg/L 및 10,500 μg/L까지 크게 증가하였다(Table 2; Fig. 6b). 이 역시 함철 규산염광물의 용해를 지시한다. 바나듐은 pH, Al, Fe의 농도 증가와 더불어 용출량이 최대 114 μg/L까지 지속 증가하였다(Fig. 6b). 앞서 기술한 바와 같이, 바나듐은 휘석류 등의 함철 규산염광물의 Fe(II)을 치환하여 존재하는 것으로 생각된다.

3.2.4. 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 지시하였다. 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 함철 규산염광물의 용해에 따라 바나듐이 용출된 것으로 판단된다. 향후 Rauret et al.(1999)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 종분화(speciation)에 대한 Eh-pH 관계도(Hem, 1997)로 잘 설명될 수 있다. 바나듐은 3가 및 4가에 비해 5가 상태일 때 이동성이 가장 크며, 바나듐 5가는 알칼리 조건에서 더 안정한 것으로 보고되었다(Nriagu, 1998). 즉, V(5)는 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, VO_2^+와 같은 산소양이온(oxycation)으로 존재하는 V(4)에 비하여 V(5)는 $H_2VO_4^-$와 HVO_4^{2-} 등의 산소음이온(oxyanion)으로 존재하며, 따라서 강한 알칼리 조건에서는 V(5)는 음(-)의 표면전하를 띄는(Jonsson et al., 2008) 철(수)산화물에 흡착되지 않고 높은 이동성을 갖게 되는 것이다(Cinti et al., 2015; Wehrli et al., 1989). 반면, 동일한 알칼리 pH 조건에서 V(4)는 철(수)산화물 또는 점토광물의 표면에 쉽게 흡착되어 용출이 저해되고 용해도가 낮아지는 특징을 갖는다.

3.3. 이산화탄소 및 공기 폭기 조건에서의 현무암질 토양의 연속식 용출실험 결과

특정 시약을 사용하여 환경 조건을 인위적으로 조성하고 수행된 회분식 용출실험과는 달리, 연속식 용출실험에서는 2.2절에서 기재한 바와 같이 이산화탄소를 주입하여 자연 조건과 유사한 환경을 구축하여 수행되었다. 즉, 이산화탄소의 주입을 조절하여 토양 용출 시의 pH를 변화시키고 이에 따른 바나듐과 금속성분의 용출 농도 변화를 고찰하였다. 연속식 용출실험에서의 용출 바나듐의 농도와 pH 변화는 Fig. 7과 같다.

회분식 용출실험의 고/액비 조건과 동일하게 준비한 반응용기에 이산화탄소를 과포화 상태로 포기한 상태에서 15일 동안 일 단위로 연속 추출한 용출액의

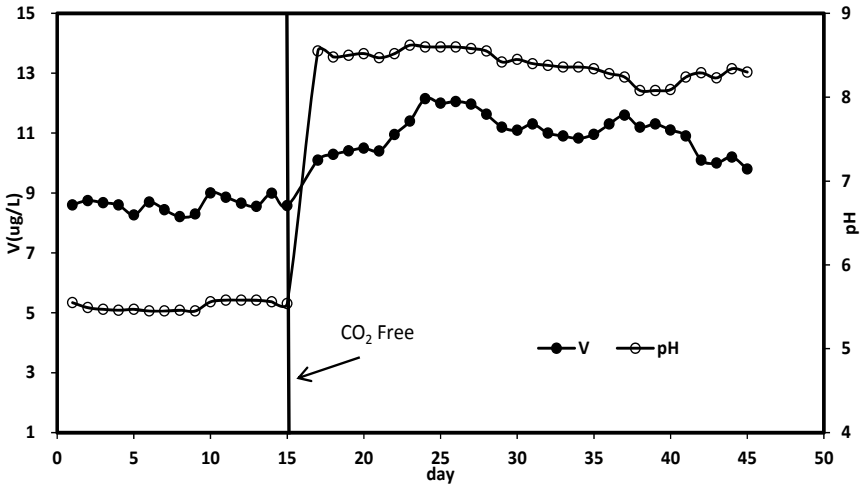

Fig. 7. Changes of pH and V concentration (unit: μg/L) of leachates from basaltic paleo soil by continuous batch leaching with or without CO_2 saturation.

Table 3. Correlations between variables of leachates from basaltic paleo soil by continuous batch leaching with or without CO_2 saturation

	pH	EC	ORP	Al	Cr	Fe	Mn	Sr	Zn
pH	1								
EC	-0.219	1							
ORP	-.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

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 6～9 μg/L의 일정한 범위를 보여주었다(Fig. 7). 이러한 용출 농도는 Song et al.(2009)에 의해 보고된 제주도 지하수에서의 일반적인 바나듐 함량 수준과 유사하다. 이산화탄소를 포기한 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 띨 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.

한편, 이산화탄소 포기상태의 용출실험 이후(16일째)에는 이산화탄소를 제거한 공기로 포기하면서 연속 용출을 지속하였다. 공기의 포기에 따라 용출액의 pH는 곧바로 8.48～8.62로 크게 상승하였으며, 이때 용출 바나듐의 농도도 9.7～12.2 μg/L로 증가하였다(Fig. 7). 본 실험 조건에서의 바나듐 용출 농도는 제주도 지하수에서의 바나듐 평균 농도(11.2 μg/L; Song et al., 2009)에 매우 유사하다. 이산화탄소 포기 이후의 pH 증가는 토양 구성광물들, 특히 염기성 규산염광물의 순차적 용해에 의한 결과로 해석되며, 이때 용출액의 pH가 알칼리성을 띄면서 바나듐의 존재형태는 V(5)로 변화하게 되고, 이에 따라 흡착 기작은 감소하는 것으로 판단된다. 한편, Harita et al.(2005)은 호소 환경의 침전물과 물을 채취하여 본 연구와 유사하게 이산화탄소 폭기 실험을 수행하였는데, pH 증가가 발생하면 암석질의 침전물과 부유입자로부터 바나듐이 용출된다고 해석하였다.

Table 3은 연속식 용출실험에서의 용출액의 pH, EC, 산화-환원전위 및 원소들의 함량 사이의 상관성을 분석한 결과이다. pH, Al, Cr, Fe, Mn, Zn 사이에 높은 유의 수준($p < 0.01$)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.

4. 결 론

제주도 현무암의 풍화에 의해 생성된 토양에 함유된 바나듐이 어떤 지화학적 조건에서 수환경으로 용출되어 고농도 함바나듐 지하수를 생성할 수 있는지를 이해하기 위하여, 고산지역에서 채취한 현무암과 고토양 및 현생토양을 대상으로 화학적 조성을 비교 · 분석하였으며, 또한 대표적으로 고토양을 대상으로 다양한 지화학적 조건 하에서의 회분식 용출실험 및 연속식 용출실험을 수행하였으며, 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 제주 고산지역 현무암질 토양의 바나듐 함량은 107～208 mg/kg(평균 142 mg/kg)으로서 동일 지역 현무암 중의 바나듐 함량인 148～155 mg/kg(평균 152 mg/kg)과 유사하였다. 암석 뿐 아니라 토양도 고농도 바나듐 지하수의 기원물질이 될 수 있는 것으로 보인다.

2) 산화-환원 조건과 pH 조건의 변화가 제주도 고토양으로부터의 바나듐 용출에 어떻게 영향을 주는지를 고찰하기 위하여, 산화제(H_2O_2), 환원제 ($Na_2S_2O_3$) 및 강산(HCl), 강염기(NaOH)와 중성용액($NaHCO_3$)을 사용하여 회분식 용출실험을 수행하였다. 그 결과, 바나듐의 용출 농도(μg/L)는 알칼리 용출 조건에서 현저히 높았고(최대 2,870 μg/L), 산화 용출 조건에서도 유의한 용출을 나타내었다(최대 114 μg/L). 반면, 산성 용출, 중성 용출 및 환원 용출에서의 바나듐 용출은 미미하였다. 따라서 고농도 바나듐 지하수가 생성되기 위해서는 물-토양 반응의 지구화학 조건이 알칼리-산화 환경이어야 함을 지시한다.

3) 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 함철 규산염광물의 용해에 의해 바나듐이 용출된 것으로 판단된다.

4) 이산화탄소를 과포화 상태로 폭기한 상태에서 15일 동안 일 단위로 연속 추출한 연속 용출 실험에서는 pH 5.45～5.58에서 6～9 μg/L의 바나듐이 용출되었다. 15일 이후 이산화탄소를 제거한 공기로 포기하면서 연속 용출을 지속한 결과, 용출액의 pH는 8.48～8.62로 상승하고 바나듐 용출 농도는 제주도 지하수에서의 바나듐 평균 농도(11.2 μg/L)와 유사하게 9.7～12.2 μg/L로 증가하였다. 용출 바나듐의 농도는 pH, Al, Cr, Fe, Mn, Zn과 높은 상관성을 나타내었다.

5) 고농도 바나듐 지하수의 산출을 위해서는 기원물질(함철 규산염광물과 철(수)산화물)과 더불어 특히 제한적으로 강알칼리-산화 환경이 형성되어야 함을 지시한다.

감사의 글

본 연구는 부분적으로 2015년 제주녹색환경지원센터 과제(과제명: 제주도 화산암반수 중 기능성 바나듐의 산출 특성에 관한 연구)의 지원에 의해 수행되었다.

REFERENCES

APHA, 2009, http://www.apha.org/policies-and-advocacy/public-health-policy-statements

Appelo, C. A. J., Postma, D., 2005, Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd ed., Balkema, Amsterdam.

Cinti, D., Poncia, P. P., Brusca, L., Tassi, F., Quattrocchi, F., Vaselli, O., 2015, 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.

Hahn, J., Lee, Y., Kim, N., Hhn, C., Lee, S., 1997, The groudwater resources and sustainable yield of Cheju volcanic island, Korea, Environ. Geol., 33, 43-53.

Harita, Y., Hori, T., Sugiyama, M., 2005, Released of trace oxyanions from littoral sediments and suspended particles induced by pH increase in the epilimnion of lakes, Limnol. Oceanogr., 50, 636-645.

Hem, J. D., 1977, Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 527-538.

Jain, A., Raven, K. P., Loeppert, R. H., 1999, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH- release stoichiometry, Environ. Sci. Technol., 33, 1179-1184.

Jiang, J. F., Hao, G. L., 2004, Effect of vanadium in

nutrition, Feed Ind., 25, 29-32.

Jonsson, C. M., Persson, P., Sjöberg, S., Loring, J. S., 2008, Adsorption of glyphosate on goethite (α-FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data, Environ. Sci. Technol., 42, 2464-2469.

Johnson, I. M., Watanabe, Y., Stewart, B., Ohmoto, H., 2009, Earth's oldest(~3.4Ga) lateriti paleosol in the Pilbara Craton, western Australia, Goldchmidit Conference Abstracts, A601.

Jung, H. W., Yun, S. T., Kim, K. H., Oh, S. S., Kang, K. G., 2014, 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.

Kang, K. G., 2010, Studies on the hydrogeochemical proesses and charcteristics of groundwater in the Pyosun Watershed, Jeju Province, Korea, MS Thesis, Jeju National University.

Kim, S. R., 2008, Concentrations and chemical speciation of heavy metals in soils of Jeju Island, MS Thesis, Graduate School of Industry Cheju National University.

Koh, D. C., Plummer, L. N., Solomon, D. K., Busenberg, E., Kim, Y. J., Chang, H. W., 2006, Application of envronmental tracers to mixing, evolution, and nitrate contamination of ground water in Jeju Island, Korea, J. Hydrol., 327, 258-275.

Lu, X., Johnson, W. D., Hook, J., 1998, Reaction of vanadate with aquatic humic substances: An ESR and 51V NMR study, Environ. Sci. Technol., 32, 2257-2263.

Nriagu, J. O., 1998, 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.

Oh, T. G., Kim, S. R., Kim, Y. J., Kim, S. H., Lim, Y. K., 2007, 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.

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., Kim, Y. U., 2000, Geologic report of the Seogwipo-Hahyori sheet (1:50,000), Jeju Provincial Government, 163.

Peacock, C. L., Sherman, D. M., 2004, 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.

Pourret, O., Dia, A., Gruau, G., Davranhe, M., Coz, M. B. L., 2012, Assessment of vanadium distribution in shallow groundwaters, Chem. Geol., 294-295, 89-102.

Reatallack, G. J., 2004, Late Oligocene bunch grassland and early Miocene sod grassland paleosols from central Oregon, USA, Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology, 207, 203-237.

Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999, 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.

Rehder, D., 2003, Biological and medicinal aspects of vanadium, Inorg. Chem. Commun., 6, 604-617.

Reimann, C., de Caritat, P., 1998, Chemical elements in the environment, Springer Verlag, Berlin.

Shechter, Y., 1990, Insulin-mimetic effects of vanadate: Possible implications for future treatment of diabetes, Diabetes, 39, 1-5.

Shiller, A. M., Boyle, E. A., 1987, Dissolved vanadium in rivers and estuaries, Earth Planet. Sci. Lett., 86, 214-224.

Shiller, A. M., Mao, L., 2000, Dissolved vanadium in rivers: Effect of silicate weathering, Chem. Geol., 165, 13-22.

Song, Y. C., Oh, S. S., Hyun, I. H., Oh, T. G., Kim, S. M., 2009, Distribution of vital mineral groundwater, Report of Jeju Special Self-Governing Provincial Environmental Resources Institute, 2, 254-267.

Stumm, W., 1992, Chemistry of the solid-water interface, John Wiley & Sons, New York, USA.

Taylor, R. M., Giles, J. B., 1970, The association of vanadium and molybdenum with iron oxides in soils, J. Soil Sci., 21, 203-215.

Tenyacov, V. A., 1965, The geochemistry of vanadium in bauxites Geokhimiya, 16, 773-778.

Wehrli, B., Stumm, W., 1989, Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 69-77.

Wright, M. T., Belitz, K., 2010, Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater, Groundwater, 48, 515-525.

Yang, C. S., Hyun, I. H., Kim, J. J., Ko, E. A., Kim, S. M., 2011, 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.

Yang, K., Zhang, X., Tian, X., Yang, Y., Chen, Y., 2010, Leaching of vanadium from chromium residue, Hydrometal., 103, 7-11.

Yu, J. E., Yang, K., Kim, J., 2010, Textural and geochemical characteristics and their relation of spinel reridotite xenoliths from Jeju Island, J. Petrol. Soc. Korea., 19, 227-244.