

ORIGINAL ARTICLE

## 제주도 지하수 내 바나듐의 산출 특성

현익현 · 윤성택<sup>1)</sup> · 김호림<sup>1)</sup> · 감상규<sup>2)\*</sup>

제주특별자치도 보건환경연구원, <sup>1)</sup>고려대학교 지구환경과학과 및 그린스쿨대학원, <sup>2)</sup>제주대학교 환경공학과

## Occurrence of Vanadium in Groundwater of Jeju Island, Korea

Ik-Hyun Hyun, Seong-Taek Yun<sup>1)</sup>, Ho-Rim Kim<sup>1)</sup>, Sang-Kyu Kam<sup>2)\*</sup>

Research Institute of Health & Environment, Jeju Special-Governing Province, Jeju 63142, Korea

<sup>1)</sup>Department of Earth and Environmental Sciences and KU-KIST Green School, Korea University, Seoul 02841, Korea

<sup>2)</sup>Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea

### Abstract

The aim of this study was to evaluate the occurrence of vanadium in Jeju Island groundwater, focusing on the spatio-temporal patterns and geochemical controlling factors of vanadium. For this, we collected two sets of groundwater data: 1) concentrations of major constituents of 2,595 groundwater samples between 2008 and 2014 and 2) 258 groundwater samples between December 2006 and June 2008. The concentrations of groundwater vanadium were in the range of 0.2~71.0 µg/L (average, 12.0 µg/L) and showed local enrichments without temporal/seasonal variation. This indicated that vanadium distribution was controlled by 1) the geochemical/mineralogical composition and dissolution processes of original materials (i.e., volcanic rock) and 2) the flow and chemical properties of groundwater. Vanadium concentration was significantly positively correlated with that of major ions (Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, and K<sup>+</sup>) and trace metals (As, Cr, and Al), and with pH, but was negatively correlated with NO<sub>3</sub>-N concentration. The high concentrations of vanadium (>15 µg/L) occurred in typically alkaline groundwater with high pH (≥ 8.0), indicating that a higher degree of water-rock interaction resulted in vanadium enrichment. Thus, higher concentrations of vanadium occurred in groundwater of Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-Mg-HCO<sub>3</sub> and Na-HCO<sub>3</sub> types and were remarkably lower in groundwater of Na-Ca-NO<sub>3</sub>(Cl) type that represented the influences from anthropogenic pollution.

**Key words** : Vanadium, Jeju Island groundwater, Occurrence, Geochemical controls, Water type, Water-rock interaction

### 1. 서론

바나듐은 암석과 토양, 물, 공기, 식물 등 지구환경을 구성하는 넓은 환경영역에 걸쳐 존재하며, 지각의 평균 함량은 약 0.0136%이다(Greenwood and Earnshaw, 1997). 지구화학적으로는 대표적인 친철(siderophile) 원소이며, 따라서 제주도 현무암과 같은

고철질암(mafic rock)에서 높은 함량(약 200~300 µg/g)을 보이는 반면 화강암 등 규장질암(felsic rock)의 구성광물에서는 5~80 µg/g로 낮은 함량을 나타낸다(Nriagu, 1998). 석유계 연료를 사용하는 화력발전소 등 인위적 산업활동에서 기원하는 바나듐이 보고된바 있으나(Filby and Yen, 1975; Moskalyk and Alfanti, 2003), 자연수 내에서의 바나듐은 대부분 암석과 퇴적

Received 13 October, 2016; Revised 17 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.

물을 구성하는 광물의 용해(풍화)에서 기인한다. 따라서 물-암석반응의 영향을 많이 받은 자연수에서 바나듐 함량이 높은 편이며, 하천수에서의 용존 바나듐의 농도는 풍화과정의 특성이나 풍화되는 암석의 종류를 지시한다(Hope, 1997; Lowenthal et al., 1992; Ruhling and Tyler, 2001). Shiller and Boyle(1987) 및 Shiller and Mao(2000)는 강과 하구에 용존된 바나듐의 농도와 거동을 연구하였는데, 하천수에 용존된 바나듐의 농도가 주로 인위적 영향보다는 암석의 종류와 풍화에 기인한다고 하였다. 지하수 중 고농도 용존 바나듐의 산출은 일부 연구에서 보고되었다. Linstedt and Kruger(1970)은 캘리포니아 중남부 Fresno 지역 지하수에서 고농도 용존 바나듐(19.40~21.60 µg/g; 평균 20.5 µg/g)을 보고하였고, 북미의 빙하기원 지하수에서는 상당히 넓은 농도 범위(0.1~294 µg/g; 평균값은 4.40 µg/g)가 보고되었다. 일본 후지산 지역 지하수에서도 고농도(58~99 µg/g) 바나듐 산출이 보고된바 있다(Gaimmanco et al., 1996, Koshimizu and Tomura, 2000; Leung and Jiao, 2005).

자연계에서 바나듐은 -1에서 +5까지의 여러 산화 형태를 가진다. 바나듐(II)는 자연환경에서 특히 불안정하며, 바나듐(III)은 2가 보다는 안정하지만 공기 또는 용존산소에 의해 서서히 산화된다(Wehrli and Stumm, 1989). 바나듐(V)는 산소가 존재할 때 가장 안정하고 지배적인 용존형태를 이루며, 바나듐(IV)는 환원환경에서 존재할 수 있다. 바나듐(IV) 혹은 바나듐(V)의 산화속도 및 두 종 사이의 평형관계는 pH, 산화환원전위, 이온강도, 바나듐 전농도 등 여러 요인에 따라 결정된다(Wang and Wilhelmy, 2009). 수환경에서 바나듐(IV)는 주로 바나딜(vanadyl) 양이온으로 존재하지만, 바나듐(V)는 바나데이트(vanadate) 음이온으로 존재한다. 따라서  $VO^{2+}$ 는 유기물과 수산화물상을 포함하는 고체물질에 강하게 흡착되는 성질이 있으며, 음이온( $H_2VO_4^-$ ,  $HVO_4^{2-}$ )을 나타내는 바나듐(V)의 흡착은 바나듐 양이온에 비해서는 낮다. 그러나  $VO^{2+}$ 의 용해도는 유기물복합체 형성을 통해 크게 증가될 수도 있다(Lu et al., 1998; Szalay and Szilagyi, 1967; Wanty and Goldhaber, 1992). 바나듐(IV)는 pH>7의 알칼리환경에서는 열역학적으로 안정하지

않기 때문에 여러 유기 및 무기종에 의한 착물을 형성하기도 한다(Wanty and Golhaber, 1992). 바나듐의 거동에 관한 최근 지구화학적 연구에서는 산화-환원 거동을 강조하고 있다(Wright and Belitz, 2010), 이와 관련하여, 하천 중의 용존 바나듐의 농도가 환원상태에서 유입되는 오염원의 유입 지표로 활용되기도 하며(Shiller, 1997; Sugiyama, 1989), 유기물의 존재는 바나듐의 산화-환원 거동에 의한 용존농도를 조절하는 요인으로 평가되었다(Breit and Wanty, 1991; Emerson and Husted, 1991; Szalay and Szilagyi, 1967).

물속 미네랄의 기능성에 대한 논의가 활발하다. 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(Misund et al., 1999). 바나듐은 PTP (phosphotyrosine phosphatase) 효소를 조절하여 혈당을 낮추고 심장질환 및 동맥경화 예방효과가 있다고 보고되었다(Jiang and Hao, 2004; Rehder, 2003). 미량의 바나듐은 정상세포 성장을 위한 필수 요소이지만, 그 농도가 수십 µg/L 이상일 때는 건강에 악영향을 미칠 수 있다는 보고도 있다(Hope, 1997). 과도한 바나듐의 섭취에 의한 인체 부작용을 우려하여 미국 EPA(2009)와 미국 캘리포니아 주 공중보건부(CDPH) 등에서는 50 µg/L를 음용 상한치로 제시하고 있다.

적정 농도의 용존 바나듐이 함유된 지하수를 물산업 측면에서 효과적으로 이용하기 위해서는 바나듐의 기원과 농도를 조절하는 지질 및 지하화학적 요인에 대한 이해를 바탕으로 적절한 개발지침이 확립되어야 한다. 이에, 본 연구는 제주도 화산암반 지하수에서의 바나듐의 시공간적 농도 분포 특성 및 지질, 지하화학적 조절 요인을 파악하여 바나듐의 산출 특성을 평가하고자 수행되었다.

## 2. 연구 지역 및 연구 방법

### 2.1. 연구 지역 개관

제주도는 제3기 플라이오세에서부터 제4기에 걸친

수십 차례의 화산활동에 의해 형성된 화산섬으로서 중앙부의 한라산 정상을 기점으로 모든 방향으로 고도가 감소하는데, 특히 해발 600 m를 기준으로 상부는 급경사면을 보이고 하부는 경사가 완만해지는 지형적 특성을 보인다(Park et al., 2000). 지질층서적으로는 최하부 응결응회암 및 화강암으로부터 상부로 가면서 시대 미상의 미고결 퇴적층, 서귀포층, 화산쇄설성 퇴적층, 화산분출암 등의 순서로 층서를 이룬다(Won et al., 2006). 토양층은 얇으며, 지표부의 화산분출암은 현무암, 조면현무암, 현무암질 조면안산암, 조면안산암 및 조면암류 등으로 구성되어 있다. 다공성 화산암의 특성상 육지지역에 비해 높은 투수성을 보여 양질의 대수층이 형성되어 있다(Koh et al., 2005).

다공성 화산암의 높은 투수성으로 인해 하천은 대부분 건천을 이루며, 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(Jeju, 2015).

2.2. 연구 방법

2.2.1. 조사 지점 및 시료 채취

제주도 지하수의 수질특성을 전반적으로 파악하기 위하여 제주보건환경연구원에서는 2008년부터 지역별로 대표성이 있는 지점을 선정하여 매년 3회(3, 7, 10월)에 걸쳐 정기적인 지하수 채취 및 분석을 수행하여 왔다. 본 연구에서는 2008-2014년 동안의 수질분석 자료(총 2,595건)를 수집하여 분석하였다. 아울러, 바나듐의 산출 특성을 보다 자세히 평가하기 위하여 2006년 12월부터 2008년 6월에 걸쳐 총 6회에 걸쳐 채수 및 분석한 정밀조사 자료(총 258건)도 해석에 활용하였다. Fig. 1은 본 연구에 활용된 지하수 시료의 채수관정 위치를 보여준다.

한편, 현장에서의 지하수 시료 채취에서는 지하 대수층을 대표하는 물시료를 채수하기 위하여 수질(전기전도도)이 안정될 때까지 펌핑한 이후에 채수하였다. 현장에서는 채수 즉시 전극을 활용하여 수온, pH, 전기전도도를 측정하였다.

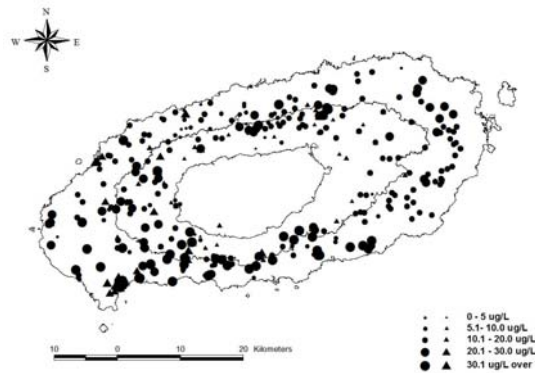


Fig. 1. Sampling points for this study in Jeju volcanic island, Korea. Closed circles for 2008-2014 survey; closed triangles for detailed survey in 2006-2008. The size indicates the concentrations of vanadium.

2.2.2. 분석 방법

채수된 지하수 시료는 제주보건환경연구원으로 이송하여 화학분석을 수행하였다. 분석항목은 주요 음이온(불소, 질산성질소, 염소이온, 황산이온)과 양이온(암모니아성 질소, 칼슘, 마그네슘, 나트륨, 칼륨)이며, 분석에 사용된 기기는 Ion chromatograph (Dionex ICS 3000, USA)이다. 중탄산 이온은 Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF, 1992)에 따라 지시약으로 브로모크레졸그린을 사용하여 0.01 N 염산으로 적정하여 환산하였다.

바나듐 및 기타 미량원소는 ICP-OES (Perkin Elmer 5300DV, USA)와 ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC-e, USA)를 이용하여 분석하였다. 한편, 저농도의 표준액을 7회 측정하여 검출한계 및 정량한계를 구했으며, 표준액을 분석실험 전·후에 측정하여 오차가 ±5% 이내일 때 측정값을 사용하였다. ICP-OES를 이용한 바나듐의 정량한계 및 검출한계는 각각 0.2 µg/L 및 0.068 µg/L이었다. 본 연구에서는 전하균형(음·양이온 오차율)이 10% 이내인 시료들의 분석결과만을 자료 해석에 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지하수 수질 특성

Table 1에는 2008-2014년 중 매년 채수된 제주 전역 지하수(n=2,595)의 분석결과를 시기별로 요약하여

**Table 1.** Results of groundwater surveys between 2008 and 2014 (units of the concentrations of major constituents: mg/L)

		EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	pH	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	V ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
2008 (n=370)	max	614	9.3	308	104.2	19.9	26.7	147.6	37.0	52.7	28.5	71.0
	min	52	6.1	14	3.3	0.1	0.1	3.9	1.0	1.3	2.0	0.2
	ave	148	7.5	38	14.6	3.1	4.0	12.3	3.4	5.3	7.0	15.3
	med	126	7.5	33	10.4	1.9	2.4	9.3	2.8	4.4	6.1	10.5
2009 (n=292)	max	620	9.1	393	65.4	21.0	20.2	73.3	34.2	28.4	50.2	47.1
	min	48	6.7	13	0.1	0.0	0.1	1.2	0.9	1.2	1.3	0.2
	ave	132	7.9	42	7.7	4.9	2.9	8.1	4.6	4.4	5.7	8.5
	med	113	7.9	35	6.7	2.8	1.8	6.4	3.0	3.5	4.8	6.4
2010 (n=320)	max	965	8.8	382	85.3	19.2	23.2	75.5	17.7	29.9	26.0	64.8
	min	8.6	6.3	20	4.0	0.0	0.7	4.2	0.9	1.4	2.0	0.3
	ave	139	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=371)	max	627	8.8	392	112.3	18.4	22.9	85.1	23.2	30.7	41.9	66.6
	min	8.4	6.3	16	0.5	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	18.4	22.9	37.5	13.7	19.6	20.5	66.6
	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	40.3	8.9	1.4	2.5	9.2	3.1	4.1	5.5	10.6
2013 (n=272)	max	442	8.7	177.4	81.4	17.6	19.8	39.3	7.2	19.5	20.8	49.8
	min	44	6.2	0.7	1.7	0.0	0.5	0.0	0.5	0.2	0.0	0.9
	ave	136	7.8	24.7	10.9	2.5	3.4	10.4	3.0	4.7	6.0	11.0
	med	115	7.8	25.9	8.5	1.3	2.2	8.6	2.8	3.9	5.2	9.3
2014 (n=360)	max	789	8.9	155.4	89.7	26.9	37.2	44.4	12.3	19.5	36.0	42.9
	min	44	6.5	8.8	3.7	0.0	1.0	3.9	1.1	1.0	0.4	1.3
	ave	145	7.8	43.1	11.9	2.6	4.1	11.2	3.0	5.1	5.9	11.5
	med	119	7.8	40.3	9.1	1.3	2.7	9.3	2.8	4.2	4.8	9.6
2015 (n=310)	max	478	8.8	115.4	80.5	18.7	28.4	45.3	7.3	19.9	21.1	48.7
	min	51	6.7	20.5	1.2	0.0	0.0	1.3	1.3	1.2	1.8	4.4
	ave	145	7.8	41.4	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=2595)	max	965	9.3	392.9	112.3	26.9	37.2	147.6	37.0	52.7	50.2	71.0
	min	8	6.1	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2	0.0	0.2
	ave	137	7.7	42.4	11.5	2.8	3.7	11.0	3.4	5.1	6.4	12.0
	med	116	7.7	38.5	8.8	1.5	2.5	9.0	2.9	4.2	5.5	9.9

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

**Table 2.** Results of the detailed survey of Jeju groundwater (N=258) sampled between December 2006 and June 2008

	Unit	Average	Median	Standard deviation	Minimum	Maximum
pH	-	7.8	7.8	0.47	6.3	9.1
EC	μS/cm	125	106	84.36	48	610
HCO <sub>3</sub>		55.8	41.7	53.34	14.6	402.6
Cl		8.4	7.2	4.48	1.5	35.7
SO <sub>4</sub>		2.2	1.8	1.55	0.4	14.8
NO <sub>3</sub> -N		1.8	0.8	3.13	n.d	26.8
F	mg/L	0.06	0.1	0.08	n.d	0.7
Ca		5.6	4.5	3.53	2.3	28.4
Mg		4.5	3.4	4.13	0.9	29.6
Na		12.0	8.5	11.07	4.0	83.2
K		3.6	2.6	2.90	1.2	23.4
Si		18.5	17.7	4.05	3.8	38.3
Sr		0.03	0.03	0.038	0.01	0.4
Li		0.6	0.26	1.72	n.d	14.4
B		12.4	8.5	12.08	n.d	97.3
Al		5.1	2.7	5.94	n.d	38
V		14.2	9.4	11.32	0.15	59.8
Cr		1.5	1.0	1.41	0.15	7.1
Mn		1.5	0.09	6.43	n.d	47
Ni		0.9	0.41	1.53	n.d	11
Cu	μg/L	1.5	0.5	3.16	0.03	32.1
Zn		15.0	4.0	44.41	0.06	482.6
As		1.0	0.7	0.75	0.12	4.1
Se		0.36	0.06	0.91	n.d	7
Rb		9.98	9.7	4.59	1.79	33.1
Mo		3.0	0.7	22.58	0.10	363
Ba		1.4	0.6	3.88	0.14	42.3
U		0.12	0.04	0.29	n.d	2.0
Cd		n.d.	n.d	n.d	n.d	n.d

정리하였다. pH는 6.1~9.3의 범위(평균값 7.7)로서 전반적으로 물-암석반응에 의해 조절되는 지하수의 수질특성을 나타내고 있다. 양이온의 경우 평균값으로 보면  $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$ 의 순서이며, 음이온의 경우  $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$ 의 순으로 나타났다. 물-암석 반응의 지표로 자주 사용되는  $HCO_3^-$ 의 농도는 지역별로 차이를 나타내었다. 마찬가지로, 인위 오염의 지표로 활용되는 질산성질소와 염소이온의

농도도 지점별로 변화가 크게 나타났다.

대표 지점을 선정하여 계절별로 정밀 조사된 2006년 12월부터 2008년 6월 사이의 지하수 분석 결과(주 성분 이온 및 미량 원소 포함)는 Table 2와 같다. 정밀 조사 시료의 이온조성은 제주 전역에 대한 조사 결과(Table 1)와 유사하였다. 정밀조사 지하수의 수질 유형은 Na-Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> 유형, Na-Mg-HCO<sub>3</sub> 유형, Na-HCO<sub>3</sub> 유형 등으로 매우 다양하다(Fig. 2). 양이온

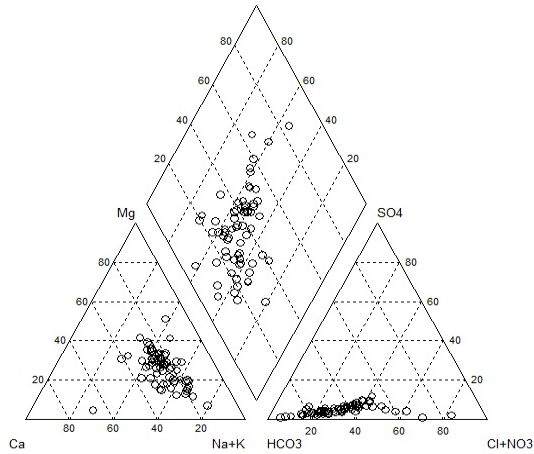


Fig. 2. Piper diagram showing hydrochemical characteristics of groundwater from the detailed survey.

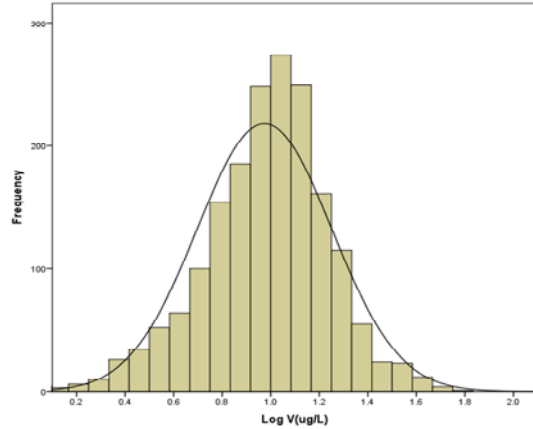


Fig. 3. Frequency diagram of vanadium concentrations ( $\mu\text{g/L}$ ) in Jeju groundwater.

중 Na와 Mg의 농도 비중이 높은 것은 현무암질 내지 조면암질 현무암 중에 존재하는 감람석, 휘석 등 철고토 광물의 풍화에 기인하며, 일부 시료에서 음이온 중 특히  $\text{Cl}^-$  및  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 증가하는 것은 인위오염 때문이다(Jung et al., 2014; Koh et al., 2005).

### 3.2. 바나듐 농도와 시공간적 분포 특성

제주 전 지역 지하수 중의 용존 바나듐의 농도는 최소  $0.2 \mu\text{g/L}$ 에서 최대  $71.0 \mu\text{g/L}$ 의 넓은 범위를 나타냈으며, 평균 농도는  $12.0 \mu\text{g/L}$ 이고 중앙값은  $9.9 \mu\text{g/L}$ 로 산출되었다(Table 1). 이는 Song et al.(2009)이 보고한 바나듐 함량 자료(범위  $1.4 \sim 52.8 \mu\text{g/L}$ )와 대체로 일치하며, 미검출이거나 미량의 바나듐이 산출되는 국내 타 지역 지하수에 비해 현저히 높은 농도 수준이다(Jeong et al., 2011).

한편, 바나듐의 농도를 로그스케일로 전환하여 농도 분포 특성을 살펴보면(Fig. 3), 정규분포 형태를 띠는 것을 확인할 수 있는데, 이는 전반적으로 단일의 기원 및 지구화학적 과정이 제주 지하수 내 바나듐의 농도를 조절함을 시사해준다. 한편, 공간적으로는 제주 지하수 전반에 걸쳐 바나듐이 검출되고 있으나, 고농도 지하수는 특정지역에 밀집 분포하는 양상이 나타난다(Fig. 1).

Table 3에는 정밀조사의 채수시기별 바나듐의 농

도를 정리하였다. 채수시기별 평균 농도는  $8.9 \sim 19.0 \mu\text{g/L}$  범위(전체 평균  $14.2 \mu\text{g/L}$ )이며, 전체 시료의 중앙값은  $9.4 \mu\text{g/L}$ 이다. 이는 전역에 대한 개황조사 결과와 유사하다. 특히, 조사시기별 변동성의 유무를 지시하는 변동계수는 전체 72%(<100%)로서 시기별 변동성이 없음을 나타내었다. 통계 패키지 SPSS를 이용한 일차원 변량분석을 통하여 각 조사시기별 바나듐 농도의 변동성을 평가한 결과에서도 F값이 0.823 ( $p=0.512$ )로서 유의한 차이가 없는 것으로 분석되었다. 따라서 제주 지하수 내의 용존 바나듐의 농도는 시기적, 계절적인 변화를 나타내지 않으며, 바나듐의 기원물질(암석)의 조성과 용해과정, 지하수의 유동과 화학성 등에 의해 공간적으로 조절되는 것으로 판단된다.

### 3.3. 주요 용존이온 및 미량성분과의 관계: 바나듐의 기원 평가

지하수환경에서의 바나듐의 기원과 거동에 관한 평가를 위해 주요 용존이온 및 미량원소와의 상관성 분석을 수행하였다.

바나듐과 주요 이온성분과의 상관관계를 보면(Table 4), 특히 pH와 가장 높은 양(+)의 상관성을 가지며(0.558), 또한  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 와도 유의성 있는 ( $p<0.05$ ) 상관성을 나타내었다(상관계수는  $>0.2$ ).

**Table 3.** Vanadium concentrations (unit: µg/L) of groundwater from the detailed survey between December 2006 and June 2008

	Sampling time	Number of samples	Average	Minimum	Maximum	Median	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
1	Dec. 2006	35	8.9	2.9	22.5	7.7	4.58	51
2	Mar. 2007	33	11.3	0.3	44.5	9.2	8.23	73
3	Jun. 2007	31	12.1	0.8	45.2	9.6	9.49	78
4	Aug. 2007	31	11.2	0.2	43.5	7.7	9.38	84
5	May 2008	64	16.6	0.7	46.1	11.2	11.93	72
6	Jun. 2008	64	19.0	0.2	59.8	12.1	13.95	73
Total		258	14.2	0.2	59.8	9.4	11.32	72

반면에 질산성질소와는 유의성 있는( $p < 0.05$ ) 음의 상관성(-0.192)을 나타냈다. 제주 지하수 내 Na, K의 농도 증가는 pH 증가와 더불어 물-암석 반응의 증가를 반영하는 것으로 해석되고 있으며, 따라서 바나듐은 물-암석반응의 산물로 판단된다(Jung et al., 2014; Koh et al., 2005). 반면, 인위오염 기원인 질산성질소가 바나듐과 음(-)의 상관성을 나타내는 것은 물-암석 반응을 받은 함 바나듐 지하수에 지표 기원 오염수의 유입에 따라 희석효과가 발생하기 때문이다(Jung et al., 2014).

바나듐과 기타 미량금속과의 농도 상관성은 Table 5에 정리하였다. 미량원소는 광물 용해에 따른 용출 및 특정광물에의 흡착 등에 관한 정보를 얻기 위해 정

밀조사에서 분석되었다. 바나듐은 특히 As, Cr, Al 등 친철원소와 유의성 있는( $p < 0.05$ ) 양의 상관성을 보이며, Mn, Rb과는 음의 상관성을 나타냈다. Fiorentino et al.(2007)은 바나듐이 비소와 뚜렷한 상관관계를 나타낸다고 보고한 바 있다. 친철원소를 포함하는 구성 광물, 즉 바나듐의 기원광물로는 고철질 규산염광물(휘석류 등)이 가능성이 큰 것으로 판단된다.

### 3.4. 바나듐 부화의 지화학적 조절요인 고찰

#### 3.4.1. pH와의 관계

위에서 기술한 바와 같이, 지하수 내 바나듐의 농도는 pH와 유의한 상관성을 나타내었다. 이에, 고농도 바나듐의 산출 특성을 pH 요인에 따라 보다 정밀하게

**Table 4.** Correlations among V, pH, EC, and major ions

	V	pH	EC	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> -N	F	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
V	1										
pH	.558**	1									
EC	.160*	.219**	1								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.117	.180**	.944**	1							
Cl <sup>-</sup>	.243**	.329**	.530**	.286**	1						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	.128*	.195**	.406**	.191**	.645**	1					
NO <sub>3</sub> -N	-.192**	-.172**	0.077	-.130*	.303**	.250**	1				
F <sup>-</sup>	0.078	-0.08	.255**	.311**	-0.076	-0.079	-0.056	1			
Ca <sup>2+</sup>	.143*	.149*	.696**	.524**	.716**	.540**	.273**	0.091	1		
Mg <sup>2+</sup>	-0.118	-0.026	.867**	.892**	.196**	.151*	0.104	.248**	.463**	1	
Na <sup>+</sup>	.245**	.288**	.937**	.940**	.432**	.330**	-0.078	.310**	.502**	.777**	1
K <sup>+</sup>	.221**	.232**	.894**	.925**	.321**	.240**	-0.119	.260**	.486**	.808**	.900**

**Table 5.** 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

평가하였다. 개황 및 정밀조사에서의 바나듐 농도 평균값은 각각 12.0 및 14.2  $\mu\text{g/L}$ 이었으며, 따라서 이 평균농도 수준 및 바나듐 농도의 밀도 분포곡선에서 75%에 해당하는 농도(13.95  $\mu\text{g/L}$ )를 기준으로 하여 지하수를 두 농도 군집, 즉 저농도 군집(0~15  $\mu\text{g/L}$ )과 고농도 군집(>15  $\mu\text{g/L}$ )으로 대분하였다. 2대분된 지하수 군집에 대하여 각각 바나듐 농도에 관한 누적확률분포도를 작성하였다(Fig. 4).

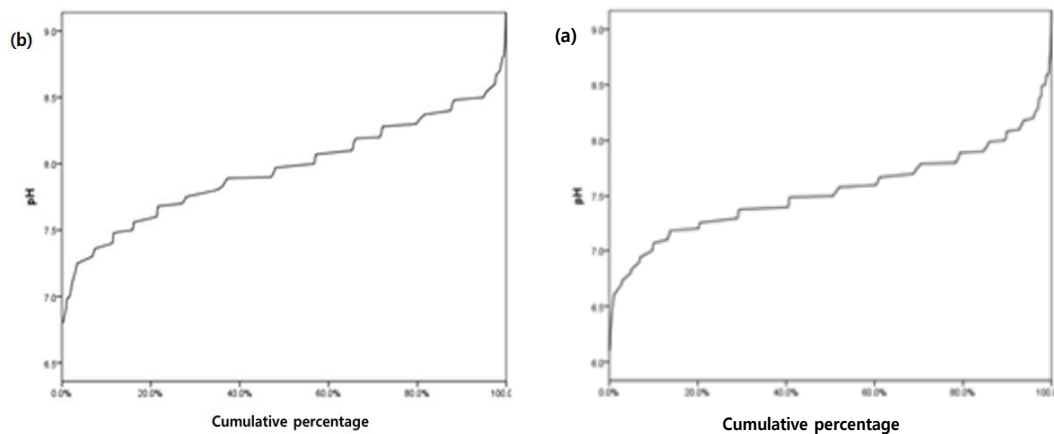
평가 결과, 두 군집의 pH가 보다 확연하게 구분되었다. 즉, 저농도 군집은 50% 누적확률에서 pH 7.5의 값을 가졌으나, 고농도 군집에서는 50% 누적확률에

서 pH 8.0의 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.

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

#### 3.4.2. 수질유형과의 관계

지하수의 수질 유형은 물의 수화학 조절작용을



**Fig. 4.** pH versus cumulated percentage of vanadium concentrations in Jeju groundwater. (a) High V concentration group (>15  $\mu\text{g/L}$ ); (b) Low concentration group (0 to 15  $\mu\text{g/L}$ ).



지시한다. 이에, 조사된 지하수의 수질유형별로 바나듐의 농도 분포를 평가하였다(Fig. 5). 분석 결과, 대체적으로 Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-Mg-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub> 유형을 띠는 지하수에서 고농도의 바나듐이 산출됨을 알 수 있다. 반면, 대표적인 인위 오염물질인 Cl과 질산성 질소의 농도가 높은 Na-Ca-NO<sub>3</sub>(Cl) 유형의 지하수에서는 바나듐의 농도가 현저히 낮아진다. 앞서 기술한 바와 같이, Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-Mg-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 지하수는 전형적인 물-암석반응에 의해 조절된 지하수의 수질에 해당한다.

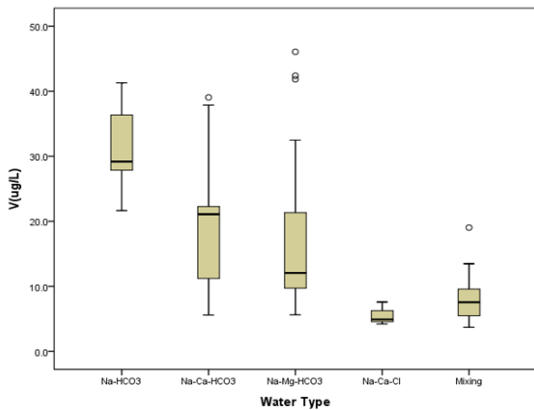


Fig. 5. Vanadium concentrations of Jeju groundwater, according to the hydrochemical water type.

#### 4. 결론

제주도 지하수 내의 바나듐 산출 특성을 고찰하기 위하여 수행된 본 연구의 주요 결과는 다음과 같다.

1) 제주 전 지역 지하수 시료 중의 용존 바나듐의 농도는 최소 0.2 µg/L에서 최대 71.0 µg/L의 넓은 범위를 나타내었다. 평균 농도는 12.0 µg/L이고, 중앙값은 9.9 µg/L이다. 고농도 바나듐은 지역적으로 밀집 부존하는 특징을 나타내며, 시기적/계절적인 변화 양상은 나타나지 않았다. 따라서 제주 지하수 내 바나듐의 농도는 기원물질(화산암류)의 조성 및 용해과정, 지하수의 유동과 화학성 등에 의해 공간적으로 조절되는 것으로 판단된다.

2) 바나듐은 특히 pH, Na, K와 유의성 있는 상관성을 나타내었으며, 인위오염의 지표인 질산성질소와는

유의성 있는 음의 상관성을 나타내었다. 미량원소 중에서는 As, Cr, Al 등의 친철원소와 유의성 있는 양의 상관성을 보였다. 따라서 제주 지하수 내의 바나듐은 현무암질 암석 중의 고철질 규산염광물(휘석류 등)이 용해에 의해 기원하는 것으로 해석된다.

3) 지구화학적으로는 특히 지하수의 pH에 의해 농도가 조절되는 것으로 해석되었다. 즉, 고농도(>15 µg/L) 바나듐을 함유하는 지하수는 대체적으로 8.0 이상의 pH를 나타내었다. 이는 물-암석 반응의 기여도가 높아 pH가 높은 알칼리성 지하수일수록 고농도의 바나듐이 산출됨을 지시한다.

4) 수질(수화학) 유형별로 살펴보면, Na-HCO<sub>3</sub>, Na-Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-Mg-HCO<sub>3</sub> 유형을 갖는 지하수, 즉 전형적인 물-암석반응에 의해 수질이 지배되는 지하수에서 고농도 바나듐이 산출되는 반면, 인위 오염의 영향을 반영하는 Na-Ca-Cl(NO<sub>3</sub>) 유형에서는 바나듐 농도가 현저히 낮아진다.

5) 본 연구에서 밝혀진 바나듐 농도의 조절 관계, 즉 지하학적 조절과정은 앞으로 고농도 바나듐 함유 지하수의 개발 이용을 위한 효율적인 지침으로 활용될 수 있을 것이다. 다만, 산화-환원상태 등에 의한 2차적인 농도 조절과정에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 보인다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

- Breit, G. N., Wanty, R. B., 1991, Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis, *Chem. Geol.*, 91(2), 83-97.
- Emerson, S. R., Husted, S. S., 1991, Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater, *Marine Chem.*, 34(3-4), 177-196.
- Fiorentino, C. E., Paoloni, J. D., Sequeira, M. E., Arosteguy, P., 2007, The presence of vanadium in

- groundwater of southeastern extreme the Pampean region, Argentina: Relationship with other chemical elements, *J. Contam. Hydrol.*, 93(1-4), 122-129.
- Giammanco, S., Valenza, M., Pignato, S., Giammanco, G., 1996, Mg, Mn, Fe, and V concentrations in the ground waters of Mount Etan (Sicilil), *Water Res.*, 30(2), 378-386.
- Greenwood, N. N., Earnshaw, A., 1997, *Chemistry of the elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1600.
- Hope, B. K., 1997, An assessment of the global impact of anthropogenic vanadium, *Biogeochem.*, 37(1), 1-13.
- Jeju, 2015, <http://www.jeuwater.go.kr/contents/index>
- Jeong, J. E., Ji, H. S., Kim, B. G., Han, S. M., Kim, S. Y., Kwon, K. W., 2011, Functional mineral characteristics of groundwater in Busan area, *The Annual Report of Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment*, 20(1), 88-109.
- Jiang, J. F., Hao, G. L., Effect of 2004, Effect of vanadium in nutrition, *Feed Ind.*, 25, 29-32.
- 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.
- Koh, D. C., Chang, H. W., Lee, K. S., Ko, K. S., Kim, Y., Park, W. B., 2005, Hydrogeochemistry and environmental isotopes of groundwater in Jeju volcanic island, Korea: Implications for nitrate contamination, *Hydrol. Proc.*, 19(11), 2225-2245.
- Koshimizu, S., Tomura, K., 2000, Geochemical behavior of trace vanadium in the spring, groundwater and lake water at the foot of Mt. Fuji, central Japan, in: Sato, K. and Iwasa, Y. (eds.), *Groundwater Updates*, Springer Japan, 171-176.
- Leung, C. M., Jiao, J. J., 2005, Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong, *Water Res.*, 40(4), 753-767.
- Linstedt, K. D., Kruger, P., 1970, Determination of vanadium in natural waters by neutron activation analysis, *Anal. Chem.*, 42(1), 113-115.
- Lowenthal, D. H., Borys, R. D., Cow, J. C., Rogers, F., 1992, Evidence for long-range transport of aerosol from the Kuwaiti Oil fires to Hawaii, *J. Geophys. Res.*, 97(D13), 14573-14580.
- 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(15), 2257-2263.
- Misund, A., Frengstad, B., Siewers, U., Reimann, C., 1999, Variation of 66 elements in European bottled mineral waters, *Sci. Total Environ.*, 243-244, 21-41.
- Moskalyk, R. R., Alfanti, A. M., 2003, Processing of vanadium: A review, *Minerals Eng.*, 16(9), 793-805.
- 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.
- 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.
- Rehder, D., 2003, Biological and medicinal aspects of vanadium, *Inorg. Chem. Commun.*, 6(5), 604-617.
- Ruhling, A., Tyler, G., 2001, Changes in atmospheric deposition rates of heavy metals in Sweden: A summary of nationwide Swedish surveys in 1968/70-1995, *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 1, 311-323.
- Shiller, A. M., 1997, Dissolved trace elements in the Mississippi River; seasonal and decadal variability, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(20), 4321-4330.
- Shiller, A. M., Boyle, E. A., 1987, Dissolved vanadium in rivers and estuaries, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 86(2-4), 214-224.
- Shiller, A. M., Mao, L., 2000, Dissolved vanadium in rivers: Effect of silicate weathering, *Chem. Geol.*, 165(1-2), 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.
- Sugiyama, M., 1989, Seasonal variation of vanadium concentration in Lake Biwa, Japan, *Geochem. J.*, 23(3), 111-116.
- Szalay, A., Szilagy, M., 1967, The association of vanadium with humic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31(1), 1-6.

- Wang, D., Wilhelmy, S. A. S., 2009, Vanadium speciation and cycling in coastal waters, *Marine Chem.*, 117(1-4), 52-58.
- Wanty, R. B., Goldhaber, M. B., 1992, Thermodynamics and kinetics of reactions involving vanadium in natural systems: Accumulation of vanadium in sedimentary rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56(4), 1471-1483.
- Wehrli, B., Stumm, W., 1989, Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53(1), 69-77.
- Won, J. H., Lee, J. Y., Kim, J. W., Koh, G. W., 2006, Groundwater occurrence on Jeju Island, Korea, *Hydrogeol. J.*, 14(4), 532-547.
- Wright, M. T., Belitz, K., 2010, Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater, *Groundwater*, 48(4), 515-525.
- Filby, R. H., Yen, T. F., 1975, *The role of trace metals in petroleum*, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, MI.