

대수층 함양관리에 있어서 지질매질에 의한 비소 자연저감 가능성 평가

박다소미¹ · 현성필² · 하규철^{1,3} · 문희선^{1,3,*}

¹한국지질자원연구원 지질환경연구본부 지하수연구센터

²한국지질자원연구원 국토지질연구본부 방사성폐기물지층처분연구단

³과학기술연합대학교대학원 광물지하수자원학과

Assessment of Potential Natural Attenuation of Arsenic by Geological Media During Managed Aquifer Recharge

Dasomi Park¹ · Sung Pil Hyun² · Kyoochul Ha^{1,3} · Hee Sun Moon^{1,3,*}

¹Groundwater Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

²Center for HLW Geological Disposal, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

³Department of Mineral and Groundwater Resources, University of Science and Technology(UST)

ABSTRACT

Managed aquifer recharge (MAR) is a promising water management strategy for securing stable water resources to overcome water shortage and water quality deterioration caused by global environmental changes. A MAR demonstration site was selected at Imgok-ri, Sangju-si, Korea, based on screening for the frequency of drought events and local water supply situations. The abundant groundwater discharging from a nearby abandoned coal mine is one of the potential recharge water sources for the MAR implementation. However, it has elevated levels of arsenic (~12 µg/L). In this study, the potential of the natural attenuation of arsenic by the field geological media was investigated using batch and column experiments. The adsorption and desorption parameters were obtained for two drill core samples (GM1; 21.8~22.8 m and GM2; 26.0~27.8 m depth) recovered from the potentially water-conducting fracture-zones in the injection well. The effluent arsenic concentrations were monitored during the continuous flow of the mine drainage water through the columns packed with the core samples. GM2 removed about 60% of arsenic in the influent (0.1 mg-As/L) while GM1 removed about 20%. The results suggest that natural attenuation is an active process occurring during the MAR operation, potentially lowering the arsenic level in the mine drainage water below the regulatory standard for drinking water. This study hence demonstrates that using the mine drainage water as the recharge water source is a viable option at the MAR demonstration site.

Key words : Arsenic adsorption, Geological media, Natural attenuation, Managed aquifer recharge

1. 서 론

최근 기후변화로 인한 수자원 환경의 급격한 변화로 물 관리의 여건이 변화함에 따라 지속적이고 안정적인 수자원의 중요성이 대두되고 있다(Jun et al., 2011). 수자원 확보 기술 중 대수층 함양관리(managed aquifer recharge,

MAR)는 풍수기에 우수 및 지표수(하천수)를 대수층에 저장하였다가 갈수기에 지하수를 취수하여 사용하는 지속가능한 수자원 확보 기술이다. 이 기술은 기후의 영향을 적게 받고, 지하수가 흐르며 지나는 불포화대와 충전층의 정화능력을 이용하여 오염물질의 자연저감이 가능하다는 장점이 있다(Kim and Kim, 2010; Park et al., 2016). 이러한 이유로, 향후 물부족시대를 대비하고 수자원 경쟁력을 갖추기 위한 대수층 함양관리 기술 확보 및 연구가 필요하다. 대수층 함양관리 기술은 함양 방법에 따라 외부수자원을 관정이나 투수성 매질을 통해 지하로 침투시키는 침투(infiltration) 방식과 하천이나 지붕에서 생기는 유출수를 구조물을 이용해서 가로채는 차단(intercept) 방

주저자: 박다소미, 인턴연구원

공저자: 현성필, 책임연구원; 하규철, 책임연구원

*교신저자: 문희선, 책임연구원

E-mail: hmoon@kigam.re.kr

Received : 2020. 7. 29 Reviewed : 2020. 8. 3 Accepted : 2020. 8. 21

Discussion until : 2020. 12. 31

식이 있다.

침투방식에는 침투연못(infiltration pond)과 같은 확산침투방식(spreading method), 강변여과법(bank filtration)과 같은 유도함양, 대수층 저장회수법(aquifer storage and recovery, ASR), 대수층 저장이동회수법(aquifer storage transfer and recovery, ASTR)과 같은 관정주입법이 있으며, 차단방식에는 지하댐과 같은 지하 저장식과 빗물을 수확하는 방법과 같은 지표 유출수 저장 방식이 있다(Kim and Kim, 2010).

이와 같은 대수층 함양관리 기술은 단순히 수자원을 저장할 뿐 아니라 불포화대 또는 충적층의 물리화학적 반응과 생물학적 자정작용과 같은 자연정화기능을 이용하여 수질을 개선할 수 있다는 장점을 가진다(Kim and Kim, 2010). Patterson 등(2011)은 대수층 함양관리 동안의 대수층 퇴적물의 유기오염물질 자연저감능 평가 연구에서 bisphenol A, 17 β -estradiol, iohexol 등의 미량 유기오염물질이 호기조건에서 1일 이하의 반감기를 가짐을 확인하였다. 또한 Im 등(2015)은 강변 모래를 이용한 대수층 함양관리 연구에서 용존 유기물질(dissolved organic carbon, DOC)과 의약화학물의 제거가 토양 내 미생물 활성도와 수축에 많은 영향을 받는 것으로 보고하였다. 또한, 대수층 함양 시 산소가 함유된 물이 무산소 환경의 대수층으로 유입됨으로써 지층 내의 비소와 같은 미량 금속의 이동(mobilization)과 저감(attenuation)에 영향을 미칠 수 있다는 연구도 보고되고 있다(Neil et al., 2014; Wallis et al., 2010; Wu et al., 2019). 특히, 비소의 이동과 저감 특성은 광물과 물의 반응, 수질 특성 및 지화학 특성, 그리고 유기물 특성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Neil et al., 2014; Wallis et al., 2010; Wu et al., 2019). 이와 같이 대수층 함양관리와 동시에 지하수 내 오염물질에 대한 자연저감 가능성을 평가하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다.

비소는 지하수에서 가장 빈번하게 나타나는 오염물질 중 하나로 피부, 방광, 간, 폐 등에 암을 유발할 수 있다(Knox and Canter, 1996; Matschullat, 2000). 지하수 중 비소의 자연적 오염원으로는 비소를 함유하고 있는 암석으로부터의 용출 또는 탈착에 의한 것으로 알려져 있다. 우리나라의 인위적 비소 오염은 주로 휴·폐 광산에서 유래한 광미와 갭내수 유출에 의해 발생한다. 특히 폐광산의 갭내 유출수는 광산 개발·활용 시 발생하는 오염물질과 휴·폐광 후 광미에서 침출되는 비소 등의 중금속을 다량 함유하고 있어 토양 및 수계를 통하여 이동하며 주변 토양과 지하수를 오염시킬 수 있다(Jung et al.,

2004). 지하수 비소처리를 위해 산화, 응집침전, 흡착, 막여과 등 다양한 기술이 있으나, 흡착법은 다른 기술에 비해 비교적 경제적이며 제거 효율이 높다는 장점이 있다(Mondal et al., 2013). 따라서 다양한 광물, 점토, 활성탄, 영가철 등 다양한 매질을 이용한 비소 흡착 평가 연구가 수행되어 왔다(Lenoble et al., 2002; Payne and Abdel-Fattah, 2005; Yannick et al., 2011). 그러나, 국내에서 대수층 함양관리 시 주입수 내에 포함된 비소가 대수층이나 현장 지질매질에 의해 자연저감되는 정도를 평가한 연구는 거의 없다.

본 연구는 가뭄에 취약한 경상북도 상주시 임곡리 지역에 대수층 함양관리 적용시 인근 폐광산에 있는 풍부한 수량의 갭내 유출수를 대수층 함양 주입수로 활용가능한지 여부를 판단하기 위해 수행되었다. 갭내 유출수에 포함된 미량의 비소가 대수층 함양관리 시설 현장 지질매질에 의해 자연저감 될 수 있다면, 안정적이고 경제적인 주입수로 활용할 수 있을 것이라 판단하였다. 이를 위해 연구지역의 대수층 지질매질을 채취하여 지질매질의 비소에 대한 흡·탈착 특성을 평가하였다. 또한 대수층 함양관리 시 지질매질 자체에서의 비소 용출 가능성을 평가하였고 지질매질의 비소 자연저감능을 조사하여 지하수 함양 관리 기술에 적용 할 수 있는지를 평가하였다.

2. 연구방법

2.1. 연구지역

연구지역은 충청북도 보은군/경상북도 상주시 임곡리 지역으로서 행정구역 상 보은군과 상주시 양쪽에 소속되어 있으며, 가뭄에 따른 물 취약성과 추가 지하수 확보에 대한 요구가 많은 지역으로 대수층 인공함양 관리가 요구되는 지역이다(Lee et al., 2016). 연구지역의 지질은 옥천계 지층, 조선계 석회암과 평안계 퇴적층, 유라기 보은화강암과 각섬석-흑운모 화강암, 백악기 반암류로 구성되어 있으며, 대수층 함양 관리를 위한 관정 시추 지점은 평안계 지층과 석회암 지역이며, 주변에는 백악기 반암이 소규모로 관입하고 있다(KIGAM, 2016).

한편, 이 지역은 과거 1920년대부터 1990년대 초까지 석탄광(전호탄광) 개발이 이루어졌던 곳으로 지하에 갭도가 분포되어 있었으며, 이곳갭도로부터 다량의 갭내 지하수가 유출되고 있어 대수층 함양관리 주입수로 이용 가능 여부를 평가하고자 하였다(Lee et al., 2016). 갭내에서 유출된 지하수는 1년간 모니터링 한 결과, 약 12.6(± 0.2) $^{\circ}$ C, pH 7.14(± 0.20), DO 9.12(± 0.50) mg/L 정도로 일정하고

안정적인 수질특성을 나타냈으며, 상대적으로 Ca (63.3 ± 8.7 mg/L), HCO_3 (176 ± 24 mg/L), SO_4 (94.9 ± 4.8 mg/L) 이온 농도가 높은 특징을 나타냈으며, 비소농도가 평균 $12.8 (\pm 1.7)$ $\mu\text{g/L}$ 지속적으로 검출되었다(KIGAM, 2016). 이러한 수질 특성은 지하수가 유출되는 지역 내 세일, 탄층의 황철석, 석회암등이 지하수와 반응한 결과로 판단된다(KIGAM, 2016). 갯내 유출 지하수에 대해 먹는물 수질 분석을 시행한 결과, 비소를 제외한 오염물질은 기준치를 초과하지 않았으며, 단지 비소 농도($12 \mu\text{g/L}$)만 먹는물 수질기준인 $10 \mu\text{g/L}$ 를 다소 초과하는 값을 보여 비소농도를 제외하면 대수층 함양관리 주입수로 활용이 가능할 것으로 판단하였다(KIGAM, 2016).

2.2. 지질매질 코어 시료채취

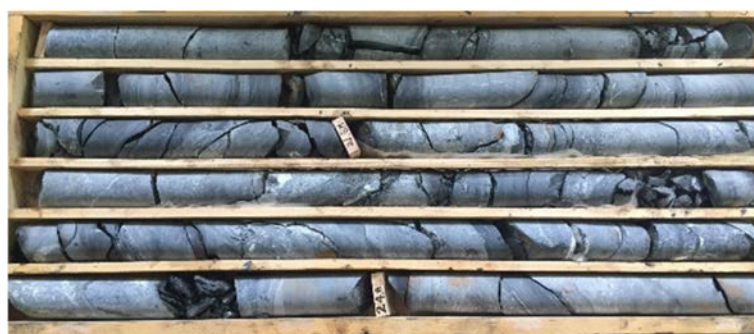
지질매질 코어시료는 대수층 함양관리 주입정 착정 시 관찰되는 단열의 발달 정도 및 지하수위, 양수시험 자료를 토대로, 대수층 흐름 구간으로 판단되는 20~30 m 깊이의 두 구간(21.8~22.8 m와 26.0~27.8 m)에서 채취하여 각각 GM1 과 GM2로 명명하였다(Fig. 1). 채취된 코어 시료는 파쇄하고 체질하여 2 mm 미만 및 2~4.5 mm 입径의 시료로 만들어 각각 비소의 흡·탈착능 평가 배치실

험 및 자연저감능 평가를 위한 칼럼 실험 지질매질 시료로 이용하였다. 또한 두 시료의 주요 광물 조성을 파악하기 위하여 X선 회절분석(XRD, X'Pert MPD, Philips)을 수행하였으며, X선 형광분석(XRF, MXF-2400, Shimadzu, Japan)을 수행하여 화학 조성을 결정하였다.

2.3. 지질매질의 비소 흡탈착특성 평가 배치 실험

지질매질의 비소 흡착특성을 평가하기 위하여 연구지역의 지질층 두 구간의 시추코어 시료(GM1와 GM2)에 대해 2 mm 미만 입径의 지질매질 시료 3 g을 50 mL 팔콘 튜브에 담고, 0.05 M NaCl(이온강도)을 포함한 0, 0.01, 0.05, 0.1, 1, 5 mg/L 농도의 비소 용액을 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 을 이용하여 미리 준비하여, 각각 30 mL씩 팔콘 튜브에 혼합하였다. 지질매질과 비소가 흡착 평형상태에 도달하도록 24시간 동안 25°C , 250 rpm 조건에서 교반하였다.

탈착특성 평가 실험에서는 흡착실험 완료 후 남은 지질매질시료에 대해 0.05 M NaCl 30 mL를 첨가한 후, 평형상태에 도달하도록 24시간 동안 25°C , 250 rpm에서 교반하였다. 모든 농도 조건의 시료는 모두 3세트씩 수행하였다. 24시간 반응 후 시료를 원심분리하여 상등액을 회수하여, $0.25\text{-}\mu\text{m}$ 나일론 주사기 필터를 이용하여 여과한



(a) GM1



(b) GM2

Fig. 1. The geological media samples obtained from the drill core (a) GM1, 22.1~22.8 m section and (b) GM2, 26.0~27.8 m section.

후, 수용액상의 비소 농도를 ICP-OES(ICP-OES 7300DV, PerkinElmer, USA)를 이용하여 분석하였다.

지질매질에 흡착된 비소 흡착량은 흡착실험이 완료된 후 용액 중에 잔류하는 비소의 농도 측정결과로부터 다음 식을 이용하여 구하였다(Arco-Lazaro et al., 2016).

$$C_s = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (1)$$

$$Q_d = \frac{(C_e \times V) - CF}{M} \quad (2)$$

식(1)에서 C_s 는 흡착평형 상태에서 지질매질 단위 g당 흡착된 비소의 양(mg/kg), C_0 는 용액 내의 비소 초기 농도(mg/L), C_e 는 흡착평형 후 용액 중의 비소의 평형 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), M 은 지질매질의 양(kg)을 각각 의미한다. 식(2)에서 Q_d 는 지질매질로부터 탈착된 비소의 양(mg/kg), C_e 는 탈착평형 후, 용액 내에 존재하는 비소의 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), CF 는 Correction Factor로 탈착 실험동안 시료채취로 인해 손실된 비소의 양(mg), M 은 지질매질의 양(kg)을 각각 의미한다. 한편 탈착 실험 후 평형상태에서 지질매질에 남아 있는 비소의 양(C_d)은 C_s 에서 Q_d 를 뺀 값으로 계산하였다.

흡착 메커니즘의 특성 및 결과를 평가하기 위해 Langmuir 등온흡착식 (3)과 Freundlich 등온흡착식 (4) 모델을 적용하였다(Balasubramanian et al., 2009).

$$C_s = \frac{\beta_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$C_s = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

식(3)에서 C_s 은 흡착평형 상태에서 지질매질 단위 kg당 흡착된 비소의 양(mg/kg)을 의미한다. C_e 는 흡착평형 후

용액 중 비소의 평형 농도(mg/L), β_L 는 최대 흡착량(mg/kg), K_L 는 Langmuir 상수(L/mg)를 각각 의미한다. 한편, 식 (4)에서 C_s 는 흡착평형 상태에서 지질매질 단위 g당 흡착된 비소의 양(mg/kg), C_e 는 흡착평형 후 용액 중 비소의 평형 농도(mg/L), K_F 는 Freundlich 상수, n 는 흡착 동력의 크기를 나타내는 상수를 의미한다.

2.4. 지질매질에 의한 비소 자연저감능 평가 컬럼실험

대수층 함양 관리 연구지역 비소함유 주입수(강내 유출 지하수)의 대수층 함양에 따른 현장 지질매질에 의한 자연저감 가능성을 알아보기 위해 Fig. 2와 같은 컬럼실험을 수행하였다. 연속적으로 주입수의 대수층 유입을 모사하는 실험을 수행하기 위해 직경 5 cm, 길이 15 cm 파이프렉스 재질의 컬럼(Kimble® Kontes, USA) 2기에 2~4.5 mm 입경의 두 종류 지질매질 시료 GM1 419 g과 GM2 391 g를 각각 충전하였다. 충전 후 각각의 공극률은 0.25와 0.28로 측정되었다. 비소 용출가능성 평가 실험에서는 연구지역의 지하수 조성을 참고하여 인공지하수(Table 1)를 제조하였으며, 두 컬럼에 0.2 mL/min의 유속으로 주입하며 유출수의 pH, 총 철 농도 및 비소 농도를 모니터링 하였다.

Table 1. Chemical composition of the artificial groundwater used in this study

Chemicals	Concentration (mM)
NaHCO ₃	3.594
KCl	0.056
Na ₂ SO ₄	0.199
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.414
CaCl ₂	1.446
pH	8.0

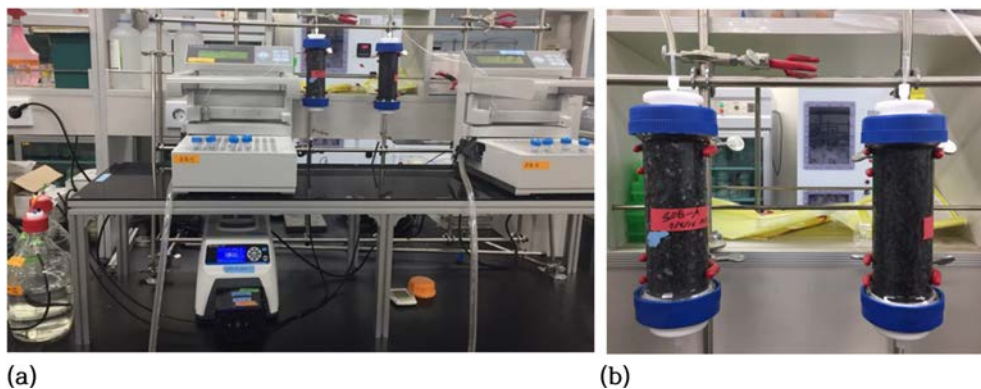


Fig. 2. (a) Column experimental setup and (b) the columns packed with the geological media from the study site to evaluate the natural attenuation of arsenic.

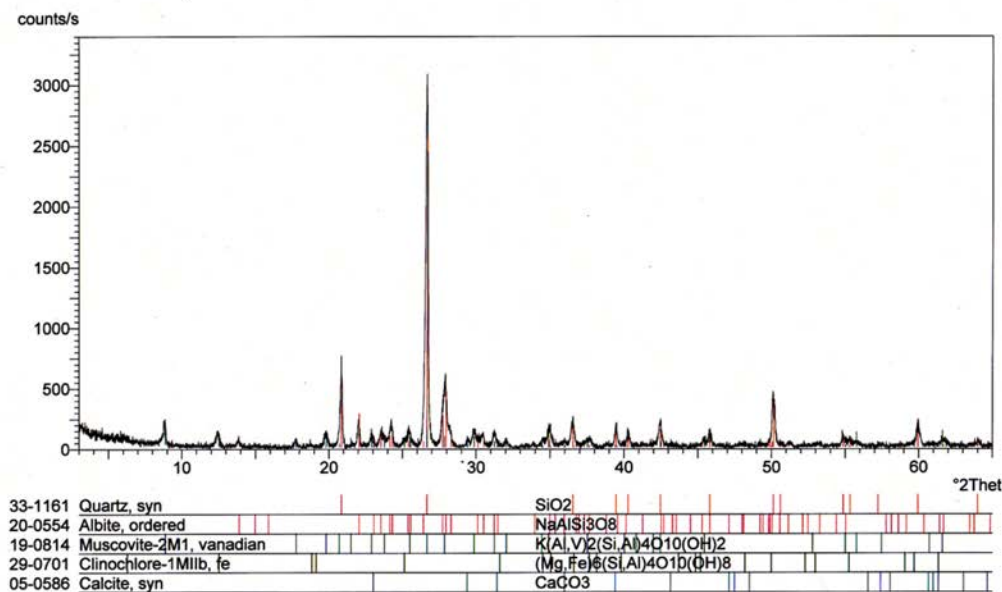
지질매질의 비소 자연저감능 평가 실험에서는 지하수의 이온강도를 모사하기 위해 0.05 M NaCl에 0.1 mg/L의 비소를 함유한 유입수를 0.2 mL/min의 유속으로 컬럼에 유입시켜 유출수의 비소 농도를 모니터링함으로써 지질매질 GM1과 GM2에 의한 비소의 자연저감특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 지질매질 광물 특성분석

지질매질 시료의 주요 광물 특성과 화학 특성을 조사하기 위하여 XRD와 XRF를 이용한 성분분석을 수행하였다. XRD 분석 결과 Fig. 3과 같이 GM1 시료에서는 석영

(a) GM1



(b) GM2

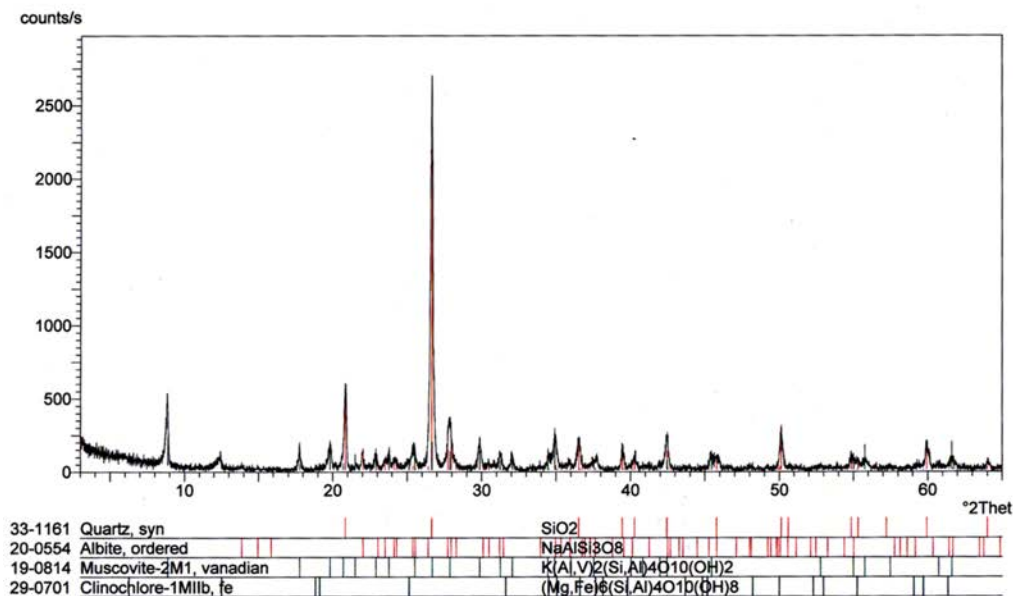


Fig. 3. XRD patterns of the geological media samples (a) GM1, 22.1~22.8 m section and (b) GM 2, 26.0~27.8 m section.

Table 2. Chemical composition of the geological media samples obtained by the XRF analysis

	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
GM1 (wt.%)	75.8	12.5	1.95	1.43	0.67	2.24	2.72	0.29	0.04	0.07	2.17
GM2 (wt.%)	68.8	14.3	4.41	1.27	1.67	3.83	1.61	0.79	0.05	0.15	2.89

(quartz), 사장석(albite), 백운모(muscovite), 녹니석(clinocllore), 방해석(calcite) 등이, GM2 시료에서는 석영(quartz), 사장석(albite), 백운모(muscovite), 녹니석(clinocllore) 등이 주요광물로 검출되었다. 두 시료의 광물 조성은 거의 유사하나 GM2 시료에서 백운모와 녹니석 회절선의 강도가 다소 우세하게 나타났다.

Table 2는 XRF를 이용한 두 지질매질 시료의 화학조성 분석 결과이다. 두 시료의 주성분은 SiO₂로, GM1과 GM2에서 각각 75.8%, 68.8%로 나타났다. 두 시료의 조성비는 거의 유사하였으나, 철 성분(Fe₂O₃)이 GM1에서 1.95%, GM2에서 4.41%로 나타나 GM2 시료에서 더 많은 함량의 철이 검출되었다. 한편, 철은 XRD 분석에서 상대적으로 우세한 회절선 강도를 나타냈던 녹니석(clinocllore)의 구성성분 중 하나이다. 그리고 철의 Cu-K α X선 흡수가 높음을 고려할 때 XRD에서 명확히 동정되지 않는 결정도가 낮은 미량의 산화철 광물이 또한 존재할 가능성이 있는 것으로 판단된다.

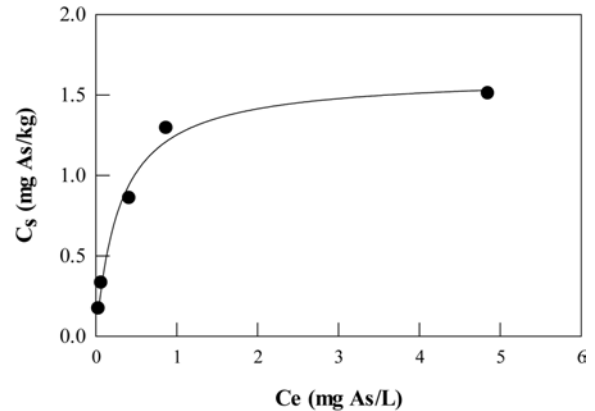
3.2. 지질매질의 비소 등온흡착 특성

3.2.1. 지질매질의 비소 흡착특성 평가

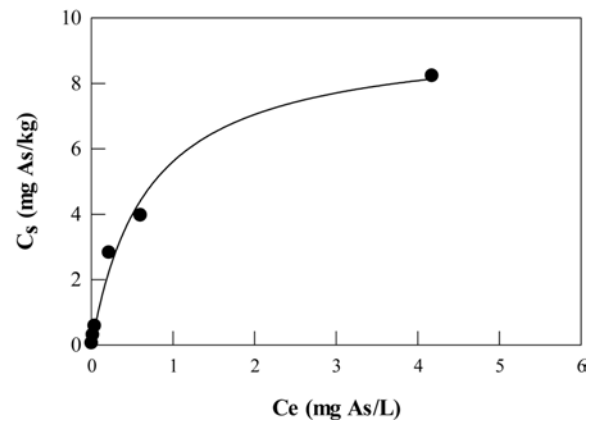
연구지역의 지질매질 GM1과 GM2에 대한 비소의 흡착 특성을 Langmuir 흡착 등온 모델과 Freundlich 흡착 등온 모델에 적용하여 평가하였다. Fig. 4는 비소의 초기 농도에 따른 지질매질의 평형흡착량 변화를 나타낸 것으로, GM1과 GM2 모두 로그곡선의 경향을 보인다. GM2에서의 평형흡착량이 GM1보다 현저히 큰 값을 보여 GM2가 GM1보다 더 많은 비소를 흡착하는 것으로 나타났다.

GM1과 GM2 지질매질의 흡착특성을 선형회귀분석한 결과, Freundlich 모델보다는 Langmuir 모델이 두 시료의 비소 흡착특성을 더 잘 설명하는 것으로 판단된다(Fig. 5). 이는 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제에 단일층으로 흡착하는 것을 의미한다(Guo et al., 2007). 최대 단일층 흡착량을 나타내는 β_L 은 각각 1.58과 8.24 mg/kg으로 각각 계산되어 GM2 시료의 비소 흡착능이 상대적으로 더 큰 것으로 나타났다(Table 3). 한편, Freundlich 흡착 등온 모델을 이용하여 각 지질매질의 흡착 특성을 평가한 결과,

(a) GM1

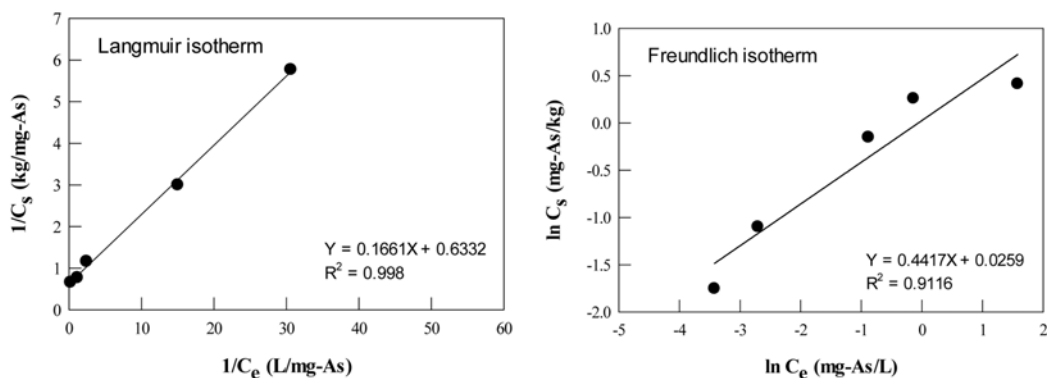


(b) GM2

**Fig. 4.** The As isothermal adsorption curves of the geological media samples.

각각 1.02와 4.58 L/kg의 Freundlich 상수를 얻을 수 있었다. Freundlich 상수는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로써 그 값이 크면 클수록 흡착량이 크며, 흡착된 물질의 탈착이 어렵다는 것을 의미한다(Kam et al., 2002). 이러한 결과는 일반적으로 비소가 철에 잘 흡착하는 특성이 있는 것으로 미루어, 앞서 XRD와 XRF분석으로 확인한 지질매질 내의 철의 함량과 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다. 유사한 예로, Yannick 등(2011)은 침철석(goethite), 적철석(hematite), 자철석(magnetite), 영가철(zero-valent iron) 등을 매질로 한 비소 흡착특성 평가

(a) GM1



(b) GM2

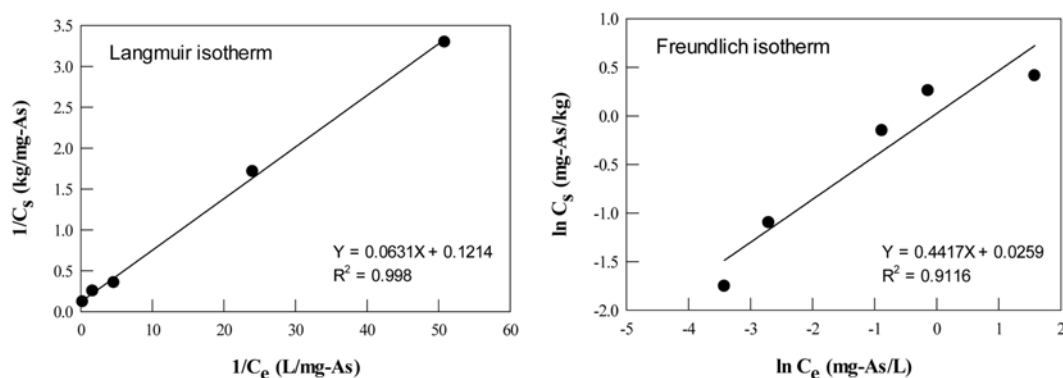


Fig. 5. The Langmuir and Freundlich plots for the As adsorption on the geological media samples.

Table 3. The isotherm parameters of the Langmuir and Freundlich models for the As adsorption on the geological media samples

Core Media	Langmuir model			Freundlich model		
	β_L^a	K_L^b	R^2	K_F^c	n	R^2
GM1	1.58	3.81	0.998	1.02	2.26	0.912
GM2	8.24	1.92	0.998	4.58	1.59	0.945

^amaximum sorption capacity (mg/kg);

^bLangmuir constant (L/mg); ^cFreundlich constant (L/kg)

연구에서 흡착 매질 광물의 철 함량이 높을수록 최대 흡착능이 커지는 것을 확인한 바 있다. 본 연구에서 사용한 지질매질 두 종류 중 철 함량이 더 높은 지질매질 GM2의 흡착능이 더 크게 나타나는 결과는 이러한 기존 연구에 부합된다.

3.2.2. 지질매질의 비소 탈착특성 평가

코어 시료의 비소 탈착 특성을 평가하기 위해 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 이용하여 탈착정도를 평가하였다(Fig. 6). 탈착특성 또한 Langmuir 모델의 R^2 값이 다

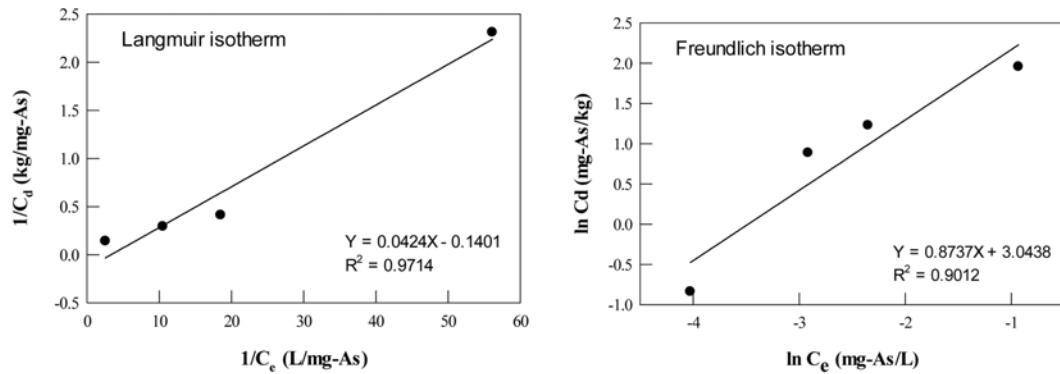
소 높거나 비슷한 수준을 보여 Langmuir 탈착 특성을 갖는 것으로 보인다. Langmuir 등은 모델에 의한 최대 흡착능은 각각 1.36 과 9.65 mg/kg으로 GM2 시료의 비소가 덜 탈착이 되는 것으로 나타났으며(Table 4), 이는 GM2 지질매질 시료의 비소 흡착능이 더 우수하다는 결과와 일치한다.

3.3. 지질매질의 비소 자연저감 특성 평가

3.3.1. 비소 용출가능성 평가

두가지 종류의 지질매질에 대한 비소 저감 특성을 평가

(a) GM1



(b) GM2

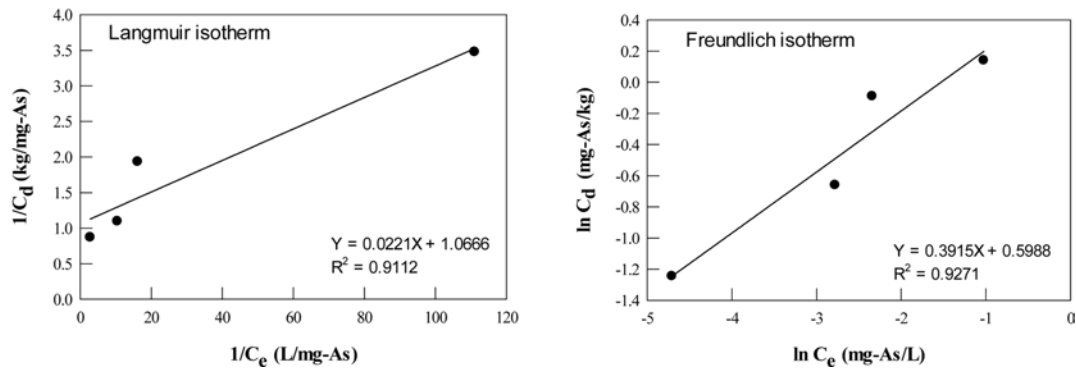


Fig. 6. The Langmuir and Freundlich plots for the As desorption on the geological media samples.

Table 4. The isotherm parameters of the Langmuir and Freundlich models for the As desorption from the GM1 and GM2 samples

Core Media	Langmuir model			Freundlich model		
	β_L^a	K_L^b	R^2	K_F^c	n	R^2
GM1	1.36	17.6	0.911	1.82	2.55	0.927
GM2	9.65	6.09	0.971	20.98	1.14	0.901

^amaximum desorption capacity (mg/kg);

^bLangmuir constant (L/mg); ^cFreundlich constant (L/kg)

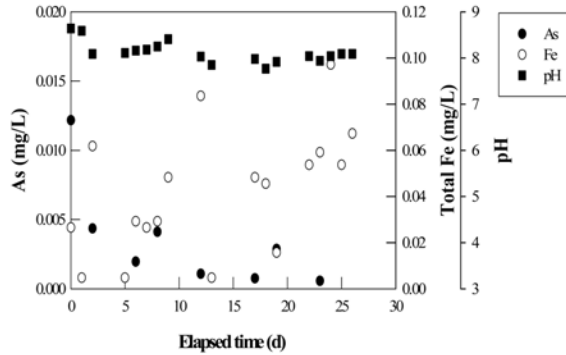
하고자 1개월간 유출수의 pH, 총 철농도, 비소 농도를 모니터링 하였다. Fig. 7은 지질매질로부터 비소 용출 가능성 여부를 평가한 결과이다. 초기 GM1과 GM2시료에서 모두 0.010~0.015 mg/L의 비소가 검출되었으나, 인공지하수의 지속적인 유입 1일 이후에는 거의 검출한계 수준으로 나타나, 지하수가 1일 이상 체류 시 지질매질 자체에서 비소가 용출되어 나올 가능성은 없는 것으로 사료된다. 한편, 인공지하수의 유입으로 두 컬럼에서 모두 최대 0.1 mg/L의 철이 용출 되었다. Guo 등(2007)은 능철석(siderite)

을 흡착매질로 한 지하수 내 비소흡착특성 평가 연구에서, 능철석으로부터 용출된 철이 비소와 함께 공침되며 산화철(Fe oxide)을 생성하여 비소 제거 효율을 높인다는 것을 확인한 바 있다. 본 연구에서도 지질매질로부터 용출된 철이 용존 비소의 제거에 영향을 준 것으로 사료된다. 한편 유출수의 pH는 8 정도로 유지되었다.

3.3.2. 지질매질의 비소 자연저감 특성 평가

연구 지역에서 갯내 유출수와 같은 비소함유 주입수가

(a) GM1



(a) GM2

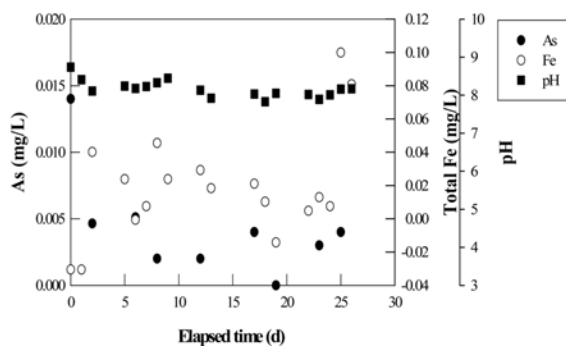
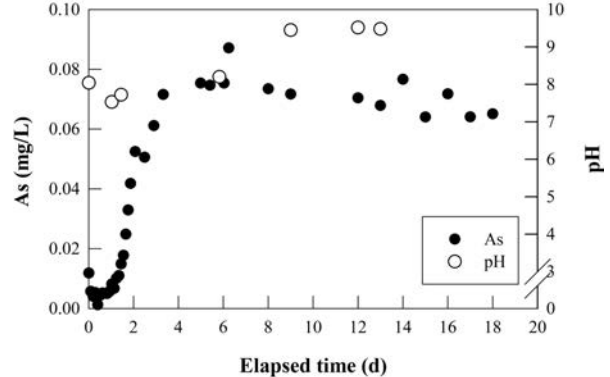


Fig. 7. Column experiment results showing the potential of As release from the geological media samples.

대수층으로 유입될 경우, 인공함양 주입동안 지질매질에 의한 흡착 등의 기작으로 인한 비소 자연저감 가능 여부를 평가하였다.

유출수 내 비소 농도를 분석한 결과, GM1 매질에서 파과가 일어나는 시간은 4일로, GM2보다 먼저 비소 농도의 파과가 나타났다. GM의 파과시간은 6일로, 상대적으로 느린 파과속도를 보였다(Fig. 8). 두 시료 모두 파과점에 이른 이후에도 장기간 유출수의 농도가 유입수보다 낮게 나타나, 현장의 지질매질이 비소의 자연저감능을 가지고 있음을 확인하였다. GM1 시료의 경우 컬럼실험 4일 경과 후에 약 0.08 mg/L의 비소가 유출수에서 검출되어 약 20%의 저감 효과를 나타내었다. 한편, 지질매질 GM2를 통과 한 후에는 6일 경과 후에 유출수에서 0.04 mg/L의 비소가 검출되어 약 60%의 비소가 지질매질에 의해 감소되는 것으로 나타났으며, 이는 지하수 생활용수 수질기준인 0.05 mg/L를 만족하는 수치이다(Korea Ministry of Environment, 2003). 유입수의 pH는 다소 상승하는 경향을 나타내었는데, 이는 지질매질과 유입수 간의 물-암석 반응에 기인한 것으로 판단된다.

(a) GM1



(b) GM2

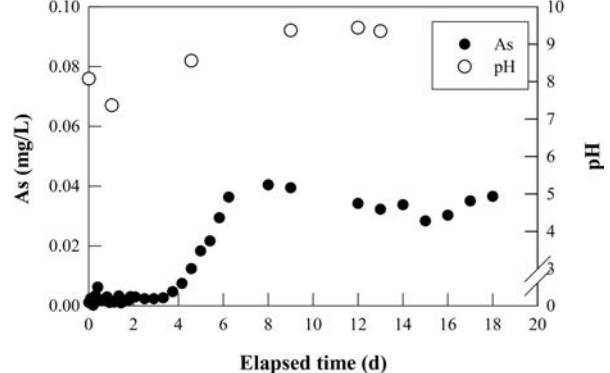


Fig. 8. As natural attenuation characteristics of the geological media samples.

4. 결 론

본 연구는 지질매질의 비소 흡착특성과 자연저감능을 평가함으로써 비소를 함유하고 있는 갭내 유출수가 지하수 인공함양 주입수로서 가능한지를 확인하였다. Langmuir 흡착식이 현장 지질매질 GM1과 GM2의 흡착 결과를 잘 설명하여, 이들이 비소에 대해 단일층 흡착의 특성을 가짐을 확인하였다. 두 매질의 최대 단일층 흡착량은 각각 1.02와 8.24 mg/kg로 GM2 매질의 비소 흡착능이 더 우수하게 나타났는데, 이는 GM2의 높은 철 함량에 기인한 것으로 보인다.

한편, 주입수의 유입에 따른 지질매질의 비소 용출은 인공 지하수 유입 후 1일 이후에는 검출한계 미만으로 나타나 지질매질 자체에서 비소 용출 가능성은 미미한 것으로 확인되었다. 유입수의 비소 농도가 0.1 mg/L일 때 GM1과 GM2의 컬럼 내 비소 흡착율은 각각 20%, 60%로 나타났다. 특히 GM2 매질의 경우, 유출수의 농도가 실험을 수행한 18일간 지속적으로 약 0.04 mg/L로 나타나, 지

하수 생활용수 수질기준인 0.05 mg/L를 만족하였다. 연구 지역의 갯내 유출수에 비소(12 ug/L)를 제외한 다른 오염 물질은 함유되어 있지 않는 점을 감안할 때, 향후 현장에서의 적용도 가능할 것으로 판단되었으며, 지하수 함양기술에서 주입수로의 사용 시 장기간 안정적으로 지질매질의 비소 자연저감 효과가 지속됨을 알 수 있었다. 또한 철 함량이 지질매질의 비소 흡착능을 판단하는 데 있어서 간편하고 유용한 지표로 활용될 수 있음을 알 수 있다. 결론적으로 비소 제거율과 용출가능성의 측면에서 연구지역 갯내 유출 지하수에 포함된 소량의 비소는 대수층 함양관리동안 지하 지질매질에 의해 흡착 저감될 수 있으며, 따라서 향후 인공 함양 주입수로 활용이 가능한 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 본 연구는 한국지질자원연구원 주요 사업인 “복합 인공함양기법을 이용한 지하수 확보·활용기술 개발 (GP2015-014)” 과제의 재정적 지원을 받았으며 이에 감사드립니다. 또한, 실험을 도와준 김도형과 분석을 도와준 김보아, 박연희 연구원에게도 특별한 감사드립니다.

References

- Arco-Lazaro, E., Agudo, I., Clements, R., and Bernal, M.P., 2016, Arsenic(V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: Effects of organic matter addition and phosphate competition. *Environ. Pollu.* **216**, 71-79.
- Balasubramanian, N., Kojima, T., Ahmed Basha, C., and Srinivasakannan, C., 2009, Removal of arsenic from aqueous solution using electroncoagulation, *J.Hazar.Mater.*, **167**(1-3), 966-969.
- Guo, H., Stüben, D., and Berner, Z., 2007, Adsorption of arsenic(III) and arsenic(V) from groundwater using natural siderite as the adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.*, **315**(1), 47-53.
- Im, H., Yeo, I. Maeng, S.K., and Choi, H., 2015, Removal of organic matter and pharmaceuticals in wastewater effluent through managed aquifer recharge, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(3), 182-190.
- Jun, K.S., Chung, E.-S., Sung, J.-Y., and Lee, K.S., 2011, Development of spatial water resources vulnerability index considering climate change impacts, *Sci. Total Environ.*, **409**(24), 5228-5242.
- Jung, M.C., Jung, M.Y., and Choi, Y.W., 2004, Environmental assessment of heavy metals around abandoned metalliferous mine in Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **37**(1), 21-33.
- Kam, S.K., Kim, K.S., Ahn, B.J., and Lee, M.G., 2002, Adsorption and desorption of triadimefon by natural and synthetic zeolites, *Korean Chem. Eng. Res.*, **40**(2), 265-273.
- Kim, Y.C. and Kim, Y.J., 2010, A review on the state of the art in the management of aquifer recharge, *J. Geol. Soc. Korea*, **46**(5), 521-533.
- Knox, R.C. and Canter, L.W., 1996, Prioritization of ground water contaminants and sources, *Air Soil Pollut.*, **88**(3-4), 205-226.
- Korea institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), 2016, Final report on Development of Comsite Artificial Recharge Technologies for Groundwater Conservation and Utilization. p. 25 and p. 101.
- Korea Ministry of Environment, 2003, Rules for water conservation of groundwater, Environment Ordinance No. 140.
- Lee, S.H., Yoon, H.S., Kim, D.H., Shin, E., Kim, Y.C., Ko, K.S., and Ha, K.C., 2016, Evaluation of field feasibility and efficiency of hydraulic ram pump, *Econ. Environ. Geol.*, **49**(3), 243-248.
- Neil, C.W., Yang, J., Schupp, D., and Jun, Y.-S., 2014, Water chemistry impacts on arsenic mobilization from arsenopyrite dissolution and secondary mineral precipitation: Implications for managed aquifer recharge, *Environ., Sci., Technol.*, **48**(8), 4395-4405.
- Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., and Bollinger, J.C., 2002, Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **255**(1), 52-58.
- Matschullat, J., 2000, Arsenic in the geosphere - a review, *Sci. Total Environ.*, **249**(1-3), 297-312.
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., and Van der Bruggen, B., 2013, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions, *Chemosphere*, **92**(2), 157-170.
- Park, K.M., Lee, H.J., Ku, M.H., and Kim, Y.C., 2016, Strategies for an effective artificial recharge in alluvial stream-aquifer systems undergoing heavy seasonal pumping, *J. Geol. Soc. Korea*, **52**(3), 211-219.
- Patterson, B.M., Shackleton, M., Furness, A.J., Bekele, E., Pearce, J., Linge, K.L., Buseti, F., Spadek, T., and Toze, S., 2011, Behaviour and fate of nine recycled water trace organics during managed aquifer recharge in an aerobic aquifer, *J. Contam. Hydrol.*, **122**(1-4), 53-62.
- Payne, K.B. and Abdel-Fattah, T.M., 2005, Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, **40**(4), 723-749.

Wallis, I., Prommer, H., Simmons, C.T., Post, V., and Stuyfzand, P.J., 2010, Evaluation of conceptual and numerical models for arsenic mobilization and attenuation during managed aquifer recharge, *Environ. Sci. Technol.*, **44**(13), 5035-5041.

Wu, X., Bowers, B., Kim, D., Lee, B., and Jun, Y.-S., 2019, Dissolved organic matter affects arsenic mobility and iron(III)

(hydr)oxide formation: Implications for managed aquifer recharge, *Environ. Sci. Technol.*, **53**(24), 14357-14367.

Yannick, M., Charlotte, H., Nicolas, M., and Michèle R., 2011, Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility, *Desalination*, **281**, 93-99.