

## 선캄브리아기 변성암지역에 분포하는 먹는 샘물 지하수의 수리화학적 특성

# Hydrochemical Properties of the Groundwater Used for the Natural Mineral Waters in Precambrian Metamorphic Terrains, Korea

성익환(Ig - Hwan Sung)\* · 추창오(Chang - Oh Choo)\* · 조병욱(Byung - Wook Cho)\*  
이병대(Byung - Dae Lee)\* · 김통권(Tong - Kwon Kim) · 이인호(In - Ho Lee)\*

**요 약** : 먹는 샘물은 국민의 건강과 직결될 뿐 아니라 가장 깨끗한 지하수자원이라는 점에서 지하수 전문가를 통한 엄격한 품질기준과 사후관리가 요구된다. 본 연구에서는 선캄브리아기 변성암지역에 분포하는 18개의 먹는 샘물 업체를 대상으로 원수의 수질특성을 수리화학적인 측면에서 해석하였다. 선캄브리아기 변성암류는 시생대와 원생대의 변성퇴적암으로 구성되며 주로 경기육괴와 영남육괴에 집중적으로 분포한다. 본 역에 분포하는 먹는 샘물 원수의 pH는 6.85~8.02 범위에서 평균 7.52인데 전국업체의 평균치(7.25)보다는 약간 높다. 전기전도도(EC)는 43.9~254  $\mu\text{S}/\text{cm}$  범위에서 평균 134.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고, 경도는 15~103.1 범위에서 평균 43.5인데, 이들은 전국평균치(각각 151.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , 57.9) 보다는 약간 낮다. 대부분 업체의 지하수내 주요 양이온의 함량분포는  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ , 주요 음이온의 함량분포는  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 의 순을 보인다. 원수의 수질의 유형비를 보면  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-$ 가 가장 많으며 그 다음으로는  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  순이다. 이 지역에서  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-$  유형이 가장 우세한 것은 암석내에 풍부한 광물인 장석류가 용해작용에 의하여  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ 를 방출하는 데 주로 기인하는 것으로 보인다. 원소별 상관관계수(correlation coefficients)의 경우  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 가 0.92로 가장 높으며  $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$ (0.63),  $\text{Na}^+\text{-F}^-$ (0.67),  $\text{HCO}_3^-\text{-Cl}^-$ (0.66),  $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ (0.63)도 비교적 높은 상관관계를 보인다. 한편  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{HCO}_3^-$ ,  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^++\text{K}^+)$ 와 EC간의 결정계수가 가장 높다. 화학종들은 일부 실리카 상들을 제외한다면 주요 광물에 대하여 불포화상태를 유지하고 있는데, 방해석의 포화도에는 근접한 상태를 보여 주지만 돌로마이트, 석고, 형석에 대하여는 불포화정도가 다소 크다. 대부분의 지하수는 카올리나이트와 평형상태에 있지만 아직도 화학적인 진화가 충분히 진행되지 않았음을 보여 준다.

**Abstract** : The quality of groundwater used for natural mineral water should be strictly regulated on international level by hydrogeology experts and officials because groundwater is greatly subjected to contaminations and its aquifer system may be easily destroyed by external reasons. A total of 18 natural mineral water plants exist in Precambrian metamorphic terrains of the Gyeonggi massif and Yeungnam massif. The groundwater quality for the natural mineral water investigated in hydrochemical aspects shows that pH ranges from 6.85 to 8.02 with an average of 7.52. The electric conductivity (EC) and hardness average 134.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 43.5, respectively, which are relatively low to the total average (151.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 57.9). The contents of major cations and anions are in the order of  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  and  $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , respectively. The dominant water types determined by Piper diagram are  $\text{Ca}^{2+}\text{-Na}^+\text{-HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ , mainly due to the dissolution of plagioclase in the host rocks. Representative correlation coefficients between chemical species are  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  (0.92),  $\text{Ca}^{2+}\text{-Cl}^-$  (0.63),  $\text{Na}^+\text{-F}^-$  (0.67),  $\text{HCO}_3^-\text{-Cl}^-$  (0.66), and  $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$  (0.63). The determinative coefficients between  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , and  $(\text{Ca}^{2+}+\text{Na}^++\text{K}^+)$  and EC are highest among the elements. According to the saturation index, most chemical species are undersaturated with respect to major minerals, except for some silica phases. In viewpoint of phase equilibrium, the chemical evolution of the groundwater may continue to proceed with increasing pH because the groundwater is undersaturated with respect to feldspars.

### 서 언

근래에 들어와서 우리나라의 급속한 산업화에 따른 지표수의

양적인 부족과 오염으로 인해서 음용수로서 지하수에 대한 의존도가 점점 높아지고 있는 실정이다. 과거에는 무허가로 개발되어 생수로 불리어지던 먹는 샘물은 1990년대 들어서서 본격적으로 개발되었다. 그러나 수질기준이나 제도적인 정비가 이루어지지 않은 상태에서 먹는 샘물의 개발과 판매는 여러 가지 문제점을 야기시켰다. 1995년 5월 '먹는물 관리법'의 시행 이후, 98년

\*한국자원연구소 지하수환경연구단(Center for Groundwater Environment Research, Korea Institute of Geology, Mining, and Materials, Taejon 305-350, Korea)

현재 먹는 샘물 제조업체가 74개소로 증가하였고, 판매량도 연간 113만 m<sup>3</sup>/년으로 크게 늘어남에 따라 먹는샘물 수질의 안정성 보장을 통한 소비자 보호와 무분별한 취수로 인한 지하수자원 고갈등의 문제가 현안으로 제기되었다. 그러던 중에 1997년 8월에 먹는물 관리법이 개정되어 먹는샘물 제조업체에 대한 사후관리의 법적 근거가 마련되었다. 먹는 샘물은 국민의 건강과 직결될 뿐 아니라 가장 질 높은 지하수 자원이라는 점에서 엄격한 품질기준과 사후관리가 요망된다. 따라서 정기적인 수질점검과 적정취수량 및 감시정에 대한 철저한 관리가 필수적이다.

지질은 지하수와 암석의 상호반응을 통하여 지하수의 화학적 특성을 결정할 뿐만 아니라 암석의 물리적인 특성에 따라서 지하수의 유동이 영향을 받기 때문에 지하수에 있어서 중요한 변수로 간주된다. 그 중에서 지하수의 수리화학적 특성은 대수층의 암석을 구성하는 광물조성에 크게 지배를 받는다. 대수층을 구성하는 암석광물 조성의 차이는 지하수의 수리화학적 특성에 영향을 미친다. 그런데 기반암의 광물조성은 암체전체를 통하여 균일하지 않으며 지층의 경계면에서 처럼 비교적 짧은 거리에서도 상당히 달라질 수가 있다. 그러므로 기반암의 수질특성은 국부적인 지역에 따라서는 매우 다양하게 나타나게 되어 (Rogers, 1989) 복잡한 양상을 나타낼 수 있다. 그럼에도 불구하고 먹는샘물 업체가 분포하는 지역을 광역적이고 특징적인 지질에 따라서 구분하는 것은 매우 중요하다. 왜냐하면 먹는 샘물의 수질특성은 일차적으로는 지질특성과 밀접하게 관련될 뿐더러, 먹는샘물의 수질을 특성화하고 해석하는 데 중요하기 때문이다. 전국의 먹는샘물 업체가 위치한 지역의 지질은 매우 다양하지만 크게 나누면 선캄브리아기 변성암류(주로 화강편마암)지역, 옥천계변성암 지역, 대보화강암 지역, 불국사화강암 지역, 백악기 퇴적암 지역, 및 제주도 화산암 지역 등으로 세분할 수 있다(한국자원연구소, 1998).

본 논문에서는 선캄브리아기 변성암지역에 분포하는 먹는샘물 업체를 대상으로 원수의 수질을 수리화학적 측면에서 다루고자 한다. 선캄브리아기 변성암류는 시생대와 원생대의 변성퇴적암으로 구성되며 주로 경기육괴와 영남육괴 및 옥천변성대에 집중적으로 분포한다. 옥천변성대를 제외한다면 대부분의 변성암류는 흔히 미그마타이트 작용과 화강암화 작용을 겪었으며 국부적으로 소규모의 염기성암과 산성암의 화성작용을 수반하였다. 대체로 선캄브리아기 변성암류는 화강편마암, 호상편마암, 반상변정질 편마암, 안구상편마암, 호상흑운모편마암, 및 미그마타이트질 편마암, 흑운모 녹니석편암 등으로 구성되며, 지역에 따라서는 결정질석회암과 규암을 협재하기도 한다(대한지질학회, 1999). 전반적으로 보아 선캄브리아기 변성암 복합체는 대부분 편마암으로 구성되며 암상의 변화가 다양하고 심한 화강암화작용과 수차례의 변성작용을 받았다. 따라서 각 암질간의 경계를 짓기가 어렵고 점이적인 변화를 보여 복잡한 암상을 보인다. 이들은 암질과 변성도가 지역마다 다양할 뿐만 아니라 세부적인 암종별로 다루기에는 수리지질학적인 변수가 너무 복잡하다. 그렇지만 이들 선캄브리아기 변성암류는 광물학적 및 화학적 특징에 근거하면 화강편마암질암이 가장 우세하다고 볼 수 있다. 선캄브리아기 변성암지역에는 98년말 현재 총 18개의 먹는샘물 업체가 분포하는데, 이들은 녹수원, 지리산용

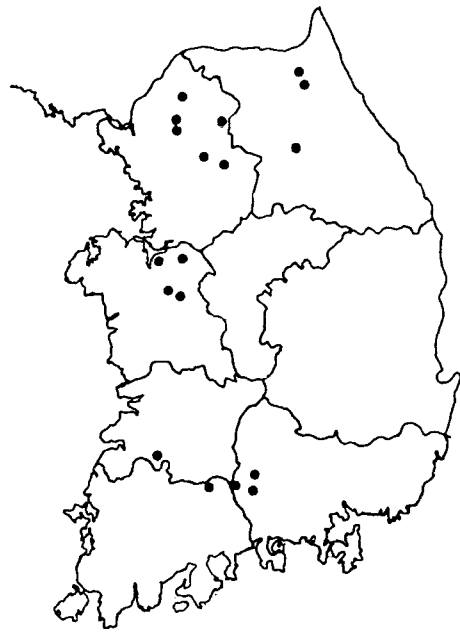


Figure 1. Location map of the bottling plants for the natural mineral water in Precambrian metamorphic terrain.

료, 무학산청, 산동음료, 청호음료, 설악음료, 내설악음료, 건국수맥, 다이아몬드정수, 크리스탈, 산수음료, 청주식품, 백룡음료, 작은 예수회, 백제음료, 금도음료, 길훈식품, 학산지오라이트 등이다. 본 지역에 위치하는 먹는샘물 업체의 분포도는 Figure 1과 같다. 참고로 전국의 74개의 먹는 샘물업체 중 휴업 상태인 업체를 제외하면 실제로 수질분석이 가능한 업체는 98년말 현재 60개소인데, 본 지역의 수질특성과 전국의 평균적인 수질특성과도 비교를 하고자 한다.

### 시료채취 및 수질분석방법

각 샘물업체의 취수정에서 양수한 지하수를 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 부유물을 제거한 후 1,000 ml의 무균용기에 채수하였다. 시료는 채수 즉시 아이스박스에 보관하여 실내로 운반한 후, 냉장고에 보관하였으며 가능한 빠른 기간내에 양이온과 음이온을 분석하였다. 지하수의 수소이온농도(pH)와 전기전도도(EC), 알칼리도, 수온은 현장에서 측정을 실시하였다. 알칼리도는 페놀프탈레인과 메틸오렌지 용액을 이용하여 적정법으로 구한 후 중탄산(HCO<sub>3</sub>)으로 환산하여 계산하였다. 본 연구를 위하여 분석된 수질항목은 14개인데 이들은 K, Na, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub>, Al, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>-N, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, TDS, EC, pH이다. 수질분석은 한국자원연구소 분석부에서 수행되었는데, 양이온은 유도결합플라즈마(ICP-AES), 원자흡광분광분석(AAS), 및 음이온은 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

#### 이온전하균형(ion charge balance)

분석된 원수의 이온전하 균형은 양이온과 음이온의 당량전하

간의 차이를 말하는데 보통 5% 이하이면 분석의 신뢰도가 매우 높은 것으로 간주된다. 그러나 분석되지 않는 이온의 함량이 원래 높든지 또는 분석오차 등으로 인하여 보통은 10%까지 분석오차를 허용하며, 경우에 따라서는 더 큰 오차를 허용하기도 한다. 그러므로 이온전하 불균형을 단순비교하는 것보다는 그 오차의 원인을 잘 파악하는 것이 중요하다. 먹는 샘물 지하수는 허가항목에서 중금속원소들은 수십 ppb 또는 극미량 이내로만 허용될 뿐더러 엄격한 수질검사를 관찰관청으로부터 정기적으로 받기 때문에 본 조사에서 분석된 양, 음이온 이외에 기타 다른 원소들의 존재는 사실상 무시할만한 수준으로 볼 수 있다. 그러므로 이온전하균형의 차이가 비교적 크게 나는 경우에는 분석상의 신뢰도와 지질화학적 요인에서 그 원인을 찾아야 할 것이다. 그런데 본 연구에서 수질분석시에는 중복시료(duplicate sample)를 이용하여 분석상의 오차를 줄이고 정밀도 및 정확도를 기하였기 때문에 분석상의 오차는 문제가 되지 않는 것으로 본다. 만약 지하수공의 케이싱이 불량하여 천부지하수의 유입이 있거나, 과잉양수나 물-암석반응 동안 화학적으로 충분히 평형상태에 도달하지 못한 지하수가 배출되는 경우에 전하불균형이 더 심화될 수 있을 것이다. 본 선캄브리아기 변성암 지역의 먹는 샘물 원수는 0.3~15.5%의 범위에서 전하 불균형이 평균 6.4%인데, 전국평균치(5.1%) 보다는 약간 높은 편에 속한다.

**수질유형**

선캄브리아기 변성암 지역(이하 본 역) 분포하는 먹는 샘물 업체의 지하수의 분석치는 Table 1에 나타난 바와 같다. 수질의 특성을 구분하기 위하여 수질분석치를 Piper diagram상에 도시한 결과는 Figure 2에 나타난 바와 같다. 대부분의 수질유형은 양이온은 Ca-우세형, 음이온은 HCO<sub>3</sub> 우세형을 보인다. 그리고

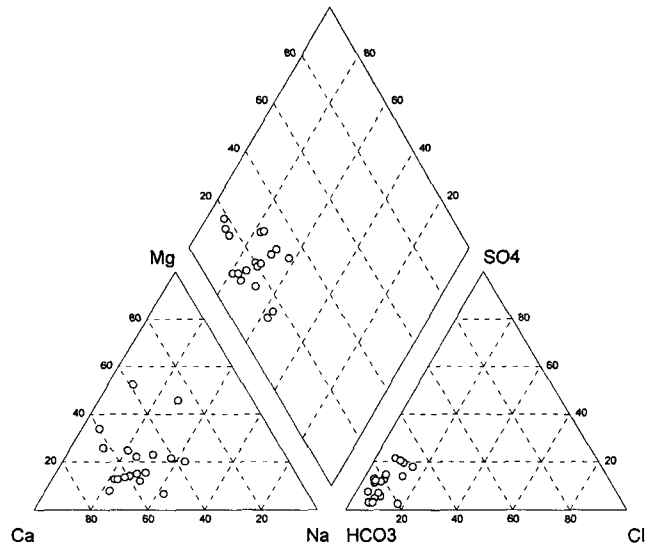


Figure 2. Trilinear plot of the groundwaters on Piper diagram showing typical water types.

양이온의 삼각 다이어그램상에서는 산재한 형태이지만 음이온의 삼각 다이어그램에서는 밀집의 형태를 나타낸다. 구체적인 수질의 유형비를 보면 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>가 가장 많으며 그 다음으로는 Ca-HCO<sub>3</sub> 순이다. 그리고 드물게는 Mg-Ca-HCO<sub>3</sub> 또는 Na-Ca-HCO<sub>3</sub>형도 관찰된다. 이 지역에서 Ca-Na-HCO<sub>3</sub> 유형이 가장 우세한 것은 편마암내에 풍부한 광물인 장석류가 용해 작용에 의하여 Ca, Na를 방출하는 데 주로 기인하는 것으로 보인다. 특히 전국적으로 보면 본 역 이외에서도 이와 같은 현상이 관찰된다. 예를 들면 대보화강암, 불국사화강암과 같은 화강암질 암석에서 공통적으로 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>가 가장 우세한 유형이

Table 1. Results of chemical and physical analyses of groundwater (mg/l)

	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	F	NO <sub>3</sub>	Al	HCO <sub>3</sub>	EC (μS/cm)	pH
P-1	0.65	7.80	22.70	3.75	16.90	5.26	9.96	0.02	0.38	0.00	85.4	196.0	7.08
P-2	0.74	3.62	6.06	0.81	21.20	1.06	2.31	0.03	0.50	0.00	27.5	50.2	7.69
P-3	0.52	4.78	5.24	0.47	9.92	1.45	7.18	0.21	0.03	0.00	24.4	43.9	7.50
P-4	0.53	15.80	6.52	0.36	13.20	2.36	9.92	1.61	0.00	0.02	61.0	153.0	8.00
P-5	0.80	3.99	5.36	1.61	10.90	3.30	4.66	0.00	0.32	0.00	30.5	79.0	7.21
P-6	2.30	4.62	12.80	1.86	10.20	4.85	13.20	0.24	4.33	0.00	30.5	158.2	7.25
P-7	2.91	10.60	35.00	3.84	20.80	6.12	8.34	0.62	0.00	0.00	152.5	208.0	7.71
P-8	1.04	4.42	7.58	1.24	15.40	2.27	6.38	0.08	2.03	0.00	42.7	78.7	6.85
P-9	0.52	9.80	20.80	0.43	14.80	2.33	15.00	1.40	0.72	0.00	85.4	160.9	7.90
P-10	0.29	13.30	18.40	0.51	21.20	5.84	9.80	0.45	0.31	0.00	85.4	137.0	7.42
P-11	1.37	11.50	21.30	4.28	29.50	7.46	5.48	0.16	1.81	0.00	104.0	247.0	7.53
P-12	0.68	1.73	6.66	5.47	6.01	1.50	5.35	0.02	1.27	0.00	46.0	98.0	7.59
P-13	1.92	4.91	15.00	2.19	14.00	1.66	9.77	0.52	0.84	0.00	61.0	134.0	7.65
P-14	1.45	11.30	29.40	1.31	14.40	4.35	18.40	0.67	0.65	0.00	98.0	254.0	7.68
P-15	0.85	4.64	5.32	1.05	22.80	1.34	1.59	0.08	0.37	0.00	43.0	74.0	7.37
P-16	1.11	7.80	19.20	5.00	19.00	7.24	8.05	0.29	0.72	0.00	103.7	184.9	7.77
P-17	1.04	4.62	11.40	1.11	16.00	1.70	3.27	0.19	0.39	0.00	45.8	91.7	8.02
P-18	1.04	4.66	4.45	1.43	15.10	3.61	5.85	0.00	0.29	0.06	27.5	65.0	7.13
average	1.10	7.22	14.07	2.04	16.19	3.54	8.03	0.37	0.83	0.00	64.13	134.08	7.52
maximum	2.91	15.80	35.00	5.47	29.50	7.46	18.40	1.61	4.33	0.06	152.50	254.00	8.02
minimum	0.29	1.73	4.45	0.36	6.01	1.06	1.59	0.00	0.00	0.00	24.40	43.90	6.85
*Note	1.01	7.35	17.36	3.55	18.41	4.1	10.05	0.36	0.87	0	57.9	151.4	7.35

Note(\*) refers to the average of the groundwaters for the total natural mineral waters in the country.

다(이두호와 전효택, 1997; 조병욱 등, 1998). 이러한 수질특성은 화강암질암내에서 가장 풍부하게 존재하는 장석류의 선택적인 Ca, Na 용해작용의 결과로 해석할 수 있다.

선캄브리아기 변성암지역의 지하수는 다른 지질의 먹는 샘물 업체에 비하여 수질유형이 가장 다양한데, 그 이유로는 본 역의 변성암류의 경우 실제로는 화강암질 편마암, 호상편마암, 반상변정질 편마암, 안구상편마암, 미그마타이트질 편마암등과 같이 매우 다양한 종류의 암석으로 이루어지기 때문인 것으로 보인다. 다시 말해 각 암종을 구성하는 광물의 종류와 함량비, 변성정도, 조적, 화학조성 및 물리적인 특성이 상이하기 때문에 물-암석과의 반응을 통하여 용해 및 방출되는 화학원소들의 종류와 함량도 다양해지는 것으로 여겨진다.

**지하수의 물리적 특성과 용존물질의 함량**

수소이온농도(pH)는 본 역에서 6.85~8.02 범위를 보이며 평균 7.52로서, 전국의 분석된 60개 먹는 샘물업체의 평균치(이하 전국평균치라 함)보다 약간 높다. 전국평균치 pH는 6.08~8.17의 범위를 보이며 평균 7.35이다(한국자원연구소, 1998; 조병욱 등, 1998). EC는 43.9~254  $\mu\text{S}/\text{cm}$  범위에서 평균 134.1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 를 보이는데, 이는 전국 평균치(151.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )보다 약간 낮다. 경도(hardness)는 일시경도와 영구경도로 나눌 수 있는데 고형입자로서 침전될 수 있는 이온의 합을 총경도로 나타낸다.  $\text{Ca}^{2+}$ 는  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  등과 함께 경도에 큰 영향을 끼치는데 일반적으로 경도는 Ca와 Mg의 합을 meq/l 또는  $\text{CaCO}_3/\text{l}$ 로서 표시한다. 전국의 먹는샘물의 평균경도는 57.9이지만, 본 역의 지하수의 경도는 최저 15.0, 최고 103.1로서 편차가 매우 심한데 평균치는 43.5이다. 그리고 Piper의 분류에 의한 수질의 유형과는 특별한 관계를 보여주지 않는다(Table 2).

본 역의 지하수에 용존되어 있는 주요 양이온과 음이온의 함량분포를 보면 다음과 같다. K는 전국평균치가 1.01 mg/l인데, 본 역에서는 0.29~2.91 mg/l 범위에서 평균 1.10 mg/l이다. Na의 경우 전국평균치는 7.35 mg/l인데, 본 역에서는 1.73~15.8 mg/l 범위에서 평균 7.22 mg/l를 보인다. Ca는 전국평균

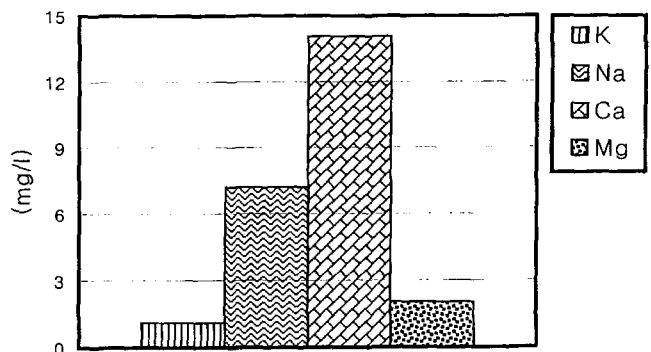
치가 17.36 mg/l이고, 본 역에서는 4.45~35.0 mg/l의 범위를 보이며 평균 14.07 mg/l이다. Mg는 전국평균치가 3.55 mg/l이고 본 역에서는 0.36~5.47 mg/l의 범위에서 평균 2.04 mg/l를 나타낸다.  $\text{SiO}_2$ 는 전국평균치가 18.41 mg/l이고, 본 역에서는 6.01~29.5 mg/l의 범위에서 평균 16.19 mg/l이다. Al은 전국 대부분의 먹는샘물 지하수에서는 검출이 되지 않으나 몇 개의 업체에서 미량으로 함유되어 있으며, 최대 0.1 mg/l의 값을 보인다. 그렇지만 선캄브리아기 변성암지역 2곳에서 최대값이 0.06 mg/l 이하의 미량으로 함유되어 있지만 모두 음용수 기준에 적합하다. 참고로 국내 업체 전체로 보면 편마암 지역 외에도 화강암지역과 사질퇴적암(알코스 장석)지역에서 Al이 미량으로 검출되는데(한국자원연구소, 1998), 이들 모두가 특징적으로 장석을 다량 포함하는 암질로 구성되는 것으로 보아 장석류의 용해작용과 관련되는 것으로 보인다. 그렇지만 먹는 샘물과 같은 중성의 pH 범위에서 알루미늄의 용해도는 매우 낮기 때문에(Drever, 1988), 대부분의 업체에서는 Al이 거의 검출이 되지 않는 것으로 보인다.

Cl의 전국평균치는 4.1 mg/l인데 본 역에서는 1.06~7.46 mg/l의 범위를 보이며, 평균 3.54 mg/l이다.  $\text{SO}_4$ 는 전국평균치가 10.05 mg/l인데, 본 역에서는 1.59~18.4 mg/l의 범위를 보이며 평균 8.03 mg/l이다. F의 함량분포를 보면 전국평균치가 0.36 mg/l이고, 본 역에서는 0~1.61 mg/l의 범위에서 평균 0.37 mg/l을 보인다. 특히 1 mg/l 이상으로 약간 높은 값을 나타내는 곳의 경우 형석의 광화대에 인접한 곳이거나, 지하수공의 심도가 깊어서 상대적으로 물-암석 반응이 많이 경과된 결과 나타나는 현상으로 보인다.

$\text{NO}_3$ (질산성질소)의 전국평균치가 0.87 mg/l인데 본 역에서 0~4.33 mg/l의 범위를 보이며 평균 0.87 mg/l이다. 일부 높게 나타나는 곳의 경우는 지하수공의 그라우팅이나 케이싱의 불량으로 인하여  $\text{NO}_3$ 가 포함된 천부지하수가 부분적으로 유입되어 나타나는 현상으로 판단된다. 따라서 이는 지질특성에 좌우된다고 보다는 각 먹는샘물 업체의 주변의 환경적인 특성과 관련되는 것으로 생각된다.  $\text{HCO}_3$ 는 탄산염광물과 규산염광물의 용해에 의하여 생성되든지 이산화탄소가 물에 용해되어 형성된다. 탄산은 자연수의 경우 대부분 중탄산( $\text{HCO}_3^-$ )의 형태로서 존재한다. 중탄산은 전국평균치가 77.42 mg/l인데, 본 역에서는 함량분포 범위가 다소 커서 24.4~152.5 mg/l의 범위

**Table 2.** Water types and hardness of the groundwaters

	type	hardness
P-1	Ca-HCO <sub>3</sub>	72.1
P-2	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	18.5
P-3	Ca-Na-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	15.0
P-4	Na-Ca-HCO <sub>3</sub>	17.7
P-5	Ca-Na-Mg-HCO <sub>3</sub>	20.0
P-6	Ca-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	39.6
P-7	Ca-HCO <sub>3</sub>	103.1
P-8	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	24.0
P-9	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	53.7
P-10	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	48.0
P-11	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	70.7
P-12	Mg-Ca-HCO <sub>3</sub>	39.1
P-13	Ca-HCO <sub>3</sub>	46.4
P-14	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	78.7
P-15	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	17.6
P-16	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	68.5
P-17	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	33.0
P-18	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	17.0



**Figure 3.** Relative chemical contents of major cations dissolved in the groundwaters.

를 보이며 평균은 64.13 mg/l이다.

지질별로 지하수에서 존재하는 Ca, Na, K, Mg와 같은 주요 양이온의 함량비는 Figure 3에 나타난 바와 같다. 대부분 업체의 지하수의 양이온 중에서 Ca의 함량이 가장 높으며  $Ca > Na > Mg > K$ 의 순으로 함량비를 나타낸다. 본 역에서 Ca가 가장 높은 함량을 보이는 경우는 사장석의 용해작용에 기인하여 Ca가 가장 풍부하게 용존되는 현상으로 볼 수 있다. Na가 Ca보다 더 많이 용존되는 경우는 지하수가 방해석 등에 대하여 이미 과포화 상태에 도달하여 방해석이 침전될 때 지하수로부터 Ca가 제거되어 그 함량이 감소하였는지, 또는 알바이트의 성분이 월등히 높은 사장석이 모암에 존재하여 지하수에 용해된다면 이 같은 가능성을 보일 수 있다. 한편 주요 음이온의 함량분포를 보면 인위적 오염에 의한 성분인  $NO_3^-$ 를 제외한 음이온 성분의 함량은  $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 의 순을 보인다.

**용존이온간의 거동특성**

**원소간의 상관관계 :** 원소별 상관관계수(correlation coefficients)는 Table 3에 나타난 바와 같다. Ca- $HCO_3^-$ 가 0.92로 가장 높으며 Ca-Cl(0.63), Na-F(0.67), Na- $HCO_3^-$ (0.63),  $HCO_3^-$ -Cl(0.66)도 비교적 높은 상관관계를 보인다. 특히 Na와 F의 경우도 비교적 높은 상관관계를 보이는 것으로 보아 이는 사장석, 운모류, 각섬석류 등의 용해작용으로부터 성분들이 공급된 것으로 보인다.

**주요 이온들의 화학적 관련성 :** 지하수에 존재하는 이온들은 일차적으로 특정한 광물의 용해작용에 의하여 방출된 원소들이 지하수에 용존된 것이다. 이들 원소들은 독립적으로 거동하거나 여러 화학종들이 함께 거동하기도 한다. 주요 이온들의 화학적인 관련성을 보면 Figure 4와 같다. Ca와 EC간의 관계는 결정계수(determinative coefficient)가  $R^2 = 0.75$ 인데 비하여, EC와(K+Na+Ca)원소 전체의 관계는 결정계수가  $R^2 = 0.84$ 로서 더 좋은 비례관계를 보인다. 이같은 사실은 EC에 대한 Ca의 기여도가 주요 양이온들 가운데서 가장 크지만 K, Na의 기여도를 무시할 수 없음을 의미하고 있다. Ca와  $HCO_3^-$  간의 결정계수는  $R^2 = 0.85$ 로서 좋은 비례관계를 보인다. 한편 Ca와 Mg간의 결정계수는  $R^2 = 0.13$ 로서 매우 낮는데, 이들은 서로 관련성을 가지면서 거동하는 것은 아님을 나타낸다. Ca와  $SO_4$ 간의 관계는 결정계수  $R^2 = 0.34$ 를 나타내어 상관성이 낮다. 이는 황산염의 농도가 낮아서 서로 크게 영향을 주지 못하고 있음을 의미한다.

불소(F)는 형석( $CaF_2$ )에서 주성분으로 들어 있지만 운모류,

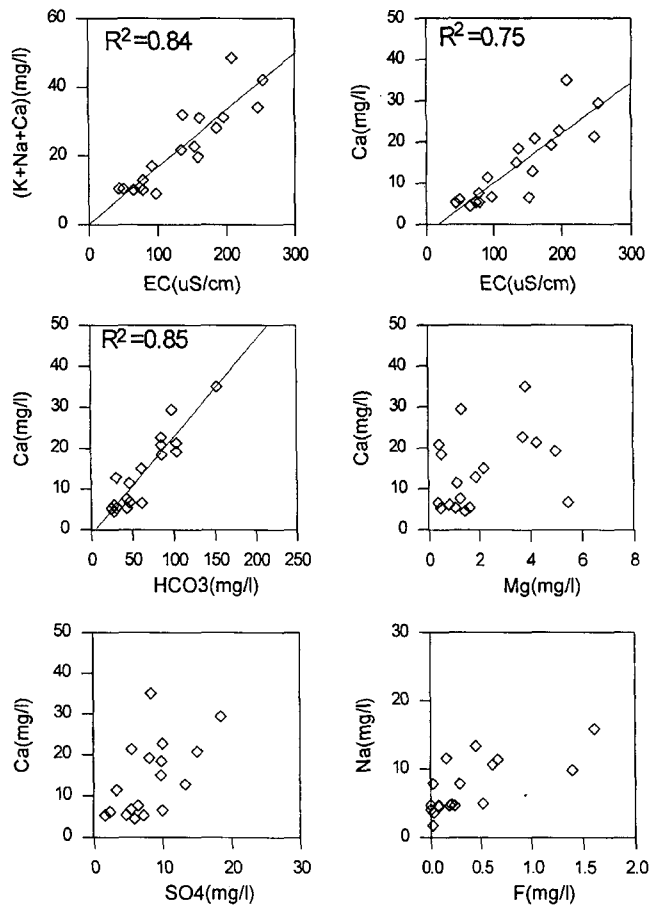


Figure 4. Relationships between chemical components in the groundwaters. R squares denote determinative coefficients.

각섬석류, 인회석 등의 광물에서 O나  $OH^-$ 를 치환하여 존재할 수 있다. 그런데 특기할만한 형석광물의 부화대가 먹는 샘물 업체 주변에 분포한다는 사실이 밝혀진 바 없으며 Ca와 F간에는 상관성이 너무 낮다. 따라서 주로 형석으로부터 불소가 유래할 가능성은 배제된다. 차라리 Na와 F간의 관계를 보면 결정계수가 0.51로서 낮은 편으로 볼 수 있지만 그래도 어느 정도는 관련됨을 보인다. 이같은 관계는 알바이트 사장석, 운모, 각섬석 등의 용해작용이 함께 진행되는 현상과 관련된다. 즉 선캄브리아기 변성암질암의 경우 운모류나 각섬석류가 부성분광물로 흔히 산출되므로 본 먹는 샘물 지하수의 이같은 특성은 이들 광물과 관련되는 것으로 생각된다.

칼륨(K)과 나트륨(Na)은 알칼리원소로서 규산염광물내에서는 서로 동형치환을 일으키며 비슷한 용해도를 가지지만 지구화학적인 거동은 상이하다. K는 광물로부터 빠져 나오더라도 층간전하가 큰 점토광물이나 유기성 콜로이드입자에 Na 보다 훨씬 강하게 흡착되거나 광물의 구조내에 치환되어 들어갈 수 있다. 따라서 본 역과 같은 지하수에서는 K의 농도가 Na 보다 훨씬 낮게 나타난다. 실제 자연계 지하수에서 수행한 장석의 용해실험에 따르면 용해속도는 비정질의 실리카보다 빠른 것으로 나타났다(White and Brantley, 1995). 따라서 지하수의 수질에

Table 3. Matrix of correlation coefficients among chemical species

	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Cl	F	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
K	1.00	-0.05	0.48	0.30	0.14	0.33	-0.08	0.37	0.15
Na		1.00	0.52	-0.16	0.47	0.48	0.67	0.63	0.43
Ca			1.00	0.36	0.43	0.63	0.12	0.92	0.59
Mg				1.00	0.14	0.48	-0.46	0.45	-0.08
SiO <sub>2</sub>					1.00	0.58	-0.10	0.57	-0.18
Cl						1.00	-0.10	0.66	0.20
F							1.00	0.20	0.41
HCO <sub>3</sub>								1.00	0.40
SO <sub>4</sub>									1.00

**Table 4.** Saturation index of the groundwaters

	Calcite	Dolomite	Gypsum	Anhydrite	Fluorite	SiO <sub>2(a)</sub>	Chalcedony	Quartz
P-1	-1.16	-2.92	-2.88	-3.13	-4.62	-0.86	0.02	0.48
P-2	-1.15	-3.74	-3.98	-4.22	-4.79	-0.78	0.10	0.56
P-3	-1.92	-4.76	-3.54	-3.80	-3.10	-1.06	-0.17	0.31
P-4	-0.75	-2.42	-3.37	-3.59	-1.46	-1.07	-0.23	0.20
P-5	-2.01	-4.31	-3.74	-3.98	-3.98	-1.07	-0.21	0.25
P-6	-1.63	-3.86	-2.95	-3.20	-2.71	-1.10	-0.23	0.22
P-7	-0.10	-0.93	-2.82	-3.07	-1.51	-0.79	0.08	0.54
P-8	-1.97	-4.37	-3.47	-3.69	-3.98	-0.99	-0.15	0.28
P-9	-0.23	-1.79	-2.74	-2.96	-1.11	-1.02	-0.18	0.25
P-10	-0.88	-3.10	-2.96	-3.21	-2.02	-0.78	0.09	0.55
P-11	-0.50	-1.35	-3.18	-3.40	-2.99	-0.71	0.13	0.56
P-12	-1.26	-2.26	-3.63	-3.85	-5.26	-1.40	-0.56	-0.14
P-13	-0.74	-1.97	-3.04	-3.26	-2.09	-1.04	-0.20	0.23
P-14	-0.25	-1.51	-2.53	-2.75	-1.62	-1.03	-0.19	0.24
P-15	-1.59	-3.53	-4.21	-4.43	-4.12	-0.82	0.02	0.44
P-16	-0.31	-0.86	-3.06	-3.28	-2.52	-0.91	-0.07	0.36
P-17	-0.72	-2.23	-3.59	-3.84	-2.95	-0.91	-0.04	0.42
P-18	-2.11	-4.36	-3.72	-3.94	-1.00	-1.00	-0.16	0.27

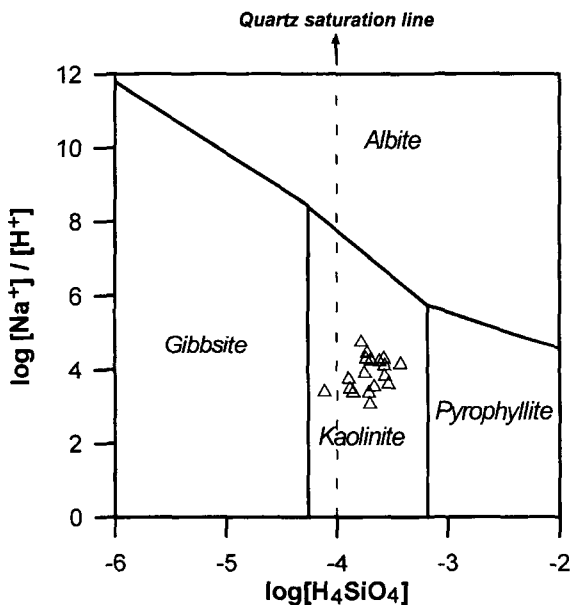
가장 영향을 주는 규산염 광물은 본 역에 풍부하게 함유되어 있는 사장석으로 볼 수 있다. 그렇지만 이 지역에서 비교적 수질 유형이 다양하며 화학조성의 범위가 큰 것은 단일광물이 우세하게 수질조성을 좌우하지 못하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

**포화도 및 상평형 관계**

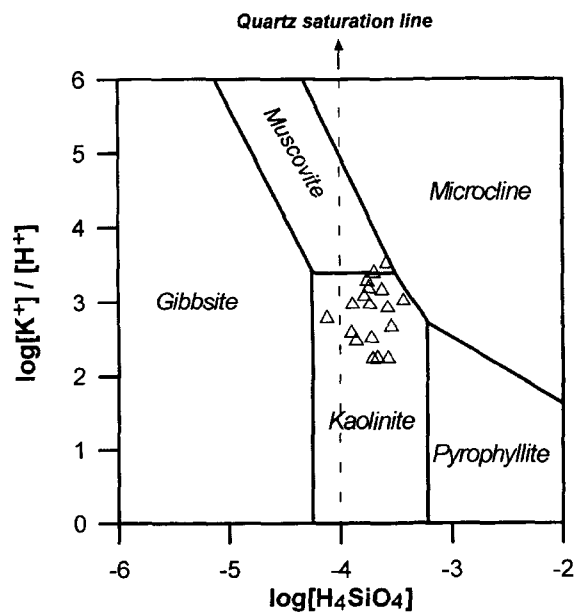
Table 4는 지하수에 존재하는 주요 화학종들의 특정한 광물에 대한 포화지수(saturation index)를 나타낸 것이다. 포화지수와 활동도는 분석된 화학성분의 농도에 대하여 PHREEQC (David, 1995) code를 이용하여 계산하였다. 대부분의 화학종

들은 석영을 제외한 주요 광물에 대하여 불포화상태를 유지하고 있는데 아직도 이들 광물들이 계속 용해작용을 겪고 있음을 의미한다. 그중에서 실리카 상들은 포화상태에 도달하여 있으며, 그 다음으로 방해석도 포화도에 거의 근접한 상태를 보여 준다. 그러나 돌로마이트, 석고, 형석에 대하여는 불포화정도가 다소 큼을 나타낸다. 이로 볼 때 물-암석과의 반응이 더 진행된다면 방해석은 곧 포화상태에 도달하게 되어 더 이상 지하수의 수질화학에 영향을 주지 못하게 될 것으로 예측된다. 그렇지만 석고나 경석고와 같은 황산염 광물들은 상대적으로 더 용해될 수 있어서 앞으로는 점점 이들이 지하수의 수질에 영향을 주게 될 것으로 보인다.

Figure 5는 Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계에서 지하수에 용존되



**Figure 5.** Phase stability diagram in the system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298 K and 1 bar. All water samples are located in the kaolinite field and one sample is undersaturated with respect to quartz. The groundwaters are far from equilibrium with albite.



**Figure 6.** Phase stability diagram in the system K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 298 K and 1 bar. All water samples are located in the kaolinite field.

어 있는 화학종들과 광물상 간의 상평형 관계를 보여 주고 있다. 본 연구에서 상평형 계산에 사용된 열역학 자료는 Helgeson *et al.*(1978)의 데이터이다. 모든 시료는 카올리나이트의 안정영역에 놓이며, 한 시료를 제외하고는 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 그리고 Na의 활동도는 비교적 낮아서 아직도 알바이트 장석으로부터 상당량의 Na가 지하수로 빠져 나올 수 있음을 보여 주고 있다. 즉 본 역의 지하수는 알바이트 장석과 반응하면서 초기의 김사이트 형성단계를 지나서 카올리나이트와 평형상태를 이루고 있지만, 아직도 진화가 많이 진행되지 않았음을 보여 준다. Figure 6은  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  계에서도 모든 시료는 카올리나이트의 안정영역에 놓이는데 한 시료를 제외하고는 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 그리고 K의 활동도의 경우, 일부는 거의 미사장석의 안정영역에 도달하여 있으나 대개는 아직도 미사장석으로부터 K가 지하수로 빠져 나올 수 있음을 보여 주고 있다.

상다이아그램에서 나타난 바와 같이 본 역의 지하수는 pH의 증가와 함께 장석류와의 반응이 어느 정도는 계속 더 진행될 수 있을 것으로 보이지만 알바이트 장석보다는 미사장석의 안정영역에 더 쉽게 도달할 것으로 보인다.

## 결 론

선캄브리아기 변성암류 지역에 분포하는 18개 먹는 샘물업체에 대한 원수의 수질의 유형비를 보면 Ca-Na-HCO<sub>3</sub>가 가장 많으며 그 다음으로는 Ca-HCO<sub>3</sub> 순이다. 대부분 업체의 지하수의 양이온은 Ca > Na > Mg > K, 주요 음이온은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > F<sup>-</sup>의 순을 보인다. 원소별 상관관계수(correlation coefficients)의 경우 Ca-HCO<sub>3</sub>, Na-F(0.67), HCO<sub>3</sub>-Cl, Na-HCO<sub>3</sub>, Ca-Cl도 비교적 높은 상관관계를 보인다. 모든 화학종들은 실리콘상을 제외한 주요 광물에 대하여 불포화상태를 유지하고 있으며 대부분의 지하수는 방해석의 포화도에 가장 근접한 상태를 보여 주지만 돌로마이트, 석고, 형석에 대하여는 불포화정도가 다소 크다. 선캄브리아기 변성암지역의 지하수는 암석내

에 가장 풍부하게 존재하는 장석류에 대하여 아직도 불포화 상태에 있기 때문에 pH의 증가와 함께 장석류와의 반응이 어느 정도 계속 진행될 수 있을 것으로 예측된다.

## 사 사

본 연구는 한국자원연구소가 수행한 '먹는샘물 관리시스템 구축연구'의 일부결과임을 밝혀둔다.

## 참고문헌

- 대한지질학회, 1999, 한국의 지질, 시그마프레스, 802p.  
 이두호, 전효택, 1997, 국내 먹는샘물 개발지역의 토양오염 평가 및 수리지구화학적 특성. 지하수환경학회지, 4, p. 41-53.  
 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권, 1998, 대보화강암과 불국사화강암 지역 먹는샘물의 수리화학적 특성, 지질공학회지, 8, p. 247-259.  
 한국자원연구소, 1998, 먹는 샘물 관리시스템 구축연구(I), 환경부, 165p.  
 David, L. P. 1995, User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations report 95-4227, p. 135-143.  
 Drever, J. I. 1988, The Geochemistry of Natural Waters, Prentice Hall, 437p.  
 Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. and Bird, D. K. 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, Am. Jour. Sci., 278-A, p. 1-229.  
 Rogers, R. J. 1989, Geochemical comparison of ground water in areas of New England, New York, and Pennsylvania, Ground Water, 27, p. 690-712.  
 White, A. F. and Brantley, S. L. 1995, Chemical weathering rates of silicate minerals: An overview, In: A. F. White and S. L. Brantley (editors), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Reviews in Mineralogy, vol. 31, p. 1-22.