

반응경로 모델링을 이용한 결정질암 지하수의 지구화학적 진화경로 예측

성규열^{1*} · 박맹언¹ · 고용권² · 김천수²

¹부경대학교, ²한국원자력연구소

Estimation of Geochemical Evolution Path of Groundwaters from Crystalline Rock by Reaction Path Modeling

Kyu-Youl Sung^{1*}, Maeng-Eon Park¹, Yong Kwon Koh² and Chun Soo Kim²

¹Dept. Environ. Geosci., Pukyong National University, Busan 608-737, Korea

²Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-600, Korea

The chemical compositions of groundwaters from the granite areas mainly belong to Ca-HCO₃ and Na-HCO₃ type, and some of these belong to Ca-(Cl+SO₄) and Na-(Cl+SO₄) type. Spring waters and groundwaters from anorthosite areas belong to Ca-HCO₃ and Na-HCO₃ type, respectively. The result of reaction path modeling shows that the chemical compositions of aqueous solution reacted with granite evolve from initial Ca-Cl type, via Ca-HCO₃ type, to Na-HCO₃ type. The result of rain water-anorthosite interaction is similar to evolution path of granite reaction and both of these results agree well with the field data. In the reaction path modeling of rain water-granite/anorthosite reaction, as a reaction is progressing, the activity of hydrogen ion decreases (pH increases). The concentrations of cations are controlled by the dissolution of rock-forming minerals and precipitation and re-dissolution of secondary minerals according to the pH. The continuous addition of granite causes the formation of secondary minerals in the following sequence; gibbsite plus hematite, Mn-oxide, kaolinite, silica, chlorite, muscovite (a proxy for illite here), calcite, laumontite, prehnite, and finally analcime. In the anorthosite reaction, the order of precipitation of secondary minerals is the same as with granite reaction except that there is no silica precipitation and paragonite precipitates instead of analcime. The silica and kaolinite are predominant minerals in the granite and anorthosite reactions, respectively. Total quantities of secondary minerals in the anorthosite reaction are more abundant than those in the granite reaction.

Key words : reaction path modeling, secondary mineral, rain water-granite/anorthosite reaction, groundwater evolution

화강암지역에서 산출되는 국내 지하수의 화학조성은 주로 Ca-HCO₃와 Na-HCO₃ 형에 속하며, 일부는 Ca-(Cl+SO₄) 또는 Na-(Cl+SO₄)형의 특성을 나타낸다. 회장암 지역의 용출수는 Ca-HCO₃ 형에, 지하수는 Na-HCO₃ 형에 도시된다. 빗물-화강암 반응에 대한 반응경로 모델링 결과는 초기 Ca-Cl형에서 시작하여 Ca-HCO₃를 거친 후, 최종적으로 Na-HCO₃형으로 진화하는 경향을 보인다. 빗물-회장암 반응 역시 빗물-화강암 반응에서와 유사하게 진화되는 경향을 보이며, 모델링 결과는 현장자료와 잘 일치된다. 빗물-화강암/회장암 반응경로 모델링 결과, 반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 감소(pH는 증가)하며, 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 순차적 용해, 2차 생성광물의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다. 빗물-화강암의 반응비에 따라 깃사이트, 적철석, 망간산화물, 카오리나이트, 실리카, 녹니석, 백운모, 방해석, 로몬타이트, 프레나이트, 아날심 순으로 침전이 발생하며, 빗물-회장암의 반응에서도 이와 동일한 침전순서를 보이지만 실리카의 침전이 없고 아날심 대신 파라고나이트가 침전된다. 빗물-화강암 반응에서는 실리카가 가장 우세한 광물이며, 빗물-회장암 반응에서는 카오리나이트가 가장 우세한 광물이며, 전체적인 2차 생성광물의 침전량은 화강암보다 회장암 반응이 더 우세하다.

주요어 : 반응경로 모델링, 2차 생성광물, 빗물-화강암/회장암 반응, 지하수 진화

*Corresponding author: sungky@mail1.pknu.ac.kr

1. 서 언

지하수의 기원과 진화에 대한 평가는 방사성 폐기물의 지질학적 처분시 지질학적 방벽에 대한 평가뿐만 아니라, 먹는 샘물의 효율적인 개발과 관리 등에 있어서 중요한 요소이므로 국내에서도 천부 및 심부지하수에 지구화학적 특성에 관한 연구가 활발히 진행되어 있다(박천영 등, 1999; 김남진 등, 2001; 고용권 등, 2001; 우남철 등, 2001). 방사성 폐기물의 지질학적 처분과 관련하여 화강암이나 편마암과 같이 분포 규모가 넓고 균질성이 높은 결정질암이 처분부지로서 고려되고 있으며, 이들에 대한 수리지구화학적 연구가 진행되어 왔다(Jeong *et al.*, 1995; 이종운 등, 1997a, b). 그러나 결정질암에서 산출되는 지하수의 물-암석 상호반응과 관련된 지하수의 지구화학적 진화와 이차 광물의 침전을 정량적으로 해석한 연구(정찬호 등, 1997; Koh *et al.*, 1998; 박맹언 등, 2000)는 미흡한 실정이며, 처분장의 장기적인 안정성을 고려하기 위해서는 필요한 연구로 간주되고 있다.

물의 화학조성은 물 속에 용해되어 있는 광물에 의해 일차적으로 좌우되며, 이온교환평형반응, 증발에 의한 화합물의 침전, 혼합과 희석, 자양원소의 흡수와 재순환, 대기가스와의 교환반응, 각종 폐기물의 방출 등에 의해 변화된다(Faure, 1991). 오염되지 않은 지하수의 화학조성은 기후, 지형 및 지질환경 등의 복합적인 요인에 의해 지배되지만, 근본적으로 지하수의 화학조성은 물-암석간의 반응 시간 및 유로에 따른 기반암의 종류와 그 양에 의해 결정된다. 이 때, 물-암석간의 반응시간은 용존이온의 농도에 영향을 미칠 뿐, 성분간의 상대적인 함량은 기반암의 종류에 의해 결정되므로, 지하수의 지구화학적 특성은 기반암의 종류와 구성광물의 특성에 의해 결정된다고 할 수 있다(Drever, 1997).

본 연구에서는 광물조성 중 장석류의 함량이 뚜렷한 차이를 보이는 결정질암인 경상남도 언양지역 화강암(알바이트>아노사이트)과 경상남도 하동지역 회장암(알바이트<아노사이트)에서 산출되는 지하수의 지구화학적 특성을 파악하고, 그 결과를 지구화학적 반응경로 모델링에 의한 진화특성과 대비하여 지하수의 진화 경로를 규명함으로써 모암의 특성에 따른 심부지하수의 지구화학적 진화특성과 이차광물의 침전과정을 정량화하고자 하였다. 지구화학적 반응경로 모델링은 미국 오레곤 대학의 Reed(1982) 교수에 의해 개발된 열역학 수치모델링 프로그램 CHILLER와 SOLVEQ 및 열역학 자료 SOLTHERM 데이터를 본 연구에 적합하

도록 수정·보완하여 이용하였다.

2. 결정질암 자연수의 지구화학적 특성

2.1. 화강암 지역

국내 화강암질암은 가장 넓은 분포면적을 차지하고 있으며, 먹는 샘물과 방사성 폐기물 처분장 선정과 관련하여 활발한 연구가 진행되어 왔다(한국자원연구소, 1993; 이종운 등, 1997a; 조병욱 등, 1998; Koh *et al.*, 1998). 본 연구에서는 화강암질암 자연수의 지구화학적 특성을 파악하기 위하여 이전의 연구결과를 이용하였으며, 간략히 서술하면 다음과 같다.

국내 화강암지역의 지하수의 pH는 5.91~9.80의 범위로써 심부로 갈수록 증가한다. 일반적으로 전기전도도($10\sim1,220\ \mu\text{S}/\text{cm}$)는 총용존고체함량($21\sim763\ \text{mg}/\text{L}$)이 높을수록 증가하는 경의 상관관계를 보이며, 심부로 갈수록 광물로부터 용존물질이 많이 용탈된 결과를 반영한다. 화강암지역에서 산출되는 국내 지하수의 화학조성은 주로 Ca-HCO_3 와 Na-HCO_3 , 형에 속하며, 일부는 $\text{Ca-(Cl+SO}_4)$ 또는 $\text{Na-(Cl+SO}_4)$ 형의 특성을 나타낸다(Fig. 1; 대전, 언양, 영천지역). $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ 는 화강암의 주요 조암광물인 규산염 광물(사장석, 칼리장석, 운모류 등)의 분해에 의해 주로 기원되며, 심부에서 높은 함량($\sim 41.6\ \text{mg}/\text{L}$)을 보인다. 일반적으로 Ca($0.55\sim131.7\ \text{mg}/\text{L}$)은 방해석, 백운석, 석고 등의 용해에 의해 농도가 지배되나, 화강암지역에서는 Ca를 함유한 규산염 광물(주로 사장석의 아노사이트 성분)의 용해가 주 공급원이 된다. K는 칼리장석과 운모류 등의 용해가 주 공급원이 된다. 인위적인 오염의 영향을 제외하면 심부로 갈수록 농도가 증가되는 경향을 나타낸다($0.17\sim16.5\ \text{mg}/\text{L}$). Mg은 심도가 증가할수록 그 농도가 감소하는 유일한 이온이다. 초기에는 심도가 증가할수록 광물의 용해로 인하여 함량이 다소 증가하나($\sim 61.8\ \text{mg}/\text{L}$), 심부에서는 급격히 감소하는 경향을 보인다. Na은 사장석(알바이트)의 용해에 의해 화학조성이 결정되며($1.89\sim197.5\ \text{mg}/\text{L}$), 심부로 갈수록 증가하는 뚜렷한 증가양상을 보여준다. 심부에서 상대적으로 매우 높은 함량($\sim 307.2\ \text{mg}/\text{L}$)을 보이는 염소 이온은 Cl를 함유한 규산염 광물(예, 흑운모, 녹니석 등)의 수화반응과 유체포유물로부터의 유출 등에 의해 부화될 수 있다. 만약 이러한 내부 요인에 의한 농도 증가가 아니라면, 과거 지질시대 또는 현재에 해수와 관련된 화학반응이 있었음을 시사한다. HCO_3^- 는 대기의 CO_2 농도, 식물의 성장과 토양내에서의 분해 양상 및 탄산

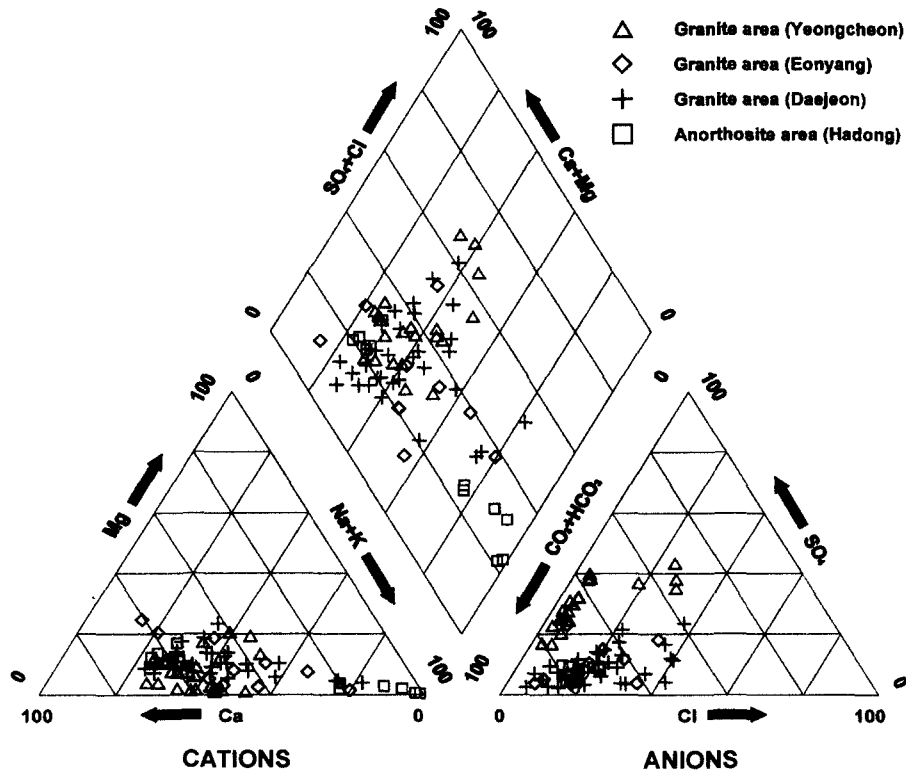


Fig. 1. Piper's diagrams showing chemical compositions of water samples from the crystalline rock area. Groundwater data of granite area are from KIGAM (1993) and Koh *et al.* (1998).

염 광물의 용해와 pH에 의해 그 존재형태와 농도가 지배되며, 심부에서 높은 함량을 보인다(~304.9 mg/L). SO_4 는 주로 황화광물(황철석)과 황산염광물(석고, 경석고 등)의 산화작용과 가수분해 반응에 의해 농도가 지배되며, 심부로 갈수록 증가한다.

2.2. 회장암 지역

회장암 지하수의 지구화학적 특성을 파악하기 위하여 하동일대 회장암에서 산출되는 용출수 및 지하수를 현장조사와 함께 총 11개의 시료(용출수 5개, 지하수 6개)를 채취하였다. 온도, pH, 산화-환원전위(Eh), 전기전도도(EC) 등은 Orion사의 pH probe(9107WP), Conductivity cell(013010) 등이 장착된 측정장비인 Multiparameter meter(Orion 1230)를 이용하여 현장에서 보정 후 채수와 동시에 측정하였으며, 알칼리도(alkalinity)는 산중화 적정법으로 측정하였다. 화학분석을 위하여 모든 시료는 간이 진공펌프를 이용하여 셀룰로스 질산염 여과지(0.45 μm)를 통과시켜 물 속에 존재하는 부유 물질을 제거하였으며, 이 중 양이온 분

석을 위한 시료는 산화, 침전 및 흡착을 방지하기 위하여 농질산을 가해 pH를 2 이하로 유지하였다. 이후 분석을 위해 폴리에틸렌 용기에 담아 운반에서 분석까지 냉장 보관하였다. 이상과 같이 처리한 시료의 주성분 및 미량원소 함량은 기초과학연구소에 의뢰하여 유도결합플라즈마 방출분석기(ICP-AES, ICPS-1000III; Shimadzu)와 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-MS, PQ3STE; Fisons)로 분석하였으며, 음이온은 한국원자력연구소의 이온 크로마토그래피(IC, Dionex 500; Dionex)를 이용하여 분석하였다. 현장 측정자료와 분석결과는 Table 1에 기재되어 있다.

회장암에서 산출되는 용출수 및 지하수의 pH는 6.76~9.62의 범위로서 전기전도도(86.1~289.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$)와 총용존고체함량(51~140 mg/L)과 더불어 심부에서 높은 값을 나타낸다. 주성분 Na(2.74~41.52 mg/L), K(0.16~1.58 mg/L), SO_4 (1.31~5.54 mg/L), HCO_3 (16~59 mg/L)과 Cl(2.92~11.23 mg/L) 등의 함량은 심부에서 증가되고, Ca(0.32~12.23 mg/L)과 Mg(0.03~1.56 mg/L) 등은 감소되는 양상을 나타낸다. $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ 는

Table 1. Physicochemical characteristics of the waters from the Hadong area.

Sample No.	Temp. (°C)	pH	EC ¹⁾ (S/cm)	TDS ²⁾ (mg/L)	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SiO _{2(aq)}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	F ⁻
<i>Spring waters from Hadong area</i>														
HW-01	16.8	7.16	86.1	58	3.63	0.17	0.78	6.71	19.16	3.04	1.41	23	-	0.02
HW-02	15.8	7.38	111.5	71	4.37	0.35	0.90	8.61	22.82	3.27	1.87	29	-	0.01
HW-03	16.6	7.55	133.1	86	4.20	0.16	1.15	10.37	31.42	3.75	1.31	33	-	0.36
HW-04	15.6	7.29	145.2	96	5.25	0.40	1.56	12.23	28.63	5.57	1.51	41	-	0.02
HW-05	16.5	7.43	58.4	51	2.74	0.25	0.91	5.05	21.01	2.92	1.61	16	-	0.03
<i>Groundwaters from Hadong area</i>														
HW-06	15.8	6.76	160.8	93	16.36	0.91	0.40	3.89	22.82	5.30	3.35	40	-	0.05
HW-07	19.0	6.70	125.2	94	16.60	1.58	0.19	4.18	21.00	5.58	3.02	42	-	0.04
HW-08	18.1	6.95	289.3	131	24.86	1.17	0.24	1.17	27.47	11.23	5.43	59	-	0.31
HW-09	25.4	9.62	247.5	140	40.83	0.32	0.03	0.32	26.53	5.84	5.08	47	4	9.57
HW-10	32.0	9.60	223.4	131	41.52	0.19	0.03	0.81	18.40	4.87	5.15	43	6	10.80
HW-11	23.0	7.10	218.2	127	25.00	1.06	0.37	2.33	23.10	9.83	5.54	58	-	1.45

¹⁾electric conductivity; ²⁾total dissolved solids=sum inos+silicate

18.40~28.63 mg/L의 범위를 가지며, 뚜렷한 변화양상을 보이지 않는다. 파이퍼(Piper)의 삼각도에 도시한 결과, 용출수는 Ca-HCO₃형에, 지하수는 Na-HCO₃형에 도시되었다(Fig. 1).

회장암지역에서 산출되는 지하수 중 일부 시료는 10 mg/L 정도의 상당히 높은 F 함량을 보인다(HW-09와 10). 대부분의 담수(fresh water)는 F의 농도가 1 mg/L보다 낮으며(Hem, 1992), 해수 중의 F 농도는 1.3 mg/L이다. 자연수 내의 F는 형석과 인회석의 용해와 F를 함유한 운모류와 각섬석류의 용해로부터 기원되며, 그 중 후자가 일반적이다. 지하수 내의 F 함량은 주로 카오리나이트의 흡착작용(adsorption)에 의해 감소되며, 흡착작용은 pH가 6일 때 가장 활발하고, pH가 4이하이거나 7.5이상에서 탈착작용(desorption)이 일어날 때 발생하지 않는다(Hounslow, 1995). 이러한 결과로 인해, 일반적으로 F의 농도는 알카리수에서 높게 나타난다. 하동과 산청일대에서 산출되는 회장암질 암석에는 다량의 각섬석(최대 24%)이 포함되어 있다(Jeong, 1982). 연구지역의 각섬석 내 F 함량이 분석되지는 않았으나, 미국 Sierra Nevada 중부지역 화강암 저반의 각섬석에서 약 0.1%의 F가 함유되어 있는 것으로 보고되었다(Dodge *et al.*, 1968). 따라서, 하동 지역에서 산출되는 지하수 내 F는 이 지역에 분포하는 회장암질 암석에 함유되어 있는 다량의 각섬석의 용해로부터 기원될 수 있음을 시사한다. 이후 지하수내의 F는 카오리나이트(회장암의 풍화산물)의 흡착작용에 의해 농도가 감소되나, 지하수가 심부로 진화함에 따라

pH가 증가하여 7.5 이상이 되면 탈착작용이 수반되어 농도가 증가될 것이다(Table 1). 그러나, pH와의 상관관계만으로 이러한 가능성을 확정하기는 힘들며, F의 기원과 진화를 정확히 규명하기 위해서는 보다 체계적인 연구가 수행되어야 할 것으로 여겨진다.

3. 반응경로 모델링

지각 내에서 발생하는 지구화학적 과정은 수용액과 광물간의 상호반응이라는 관점에서 이해될 수 있다(Reed, 1982). 이러한 지구화학적 과정은 빗물-모암(화강암/회장암) 상호반응에 따른 지하수의 형성과 진화 등이 포함될 수 있으며, 주어진 화학조성, 온도, 압력에 대한 광물, 기체 및 수용액간의 불균질 평형특성(heterogeneous equilibrium)을 열역학 데이터를 이용하여 계산함으로써 정량적으로 해석될 수 있다(Koh *et al.*, 1998; 박맹언 등, 2000). 열역학적 수치모델링 연구는 온도, 압력, 화학조성을 임의의 간격으로 평형계산을 실시하여 계산의 결과를 연결·해석함으로써 물리·화학적 조건의 변화에 따른 반응특성을 파악함으로써 지구화학적 과정에 의한 자연수의 형성과 진화를 규명하는데 이용된다.

화강암과 회장암과 같이 균질도가 높고 분포 면적이 큰 결정질암에서 산출되는 지하수의 진화에 대한 반응 경로 모델링은 지하수의 지구화학적 진화경로를 예측하는데 매우 유용한 연구수단이 될 수 있다. 다성분 평형계산 프로그램인 SOLVEQ와 CHILLER(Reed,

Table 2. Mineralogical and chemical compositions of reactant used for reaction path modeling.

Granite				Anorthosite			
Minerals	Wt.%	Elements	Wt.%	Minerals	Wt.%	Elements	Wt.%
Quartz	28.4	SiO ₂	73.85	Quartz	0.2	SiO ₂	49.92
K-feldspar	29.4	TiO ₂	0.22	Hornblende	2.3	TiO ₂	0.10
Plagioclase	39.4	Al ₂ O ₃	13.89	Plagioclase	95.0	Al ₂ O ₃	29.72
Biotite	2.0	Fe ₂ O ₃	2.06	Biotite	0.3	Fe ₂ O ₃	1.21
Magnetite	0.6	MnO	0.08	Chlorite	1.2	FeO	1.12
Apatite	0.1	MgO	0.30	Epidote	0.2	MnO	0.04
		CaO	0.84	Clinopyroxene	0.2	MgO	1.28
		Na ₂ O	4.00	Zoisite	0.3	CaO	12.61
		K ₂ O	4.29	Calcite	0.1	Na ₂ O	3.52
		P ₂ O ₃	0.05	Opaques	0.1	K ₂ O	0.56
		LOI ¹⁾	0.42			P ₂ O ₃	tr ²⁾
Total	100.0	Total	100.00	Total	99.9	Total	100.08

¹⁾loss of ignition; ²⁾trace

Table 3. Chemical composition of initial solution (rain water) used for reaction with granite/anorthosite (modified after Sanusi *et al.*, 1996).

Temp. (°C)	pH	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SiO _{2(aq)} ¹⁾	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻²⁾
		(mg/L)										
25.0	5.70	1.61	3.25	0.19	3.33	0.001	0.001	0.001	0.001	5.92	7.06	0.79

¹⁾assumed for reaction path modeling; ²⁾calculated assuming water is in equilibrium with atmosphere

1982)를 이용하여 결정질암(화강암과 회장암)과 빗물 상호반응(적정반응)을 실시, 지하수의 진화경로를 규명함으로써 모암의 특성에 따른 심부지하수의 지구화학적 진화특성과 이차광물의 침전과정을 정량화하였다. SOLVEQ는 다성분계 및 균질 수액상의 평형상태와 부분 불균질 수용액-광물-가스 평형상태의 계산을 위하여 이용되었다. CHILLER는 물-암석 상호반응뿐만 아니라, 냉각, 비등, 혼합, 증발 등 수용액-광물-가스계에서 발생하는 다양한 지구화학적 반응에 대한 진화경로 등의 계산이 가능하며, 질량평형 방정식과 질량작용 방정식(필요한 경우, 열평형 방정식도 이용)을 이용하여 다성분계 및 다상의 평형상태를 계산하기 위한 프로그램이다. CHILLER는 정해진 계(system)의 온도, 압력, 엔탈피(enthalpy) 또는 수용액의 농도 등이 주어지면, 각 단계별 평형상태인 상(phase)의 조합과 함께 광물과 수용액의 농도를 재계산하게 된다. 각 과정은 계산된 상의 조합이 실제로 평형상태에 도달될 때까지 반복된다.

결정질암 자연수의 반응경로 모델링에서는 1 kg의 빗물에 화강암과 회장암을 각각 단계적으로 적정반응시켰으며, 각각의 적정단계는 모두 불균질 평형으로 계산하였다. 각 반응광물의 적정단계에서, 하나의 반응광물이 용액 내에서 포화될 때 그 광물의 적정은 중지되

나 다른 광물종의 적정은 지속되는 조건으로 실행하였다. 예를 들어, 일단 백운모(계산상에서는 일라이트를 대신함)의 침전이 발생하면 조암광물인 백운모의 적정은 멈추게 되며, 백운모가 포화된 용액내로 백운모의 용해는 더 이상 발생하지 않는다. 따라서, 계산되어진 백운모, 깁사이트, 카오리나이트, 방해석 등의 양은 2차 생성광물의 양으로 간주할 수 있다.

화강암과 회장암의 평균조성(Table 2)이 결정질암에서 산출되는 지하수의 진화에 대한 반응경로 모델링에 이용되었다. 모델링에 이용된 빗물의 화학조성은 Sanusi *et al.*(1996)의 값을 근거로 하여 본 연구에 적합하도록 SOLVEQ를 이용하여 수정·보완하여 이용하였다(Table 3).

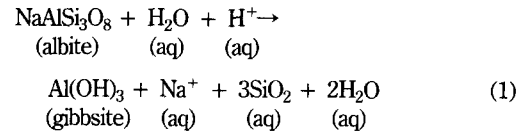
4. 결정질암 자연수의 반응경로 모델링

4.1. 빗물-화강암 반응

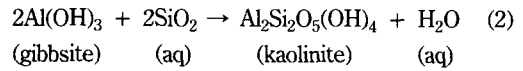
반응경로 모델링 결과, 빗물-화강암 반응의 진행(물/암석비의 감소)에 따라 수소이온의 활동도, 음이온 및 양이온의 함량 변화는 Fig. 2에 도시되었다. 반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 감소(pH는 증가)되어 pH 값은 초기 5.7(빗물)에서 최종적으로 약 11.8

까지 증가하며, HCO_3^- 는 수소이온의 활동도와 밀접한 상관관계를 가지며 증가한다(Fig. 2A). SO_4^{2-} 는 반응의 진행과 무관하게 일정한 농도를 유지하고 있는데, 이는 황화광물(황철석, 황동석 등)을 모델링에서 고려하지 않았기 때문이다. Cl의 농도는 반응초기에는 일정한 농도를 유지하나, 반응이 진행됨에 따라 서서히 증가하다 후기에 급격히 증가하는 양상을 보여준다. 이는 Cl을 포함하는 인회석의 용해반응에 의한 것으로 반응물로서 포함된 양이 매우 적어(Table 2) 반응초기(높은 물/암석비)에는 수용액의 농도에 큰 영향을 미치지 못하나, 반응후기(낮은 물/암석비)에 용해반응의 영향이 반영된 것이다. 반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모양을 구성하는 광물들의 순차적 용해, 2차 생성광물의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다(Fig. 2B).

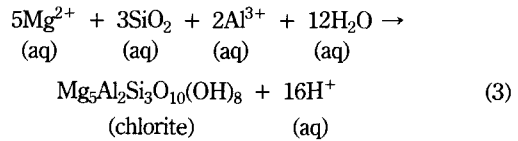
반응 초기 빗물-화강암 반응은 규산염광물의 용해에 의해 양이온의 농도를 증가시키며, 깃사이트, 적철석 및 망간산화물의 침전을 야기시킨다(Fig. 3). 반응 전반에 걸친 적철석과 망간산화물의 침전은 수용액내 철이온과 망간이온의 농도를 조절한다. 알바이트의 용해에 따른 양이온의 증가와 깃사이트의 침전에 대한 반응식은 다음과 같다.



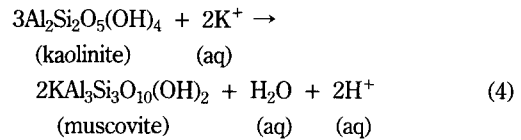
상기의 반응과 유사한 과정으로 다른 규산염광물(아노사이트, 칼리장석 등)의 용해가 일어나며 양이온의 증가와 함께 깃사이트의 침전이 발생한다. 상기의 반응이 진행되는 동안 양이온의 농도는 지속적으로 증가하며, 수소이온의 활동도는 감소한다(Fig. 2B). 규산염광물의 용해에 의해 수용액내 SiO_2 의 양이 충분히 공급되면, 깃사이트는 SiO_2 와 반응하여 카오리나이트로 교대된다.



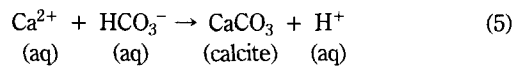
이후 보다 많은 양의 SiO_2 가 수용액내로 공급되면, 실리카(silica)의 침전이 발생한다. 수용액 내의 Mg은 녹니석의 침전이 발생할 때까지 지속적으로 증가한다. Mg은 녹니석의 침전과 함께 양이 급격히 감소하며, 녹니석의 침전은 수용액내 수소이온을 공급하여 pH의 증가를 완충시키는 역할을 한다.



칼리장석의 용해는 수용액내 K의 농도를 증가시키며, 충분한 양의 K가 수용액내로 공급되면 카오리나이트는 K와 결합하여 백운모로 일부 교대된다.



백운모는 pH의 지속적인 증가의 결과로 카오리나이트의 감소와 함께 수용액내 K의 농도 감소와 수소이온의 농도 증가를 야기한다(Fig. 2). 백운모의 침전도 녹니석과 같이 pH의 증가를 완충시키는 역할을 한다. 이후 방해석의 침전은 수용액내에 지속적으로 증가하던 Ca와 HCO_3^- 의 농도를 조절한다.



방해석의 침전은 Ca와 HCO_3^- 의 농도뿐만 아니라,

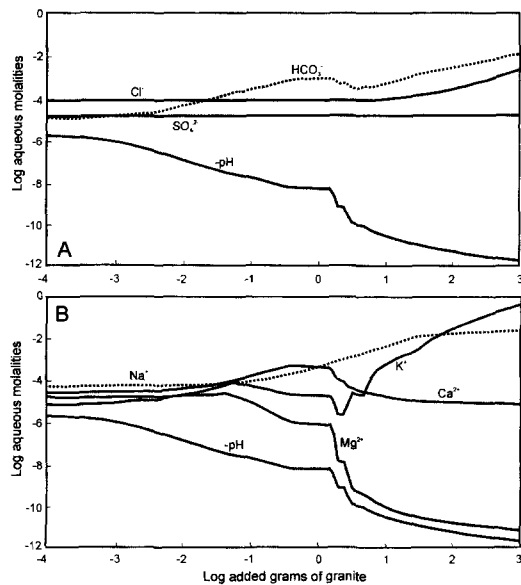
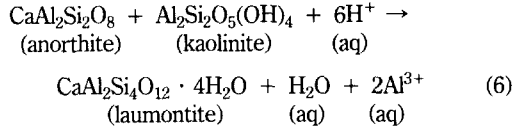
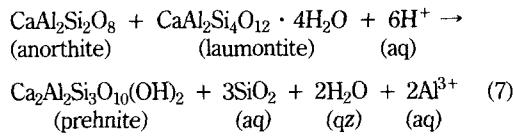


Fig. 2. Variation of major ions during granite reaction with rain water at 25°C. Logarithm of aqueous molalities of anions (A) and cations (B) as a function of log added grams of granite.

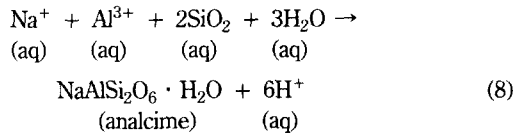
수소이온의 농도에 대해서도 완충작용을 하여 로몬타이트의 침전이 발생할 때까지 pH가 일정하게 유지된다. 사장석의 지속적인 용해에 의해 수용액내 다량의 Ca이온이 공급되면 카오리나이트는 로몬타이트로 교대되며, 수용액내 수소이온의 활동도를 급격히 감소시킨다.



이후 로몬타이트는 프레나이트에 의해 교대되고 수용액내 수소이온의 활동도를 더 감소시킨다.



프레나이트의 침전은 방해석의 침전을 감소시키는 작용을 하며, 이후 방해석의 침전량보다 더 많은 양이 침전된다(Fig. 3). 수용액내 Na는 사장석의 용해에 의해 지속적으로 증가하며, 아날심스의 침전과 함께 농도가 일정하게 유지된다.



아날심스의 침전은 수용액내 수소이온의 농도를 증가시켜, pH의 증가에 대한 완충작용을 한다(Fig. 2).

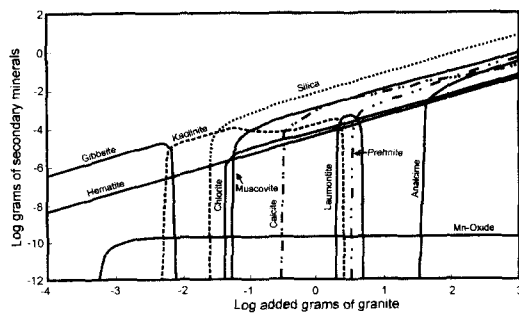


Fig. 3. Abundances of secondary minerals precipitated by granite reaction with rain water at 25°C. Logarithm of grams per kilogram of solution as a function of log added grams of granite.

4.2. 빗물-회장암 반응

반응경로 모델링에 의한 빗물-회장암 반응이 진행됨에 따라 pH는 증가하여 초기 빗물의 값 5.7에서 최종적으로 약 10.1까지 증가하며, HCO₃⁻는 수소이온의 활동도와 밀접한 상관관계를 가지며 증가한다(Fig. 4A). 빗물-회장암 반응에서 황화광물과 Cl를 함유한 광물에 대한 용해반응이 고려되지 않았기 때문에, SO₄와 Cl는 반응의 진행과 무관하게 일정한 농도를 유지한다. 반응의 진행에 따른 양이온의 농도 변화는 Fig. 4B에 도시되었다. 반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 모암을 구성하는 광물들의 순차적 용해, pH의 변화에 따른 2차 생성광물의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다.

반응 초기 빗물-회장암 반응은 빗물-회강암 반응과 유사하게 규산염광물의 용해에 의해 양이온의 농도를 증가시키며, 깃사이트와 적철석의 침전을 야기시킨다(Fig. 5). 반응 전반에 걸친 적철석의 침전은 수용액내 철이온의 농도를 조절한다. 반응 (1)과 유사한 과정에 의해, 규산염광물(아노사이트, 알바이트, 칼리장석 등)의 용해가 발생하며 양이온의 증가와 함께 깃사이트의 침전이 발생한다. 반응 초기 규산염광물의 용해는 양이온의 농도를 지속적으로 증가시키며, 수소이온의 활동도를 감소시킨다(Fig. 4). 반응이 진행됨에 따라 수용액내 SiO₂의 양이 충분히 공급되

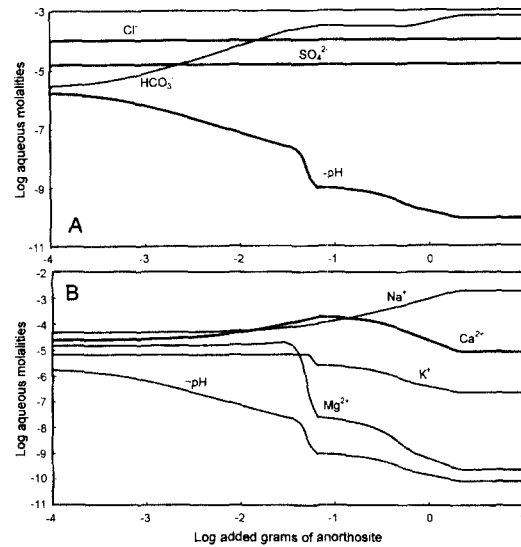


Fig. 4. Variation of major ions during anorthosite reaction with rain water at 25°C. Logarithm of aqueous molalities of anions (A) and cations (B) as a function of log added grams of anorthosite.

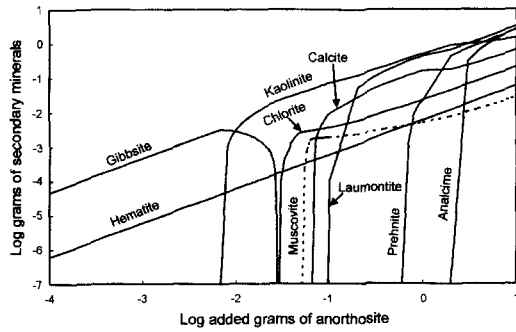
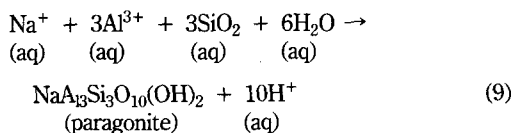


Fig. 5. Abundances of secondary minerals precipitated by anorthosite reaction with rain water at 25°C. Logarithm of grams per kilogram of solution as a function of log added grams of anorthosite.

면, 깁사이트는 카오리나이트로 교대된다(반응 (2)). 이후 보다 많은 양의 SiO_2 가 수용액내로 공급되면, 실리카의 침전이 발생한다. 수용액 내의 Mg의 농도는 녹니석의 침전이 발생할 때까지 지속적으로 증가하나, 반응 (3)에 의해 녹니석의 침전이 발생하면 급격히 감소한다. 충분한 양의 K이 수용액내로 공급되면 카오리나이트는 K과 결합하여 백운모가 침전된다(반응 (4)). 이후 방해석의 침전은 수용액내에 지속적으로 증가하던 Ca와 HCO_3^- 의 농도를 조절하며, 수소이온의 농도에 대해서도 완충작용을 하여 로몬타이트의 침전이 발생할 때까지 pH가 일정하게 유지된다. 아노사이트의 지속적인 용해에 의해 수용액내 다량의 Ca^{2+} 이 공급되면 로몬타이트의 침전이 발생하며(반응 (6)), 수용액내 수소이온의 활동도를 감소시킨다. 보다 많은 양의 Ca가 수용액내로 공급되면 프레나이트의 침전이 발생하고(반응 (7)), 수소이온의 활동도를 더 감소시킨다(Fig. 4). 프레나이트의 침전은 방해석의 침전을 감소시키는 작용을 하며, 이후 카오리나이트는 로몬타이트와 프레나이트에 의해 교대된다. 수용액내 Na는 사장석의 용해에 의해 지속적으로 증가하며, 파라고나이트의 침전과 함께 농도가 일정하게 유지된다.



파라고나이트의 침전은 수용액내 수소이온의 농도를 증가시켜, pH의 증가에 대한 완충작용을 한다(Fig. 4).

5. 고찰: 결정질암 지하수의 진화

물-암석 상호반응에 따른 결정질암 지하수의 진화경로를 정량적으로 예측하기 위하여 다성분 불균질 평형계산을 이용한 반응경로 모델링을 수행하였다. 일반적으로 자연현상에서는 주어진 모델링조건(25°C, 1기압)에서 완전한 평형이 이루어지지 않기 때문에, 수치모델링 결과는 한정된 반응에 대한 특성을 표현할 뿐이다. 모델링 결과와 자연현상과의 유사성은 합당한 모델의 설정과 정확한 열역학 자료의 구성에 의해 향상될 수 있다. 다양한 조건에서 수행한 계산을 축적하고, 그 결과를 자연현상과 비교·검토한 후 합리적인 모델링 결과를 얻는다면, 자연현상에서 발생하는 다양한 반응을 이해하고 재현할 수 있을 것이다.

오염되지 않은 지하수의 화학조성은 기반암의 종류와 구성광물의 특성에 의해 달라지며(Drever, 1997), 2차 생성광물의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다. 결정질암에서 산출되는 지하수의 pH, 전기전도도와 총용존고체함량은 심부로 가면서 증가하는 경향을 보인다. 이는 물-암석 상호반응에 의해 조암광물(주로 규산염광물)의 용해와 지속적인 산의 소모가 발생하기 때문이다(반응 (1)). 그러나 녹니석(반응 (3)), 백운모(반응 (4)) 등과 같은 2차 생성광물의 침전은 pH의 증가에 대한 완충작용을 한다. 규산염광물의 용해에 의해 수용액 내로 공급된 $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 는 카오리나이트, 일라이트, 몬모릴로나이트, 로몬타이트 등의 2차적인 점토광물의 침전에 의해 농도가 지배된다. 방해석은 다른 광물보다 용해 및 침전속도가 빠르므로(Busenbergh and Plummer, 1986), 2차 생성광물로서 방해석의 존재가 자연수내의 Ca 농도를 지배하는 주요인이 되며, Ca-몬모릴로나이트, 로몬타이트 등의 점토광물의 침전에 의해 영향을 받기도 한다. 칼리장석과 운모류 등의 용해가 주 공급원인 K과 Mg은 각각 일라이트, 견운모 등과 몬모릴로나이트, 녹니석 등의 점토광물의 형성에 의해 농도가 조절된다.

화강암지역에서 산출되는 국내 지하수의 화학조성은 주로 Ca- HCO_3^- 와 Na- HCO_3^- 형에 속하며, 일부는 Ca-(Cl+ SO_4) 또는 Na-(Cl+ SO_4)형의 특성을 나타낸다. 회장암 지역의 용출수는 Ca- HCO_3^- 형에, 심부 지하수는 Na- HCO_3^- 형에 도시된다. 결정질암에서 산출되는 지하수의 현장자료와 모델링에 의한 결과를 비교하기 위하여 파이퍼의 삼각도에 도시하였다(Fig. 6). 빗물-화강암 반응에 대한 반응경로 모델링 결과는 초기 Ca-Cl형에서 시작하여 Ca- HCO_3^- 을 거친 후, 최종적으로 Na-

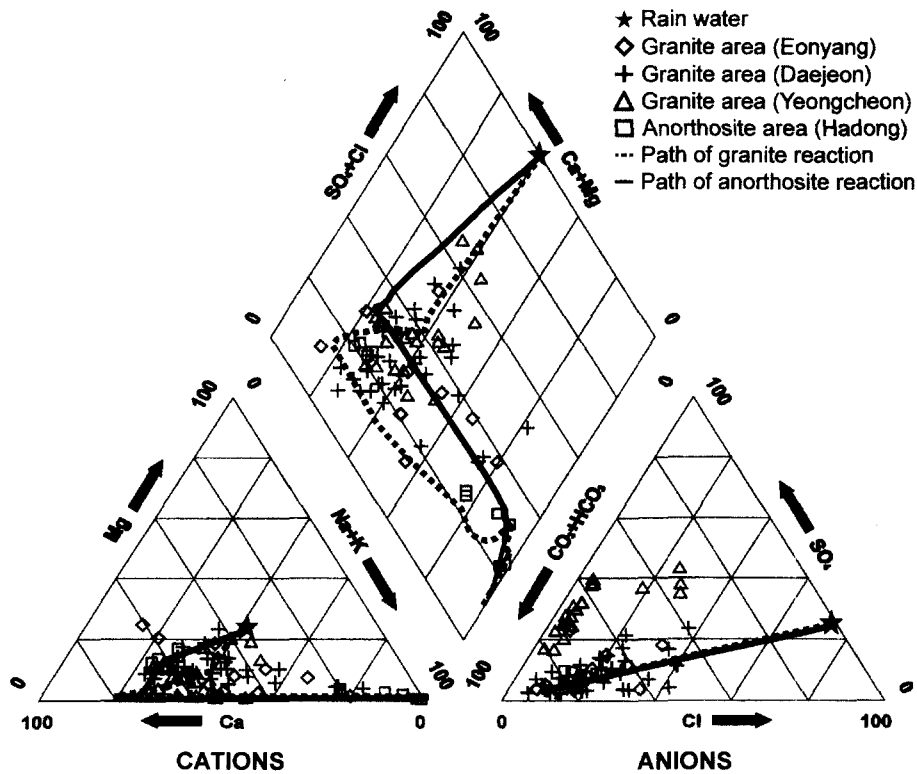


Fig. 6. Piper's diagrams showing chemical compositions of water samples from the crystalline rock area and evolution path of groundwaters by reaction path modeling. Groundwater data of granite area are from KIGAM (1993) and Koh *et al.* (1998).

HCO₃형으로 진화하는 경향을 보이고 있어, 모델링 결과가 현장자료와 매우 잘 일치되고 있음을 보여주고 있다. 빗물-회장암 반응 역시 빗물-화강암 반응에서와 유사하게 진화되는 경향을 보이며, 현장자료와 잘 일치되는 경향을 보여주고 있다.

빗물-화강암 반응과 빗물-회장암 반응의 결과를 비교해 보면, 실리카, 아날심과 파라고나이트의 침전을 제외하면 2차 생성광물의 종류와 침전순서는 동일하다. 그러나, 빗물-화강암 반응에 비해 빗물-회장암 반응에서 2차 생성광물의 침전량이 약 10배 정도 더 많은 특징을 보여주고 있다(Fig. 3과 5). 빗물-화강암 반응에서는 실리카가 가장 우세한 광물로 존재하며, 빗물-회장암 반응에서는 실리카의 침전이 발생하지 않으며 반응 후기에는 제올라이트 계열의 광물이 우세하지만 전체적으로 카오리나이트가 가장 우세한 광물로 존재한다. 특히, 빗물-화강암 반응에서는 카오리나이트가 로몬타이트로 완전히 교대되고, 이후 로몬타이트는 프레나이트로 완전히 교대되나, 빗물-회장암 반응에서 카오리나이트의 로몬타이트나 프레나이트로의 완전한 교대

는 발생하지 않는다. 이는 반응물의 성분차이에 기인한 결과로 해석될 수 있다. 회장암은 석영의 함량이 가장 많으며, 회장암은 사장석이 가장 우세한 광물이다. 화강암과 회장암이 수용액내로 용해될 때, 화강암과 반응한 수용액은 SiO₂의 활동도가 증가함에 따라 카오리나이트를 형성하고 초과된 양은 실리카를 침전시키며, 이때 카오리나이트의 침전량은 Al의 활동도에 의해 지배된다. 회장암과 반응한 수용액은 Al의 활동도가 높기 때문에 모든 SiO₂가 카오리나이트로 침전되어 실리카의 침전은 발생하지 않으며, 화강암과 반응한 수용액보다 더 많은 양의 카오리나이트를 침전시킨다. 이는 하동지역의 회장암체내에서 산출되는 풍화작용에 의해 형성된 고령토광상에 대한 이전의 연구결과와도 일치한다(박맹언 등, 1988). 반응이 진행됨에 따라 Ca의 활동도가 증가하게 되면, 카오리나이트는 로몬타이트와 프레나이트로의 교대작용이 발생하게 되나, 초기에는 로몬타이트와 프레나이트로 교대될 수 있는 양보다 초과하여 카오리나이트가 존재하므로 완전한 교대는 발생하지 않는다. 그러나, 후기에 Ca의 활동도가 충분

히 증가하게 되면 카오리나이트는 로몬타이트와 프레나이트로 교대되어 카오리나이트의 침전량은 감소한다.

지하수의 지구화학적 특성은 기반암의 종류와 구성 광물의 특성에 의해 변화하나, 광물조성에서 뚜렷한 차이를 보이는 결정질암인 화강암(알바이트>아노사이트)과 회장암(알바이트<아노사이트)에서 산출되는 지하수의 지구화학적 특성은 전체적인 진화경로에서 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다. 기반암의 구성광물의 특성을 반영한다면, 화강암지역은 Na이, 회장암지역은 Ca이 풍부한 지하수가 형성되어야 하나, 두 지역 모두 Na이 풍부한 지하수가 형성된다. 이는 지하수의 지구화학적 특성은 일차적으로 기반암의 종류와 구성광물의 특성에 의해 결정되지만, 심부로 진화하는 과정에서 발생하는 2차 생성광물의 침전에 의해 더 큰 영향을 받음을 반영한다.

6. 결 언

화강암지역에서 산출되는 국내 지하수의 화학조성은 주로 Ca-HCO₃와 Na-HCO₃ 형에 속하며, 일부는 Ca-(Cl+SO₄) 또는 Na-(Cl+SO₄)형의 특성을 나타낸다. 회장암 지역의 용출수는 Ca-HCO₃ 형에, 심부 지하수는 Na-HCO₃ 형에 도시된다. 빗물-화강암 반응에 대한 반응경로 모델링 결과는 초기 Ca-Cl형에서 시작하여 Ca-HCO₃을 거친 후, 최종적으로 Na-HCO₃형으로 진화하는 경향을 보인다. 빗물-회장암 반응 역시 빗물-화강암 반응에서와 유사하게 진화되는 경향을 보이며, 모델링 결과는 현장자료와 잘 일치된다.

빗물-화강암/회장암 반응경로 모델링 결과, 반응이 진행됨에 따라 수소이온 활동도는 점차 감소(pH는 증가)하여 pH는 5.7에서 화강암의 경우 약 11.8까지, 회장암은 약 10.2까지 증가하며, HCO₃는 수소이온의 활동도와 밀접한 상관관계를 가지며 증가한다. SO₄는 황화광물(황철석, 황동석 등)이 모델링에서 고려되지 않았기 때문에 일정한 농도를 유지하며, Cl은 인회석 등과 같이 Cl을 함유한 광물이 모델링에서 고려되면 반응 후기에 증가한다. 반응이 진행됨에 따라 양이온의 농도는 pH의 변화에 따른 모암을 구성하는 광물들의 순차적 용해, 2차 생성광물의 침전 및 재용해 등에 의해 다양한 농도변화를 보여준다. 빗물-화강암이 반응함에 따라 깁사이트, 적철석, 망간산화물, 카오리나이트, 실리카, 녹니석, 백운모, 방해석, 로몬타이트, 프레나이트, 아날심 등의 순으로 침전이 발생하며, 빗물-회장암의 반응에서도 이와 동일한 침전순서를 보이지만 실리카의 침

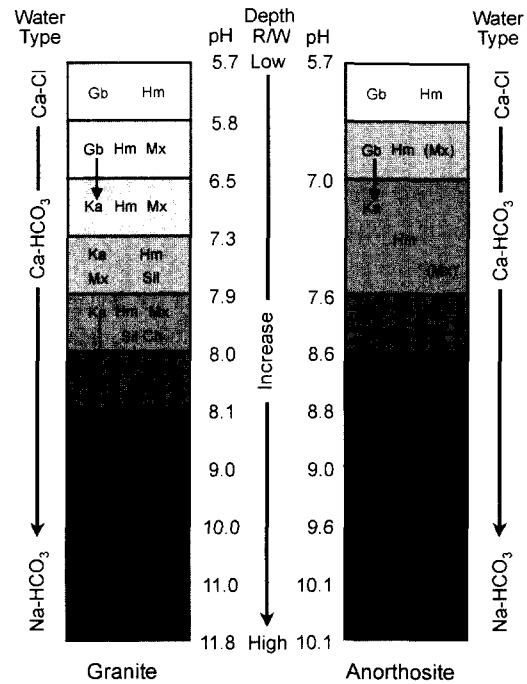


Fig. 7. Diagrammatic depiction of chromatographic separation by granite/anorthosite reaction with rain water at 25°C, showing variation of secondary minerals, pH, and water type along rock/water ratio. Abbreviations for minerals: Gb, gibbsite; Hm, hematite; Mx, Mn-oxide; Ka, kaolinite; Sil, silica; Ch, chlorite; Mu, muscovite; Cc, calcite; Lm, laumontite; Pn, prehnite; An, analcime; Pg, pragonite.

전이 없고 아날심 대신 파라고나이트가 침전된다. 빗물-화강암/회장암 반응에 따른 pH 및 수질의 변화와 2차 생성광물의 침전 및 재용해에 대한 모식도(chromatographic separation)를 Fig. 7에 도시하였다. 빗물-화강암 반응에서는 실리카가 가장 우세한 광물이며, 빗물-회장암 반응에서는 카오리나이트가 가장 우세한 광물이며, 전체적인 2차 광물의 침전량은 화강암보다 회장암 반응이 더 우세하다.

반응경로 모델링을 이용한 결정질암 지하수의 진화경로 추정 연구는 지하수심도별 지하수의 채취, 2차 생성 광물의 감정 등을 통해 보다 많은 야외자료를 확보하고, 정확한 입력 조건 및 열역학 자료의 선정과 함께 야외조사를 통한 정확한 모델링 조건의 설정이 이루어진다면 결정질암에서 산출되는 지하수의 지구화학적 진화에 대한 정확한 예측이 가능할 것이다. 연구결과는 1) 방사성 폐기물 처분장 선정을 위한 기초 자료 제시, 2) 지질환경 특성에 따른 자연수의 지구화학적 진화 특성 정량화, 3) 오염의 예측 및 평가를 위한 적

용성을 체계화하는데 활용될 수 있다.

사 사

이 연구는 저자 중 성규열의 박사학위논문 일환으로 과학기술부 원자력 중장기 연구개발과제의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사한다. 아울러 심사과정에서 중요한 관점에 대하여 지적과 수정을 해 주신 세명대학교 정명채 교수님과 익명의 심사위원님께 심심한 사의를 표합니다.

참고문헌

- 김남진, 윤성택, 김형수, 정경문, 김규범 (2001) 지구통계 기법을 활용한 울진 지역 천부 지하수의 수질 및 수리 지구화학 특성 해석. *자원환경지질*, 34권, p. 175-192.
- 고용권, 김경수, 배대석, 김천수, 한경원 (2001) 여수 북동부 화산암 지역 시추공 지하수의 지구화학 특성. *자원환경지질*, 34권, p. 255-269.
- 박맹언, 성규열, 고용권 (2000) 비금속광상의 황화광염대에 수반되는 산성광산배수의 형성과 지질환경의 오염: 동래남석광산 산성광산배수의 형성에 관한 반응경로 모델링. *자원환경지질*, 33권, p. 405-415.
- 박맹언, 송용선, 김희준, 김대철, 백인성, 정상용, 송시태 (1988) 광포만 집수유역내에 분포하는 점토광물의 성인에 관한 연구. *한국수산학회지*, 21권, p. 259-268.
- 박천영, 신인혁, 안건상, 이창신, 정연중, 최낙철 (1999) 광주광역시 지하수에 대한 환경오염실태와 지구화학적 특성연구. *한국지구과학회지*, 20권, p. 266-276.
- 우남철, 김형돈, 이광식, 박원배, 고기원, 문영석 (2001) 지하수 수질 관측에 의한 제주도 대정수역의 지하수계 및 오염특성 분석. *자원환경지질*, 34권, p. 485-498.
- 이종운, 전효택, 전용원 (1997a) 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성. *지하수환경*, 4권, p. 199-211.
- 이종운, 전효택, 전용원 (1997b) 대수층 지질 및 온도에 따른 국내 지하수의 지구화학적 특징-화강암질암내 지하수와의 비교연구. *지하수환경*, 4권, p. 212-222.
- 정찬호, 김천수, 김통권, 김수진 (1997) 편마암-불 반응계의 지하수의 지구화학적 진화 및 이차광물 생성에 관한 반응경로 모델링. *한국광물학회지*, 10권, p. 33-44.
- 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권 (1998) 대보화강암과 불국사화강암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성. *지질공학*, 8권, p. 247-259.
- 한국자원연구소 (1993) 지질환경에서 유해원소들의 지구화학적 분산 연구(I). 과학기술처, KR-93(T)-10, 464p.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N. (1986) A comparative study of the dissolution and crystal growth of calcite and aragonite. *USGS Bulletin*, 1578, p. 139-168.
- Dodge, F.C.W., Papike, J.J. and Mays, R.E. (1968) Hornblends from granitic rocks of the central Sierra Nevada batholith. *J. Petrol.*, v. 9, p. 378-410.
- Drever, J.I. (1997) *The geochemistry of natural waters: Surface and groundwater environments*. Prentice Hall, New Jersey, 436p.
- Faure, G. (1991) *Principles and applications of inorganic geochemistry*. Macmillan Publishing Company, New York, 626p.
- Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap.*, 2254.
- Hounslow, A.W. (1995) *Water quality data: Analysis and interpretation*. Lewis Publishers, New York, 397p.
- Koh, Y.K., Kim, C.S., Bae, D.S. and Yun, S.T. (1998) Geochemical modeling of groundwater in granitic terrain: the Yeongcheon area. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, v. 5, p. 192-202.
- Jeong, C.H., Koh, Y.K., Kim, S.J. and Kim, C.S. (1995) Hydrogeochemistry and water-rock interaction in the gneiss of the Samkwang mine area. *Jour. Geol. Soc. Korea*, v. 31, p. 91-105.
- Jeong, J.G. (1982) Petrologic studies on anorthositic rocks in Hadong-Sancheong district, Korea. *Jour. Geol. Soc. Korea*, v. 18, p. 83-108.
- Reed, M.H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 46, p. 513-528.
- Sanusi, A., Wortham, H., Millet, M. and Mirabel, P. (1996) Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, v. 30, p. 59-71.

2001년 12월 3일 원고접수, 2002년 2월 21일 게재승인.