

지하수의 수질화학적 특징과 붕소, 브롬, 스트론튬 성인에 대한 고찰

추창오^{1,2} · 이진국¹ · 이창주² · 박기호¹ · 정교철^{2*}

¹하천환경종합기술연구소, ²안동대학교 지구환경과학과

Origin of B, Br and Sr in Groundwater from Bukahn-myeon, Yeongcheon, Gyeongbuk Province, with Emphasis on Hydrochemistry

Chang-Oh Choo^{1,2}, Jin-Kook Lee¹, Chang-Joo Lee², Ki-Ho Park¹, and Gyo-Cheol Jeong^{2*}

¹Ecological River Environment Technology Institute

²Dept. of Earth and Environmental Sciences, Andong National University

경북 영천 북안면 일대 지하수의 수질화학적 특징과 붕소, 브롬, 스트론튬 성인에 대하여 연구하였다. pH는 7.37~8.39 범위로서 중성 내지 약알칼리성이다. B는 0.41~4.62 mg/L 범위로 평균 1.74 mg/L 함유된다. Br은 0~3.24 mg/L 범위, 평균 2.22 mg/L 함유되어 있다. Sr은 0.93~8.64 mg/L 범위, 평균 2.76 mg/L 함유되어 있다. 지하수의 수질유형은 Ca-HCO₃가 가장 흔하다. EC에 가장 크게 기여하는 주요 성분들은 Na, SO₄, Cl 등인데, 이들의 결정계수는 각각 0.85, 0.70, 0.90이다. 염소이온에 대한 Na, K, SO₄는 결정계수가 각각 0.54, 0.68, 0.53으로서 서로 비례함을 나타낸다. 특히 B-Sr와 Sr-SO₄간의 결정계수는 각각 0.65, 0.64로 상관성이 높다. 지하수의 경우 Cl/Br 비는 5.21~30.70 범위인데 이는 염소가 상당히 결핍되어 있음을 지시한다. SO₄/Cl의 비는 1.32~27.24 평균 5.92범위인데, 이는 지하수에 다량의 SO₄ 이온이 유입되거나, 염소결핍 현상으로 해석된다. 화학종의 존재형태를 계산결과 B는 대부분 H₃BO₃형을 가지며, 일부는 H₂BO₃로서 존재한다. Br은 Br⁻ 이온으로서만 존재한다. Sr은 대부분 Sr²⁺로서 존재하며, 일부는 SrSO₄로 존재한다. 포화지수를 계산한 결과 중정석, 카올리나이트, 일라이트, K-운모, 스멕타이트와 같은 점토광물군은 과포화상태이며, 실리카 광물, 석고, 경석고, 활석, 녹니석, 크리스토알, 장석 등은 거의 포화상태에 근접한다. 셀레스타이트의 포화지수는 -2.23~-0.13 범위로서 여전히 불포화상태이다. halite의 경우 상당한 불포화상태에 있다. B, Sr의 경우 본 역에 널리 분포하는 백악기말-신생대초의 유천층군 화산활동과 관련되었을 가능성이 가장 높다. 본 지역에서의 Br은 주로 지질과 관련되나 외부 오염물의 유입에 의한 특징도 있다고 볼 수 있다.

주요어 : 지하수, 붕소, 브롬, 스트론튬, 화학종, 포화지수

Environmental elements such as B, Br, and Sr in groundwater from Bukahn-myeon, Yeongcheon, Gyeongbuk Province, were investigated in order to know their origin with emphasis on hydrochemistry. pH ranges from 7.37 to 8.39. B content is 0.41-4.62 mg/L with an average 1.74 mg/L and Br content is 0-3.24 mg/L with an average 2.22 mg/L, and Sr content is 0.93-8.64 mg/L with an average 2.76 mg/L. The water types plotted by the Piper diagram are different but mostly Ca-HCO₃. Some constituents contributing to EC are Na, SO₄, Cl with high determinative coefficients(R²) of 0.85, 0.70, 0.90, respectively. The coefficients(R²) of Cl to Na, K, SO₄ are 0.54, 0.68, 0.53, respectively. It should be noted that there are high coefficients(R²) of B-Sr and Sr-SO₄ with 0.65, 0.64, respectively. The Cl/Br ratios are 5.21-30.70 due to significant depletion of Cl. The SO₄/Cl ratios are 1.32-27.24 with an average of 5.92, ascribed to abundant introduction of SO₄ or significant depletion of Cl. Chemical speciation calculated shows that B exists mostly as H₃BO₃ with less H₂BO₃ and Br exists as only Br⁻. Sr exists mostly as Sr²⁺ with less SO₄. Saturation index represents that groundwater is supersaturated with respect to barite, kaolinite, illite, K-mica, and smectite while it is slightly undersaturated with respect to silica, gypsum, anhydrite, talc, chrysotile, feldspar, kaolinite, illite, K-mica, and smectite. The saturation index of celestine is -2.23~-0.13 indicating more Sr can be incorporated into groundwater. Groundwater is still much undersaturated to halite. It is likely that the origin of S

*Corresponding author: jeong@andong.ac.kr

and Sr was related to the Yucheon volcanic rocks. Br might be originated from the local geological features with introduction of anthropogenic matters.

Key words : groundwater, boron, bromine, strontium, chemical speciation, saturation index

서 언

최근 들어 각종 산업오염물의 유입과 기상변동에 기인한 장기간의 가뭄지속 때문에 지표수에는 각종 미량 유해성분의 농도가 증가하게 되었으며, 2009년도 초반에는 낙동강을 주요 상수원으로 사용하는 대구광역시 상수도 급수에 심각한 차질이 발생된 바 있다. 또한 수질분석기술의 발달로 미량 성분을 검출하는 능력이 향상되었을 뿐 아니라, 인체에 유해가능성이 있다고 의심되는 화학성분의 기준항목이 늘어나고 있는 추세에 있어 특히 지하수중 여러 유해성분의 함유실태와 용존특성에 대한 관심이 높아지고 있다.

붕소(boron, B)는 저농도일때는 식물과 유기체에 필수 미네랄 성분이지만 고농도로 섭취하는 경우에는 독성을 가진다. 전세계적으로 볼 때, 음용수에서 붕소의 기준은 각국의 지하수의 산출특성과 경제력, 보건기준에 따라서 다양하다. 우리나라는 0.3 mg/L, 일본 1.0 mg/L, 독일 1.0 mg/L, 영국 2.0 mg/L이고, 미국의 환경보호청(US EPA)은 0.3 mg/L를 허용기준치로 삼는다. 미국 환경보호청은 1996년에 장기간 노출 시 붕소허용량을 900 µg/L으로 제시하였으며(US EPA, 2006), 일반 성인의 하루 붕소섭취 허용량은 세계보건기구 WHO(1993)에 따르면 34 mg/day이다. 그러나 인체에 어떤 유해성을 주는지에 관해서는 여전히 논란이 있다. 이 때문에 WHO는 1993년에 음용수내 붕소의 기준을 0.3 mg/L로 제시하였으나, 1998년에는 0.5 mg/L로 변경하였으며, 유럽연합(EU)은 0.3 mg/L이던 허용기준치를 1998년에 1.0 mg/L로 대폭 상향조정한 바 있다.

국내의 경우, 음용지하수의 기본수질 항목에 붕소가 포함되어 있으므로 실제로 인가된 지하수에서 기준치를 초과하는 경우는 드물다. 그럼에도 붕소함유 지하수와 관련된 민원제거나 언론보도는 끊이지 않고 있다. 예를 들면, 2004년 3월 경남 창원군 장마면 신구리의 50가구 80여명의 주민 가운데 20여명이 2년 전부터 손가락이 휘고 관절염 등에 시달리고 있다고 주장하여, 창원군은 1993년부터 사용해 온 이 마을의 지하수의 수질을 분석한 결과, 붕소는 0.41 mg/L로 기준을 초과하였으며, 경도 1006, 황산이온 890 mg/L, 증발잔류물도 기준치를 초과한 것으로 드러나, 음용수 부적합 판정을 내린 바 있다(동아일보, 2004). 또한 진주지역 모 초등학교의 경우, 2005년 6월과 2006년 6월 수질검사에서

붕소가 각각 0.42 mg/L, 0.72 mg/L로 나타나 음용수 부적합 판정을 받았음에도 계속 음용수로 사용중이라고 보도하였다(부산일보, 2006). 또한 본 논문의 연구지역인 경북 영천 북안면 일대의 일부 지하수에서도 붕소가 음용수 기준치를 초과하는 사례가 빈번한 실정이다.

브롬(bromine, Br)은 지표수나 지하수에 극미량으로 함유되는 할로겐 원소이다. 일반적으로 브롬이온(Br⁻)은 자연적인 지표수에서는 존재하지 않는 것으로 알려져 있으나, 지표수에서도 흔하게 함유된다. 즉 인간 활동에 의한 오염물의 유입 외에도 해수증발로 인하여 미량의 브롬이 대기에 함유된 후 강우를 통하여 지표수로 유입될 수 있다. 또한 해안지역 지하수에 바닷물의 침입, 증발암과 같은 퇴적암의 용해로 브롬이온이 수계로 확산될 수 있다.

브롬산염은 브롬이온(Br⁻)이 존재하는 물을 오존소독할 경우에 생성되는 발암가능 유해물질이다. 브롬산염의 일반적인 거동특성은 오존농도, pH, 알칼리도, DOC에 따라 영향을 받게 된다. 국제암연구기관(IARC)에서 동물에 대한 발암성은 확인되나 인체에서의 발암근거는 부족하여 브롬산염을 잠재적 발암물질인 Group 2B로 분류하고 있으며, 미국, 캐나다, 유럽에서는 음용수내 브롬산염 기준을 0.01 mg/L 이하로 규정하고 있다. 그러나 우리나라에서는 브롬산염의 먹는 샘물 수질기준이 없으며, 2008년 2월에 신설된 먹는 해양심층수의 경우 국제기준과 동일하게 0.01 mg/L이하로 규정하고 있다.

최신 환경부 보도자료(2009년 6월 18일)에 따르면, 국내 먹는샘물 업체의 일부 제품수에서 국제암연구소(IARC)가 발암가능물질로 분류한 브롬산염이 검출되었는데, 세계보건기구(WHO) 잠정권고 수질기준치인 0.01 mg/L를 초과한 제품의 비율은 8.9%이고, 브롬산염 농도범위는 0.0116~0.0225 mg/L였다. 이 때문에 지하수의 수질관리가 가장 엄격한 먹는샘물에 대한 소비자 신뢰도가 하락할 소지가 있으며, 향후 일반 음용수의 수질기준에도 영향을 미칠 것으로 예상된다. 위의 사례를 계기로 환경부는 먹는 샘물의 수질기준에 브롬산염을 추가할 예정이다.

스트론튬(strontium, Sr)은 암석, 토양, 물, 공기 등에서 미량으로 함유되는데 대부분 Ca, Ba와 수반된다. 이는 Ca, Mg와 같이 물의 경도를 증가시키는 알칼리토금속 원소인데, 해수에서 평균적으로 8 mg/L, 강에는

50 µg/L 함유된다(Drever, 1988). 특히 Sr화합물은 수용성이기 때문에 쉽게 이동할 수 있는데 물에 용해되면 대부분 Sr^{2+} 이온이나 SrOH^+ 으로 존재한다. Sr은 인체에 필수원소는 아니며, 특별한 유해정도가 입증된 바도 없다. 그렇지만 유기체에서 Ca를 치환할 수 있기 때문에 방사성 기원인 경우 유해가능성이 있다. 대부분의 국가와 우리나라의 음용수 기준항목에는 Sr이 포함되어 있지 않으며, 해수를 원수로 사용하는 국내 먹는 해양 심층수에서는 4 mg/L로 제한하고 있다.

인위적인 Sr오염원은 주로 아연정련, 석탄회처리장, 소각로 재, 핵실험에 의한 방사성 Sr원소 등이 있다. Sr의 주요 산업용도는 칼라TV의 영상튜브용 유리제조, 페라이트 자석제조, 아연정련 분야이다.

최근까지도 국내 지하수에 미량이지만 흔히 함유되는 B와 관련된 수리지질학적 연구는 전무한 거의 없는 상태이고, 지하수중의 Br, Sr의 성인에 관한 연구도 매우 적다.

본 연구의 목적은 B, Br, Sr을 흔히 함유하는 지하수의 수리지구화학적 특성과 이들 성분의 성인을 고찰하는데 있다. 이를 위하여 경북 영천군 북안면 일대에서 공심도와 제원이 잘 알려져 있는 지하수를 대상으로 B, Br, Sr 붕소를 비롯하여 주성분과 미량성분을 분석하고, 수질화학특성을 해석하였다. 또한 지하수의 주요 성분의 화학종(chemical speciation)과 포화지수(saturation index)를 계산하여 위 성분의 거동특성을 해석하였다.

암질분포와 수리지질학적 특징

백악기 경상누층군 하양층군에 속하는 본 연구지역은 송내동층, 채약산화산암, 건천리층, 주사산 안산암과 이들을 관입하는 불국사화강암 및 맥암으로 구성된다(Fig. 1). 최하부인 송내동층은 대구층 상부에 해당되며, 본 연구지역의 북쪽에 넓게 분포한다. 본 층은 상위의 채약산화산암과는 정합적이며, 본 층의 주향과 경사는 각각 NE-NW, 10-20SE-10-20SW로서 채약산화산암의 호상분포와 조화를 이룬다(윤성호, 1998). 본 층은 주로 적색, 황갈색 또는 녹회색의 이암, 세일 및 사암으로 구성되는데, 이 가운데서 적색 세일과 이암이 우세하고, 회색 석회암을 박층으로 소량 협재한다.

연구지역을 중심으로 광범위하게 분포하는 채약산화산암은 하위의 송내동층과 상위의 건천리층과는 정합적인 관계이다. 본 층의 층후는 약 500 m로 화산쇄설성암층, 용암류 및 라하르 퇴적층으로 세분된다(윤성호, 1998). 하부 채약산화산암은 주로 2~30 m 층후의 응회암과 라필리응회암, 최대 400 m에 달하는 화산각력암과 응회각력암,

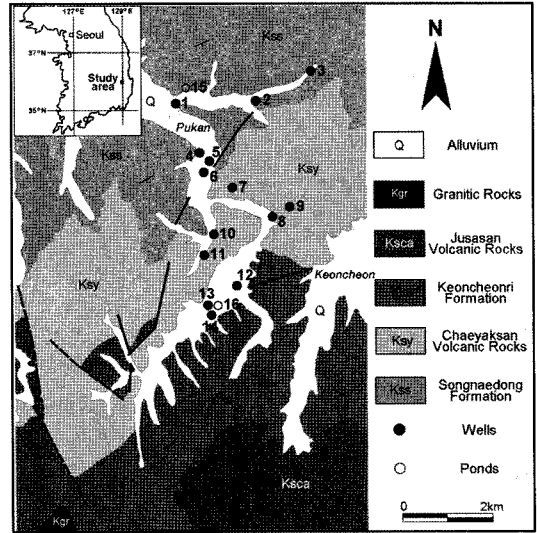


Fig. 1. Geology and sampling sites of groundwater and surface water in Bukahn-myeon, Youngcheon, Gyeongbuk Province.

10 m 내외의 층후를 갖는 알칼리현무암질 용암류로 구성된다. 이에 반해 상부 채약산화산암은 응회암질 사암과 세일이 교호하는 라하르 퇴적층으로 구성된다. K-Ar법에 의한 채약산화산암의 생성연대는 94 ± 4 Ma이며, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 초기치가 0.7054-0.7062로서 이를 형성시킨 마그마는 지각물질의 동화작용이 있었다(윤성호, 1998). 암질은 스킨라이트질에 속하는데, 주구성광물의 종류와 함유비율은 사장석 10~40%, 감람석 1~6%, 휘석 2~14%, 각섬석 0~14%이다(김상욱 외, 1999).

연구지역 남쪽에 동서로 광범위하게 발달하는 건천리층은 채약산화산암의 환상지형구조의 내부에서 폭 3-5 km인 호상으로 분포한다. 본 층의 주향과 경사는 NW-NE, 10-30SW-SE로 지역에 따라 다소 차이가 있으며, 주로 암회색 세일, 이암 및 회색 사암으로 구성되고, 드물게 두께 30 cm 이하의 회색석회암을 협재하며, 층후는 약 800 m에 달한다(치문성 외, 1985).

주사산안산암은 연구지역의 남쪽에 광범위하게 분포하는데, 건천리층을 정합적으로 피복한다. 이는 안산암질 각력암, 응회암 및 안산암 등으로 구성되며, 층서유형과 산출 상태는 채약산화산암과 대동소이하다. 주사산안산암은 안산암질의 용암류와 안산암질 화산쇄설암류로 구성되는데, 칼크-알칼리계열의 마그마에서 유래되었으며 주구성광물은 사장석 11~35%, 휘석 1~4%, 각섬석 0~1%이다(김상욱, 1986). 화강암류는 연구지역의 남쪽에서 건천리층을 관입 분포한다. 주승환(1982)에 의하면 송내동층과 채약

산화산암과의 경계를 따라 호상으로 관입하여 분포하는 흑운모화강암은 석영, 사장석, 카리장석 및 흑운모로 구성되며, Rb-Sr 전암-흑운모 연대가 $82.0 \pm 1.4 \text{ Ma}$ 로 알려져 있다.

연구지역에 발달하는 하천은 남쪽에서는 구룡산-사룡산, 서쪽은 금호산, 북쪽은 만불산에서 발원하여 북안천에 합류 후 금호강으로 유입된다. 남쪽에서 발원한 하천들은 건천 리층에서 발원하여 채약산화산암층, 송내동층 순으로 점차 관류하며, 북쪽의 하천들은 송내동층에서 발원하여 송내동층을 관류한 후에 금호강으로 배출된다. 본 연구에서 조사된 지하수 정호들은 채약산화산암층 지역과 송내동층 지역에 분포한다. 지하수 관정들은 생활용수나 농업용수로 활용하기 위하여 개발된 것들로서 대부분 평지의 주거지나 농공산업단지를 중심으로 분포한다. 일부 관정은 현재 붕소검출 문제, 또는 활용성이 떨어진 관계로 생활용수로도 사용하지 않는 상태에 있었다. 조사된 지하수공의 심도는 40~300 m 범위이며, 대부분 100 m 이상이다.

연구방법

경북 영천 북안면 일대의 지하수 현장조사와 시료채취는 지하수의 함양률과 사용량이 적은 겨울철 건기에 이루어졌다. 지하수 물시료를 충분히 양수한 다음에 14개 지점에서 채취하였으며, 지하수와 지표수간의 연계성을 파악하기 위하여 본 지역의 2대 암질분포지역의 대표적인 저수지부터 각각 물시료를 채수하였다. 물시료는 현장에서 pH, EC, Eh, 온도, 중탄산을 측정하고, 구경 $0.45 \mu\text{m}$ 멤브레인 필터를 통과시킨 후, 양이온분석용 시료는 현장에서 농질산으로 pH2를 유지시켜 냉장 보관상태에서 실험실로 운반하였다. 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터에서 주요 양이온은 ICP-AES, 음이온은 이온크로마토그래피(IC)을 이용하여 분석하였다. 화학분석치를 토대로 주요 성분간의 관련성을 검토하고, PHREEQC (USGS, 2007)를 이용하여 화학성분의 포화지수(saturation index, SI), 이온강도, 화학종의 존재형태(chemical speciation)를 계산하였다.

결 과

수질유형

지질(암종)에 따라 구분하여 Piper 그림에 도시한 결과 지하수의 유형은 구분되지 않는다. 또한 공심도에 대해서도 일관성있는 경향은 나타나지 않는다. 수질의 유형은 Ca-HCO_3 가 가장 흔하며, Na-Cl 형, Ca-SO_4 형, Na-HCO_3 형이 있다(Fig. 2). 특히 채약산의 경우 4가지 유형이 나

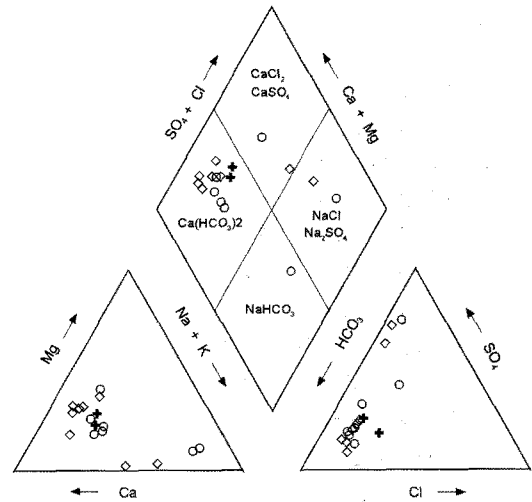


Fig. 2. Water types plotted on Piper diagram. Diamond: Songraedong formation, open circle: Chaeryaksan formation, cross: pond water.

타난다. 지표수의 경우 지질과 무관하게 Ca-HCO_3 형을 보이는데, 주요 양이온과 음이온의 비율도 대부분의 지하수와 동일하게 나타난다. 양이온의 경우 Na+K 범위는 넓게 나타나며, 송내동층에 비하여 채약산에서 좀 더 높다. Ca 는 송내동층에서 높게 나타나며, 채약산에서는 그 분포범위가 좀 더 넓다. 음이온의 경우 SO_4 와 HCO_3 가 우세한 양상을 보인다. 이들 두 성분은 범위가 넓게 분포한다. 그런데 Cl 의 경우는 이들에 비하여 분포범위는 좁다.

주요 성분의 함량

지하수의 수질은 지역과 심도에 따라 다양하게 나타난다(Table 1). pH는 7.37~8.39범위로서 중성내지 약알칼리성의 특징을 나타낸다. 참고로 지표수의 pH는 거의 중성범위에 놓이는데, 송내동층 분포지역의 지점못은 7.47, 채약산화산암 분포지역의 소은못은 7.63이다. EC는 58~2360 $\mu\text{S/cm}$ 의 범위로서 지역에 따라 차이가 크나, 대부분 500~700 $\mu\text{S/cm}$ 의 값이 가장 흔하다. 지표수의 경우 두 저수지의 Eh는 비슷하나, EC는 크게 다르게 나타난다. 즉 상대리 공단지역에 있는 소은지는 무려 777 $\mu\text{S/cm}$ 를 보이는데, 이는 육안상으로는 투명도가 높지만 심하게 오염되어 있음을 의미한다. Eh는 189~660 mV 범위로 지역에 따른 변화가 크게 나타난다. 수온은 5.3~15.7°C 범위인데, 본 조사 기간이 영하의 한 겨울철임을 고려한다면 천부지하수의 영향권에 있는 일부 지하수공을 제외하면 대부분 전형적인 지하수의 범위로 볼 수 있다.

Table 1. Physicochemical properties of groundwater and surface water. concentrations as mg/l.

samples	Songraedong formation area					Charyaksan formation area								surface water			
	1	2	3	4	4s	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Depth(m)	160	40	120	120	80	160	80	100	105	304	97	100	150	150	100		
pH	7.81	7.46	7.37	7.90	8.39	8.09	8.12	7.50	7.73	7.99	7.77	7.70	7.90	7.58	7.52	7.47	7.63
Eh(mV)	463	442	436	189	416	278	644	482	457	435	660	658	418	460	450	411	443
EC (μS/cm)	58	647	523	2360	790	922	614	600	425	1205	594	611	628	684	682	101	777
Temp(°C)	5.3	11.5	13.5	13.3	7.8	14.0	10.7	14.5	15.7	14.4	14.2	12.3	13.3	15.8	15.0	7.0	9.5
Na	52.55	36.99	34.49	422.80	32.58	124.20	39.60	65.54	16.14	142.60	17.58	19.13	30.08	21.54	24.67	4.31	1.65
K	1.78	1.27	1.67	13.23	1.83	5.71	1.42	0.59	0.40	1.51	0.96	1.58	0.96	1.17	1.33	0.71	1.15
Ca	83.34	71.77	55.18	65.40	70.24	25.42	92.57	60.29	60.97	72.70	83.63	102.19	61.12	82.55	82.35	9.11	4.54
Mg	22.44	14.11	12.78	34.07	40.96	9.00	26.60	1.80	9.80	4.29	24.08	33.90	30.96	27.34	29.45	2.35	1.57
HCO ₃	6.10	256.20	213.50	323.30	286.70	292.80	311.10	113.00	152.50	170.80	250.10	311.10	225.70	225.70	335.50	18.30	256.20
Cl	2.16	28.35	12.47	67.55	23.38	30.93	31.07	10.75	11.36	14.34	17.82	32.08	25.49	24.99	24.59	2.16	62.70
SO ₄	5.59	37.87	45.88	1003.20	71.88	133.04	60.75	175.40	35.64	390.60	23.39	46.24	64.30	71.04	54.13	6.23	65.77
NO ₃	nd	13.15	11.54	nd	15.69	nd	1.05	nd	8.41	0.66	22.21	0.80	0.97	4.68	2.24	0.67	5.00
PO ₄	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Br	nd	1.98	3.24	2.20	2.56	2.61	1.67	2.20	2.18	2.01	2.23	2.40	2.40	0.96	2.40	0.62	2.53
B	0.41	0.42	0.70	3.32	0.44	1.94	0.70	3.69	0.81	4.16	0.69	0.56	4.62	2.32	1.25	0.29	0.23
Si	5.65	7.53	3.46	4.04	5.75	5.30	8.00	7.37	10.63	9.06	8.74	4.65	12.11	9.80	7.88	1.91	nd
Al	nd	0.08	0.03	nd	nd	0.08	0.07	nd	nd	nd	0.06	0.06	0.18	0.06	0.15	0.44	0.10
Fe	nd	nd	0.02	0.35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.34	0.06
Mn	0.03	0.10	0.01	0.05	nd	0.03	0.03	0.01	nd	nd	nd	0.04	0.01	0.01	nd	0.35	0.08
Cu	nd	nd	0.60	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.07	0.01	nd	nd	nd	0.07
Pb	0.06	nd	0.38	0.08	nd	nd	0.08	nd	nd	nd	nd	nd	0.01	nd	0.21	nd	nd
Zn	nd	nd	1.80	0.08	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.01	nd	nd	nd	0.17
Sr	2.14	0.93	2.88	8.64	1.71	2.29	0.93	3.84	0.52	4.82	1.22	1.58	6.41	2.50	1.04	0.08	0.04
Ba	0.13	0.13	0.08	0.02	0.06	0.03	0.10	0.04	0.04	0.03	0.11	0.09	0.08	0.15	0.12	0.02	0.01
Li	0.13	0.17	0.08	1.79	nd	0.50	0.08	0.16	nd	0.47	0.04	0.04	0.00	0.04	0.04	0.01	0.06
Cr	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	nd	0.02	nd	0.01	0.02
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ni	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ag	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Na/Cl*	34.34	1.84	3.90	8.84	1.97	5.67	8.61	1.80	2.01	14.04	1.39	0.84	1.67	1.22	1.42	2.82	0.04
Cl/Br**		14.32	3.85	30.70	9.13	11.85	4.89	18.60	5.21	7.13	7.99	13.37	10.62	26.03	10.25	3.48	24.78

*, mole ratio, **, wt. ratio

높은 함량을 보이는 양이온은 Na, Ca, Mg이고 음이온은 SO₄, HCO₃, Cl, NO₃ 등이다. Si는 3.46~12.11 mg/L 범위이나, 대체로 10 mg/L 이하로서 낮은 편이다. Co, Ni, Ag, Cd, As는 조사된 모든 지하수와 지표수 시료에서 전혀 검출되지 않는다. Br, B, Al, Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Sr, Ba, Li, Cr는 시료에 따라 다양한데 이들은 불검출에서부터 최대 수 mg/L 이하의 미량으로 함유된다.

pH, Eh, EC는 지하수공 심도에 따라서 일관성 있는

특징을 보여주지 않는다. 반면에 질소이온은 공심도가 깊을수록 감소하고, SO₄이온은 증가하는 경향을 보인다. 이는 외부로부터 오염되지 않았음을 지시하므로 이들 성분들은 대수층의 심도 내지 지질과의 관련성이 있음을 보여주는 것이다. Na의 경우도 4번(영안중교교)한 개 시료를 제외한다면 심도가 깊을수록 약간 증가하는 경향을 보인다.

그럼에도 공심도와 성분간 결정계수가 0.5이상인 곳은 하나도 없으므로 공심도와 수질성분과의 상관성은 분명하지 않다.

이는 대수층의 실제 심도가 단순히 시추공의 최대심도를 반영하지 않거나, 물-암석반응이 일관성이 없음을 의미한다.

B, Br, Sr의 함량

B는 0.41~4.62 mg/L 범위로 평균 1.74 mg/L 함유된다. 조사대상 지하수는 전부 음용수 수질기준치 이상에 해당된다. 특히 2개 시료는 4 mg/L 이상이다. 80m이하의 천부 지하수 시료에서는 0.42~0.70 mg/L로서 비교적 낮게 나타난다. 지하수공 심도가 깊은 지하수에서 비교적 B의 함량이 높게 나타나는데, 본 연구시료 중에서 가장 깊은 공(심도 304m)인 시료 9번의 B함량은 4.16 mg/L, 공 심도 150 m인 시료 12번의 B함량은 4.62 mg/L이다. 그러나 지하수 공의 심도와 B함량 간에는 높은 통계적인 관련성이나 0.5 이상의 큰 결정계수는 나타나지 않는다. 그럼에도 불구하고 공의 심도가 100 m 이상인 경우 흔하게 함유되는 것이 특징적이다. 특히 시료 4(영안중고교)에서는 EC, SO₄, Na도 매우 높다. 북안면 일대의 대표적인 저수지(성대리의 소은지, 반정리의 지정지)의 경우, 지하수에 비하면 상당히 낮다. 소은지(시료 16번)는 0.23 mg/L 지정지(시료 15번)는 0.26 mg/L이다.

B의 농도범위는 pH와 무관하게 나타난다. 또한 Eh와도 관계없다. 이로 볼 때 붕소는 특정한 산화환원전위에서

용탈되거나 용존된 것이 아니다. 붕소는 염소와 무관하다. 중탄산의 함량분포는 비교적 넓은 데 붕소의 함량과는 관련되지 않는다. 특히 염소와 붕소의 비는 해수나 염수 비와는 매우 다르다.

Br은 0~3.24 mg/L 범위, 평균 2.22 mg/L 함유되어 있다. 가장 낮은 곳과 높은 곳은 송내동층 지역에 있으며, 지질구분에 따른 함량특징은 관찰할 수 없다.

Sr은 0.93~8.64 mg/L 범위, 평균 2.76 mg/L 함유되어 있다. 가장 함량이 높은 곳은 송내동층 지역에 있으나 지질구분에 따른 함량특징은 없다.

상관관계

Eh와 비교적 높게 함유되는 주요 성분들을 비교한 결과 이들은 거의 무관함을 보여준다(Fig. 3). 대체로 Na와 SO₄는 반비례, Ca는 비례하는 경향을 보인다. 그러나 이들의 결정계수는 낮으므로 높은 상관성이 있다고 할 수 없다. NO₃의 경우는 특별하게 비례하는 것은 아니다. 단지 Eh 400~500 mV의 지하수에서는 시료에 따라 NO₃의 함량의 편차가 유독 크게 나타나거나, NO₃ 2 mg/L이하인 시료에서는 Eh편차가 심하게 나타난다. 이같은 양상은 NO₃와 Eh는 거의 무관함을 지시한다. 전체적으로 볼 때 Eh

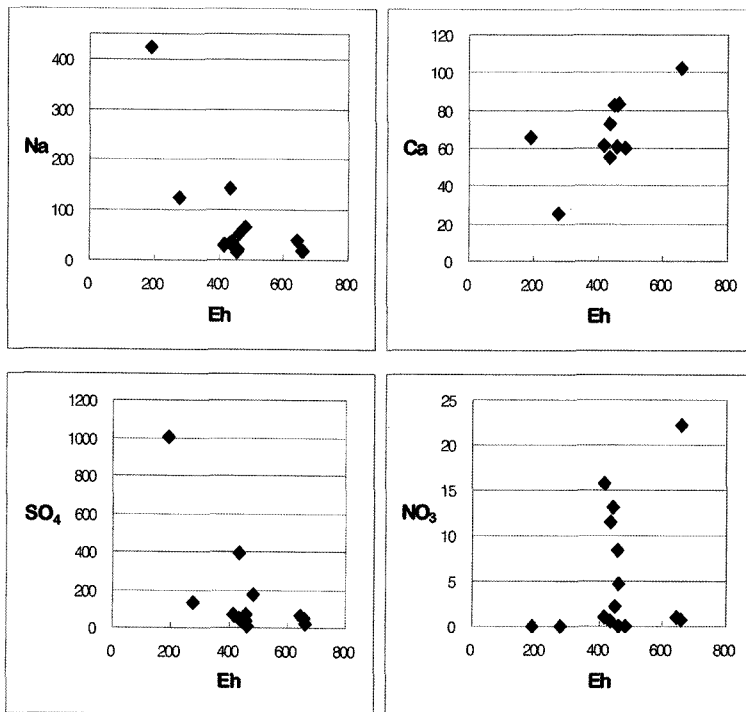


Fig. 3. Relationships between Eh and Na, Ca, SO₄, and NO₃.

와 높은 결정계수와 상관성을 가지는 주요성분은 없다.

본 지하수에서 EC에 가장 크게 기여하는 주요 성분들은 Na, HCO₃, SO₄, Cl 등인데, 이들의 결정계수는 각각 0.85, 0.22, 0.70, 0.90이다. 중탄산은 가장 함량이 높은 음이온임에도 결정계수가 낮은 것은 EC와의 상관성이 없음을 의미한다. 그러나 이것을 제외한 위 성분들의 결정계수는 매우 높아 EC와 밀접한 상관성이 있음을 보여준다(Fig. 4). Ca, Mg는 비교적 풍부한 성분으로 지하수에 함유되어 있으나, 전기전도도와의 결정계수는 낮아

이들 간에는 상관성이 없다고 보아도 된다.

음이온인 염소이온에 대하여 주요 성분들간의 상관성을 살펴보면 Na, K, SO₄는 결정계수가 각각 0.54, 0.68, 0.53으로서 서로 비례함을 나타낸다(Fig. 5). 그런데 질소의 경우 약간 반비례하거나 전혀 상관성을 나타내지 않는다. 만약에 이들이 비료와 관련성이 있다고 본다면 질소비료는 무관하며, 나트륨, 칼륨, 황 계열의 비료와는 관련될 수 있다. 그러나 본 연구기간 동안 이 지역에서 특정한 비료사용에 관한 정보가 부족하였으므로 분명한 해석을 하기에는 무

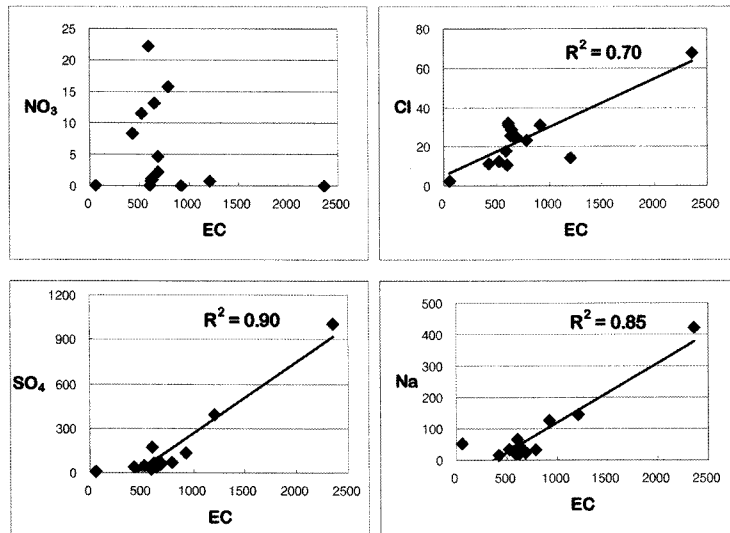


Fig. 4. Relationships between EC with NO₃, Cl, SO₄, and Na.

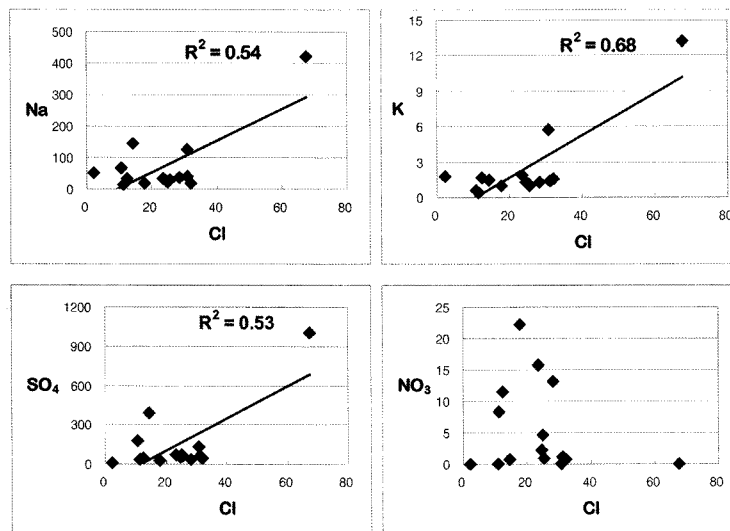


Fig. 5. Relationships between Cl and Na, K, SO₄, and NO₃.

리가 있다. 특히 SO_4/Cl 의 비는 1.32~27.24 평균 5.92범 위인데, 이는 해수의 0.14에 비하면 지나치게 높다. 따라서 이는 지하수에 다량의 SO_4 이온이 유입되거나, 염소결핍 현상으로 해석해야 한다. 특히 4번(영안중고교)의 경우 SO_4 가 매우 높고 Na, Sr도 높다. 황산이온이 높은 물은 열수와 관련되거나(Bianchini *et al.*, 2005), 지하수 유동경로를 따라 황화물의 산화작용이 일어났을 가능성이 높다.

주요 알칼리 원소간 상관성을 비교한 결과, 일부는 관련성이 있음을 알 수 있다(Fig. 6). K는 일라이트를 비롯하여 2:1구조형 점토광물에서 층간(interlayer)에 전하균형을 맞추기 위하여 구조성분으로 들어가게 되며, 일부는 음전하는 띠는 다양한 점토광물의 표면에 쉽게 흡착된다. 따라서 물-암석반응이 진행될수록 물에서 제거되는데 Na가 증가할수록 K가 빠져나온다. 그런데 Na와 K는 높은 결정계수를 보여 상관성이 높다. 즉 이는 일반적인 물-암석반응과는 다른 양상을 보인다. Na와 Ca는 무관하며, K와

Ca도 서로 무관하다. 특히 2개 시료를 제외하면 K함량이 3 mg/L이하에서도 Ca의 조성범위는 넓게 분포한다.

붕소의 농도범위는 pH와 무관하게 나타난다. 또한 Eh와도 관계없다. 이로 볼 때 붕소는 특정한 산화환원전위에서 용탈되거나 용존된 것이 아니다. 붕소는 염소와 무관하다. 중탄산의 함량분포는 비교적 넓은 데 붕소의 함량과는 관련되지 않는다. 본 연구지역의 B와 주요 알칼리 원소간의 관련성을 보면 Fig. 7과 같다. B와 K는 상관관계가 거의 없이 나타나는데, 이는 점토광물이나 퇴적암의 상호작용(Eriksson *et al.*, 1996; Bianchini *et al.*, 2005)에 의한 것은 아니다. B는 Ca가 감소함에 따라 약간 증가한다.

Fig. 8은 Br과 일부 성분간의 관련성을 타나낸 것이다. 특히 염소와 붕소의 비는 해수나 염수비와는 매우 다르다. Br/Cl 비는 해수에 비하여 매우 높기 때문에 해수나 염수(brine water, saline water)의 영향이라고 보기에는 염소의

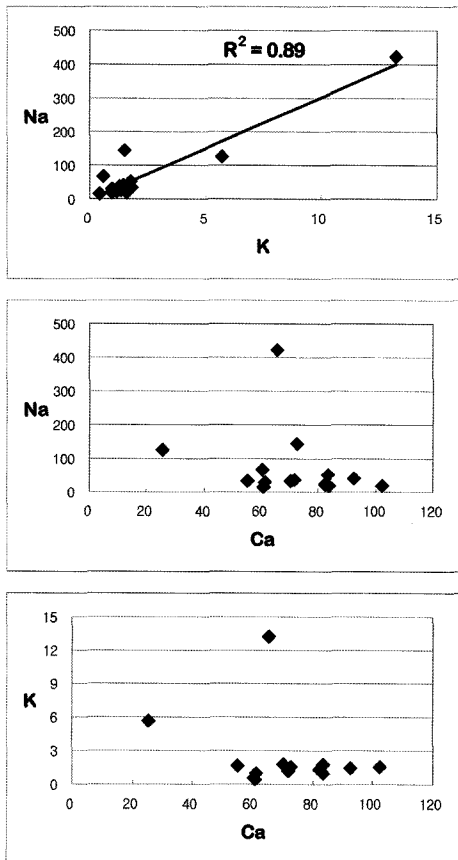


Fig. 6. Relationships between alkali elements.

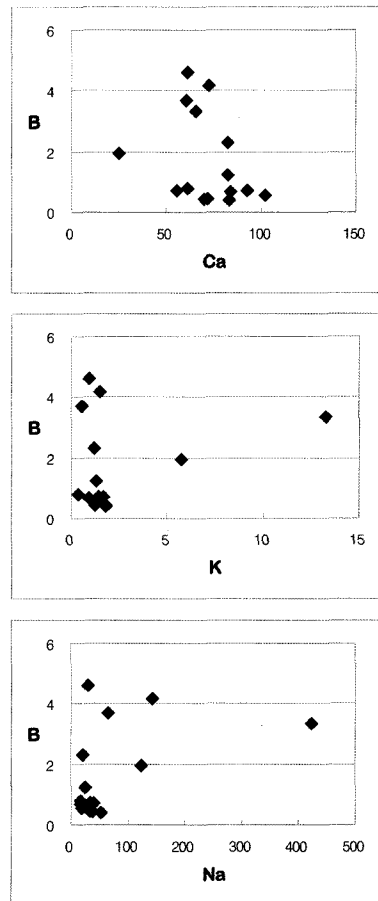


Fig. 7. Relationships between B and Ca, K, and Na.

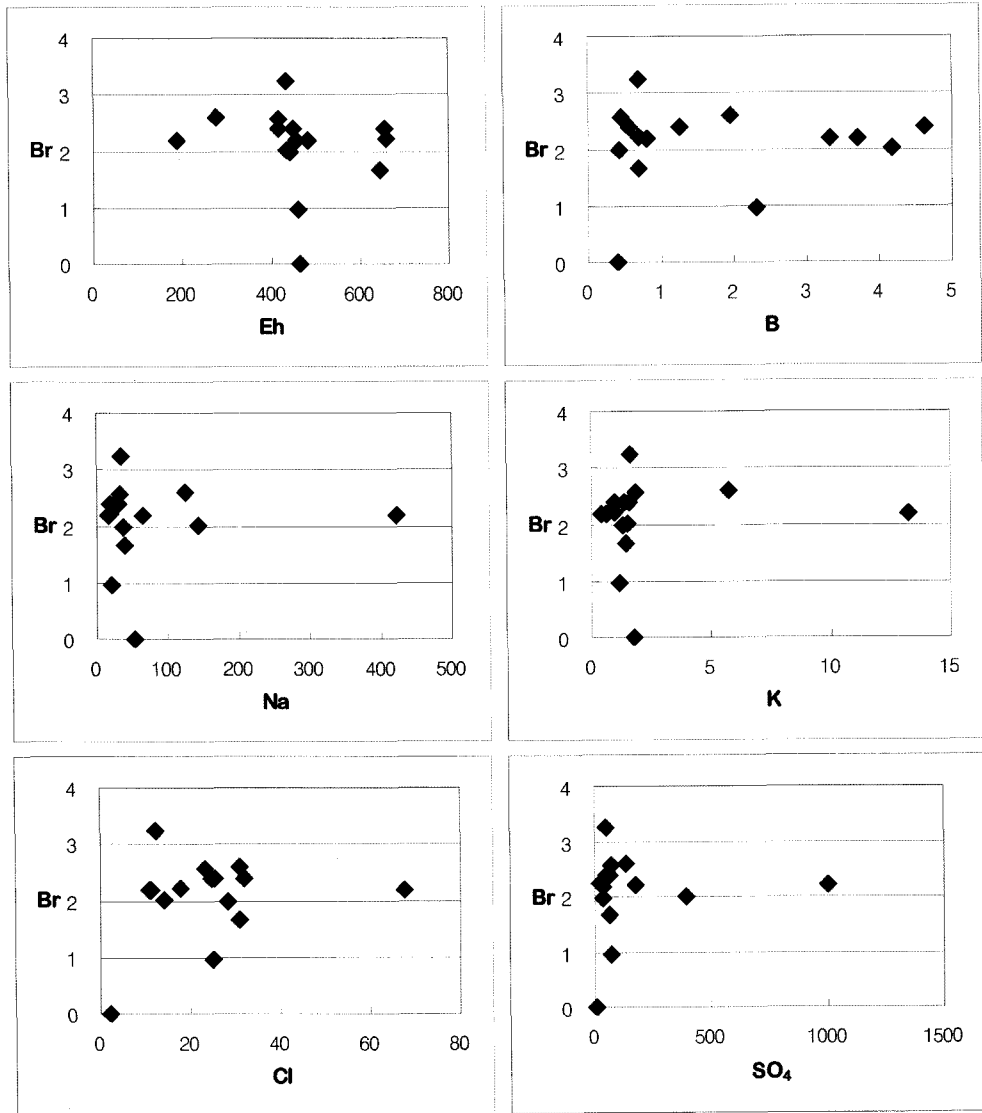


Fig. 8. Relationships between Br and some components.

함량이 너무 낮고, Br의 함량은 너무 높다. 화산암에서 염소와 브롬은 양의 상관관계를 가지는데(Berndt and Seyfried, 1990), 일반적으로 Br은 결정질현무암~화강암에서 0.1~0.8 ppm 범위를 보인다(Aiuppa et al., 2009).

Sr은 SO₄의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인다(Fig. 9). 즉 이들의 결정계수는 0.64를 보여 상관성이 높다. 이는 celestine의 용해에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 특이할 점은 B와 Sr간의 결정계수도 0.65로서 높아 관련성이 높음을 보여준다.

포화지수와 화학종의 존재형태

수질분석치를 근거로 포화지수(saturation index)를 계산한 결과 함량이 높은 주요 성분은 대체로 포화상태에 도달한 상태이거나 거의 포화상태에 근접해 있다(Table 2). 이 도표에서는 halite를 제외하면 비교적 높은 포화지수를 보이는 광물군을 위주로 수록하여 놓았다. Al, Fe수산화물의 경우 일부 시료를 제외하면 포화상태에 놓여 있다. 중정석(barite), 카올리나이트, 일라이트, K-운모, 스펙타이트와 같은 점토광물군은 과포화상태이며, 실리카 광물,

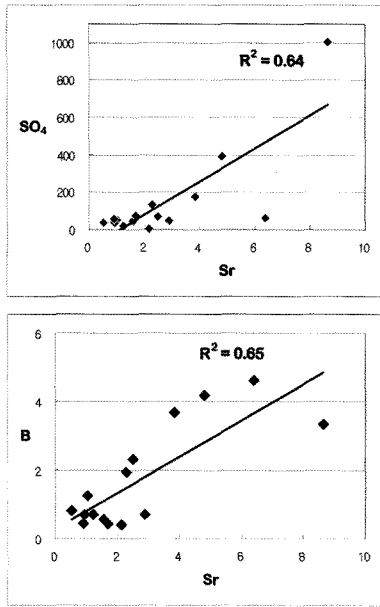


Fig. 9. Relationships between Sr and SO₄, B.

활석, 녹니석, 크리스타일, 장석, 등은 거의 포화상태에 근접한다. 석고(gypsum)는 경석고(anhydrite)에 비하여 약간 더 포화상태에 근접하나 여전히 이 두 광물은 불포화상태에 있으므로 대수층에 이들이 존재하는 경우라면 여전히 용해되어 나올 수 있다.

Sr을 함유하는 황산염 광물인 셀레스타이트(celestite)는 셀레스틴(celestine)이라고도 하는데, 이 광물의 포화지수는 -2.23—0.13 범위로서 여전히 불포화상태이다. 이는 지하수에서 용해가 잘 되기 때문에 흔하게 퇴적암이나 석회암 공동에서 결정화가 잘 되며, 퇴적암에서는 판상, 입상 또는 섬유상의 맥으로 발견된다. 이로 볼 때 본 역 지하수에 풍부하게 존재하는 황산이온은 중정석, 석고, 경석고, celestite, alunite등의 황산염광물을 쉽게 형성할 수 있음을 알 수 있다. 지하수에 풍부하게 존재하는 Na, Cl를 근거로 하는 halite(NaCl)의 경우 예상과는 달리 상당한 불포화상태임을 알 수 있다. 따라서 지하수에는 Na, Cl이 계속 용존될 수 있다. 붕소함유 광물군, 브롬함유 광물군은 평형상수를 이용한 포화지수 계산으로써 이들의

Table 2. Saturation indices of groundwater calculated by PHREEQC.

	1	2	3	4	4s	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al(OH) _{3(a)}	-1.32	-0.62	-1.32			-1.32	-1.48				-1.20	-1.13	-0.77	-1.01	-0.55
Albite	-1.28	-1.22	-1.28			-1.28	-1.42				-1.71	-2.50	-0.46	-1.48	-1.30
Alunite	-3.52	-1.21	-3.52			-3.52	-5.68				-4.75	-3.60	-2.84	-2.58	-1.22
Anglesite				-1.70			-2.71						-3.42		-2.04
Anhydrite	-2.11	-2.20	-2.11	-1.21	-2.01	-2.11	-1.95	-1.62	-2.26	-1.34	-2.38	-2.05	-2.08	-1.92	-2.04
Anorthite	-2.59	-1.75	-2.59			-2.59	-1.83				-1.91	-2.39	-0.76	-1.84	-1.23
Barite	0.19	0.38	0.19	0.39	0.20	0.20	0.32	0.57	-0.16	0.44	0.00	0.15	0.31	0.57	0.37
Ca-smectite	2.16	4.33	2.16			2.16	2.45				3.14	2.28	4.75	3.69	4.39
Celestite	-1.21	-2.14	-1.21	-0.13	-1.67	-1.21	-2.00	-0.85	-2.38	-0.57	-2.27	-1.91	-1.10	-1.49	-2.00
Chalcedony	-0.37	-0.19	-0.37	-0.48	-0.34	-0.37	-0.21	-0.12	-0.06	-0.13	-0.17	-0.44	-0.01	-0.12	-0.21
Chlorite	-1.76	-5.51	-1.76			-1.76	1.62				-1.31	-2.04	1.31	-2.50	-2.28
Fe(OH) _{3(a)}				3.12											
Gibbsite	1.49	2.20	1.49			1.46	1.31				1.59	1.65	2.03	1.77	2.23
Goethite				8.57											
Gypsum	-1.86	-1.95	-1.86	-0.96	-1.75	-1.86	-1.70	-1.37	-2.01	-1.09	-2.13	-1.80	-1.82	-1.67	-1.79
Halite	-6.96	-7.52	-6.96	-6.16	-7.67	-6.96	-7.46	-7.68		-7.26	-8.05	-7.77		-7.82	-7.77
Hematite				19.10											
Illite	1.95	3.16	1.95			1.95	1.91				2.21	1.49	3.92	2.67	3.36
Jarosite-K				0.39											
K-feldspar	-0.13	-0.17	-0.13			-0.13	-0.40				-0.51	-1.12	0.53	-0.28	-0.11
K-mica	8.39	9.77	8.39			8.39	7.77				8.22	7.74	10.13	8.82	9.91
Kaolinite	3.95	5.74	3.95			3.95	3.90				4.54	4.13	5.75	5.02	5.74
Quartz	0.10	0.29	0.10	-0.01	0.13	0.10	0.25	0.38	0.40	0.34	0.29	0.02	0.46	0.34	0.25
SiO _{2(a)}	-1.25	-1.07	-1.25	-1.36	-1.22	-1.25	-1.08	-1.03	-0.94	-1.01	-1.04	-1.32	-0.89	-0.99	-1.09
Talc	-1.36	-4.04	-1.36	-1.91	2.57	-1.36	1.20	-7.42	-2.03	-2.27	-0.80	-1.92	0.63	-1.63	-2.25

용존, 침전 가능성 여부를 판단하기가 어렵다. 이는 지하수 중에서 이들의 함량이 낮은 사실 외에도 이들을 함유하는 주요 광물군에 대한 열역학적인 정보가 부족하기 때문이다.

Table. 3에서처럼 화학종의 존재형태(chemical speciation)를 계산결과 B는 대부분 H_3BO_3 형을 가지며, 일부는 $H_2BO_3^-$ 로서 존재한다. Br은 전 시료에서 Br^- 이온으로서만 존재한다. Sr은 대부분 Sr^{2+} 로서 존재하며, 수 %이하는 $SrSO_4$ 로 존재한다. 계산상으로는 $SrOH^+$ 도 존재하는 데, 이 경우 존재비율은 10^{-10} 이하로 극히 낮으므로 이를 무시할 수 있다.

그 외 주요 성분들의 화학종을 살펴보면 Ca는 주로 Ca^{2+} 이온과 일부는 $CaSO_4$, Cl은 대부분 Cl^- 이온과 일부는 금속염화물, K는 주로 K^+ 로 존재하며 일부는 KSO_4^- , Mg는 대부분 Mg^{2+} 이고 일부는 $MgSO_4$, Na는 주로 Na^+ 이온으로 존재하며 일부는 $NaSO_4^-$ 로 존재한다. 음이온으로서 높은 함량을 보이는 S는 주로 SO_4^{2-} 로 존재하며 일부는 $CaSO_4$ 로 존재한다. 그 외에도 지하수에 용존된 각종 1, 2가의 금속이온과 결합하여 다양한 금속염화물 또는 황화이온을 형성한다. 그러나 이들의 존재비율은 극히 낮아 실제로 존재할 가능성은 매우 낮다.

토 의

B의 성인

붕소는 지각을 구성하는 필수원소로서 원시맨틀(10.1 ppm B)에 비하여 대륙지각(110 ± 13 ppm B)에 풍부하다(Anovitz and Grew, 1996). 붕소는 원소화학적 특성상 자연계에서는 홀원소 물질로서 존재하지 않으며, 대개는 붕산 또는 붕산염 광물로서 산출된다. 붕소는 암석, 토양 물에 광범위하게 존재하는 원소이다. 대부분의 토양은 평균적으로 10-20 ppm 이나, 2-100 ppm범위까지 나타나며, 미국의 경우 20-55 ppm 범위이다(McBride, 1994). 마그마 작용 동안에 B는 후기단계의 화성암, 특히 페그마타이트에 농집되는 경향이 있다. 토양으로부터 붕소의 용탈 시간이 길수록, pH가 높을수록 감소한다(Su and Suarez, 2004).

붕소함유 광물은 국제광물협회가 공인하거나, Dana 분류법에 속하는 종류는 현재 231개에 이른다. 붕산염 광물로는 kernite, borax, ulexite, colemanite, 코토아이트, 자이벨리아이트 등이 있으며, Ferrucite의 경우 9.85% B를 함유한다. 전기석과 듀모테에라이트가 비교적 암석에서 흔한 붕소광물이며, 나머지 광물은 산출빈도가 매우

낮다. 분기공과 같이 붕소가 풍부한 곳은 boric acid, borate, boron mineral 등을 함유한다. 그런데 이 지역에서는 특별한 붕소광상의 유형은 보고된 바 없이 특정한 고순도의 붕소광물의 용해와 관련된 가능성은 없다.

붕소비료의 경우 붕산염(borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)에 11.3%B, 붕소산(boric acid, H_3BO_3) 17.5%B, 붕소비료(fertilizer borate, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$)에 15.07%B, 무수붕산염(anhydrous borax, $Na_2B_4O_7$) 21.1%B 등이 사용되는데 이들은 지하수와 같은 묽은 용액에서는 monomer로 해리된다(Bohn *et al.*, 1979). 따라서 B비료기원인 경우 B와 Na는 관련성이 있어야 한다. 그러나 본 지역에서는 이같은 상관성은 관찰되지 않아 비료기원일 가능성은 없다고 볼 수 있다. 본 지하수의 경우 외부의 오염에 의한 가능성은 없는 것으로 보인다. 왜냐하면 질산성질소의 함량은 비교적 낮으며, 이와 N, Cl, B간에는 상관성이 나타나지 않기 때문이다. 공심도가 증가할수록 증가하며, Sr과도 비례하는 특성을 보이므로 이는 지하수시스템 즉 물-암석반응의 결과로 기인하는 현상으로 보아야 타당하다. 본 연구지역의 붕소의 K는 상관관계가 거의 없이 나타나는데, 이는 점토광물이나 퇴적암의 상호작용에 의한 것은 아니다. 퇴적학적으로 볼 때, 염수침입을 받은 적이 있는 고기 해안지대일 가능성은 전혀 없다. 따라서 화산활동이나 열수활동 지역에서 흔히 붕소가 함유되는 것을 볼 때, 이는 백악기말-신생대초의 유천층군 화산활동과 관련되었을 가능성이 가장 높다. 이는 고기 화산암과 관련된 것으로 생각된다.

Br의 성인

국제광물협회(IMA)에서 공인된 브롬함유 광물은 고작 16종에 불과할 정도로 희소한데, 브롬 함유량이 가장 높은 광물은 Bromargyrite($AgBr$)로서 Br42.3%이며, 대부분은 Kuzminite($Hg_2[Br,Cl]_2$)과 같은 브롬화수는 광물류가 주를 이룬다. 이같은 사실은 광화대인 일반적인 결정질암 대수층에서 물-암석반응을 통하여 브롬광물이 용해되어 지하수로 유입될 가능성은 매우 낮음을 지시한다.

본 지하수의 경우 질소와 브롬간에는 상관관계가 성립하지 않아 보륨화합종이 해리되어 형성된 것은 아닐 것으로 볼 수 있다. 물 속의 Br과 Cl이온은 자연적인 지질환경에서 비반응성(conservative)이 가장 큰 화학적으로 안정한 이온으로 알려져 Br과 Cl의 함량비는 지하수중의 염의 기원을 추적하는데 널리 이용되고 있다. (Davis *et al.*, 1998). 즉, 이들은 다른 원소와 반응하지 않을 뿐만 아니라, 환원환경에서 침전하지 않고, 다른 광물이나 유

Table 3. Activity of chemical species in groundwater calculated by PHREEQC.

species	1	2	3	4	4s	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
B															
H ₃ BO ₃	3.70E-05	3.84E-05	6.41E-05	2.97E-04	3.63E-05	1.69E-04	6.07E-05	3.38E-04	7.31E-05	3.68E-04	6.21E-05	5.06E-05	4.12E-04	2.11E-04	1.14E-04
H ₂ BO ₃ ⁻	9.35E-07	4.92E-07	6.95E-07	1.09E-05	4.10E-06	9.60E-06	3.81E-06	4.18E-06	1.81E-06	1.66E-05	1.74E-06	1.21E-06	1.51E-05	3.82E-06	1.80E-06
Br															
Br	2.27E-05	3.73E-05	2.89E-05	2.98E-05	1.89E-05	1.89E-05	2.51E-05	2.51E-05	2.23E-05	2.54E-05	2.71E-05	2.74E-05	1.09E-05	2.73E-05	2.73E-05
Ca															
Ca ²⁺	1.48E-03	1.25E-03	9.69E-04	6.00E-04	1.14E-03	4.02E-04	1.53E-03	9.40E-04	1.10E-03	9.21E-04	1.44E-03	1.69E-03	1.03E-03	1.36E-03	1.38E-03
CaSO ₄	8.02E-06	5.06E-05	5.08E-05	5.08E-04	8.12E-05	6.34E-05	9.33E-05	1.76E-04	4.53E-05	3.73E-04	3.48E-05	7.54E-05	6.92E-05	9.97E-05	7.64E-05
CaOH ⁺	1.58E-08	5.96E-09	3.77E-09	7.91E-09	4.64E-08	8.21E-09	3.34E-08	4.93E-09	9.80E-09	1.49E-08	1.41E-08	1.40E-08	1.35E-08	8.60E-09	7.58E-09
Cl															
Cl ⁻	5.58E-05	7.34E-04	3.25E-04	1.61E-03	5.97E-04	7.96E-04	7.96E-04	2.78E-04	2.98E-04	3.58E-04	4.58E-04	8.19E-04	6.57E-04	6.42E-04	6.32E-04
K															
K ⁺	4.17E-05	2.97E-05	3.93E-05	2.77E-04	4.23E-05	3.29E-05	1.37E-05	9.47E-06	3.39E-05	2.24E-05	2.24E-05	3.65E-05	2.24E-05	2.72E-05	3.09E-05
KSO ₄	6.73E-09	3.80E-08	6.59E-08	7.48E-06	9.60E-08	6.51E-08	7.61E-08	1.25E-08	4.38E-07	1.76E-08	5.29E-08	4.81E-08	6.43E-08	5.54E-08	5.54E-08
Mg															
Mg ²⁺	6.57E-04	4.06E-04	3.72E-04	5.28E-04	1.11E-03	7.27E-04	4.74E-05	2.93E-04	9.09E-05	6.87E-04	9.29E-04	8.64E-04	7.48E-04	8.19E-04	8.19E-04
MgSO ₄	2.97E-06	1.54E-05	1.89E-05	4.30E-04	7.57E-05	4.40E-05	7.36E-06	1.16E-05	3.54E-05	1.65E-05	4.12E-05	5.60E-05	5.42E-05	4.49E-05	4.49E-05
MgOH ⁺	2.29E-08	1.18E-08	1.08E-08	5.07E-08	3.28E-07	1.37E-07	8.10E-10	1.90E-08	1.07E-08	5.77E-08	6.64E-08	8.30E-08	4.06E-08	3.87E-08	3.87E-08
Na															
Na ⁺	2.10E-03	1.48E-03	1.38E-03	1.53E-02	1.28E-03	1.56E-03	2.60E-03	6.49E-04	5.49E-03	6.99E-04	7.53E-04	1.20E-03	8.51E-04	9.79E-04	9.79E-04
NaSO ₄ ⁻	3.06E-07	1.57E-06	1.89E-06	3.38E-04	2.38E-06	2.48E-06	1.30E-05	6.99E-07	5.79E-05	4.39E-07	8.72E-07	2.10E-06	1.61E-06	1.40E-06	1.40E-06
SO ₄ ²⁻	3.32E-05	2.33E-04	2.94E-04	4.75E-03	4.00E-04	8.85E-04	3.38E-04	1.14E-03	2.32E-04	2.28E-03	1.34E-04	2.47E-04	3.79E-04	4.04E-04	3.06E-04
CaSO ₄	8.02E-06	5.06E-05	5.08E-05	5.08E-04	8.12E-05	6.34E-05	9.33E-05	1.76E-04	4.53E-05	3.73E-04	3.48E-05	7.54E-05	6.92E-05	9.97E-05	7.64E-05
MgSO ₄	2.97E-06	1.54E-05	1.89E-05	4.30E-04	7.57E-05	3.59E-05	4.40E-05	1.30E-05	1.16E-05	5.79E-05	1.65E-05	4.12E-05	5.60E-05	5.42E-05	4.49E-05
S															
NaSO ₄ ⁻	3.06E-07	1.57E-06	1.89E-06	3.38E-04	2.38E-06	2.02E-05	2.48E-06	7.36E-06	6.99E-07	3.54E-05	4.39E-07	8.72E-07	2.10E-06	1.61E-06	1.40E-06
Si															
SiSO ₄	8.77E-08	2.84E-07	1.16E-06	2.97E-05	8.62E-07	4.10E-07	4.80E-06	1.69E-07	1.09E-05	2.22E-07	5.11E-07	3.16E-06	1.32E-06	4.09E-07	4.09E-07
SiO ₄	1.11E-08	7.27E-08	5.65E-08	8.14E-08	5.24E-08	7.57E-08	8.37E-08	2.32E-08	9.19E-08	3.59E-08	5.09E-08	6.86E-08	1.34E-07	8.40E-08	8.40E-08
H ₄ SiO ₄	9.38E-05	1.25E-04	5.75E-05	6.73E-05	9.35E-05	8.73E-05	1.32E-04	1.23E-04	1.76E-04	1.50E-04	1.45E-04	7.71E-05	2.00E-04	1.63E-04	1.31E-04
H ₃ SiO ₄ ⁻	4.08E-07	3.19E-07	1.29E-07	5.07E-07	2.18E-06	1.02E-06	1.76E-06	2.61E-07	8.96E-07	1.39E-06	8.67E-07	3.93E-07	1.51E-06	6.29E-07	4.41E-07
Sr															
Si ²⁺	1.74E-05	7.40E-06	2.32E-05	3.70E-05	1.28E-05	1.67E-05	7.03E-06	2.76E-05	4.30E-06	2.83E-05	9.62E-06	1.20E-05	4.94E-05	1.90E-05	7.76E-06
SrSO ₄	8.77E-08	2.84E-07	1.16E-06	2.97E-05	8.62E-07	2.50E-06	4.10E-07	4.80E-06	1.69E-07	1.09E-05	2.22E-07	5.11E-07	3.16E-06	1.32E-06	4.09E-07

기물에 흡착되지 않으며, 비용해성 침전물을 형성하지도 않는다(Fetter, 1993). 조병욱 외(2003)에 따르면 울산광역시에서 조사된 171개소 지하수의 42%는 Br 0.08 mg/L 이상을 보이는데, Br:Cl의 비를 계산한 결과, 공업지대에 위치한 지하수 시료인에서 Br의 부화가 관찰된 바 있다. 또한 임현철(2005)에 따르면 울산지역 216개소의 지하수내 Br함량은 인간활동이 활발한 구역에서 비교적 높게 나타났다. Table 1에서 보듯이 본 지하수의 경우 C/Br 비는 5.21~30.70 범위인데 이는 염소가 상당히 결핍되어 있음을 지시한다. Cl/Br ratio가 낮은 경우 인간활동에 의한 오염의 가능성이 있다. 대부분의 경우 Cl/Br의 비는 염소비가 과량인 경우 도로제설염, 산업시설, 농업비료, 염의 용해, 지하의 초생수의 방출 등으로부터 유래한다(Davies et al., 2001). 일반적으로 해수침입에 의해 영향을 받은 지하수의 Br:Cl 함량비는 해수의 Br:Cl 함량비와 유사하며(Richter and Kreitler, 1993), 해수에서 Br과 Cl의 함량비는 Cl/Br는 290 또는 Br/Cl 비는 34.7 ± 10^4 로 알려져 있다(Morris and Riley, 1966). 해수보다 낮은 시료는 인간 활동에 의한 염소이온의 유입 즉, 하수의 누수 등에 의한 Cl의 유입 때문이다(Vengosh and Pankratov, 1998). 영천 북산면의 경우 강설이 적은 곳이기 때문에 도로제설용 염화칼슘 사용에 의한 염소증가 가능성은 없다고 보아야 한다. 그러므로 염소의 결핍원인, 또는 Br의 부화의 원인을 다른 요인에서 찾아야 한다.

대부분의 마그마, 또는 화산분출물에서 가장 중요한 휘발성분은 물, 황, 이산화탄소, 할로젠원소이다. 특히 브롬과 염소는 마그마에서보다는 화산암에서 함량이 더 높다(Aiuppa et al., 2009). 이승구 외(2005)에 따르면 국내 대표적인 고온성 온천수(11개소)의 경우 Br의 함량범위는 0~8.6 mg/L이고, Sr이 높은 백악기화강암 분포지인 온천에서 가장 높는데, Br함량은 해운대(8.6 mg/L) > 포항(3.62 mg/L) > 동래(1.63 mg/L) > 마금산(1.37 mg/L)로 높고, 이곳에서는 Ca, SO₄도 높다. 이로 볼 때 화성암에서 높음을 알 수 있다. 마그마나 화산작용과 관련된 열수는 화산활동의 양태와 휘발성분의 화학조성을 변화시키므로 화산시스템에서는 주요 금속성분(W, Cu, 의 용해, 운반, 침전작용을 야기하는데(Yardley, 2005), 본 조사지역 지하수에서는 이들의 함량은 매우 낮거나 대부분 검출되지 않는다. 황산이온이 1,000 mg/l 이상으로 매우 높게 함유되는 지하수 시료에서도 금속원소의 용존상황은 미미하다. 이는 이들 지역 지하수는 중성~약알칼리성을 보이는 환경이므로 흑시 금속원소가 용존되어 있더라도 결정으로 침전되어 있으므로 지하수 수질분석에서는 그 특징을 인지

할 수 없게 된다. 요약하면 본 지역에서의 Br은 주로 지질과 관련되거나 Cl/Br를 볼 때 외부 오염물의 유입에 의한 특징도 있다고 볼 수 있다.

Sr의 성인

Sr을 함유하는 가장 대표적인 광물로는 Sr함유량이 47.7%인 셀레스틴(celestine, SrSO₄)과 스트론튬탄산염의 일종인 Sr 함유량 59.35%인 스트론티아나이트(strontianite, SrCO₃)이 가장 대표적인 광물인데, 국제광물협회(IMA)에 공인된 Sr함유 광물종은 총 169개에 이른다. Sr광물은 주로 부수광물로 나타나거나, 렌즈상의 석고, 경석고, 암염과 관련된 퇴적암 부근이나 셰일, 이회암(marl), 사암에 분산되기도 한다. 암석이나 토양에서 흔하며, 고체폐기물 지역이나 인산염비료 사용에 관련된다. 스트론튬은 암석과 토양의 풍화작용을 통하여 지하수나 지표수로 유입되거나, 폐기물로부터 직접 방출되어 대수층이나 하천수로 유출된다(US Dept. Health and Human Services, 2004).

Sr은 Ca에 비하여 활성도가 높기 때문에 Ca를 치환하기 쉬운데 본 지하수의 경우 Ca와 Sr의 상관성은 인지되지 않는다. Sr은 유사한 원소인 Ca, Mg와도 치환관계를 보이지 않는다. Sr/Cl의 비(mass ratio)는 해수(0.000413)인데 반해, 본 지역 지하수는 평균 0.19, 0.03~0.99로 매우 높다(Table 1). 이는 염수, 고염수, 증발암과는 무관한 특성으로 보아야 한다. 그 보다는 지질특성에서 그 원인을 찾을 수 있다. 예를 들면 경북 경주군과 영천군에 이르는 채약산화산암의 알칼리현무암내 Sr의 함량은 194~1667 ppm으로 다소 높게 나타난다(윤성호, 1998). 이처럼 화성암에서 Sr함량이 높은 예로서 러시아 Khibiny massif의 초염기성 알칼리암에서도 Sr함량이 높는데 특히 금홍석-네펠린 광체 발달결과로 물에 많은 Sr이 용해된다(Malinovskii, 2002).

국내 지하수에서도 Sr 함유되는 경우가 흔하다. 이승구 외(2005)에 따르면 국내 대표적인 고온성 온천수(11개소)의 경우, Sr는 0.03~5.03 mg/L 범위이고 1 mg/L 이상은 3개소, 0.5 이하인 곳은 7개소인데 특히 불국사화강암 분포지역에 소재하는 온천인 해운대(5.03 mg/L)를 비롯하여 포항(3.74 mg/L), 동래(1.10 mg/L), 마산의 마금산 0.82 mg/L 순으로 높다. 담양군의 담양리조트온천의 경우 Sr 1.36 mg/L이다.

전남 완도군 고금도 지역의 지하수의 경우 중성 pH, 전이환경의 Redox를 보여주는 데 Sr함량은 0.1~1.16 mg/L 범위 mean 값은 0.46이고 Cl-Sr 상관계수는 0.708로 비교적 높아 해수침투의 가능성을 보여준다(신인현 외, 2002). 지표수의 경우 남한강의 Sr평균치는 0.134 mg/L

로서 북한강의 0.045 mg/L 보다 높는데, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 계절적 변동을 보이지 않으므로 물-암석반응이 지속적으로 일어남을 지시한다(류종식 외, 2003).

영천일대와는 층군이 서로 다르지만 같은 백악기 하양층군에 속하는 지층분포지에서 Sr의 함유특징의 예를 보면 Sr의 기원을 추정할 수 있다. 백악기 퇴적암지역 분포지인 대구광역시 지역 Sr의 경우 함안층에서 평균 3.85 mg/L(N=14, 0.3~9.55 mg/L)이고, 반야월층에서는 평균 2.99 mg/L(N=19, 0~12.48 mg/L)을 보이는데 Sr은 특정 성분이나 물리화학적 수질항목과 관련되는 경향은 보이지 않는다(이인호 외, 2003). 이같은 사실은 Sr은 Ca, Mg가 풍부한 퇴적암과 관련됨을 알 수 있다.

따라서 본 지역에서 Sr이 Na, K와 같은 양이온의 함량과 유사하게 비교적 검출되는 것은 암질특성과 관련되는 것으로 볼 수 있다. 특히 Sr이 B와 정비례 관계를 보이는 특징은 본 역에 널리 분포하는 화산암 대수층과 밀접히 관련될 가능성이 높다.

집수구역의 특징과 지질학적 영향의 가능성

함양지역의 지질학적 특성을 고려하면 남쪽에 분포하는 정호들의 수질은 채약산화산암층의 직접적인 영향을 받을 뿐만 아니라 건천리층의 간접적인 영향도 무시할 수 없다. 그러나, 북쪽에 산재하는 정호들은 북쪽에서 함양되어 서쪽으로 배출되므로 송내동층의 직접적인 영향을 받을 것으로 판단된다. 조사지역 중앙부에 소재하는 정호들(정호번호 4, 5, 6)은 정호의 위치상 송내동층 지역에 소재하지만 지하수 유동특성상 채약산화산암층이 상류부에 인접하고 있을 뿐만 아니라 남서-북동 방향으로 발달하는 단층대의 직간접적인 영향을 받는다. 따라서 이들 정호들의 수질은 채약산화산암류의 간접적인 영향을 배제할 수 없을 것으로 판단된다. 특히 지하수나 지표수의 붕소는 암석과 토양의 풍화작용, 오염물의 유입, 지하수의 물-암석반응을 통하여 방출된다. 붕소는 여러 화산 용천수에서도 흔한데, 이 경우는 지열수 지역으로부터 붕소가 풍부한 유체의 순환과 관련된다(Bianchini *et al.*, 2005).

경북 영천군 북안면 일대는 백악기 하양층군의 이질 퇴적암류와 유천층군의 알칼리화산암류가 광범위하게 분포하며, 변성암이나 산성암 계열의 심성암은 존재하지 않는다. 따라서 페그마타이트나 광상형성에 의한 붕소광물의 집적이나 전기석, 듀모티어라이트 류를 비롯한 붕소 함유 광물이 분포할 가능성이 없으므로 이들 광물의 용해작용의 영향에 따른 가능성은 없다. 그러므로 이 채약산화산암을 중심으로 한 이 지역의 지질특성 및 약간의

외부적인 유입에 기인하는 것으로 보인다. 그러나, 여전히 B, Sr, Br의 경우 안정동위원소비를 이용한 추가적인 기법을 적용할 필요가 있다.

결론

본 연구지역의 지하수의 수질유형은 Ca-HCO₃가 가장 흔하며, Na-Cl형, Ca-SO₄형, Na-HCO₃형이다. 일부 성분들간에는 상관성이 높다. 그럼에도 붕소와 높은 결정계수를 보이는 성분은 Sr 뿐이며, 공심도, EC, pH, Eh, 주요 성분들은 붕소의 함유량과 거의 무관하다. 질소이온은 공심도가 깊을수록 감소하고, 붕소와 SO₄이온은 증가하는 경향을 보인다. B-Sr와 Sr-SO₄간의 결정계수는 각각 0.65, 0.64로 상관성이 높다. SO₄/Cl의 비는 지하수에 다량의 SO₄ 이온이 유입되거나, 염소결핍 현상의 가능성을 지시한다. 화학종의 존재형태를 계산결과 B는 대부분 H₃BO₃형을 가지며, 일부는 H₂BO₃로서 존재한다. Br은 Br⁻ 이온으로서만 존재한다. Sr은 대부분 Sr²⁺로서 존재하며, 일부는 SrSO₄로 존재한다. 중정석, 카올리나이트, 일라이트, K-운모, 스멕타이트와 같은 점토광물군은 과포화 상태이며, 실리카 광물, 석고, 경석고, 활석, 녹니석, 크리소타일, 장석, 등은 거의 포화상태에 근접한다. 셀레스타이트의 포화지수는 -2.23~-0.13 범위로서 여전히 불포화상태이다. B, Sr의 경우 본 역에 널리 분포하는 백악기말-신생대초의 유천층군 화산암과 관련되었을 가능성이 높다. 본 지역에서의 Br은 주로 지질과 관련되나 외부 오염물의 유입에 의한 특징도 있다.

사사

이 연구의 수질분석은 한국기초과학연구원(KBSI) 대구센터에서 이루어 졌으며 이에 감사드립니다. 이 논문은 2008년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-C00929).

참고문헌

- 김상욱, 1986, 경상분지에서 후기 백악기 화성활동에 관한 연구, 이상만 교수 송수기념논문집, 167-194.
 김상욱, 황상구, 양관석, 이윤종, 고인석, 1999, 채약산 현 무암질암류의 암석학적 특징 및 각섬석 지질압력계의 적용, 암석학회지, 8, 92-105.
 동아일보, 2004, 3월 11일자.
 류종식, 이광식, 장호환, 김용제, 2003, Geochemistry and isotope compositions of the Han River, Korea,

- 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회, 9. p435-437. 부산일보, 2006, 11월 22일자.
- 신인현, 박천영, 안건상, 정연중, 2002, 전남 고금도 지역 지하수의 수리지구화학, 지구과학회지 23, 474-485.
- 윤성효, 1998, 유천화산암 분포지 북부 백악기 채약산화산암의 암석화학 및 스트론튬 동위원소 조성, 지질학회지, 34, 161-171.
- 이승구, 김통권, 이진수, 송윤호, 2005, 우리나라 고온성 온천수에 함유된 희토류원소의 지구화학적 특징, 지질학회지, 41, 35-44.
- 이인호, 조병욱, 이병대, 2003, 대구시 퇴적암 분포지역의 지하수에 대한 환경지화학적 특성, 지질공학회지, 131-16.
- 임현철, 2005, 토지이용도별 울산지역 지하수의 수질특성, 지구물리, 8, 145-152.
- 조병욱, 이병대, 윤욱, 임현철, 2003, 지하수의 Br:Cl 함량비를 이용한 울산지역 해수침입 연구, 자연환경지질, 36, 339-347.
- 주승환, 진명식, 윤현수, 김동학, 1982, Rb/Sr년대 측정 연구(서산화강편마암 및 화강암, 평해 온정리화강암, 기타지역 화강암), 한국동력자원연구소 조사연구보고서, 13, 193-208.
- 차문성, 윤성효, 안호건, 1985, 경상분지 동남부의 환상 구조; 채약산안산암에 대하여, 부산대학교 자연과학논문집, 40, 337-346.
- 환경부, 2009, 물산업지원팀 보도자료(2009/06/18).
- Aiuppa, A., D.R. Baker, and J.D. Webster, 2009, Halogen in volcanic systems, Chem. Geol., 263, 1-18.
- Anovitz, L.M. and Grew, E.S., 1996, Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Vol. 33, Mineral. Soc. America.
- Berndt, M.E. and Seyfried Jr., W.E., 1990, Boron, bromine, and other trace elements as clues to the fate of chlorine in mid-ocean ridge vent fluids, Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 2235-2245.
- Bianchini, G., Pennisi, M., Cioni, R., Muti, A., Cerbai, N., and Kloppmann, 2005, Hydrochemistry of the high-boron groundwaters of the Cornia aquifer(Tuscany, Italy), Geothermics, 34, 297-319.
- Bohn, H.L. and McNeal, B.L., O'Connor, G.A., 1979, Soil Chemistry, John Wiley & Sons. 329p.
- Davis, S.N., D.O. Wittemore, and J.F. Martin, (1998) Use of chloride/bromide ratios in studies of portable water. Groundwater, v. 36, p. 338-350.
- Davis, S.N., DeWayne Cecil, L., Zreda, M., and Moysey, S., 2001, Chlorine-36, bromide, and the origin of spring water, Chem. Geol., 179, 3-16.
- Drever, J. I., 1988, The Geochemistry of Natural Waters, 2nd Ed., Prentice Hall, Inc. p437.
- Eriksson, P.G., Reczkom B.F.F., Piper, D.P., 1996, An interpretation of boron content within a Paleoproterozoic volcano-sedimentary succession: Pretoria Group, Transvaal Supergroup, South Africa, Precambrian Research, 78, 273-287.
- EPA, 2006, Health effects support document for boron, EPA-822-R-06-005.
- Fetter, C.W. (1993) Contaminant Hydrogeology. New York, Macmillan Publishing Co., 458p.
- Malinovskii, D. N, 2002, Strontium migration in groundwater of fluvioglacial sediments in the Khibiny massif, Water Resources, 29, 252-255.
- McBride, M.B., 1994, Environmental Chemistry of Soils, 406p Oxford Univ. Press.
- Morris, A.W. and Riley, J.P (1966) The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratios in seawater, Deep-sea Research and Oceanographic Abstracts 13, p. 699-705.
- Richter, B.C. and Kreitler, C.W (1993) Geochemical techniques for identifying sources of groundwater salinization: Boca Raton, FL, C.K. Smoley, 258p.
- Su, C. and Suarez, D.L., 2004, Boron release from weathering of illite, serpentine, shales, and illite/palygorskitic soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 96-105.
- US Dept. Health and Human Services, 2004, Toxicology profile for strontium, 445p.
- USGS, 2007, PHREEQC. A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. v2. 14.3-2411.
- Vengosh, A. and Pankratov, I., 1998, Chloride/bromide and chloride and/fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated groundwater, Groundwater, v. 36, p.815-824.
- Vengosh, A., Gill, J., Davissou, M.L., and Huddon, G.B., 2002, A multi isotope(B,Sr,O,H,C) and age dating(3H, 3He, 14C) study of groundwater from Salinas Valley, California: hydrochemistry, dynamics, and contamination processes. Water Resour. Res, 38, 1-17.
- WHO, 1993, Guidelines for drinking water quality, 43-46.
- Yardley, B.W.D., 2005, Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation, Econ. Geol., 100, 613-532.

2009년 4월 29일 원고접수, 2009년 6월 18일 게재승인

추천요

안동대학교 지구환경과학과

760-749 경북안동시 송천동 388

Tel: 054-820-7735

Fax: 054-822-5467

(주)하천환경종합기술연구소

706-101 대구시 수성구 범어동 197-2

E-mail: mordenite@hanmail.net

이진국

(주)하천환경종합기술연구소

706-101 대구광역시 수성구 범어동 197-2

Tel: 053-755-0886

E-mail: leejkk@hanmail.net

이창주

안동대학교 지구환경과학과
760-749 경북 안동시 송천동 388번지
Tel : 054-820-7735
Fax : 054-822-5467
E-mail : qjaanfehd12@hanmail.net

정교철

안동대학교 지구환경과학과
760-749 경북 안동시 송천동 388
Tel : 054-820-5753
Fax : 054-822-5467
E-mail : jeong@andong.ac.kr

박기호

(주)하천환경종합기술연구소
706-101 대구광역시 수성구 범어동 197-2
Tel: 053-755-0886