

경북지역 주요 약수의 지화학과 침전물의 광물학적 특성

Geochemistry and Mineralogical Characteristics of Precipitate formed at Some Mineral Water Springs in Gyeongbuk Province, Korea

추 창 오(Chang Oh Choo) · 이 진 국(Jin Kook Lee)*

하천환경종합기술연구소

(Ecological River Environmental Technology Institute, Daegu 706-821, Korea)

요약 : 경북 일원에 분포하는 일부 약수탕(7개)의 침전물의 광물학적 특징을 수질과 관련하여 고찰하였다. 약수탕의 수질유형은 Ca-HCO₃, Na(Ca)-HCO₃, Ca-SO₄로 나타난다. 약수의 가장 풍부한 화학성분은 Ca, Fe, HCO₃⁻이다. 대부분의 pH는 5.76~6.81 범위를 보이지만, 황수탕의 경우는 예외적으로 pH 2.8의 강산성을 보인다. 수질분석치를 근거로 한 포화지수 계산에 따르면 모든 약수는 철산화물, 철수산화광물에 대하여 과포화상태에 놓여 있어 이들 광물들은 쉽게 침전될 수 있을 것으로 예측된다. 침전물의 입도분석결과에 따르면 침전물은 다양한 입도의 물질로 구성되어 있는데, 이는 수질변화에 민감한 함철광물의 상변화 가능성 또는 여러 광물종의 혼합물의 존재를 지시한다. 대체로 적갈색 침전물의 입자가 연갈색 침전물에 비하여 더 크다. XRD, SEM분석결과 주요 광물들은 페리하이드라이트(2-line type), 슈베르트마나이트, 침철석 및 방해석로 구성되며, 규산염광물과 망간산화물이 소량 수반된다. 대부분의 약수탕에서 가장 풍부한 광물은 페리하이드라이트인데, 이것의 입자크기는 0.1~2 μm 범위이며, 평균 0.5 μm의 구형의 극미립질이 주를 이룬다. pH가 매우 낮은 황수탕에서는 슈베르트마나이트가 특징적으로 형성된다. 철박테리아의 일종인 *Gallionella ferruginea*는 신선약수탕에서 흔하게 관찰되는데, 극미립질 구형의 철산화물 입자들이 *Gallionella stalk* 표면에 치밀하게 분포한다. 이 같은 특징은 *Gallionella* 박테리아의 활동이 철광물의 형성에 직접적인 영향을 주는 것임을 의미한다. 조사된 약수탕의 수질특징과 침전광물의 형성은 서로 밀접한 관련성을 가지는 것으로 나타났다.

주요어 : 약수탕, 침전물, 페리하이드라이트, 슈베르트마나이트, 방해석, 철박테리아 *Gallionella ferruginea*

ABSTRACT: Mineralogical characteristics of secondary precipitate formed at some mineral water springs in Gyeongbuk Province, Korea were studied in relation to water chemistry. The chemical water types of mineral water springs are mostly classified as Ca-HCO₃ type, but Na(Ca)-HCO₃ and Ca-SO₄ types are also recognized. Ca, Fe, and HCO₃⁻ are the most abundant components in the water. The pH values of most springs lie in 5.76~6.81, except Hwangsu spring having pH 2.8. Saturation indices show that all springs are supersaturated with respect to iron minerals and oxyhydroxides such as hematite and goethite. The result of particle size analysis shows that the precipitate is composed of the composite with various sizes, indicating the presence of iron minerals susceptible to a phase transition at varying water chemistry or the mixtures consisting of various mineral species. The particle size of the reddish precipitate is larger than that of the yellow brown precipitate. Based on XRD and SEM analyses, the precipitate is mostly composed of ferrihydrite (two-line type), goethite, schwertmannite, and calcite, with lesser silicates and manganese minerals. The most abundant mineral formed at springs

*교신저자: leejkk@hanmail.net

is ferrihydrite whose crystals are 0.1~2 μm with an average of 0.5 μm in size, characterized by a spherical form. It should be interestingly noted that schwertmannite forms at Hwangsu spring whose pH is very low. At Shinchon spring, Gallionella ferruginea, one of the iron bacteria, is commonly found as an indicator of the important microbial activity ascribed to the formation of iron minerals because very fine iron oxides with a spherical form are closely distributed on surfaces of the bacteria. A genetic relationship between the water chemistry and the formation of the secondary precipitate from mineral water springs was discussed.

Key words : mineral water springs, precipitate, ferrihydrite, schwertmannite, calcite, Gallionella ferruginea

서 언

예로부터 약수는 건강에 특별한 효험이 있어 동서고금을 막론하고 널리 그 가치를 인정받아왔으며, 소위 광천수(mineral water spring)나 약수(medicine spring water)로 부르기도 한다. 전통적인 약수탕의 경우 일반적인 지하수에 비하여 특이성분을 다량 함유하고 있으며, 대체로 자분정 형태를 취하기 때문에 오래 전부터 발견되어 이용되는 등 그 역사가 매우 깊다. 그러나 최근에는 도시 근교 야산이나 계곡에 소재하는 웅달샘, 자분정, 용천수 등의 천부지하수를 약수로 지칭하기도 하며(김종근과 이재영, 1997), 일반인들은 심지어 민방위 비상급수용 지하수시설조차 약수터로 부르기 때문에 전통적인 약수와 구분되지 않는 실정이다. 특히 환경부나 지자체의 수질감시 발표 자료에서조차 이를 혼동하여 사용하고 있으므로 약수의 개념을 재정립할 필요가 있다. 게다가 최근 들어 전통적인 약수탕에서도 수량이 부족한 경우 심부지하수공을 개발하여 사용하는 추세에 있어 광물질 함량이 높은 자분정을 일컫던 고전적인 약수탕의 개념은 모호한 실정이다. 그럼에도 유서 깊은 약수탕은 여전히 많은 국민들이 애용하는 훌륭한 관광자원으로서 그 가치를 지닌다. 국내 약수의 경우 특정한 이온성분이 일반 지하수에 비하여 과량으로 함유되어 있어 장기간 음용할 경우 건강에 위해를 줄 수 있기 때문에, 환경부의 먹는물 수질기준을 적용할 경우 음용수로서 부적합 판정을 받는 경우가 흔하다(환경부, 2008). 그런데 전통적인 약수에 일반 음용수 수질기준을 적용하는 것은 약수의 특화차원에서 볼 때 유감스러운 일이므로 전통적인 약수에 국한하여 건강에 적절한 범위안에서 별도의 수질기준을 적용할 필요가 있다.

국내의 전통적인 약수는 주로 충북, 경북, 강원도 일원에서 산출되는데 탄산을 다량으로 함유하기 때

문에 탄산수, 탄산약수로 부르기도 한다. 수질과 안정동위원소를 이용한 성인 연구에 따르면 대부분의 탄산약수의 수질유형은 Ca-HCO_3 이고, 탄산수 내 CO_2 는 대부분 심부기원이나, 일부는 탄산염암의 영향을 받은 것으로 나타났다(정찬호와 정기영, 1999; 윤정아, 2000; 정찬호와 이진국, 2000; 김건영 외, 2001; 정찬호 외, 2001; 정찬호, 2002).

국내 약수의 경우 탄산이온 외에도 철분과 황이 과량으로 포함되어 있어 약수탕이나 주변 수로에는 적갈색, 홍적색, 연갈색, 흰색 등의 침전물이 흔히 형성되어 있다. 고농도로 철, 황을 함유하는 일부 약수의 수질특징은 탄산이온, 유해 중금속 성분을 제외한다면 어떤 의미에서는 산성광산배수(AMD)와 유사하다고 볼 수 있다. 일례로 영천시 고경면에 소재하는 황수탕은 독특한 맛 때문에 오래 전부터 널리 애용되어 왔지만, 음용수 수질 부적합으로 인해 현재 사용이 금지된 상태이다. 황수탕의 수질은 pH 3 이하의 강산성이며, Al, Mn, Zn, Cu, Cd 등과 같은 유해중금속이 음용수 수질기준치를 훨씬 초과하는데, 이는 일반적인 폐광산의 유출수에 가깝다. 따라서 불분명한 효능과 맹신을 타파하고, 전통 약수탕을 안전하게 보존하기 위해서는 과학적인 수질평가와 체계적인 관리시스템이 필요하다.

이 연구의 목적은 경상북도 일원에 분포하는 일부 유명 7개의 약수탕을 대상으로 약수탕 바닥이나 주변을 피복하고 있는 침전물의 구성 물질을 광물학적으로 규명하고, 수질과의 지화학적 관련성을 고찰하는 데 있다. 이를 위하여 수질분석과 포화지수 계산, 침전물에 대한 X선회절분석(XRD), 적외선분광분석(IR), 입도분석, 전자현미경(SEM)에 의한 관찰과 화학분석(EDS)을 수행하였다. 현재로서는 우리나라의 약수탕에서 쉽게 관찰할 수 있는 침전물의 광물학적, 지화학적 특성은 거의 알려져 있지 않다.

약수별 산출특징과 지질

약수가 발달하는 경북 북부지역의 지질은 백악기 경상누층군에 속하는 퇴적암류, 화산암류 및 화강암류가 주를 이룬다(그림 1). 오전, 달기, 신안, 황수탕은 하천에 인접하여 발달한다. 약수탕에는 각종 침전물이 다양한 형상으로 형성되어 있다(그림 2). 주요 약수탕 분포지의 지질특성은 다음과 같다.

오전약수탕(M-1)은 경북 봉화군 몰야면 오전리에 소재하며, 선캠브리아기의 변성암류가 기반암으로 분포하고, 이를 백악기 춘양화강암이 관입하고 있다. 약수탕이 위치하는 지역은 흑운모편마암, 석영장석편마암이 분포한다. 흑운모편마암은 주로 석영, 흑운모, 사장석, 미사장석으로 구성되며 소량의 백운모, 규선석, 저어콘, 녹니석, 자철석, 인회석, 석류석이 수반하며, 석영장석편마암은 주로 석영, 미사장석, 사장석으로 구성되며, 근청석, 백운모, 견운모, 자철석, 저어콘이 수반광물로 산출된다(손치무와 김수진, 1963). 오전약수탕은 오전리에 발달하는 계곡상류부에 위치하며, 약수탕 바닥에는 담갈색의 침전물이 형성되어 있다. 오전약수의 CO₂기원은 유기기원으로 추정된 바 있다(윤정아, 2000).

다덕약수탕(M-2)은 경북 봉화군 봉성면 우곡리에 소재하는데, 이 지역에는 원남층이 광범위하게 발달하며, 이를 시대미상의 각섬석화강암과 주라기 춘양화강암이 관입하고 있다(손치무와 김수진, 1963). 다덕약수탕지역에 광범위하게 발달하는 화강암류 내에는 함금은석영맥이 발달한다(박희인 외, 1988). 다덕약수탕은 풍차휴게소를 중심으로 분포하는데 인근에는 수계발달이 불량하고 지형기복이 완만하므로 약수의 수질은 남동측에 소재한 다덕광산(현재 광해방지 복구처리완료)과는 무관한 것으로 판단된다. 약수탕의 바닥에는 연갈색과 적갈색의 침전물이 다량으로 형성되어 있다. 물방울이 튀어 마르면 연갈색의 침전물이 급속히 형성된다.

양향약수탕(M-3)은 경북 영양군 입암면 양향리에 소재한다. 이 지역은 백악기 경상누층군 영영소분지 도계동층이 분포한다. 적색계열의 퇴적암이 특징적인 본 층은 하부의 청량산역암층과는 접이적이며, 정합적인 관계를 보인다. 약수탕 바닥과 벽에는 흰색, 적갈색, 연갈색의 침전물이 호층을 형성하고 있다.

신촌약수탕(M-4)은 경북 청송군 진보면 신촌동에 소재하는데 이 일대의 지질은 백악기 경상누층군 하양층군의 도계동층과 후기에 이를 관입한 화

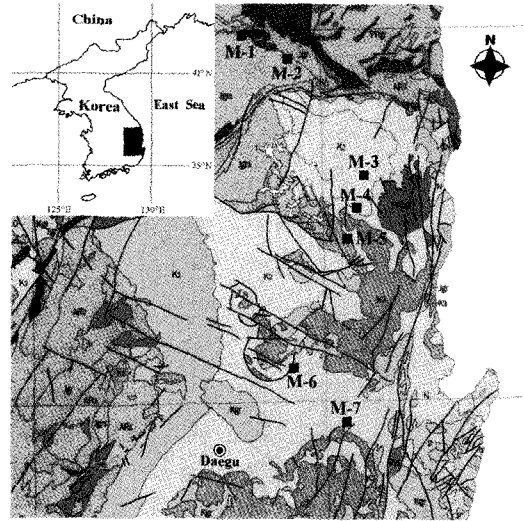


Fig. 1. Sites of some mineral water springs in Gyeongbuk Province and a regional geological map. M-1; Ojeon, M-2; Dadeok, M-3; Yanghang, M-4; Shinchon, M-5; Dalgi, M-6; Shinan, and M-7; Hwangsu. AR2; Archean metamorphic rocks, PALgr; Paleozoic granite, Jgr; Jurassic granite, Kgr; Bukguksa granite, K1; Cretaceous Shindong Group, K2; Cretaceous Hayang Group, K3; Yucheon Group, N; Yeonil Group (modified after KIGAM, 1995).

강암류 및 산성반암류로 구성된다. 대부분의 약수는 도계동층에서 산출되며, 일부는 도계동층과 화강암의 접촉부에서 산출된다. 도계동층은 회백색 사암, 적색 셰일 등으로 구성되며, 방해석과 백운석 등 탄산염광물로 고결되어 있으며, 암석 내의 사장석은 속성작용으로 탄산염화 및 알바이트화 된 것을 쉽게 관찰할 수 있다(정찬호 등, 1999). 신촌동 일대에는 여러 곳에서 약수터가 발달하고 있으며, 적갈색의 침전물이 다량으로 형성되어 있다.

달기약수탕(M-5)은 경북 청송읍 부곡1리에 소재한다. 이 일대의 지질은 주라기의 흑운모화강암류가 광범위하게 발달하며, 계곡의 상류부에는 백악기 경상누층군의 하양층군에 속하는 동화치층, 가송동층 및 도계동층이 분포하는데 이들 퇴적암류는 하부의 흑운모화강암과는 부정합적 관계이다. 본 약수탕지역에는 다수의 약수탕이 분포하는데 수질 특성은 서로 차이가 있다. 안정동위원소 분석결과에 따르면 약수는 강수기원으로 퇴적암대수층에서 함양된 것으로 나타났다(정찬호와 정기영, 1999). 약수터 바닥과 벽에 적갈색의 침전물이 다량으로

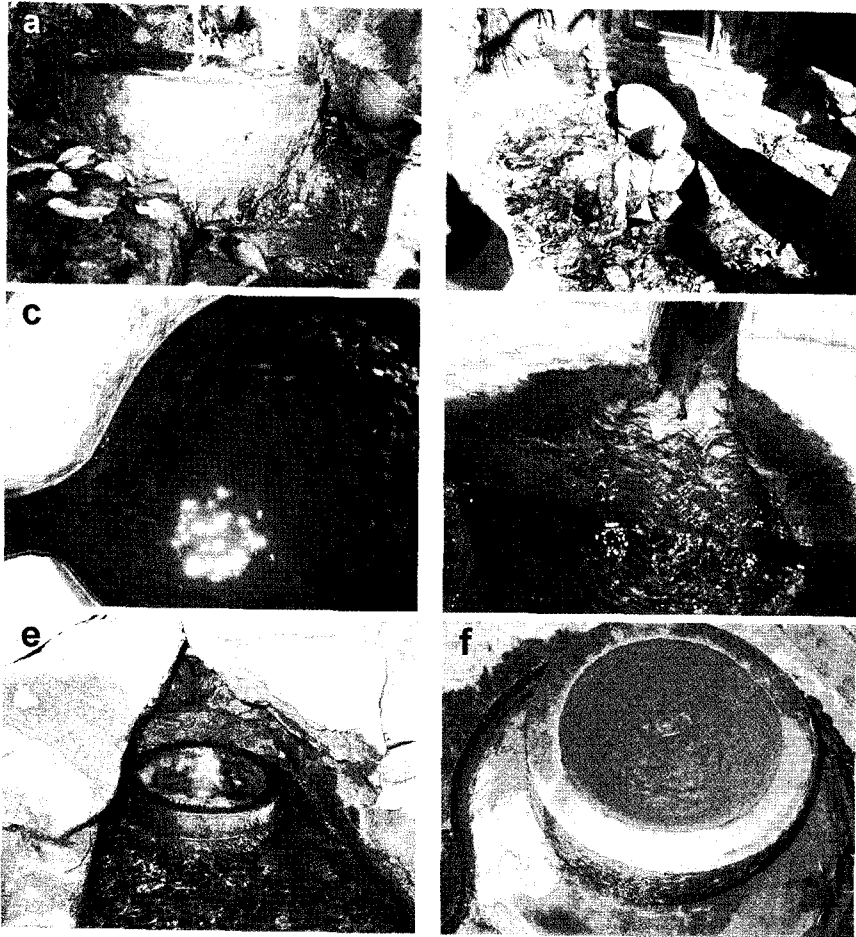


Fig. 2. Photographs of characteristic precipitate formed at the bottom and the wall of mineral water springs. (a) Dadeok, (b) Ojeon, (c) Dalgi, (d) Shinan, (e) Shinchon, (f) Yanghang.

형성되어 있다.

신안약수탕(M-6)은 경북 영천시 화남면 안천3리에 소재한다. 이 일대의 지질은 백악기 하양층군에 속하는 함안층, 반야월층 및 화산암층으로 구성되며, 후기의 석영반암과 화강암류는 이들 퇴적암류를 관입 분포한다(원종관 외, 1980). 약수는 적색 실트암과 셰일로 구성된 함안층 내에서 용출된다. 다른 약수탕에 비하여 침전물의 형성은 불량하며, 적갈색을 띤다.

황수탕(M-7)은 경북 영천시 고경면 덕정리에 소재하는데, 이 지역은 백악기 하양층군에 속하는 송내동층, 채약산층, 건천리층, 및 화강암질 산성암맥, 석영반암, 규장암 등이 분포한다(장기홍 외, 1984). 산성 맥암류의 관입으로 송내동층이 광범위하게 변질되어 있으며, 이와 관련된 광화학작용으로

인해 소규모의 광맥이 발달하는데 이를 대상으로 한 채굴한 흔적도 관찰된다. 약수탕은 화산암체에서 발달하며 침전물의 형성은 다른 약수탕이 비하면 매우 불량하다. 원탕에서는 침전물이 관찰되지 않으나, 약 10 m 하류에서부터 담갈색 침전물이 관찰된다.

연구방법

물 시료를 현장에서 pH, 전기전도도, 산화환원전위, 용존산소량, 수온은 Orion사의 휴대용 수질기로서 측정하였다. 중탄산의 농도는 0.05 N 염산과 지시약을 이용하여 산중화적정법으로 측정하였다. 물은 0.45 μm 멤브레인 필터를 통과시킨 후, 양이온분석용 시료와 음이온분석용 시료로 구분하여 채

Table 1. Water chemistry of mineral water springs. Unit: mg/L. *nd: not detected

	Ojeon	Dadeok	Yanghang	Shinchon	Dalgi	Shinan	Hwangsung
pH	5.8	5.8	6.6	6.3	6.5	6.8	2.8
Temp (°C)	12.9	14.7	11.8	13.0	12.6	12.3	11.6
EC (µS/cm)	497	800	2050	1890	2280	1140	2300
Eh (mV)	53	60	77	70	56	73	310
Na	30.62	35.87	150	166.8	144.20	47.53	7.64
K	6.52	2.74	3.92	6.84	0.08	2.42	0.78
Ca	45.10	122.16	258.02	219.13	12.0	250.84	40.20
Mg	20.40	20.50	99.40	50.95	3.56	43.70	18.70
Si	44.26	37.47	18.45	28.56	52.96	26.47	60.51
Fe	34.95	11.63	0.46	0.56	0.12	0.53	224.43
Mn	0.81	1.19	0.052	2.03	0.02	0.91	7.39
Al	*nd	nd	nd	nd	nd	nd	61.34
Cu	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.98
Pb	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.62
Co	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.29
Ni	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.12
Ag	0.13	0.06	0.10	0.03	nd	nd	0.11
As	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Cd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.06
Bi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ba	0.08	0.05	0.03	0.10	0.01	0.10	0.01
Sr	0.53	0.75	8.79	2.87	0.31	1.62	0.17
Li	0.08	nd	0.12	1.03	nd	0.31	nd
B	nd	nd	0.77	nd	nd	nd	nd
HCO ₃	458	610	2044	1434	2318	885	no data
SO ₄	17.23	20.44	183.65	24.11	25.33	7.50	1582
Cl	4.23	14.80	9.36	22.81	26.35	31.77	nd
Br	2.16	2.92	1.12	nd	nd	nd	2.50
NO ₃	nd	2.97	nd	nd	nd	nd	nd
PO ₄	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

수하였다. 양이온분석용 시료는 현장에서 농질산을 첨가하여 pH 2를 유지시켜 냉장 보관하여 분석실로 운반하였다. 주요 양이온은 유도결합플라즈마(ICP-AES)로써 분석하였고, 음이온은 이온크로마토그래피(IC)로써 분석하였다. MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991)를 이용하여 화학성분의 포화지수(saturation index, SI), 이온강도, 화학종의 존재형태(chemical speciation)를 계산하여 특정광물이 침전될 수 있는 가능성과 화학종의 거동특성을 검토하였다.

침전물 시료분석의 경우, 비정질 또는 젤(gel)상태로 산출하기 때문에 시료 채취 시 주의를 요하는데, 특정한 색깔별로 주사기와 스테인레스 깔을 이

용하여 채취하였다. 침전물의 입도분포는 레이저입도분석기(Malvern사의 Mastersizer 2000)를 이용하여 습윤상태의 침전물 시료를 1,000 ml 비커의 물에 충분히 분산시킨 상태에서 측정하였다. 침전물 시료는 점성이 있어 측정동안 응집을 최대한 방지하기 위하여 초음파를 10분간 가한 상태에서 입자크기를 측정하였다. 각 시료마다 5회씩을 반복하여 측정함으로써 가능한 측정오차를 최소화하였다.

침전물을 상온에서 건조시켜 분말시료로 제작한 후에, 구성광물성분 분석을 위하여 X선 회절분석(X-ray diffraction analysis, XRD)을 실시하였다. 모노크로미터가 장착된 Rigaku Geigerflex RAD3-C을

이용하여 Cu타겟/Ni필터 및 Co타겟/Fe필터를 사용하여 5°~80°범위를 0.04°간격으로 스캔하였다. 상온 건조된 침전물 시료를 대상으로 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI model S-4200 FE-SEM)을 사용하여 미세조직 관찰과 EDS반정량 화학분석을 실시하였다. 황(S)과의 피크 중첩을 피하기 위하여 백금(platinum)으로 코팅하여 SEM/EDS분석시료를 제작하였다. FE-SEM 관찰시의 가속전압과 전류는 각각 20 kV 및 10 nA 조건이었으며, 최대 20,000 배율범위에서 관찰하였다. 적외선분광분석(FTIR, Perkin-Elmer Spectrum GX)은 KBr pellet을 제작하여 4,000 ~ 600파수(wavenumber) 범위, 분해능 0.25 cm^{-1} 조건에서 분석하였다.

결과 및 토의

수질화학

대부분 약수의 pH는 5.76~6.81 범위로서 약산성에 속하지만, 예외적으로 황수당은 pH 2.8의 강산성을 나타낸다(그림 1). 전기전도도(EC)는 오전약수(497 $\mu\text{S}/\text{cm}$)와 다덕약수(800 $\mu\text{S}/\text{cm}$)를 제외하면, 최대 2,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상을 보이는데, 이는 약수 내 용존 무기이온의 함량이 매우 높음을 지시한다. 산화환원전위(Eh/ORP)는 황수당을 제외하면 100 mV 이하로 나타나는데 이는 일반적인 지하수에 비하면 상당히 낮은 수치에 해당된다. 약수의 pH와 산화환원전위 범위를 고려해 볼 때, 약수는 산소가 다소 결핍된 환경, 즉 비교적 심부 환경에서 기원된 것으로 볼 수 있다. 달기약수를 비롯하여 백악기 경상계 퇴적암지역에 분포하는 주요 탄산지하수의 경우, 동위원소 분석결과 순환수 기원이지만 약수 내 CO_2 는 심부에서 유래한다(정찬호 외, 2000).

신안약수와 다덕약수에서 Ca의 함량은 각각 250.84 mg/L와 122.16 mg/L, HCO_3^- 는 각각 884.5 mg/L와 610 mg/L로서 매우 높다. 양향약수와 신촌약수는 Na, Ca 및 HCO_3^- 의 함량이 높은 특징이 있다. 이들은 각각 Na 150 mg/L와 166.8 mg/L, Ca는 258.02 mg/L와 219.13 mg/L, HCO_3^- 는 2043.5 mg/L와 1433.5 mg/L를 나타낸다. 달기약수는 Na 144.2 mg/L, HCO_3^- 2318 mg/L로 높고, 용존산소량은 8 mg/L로 일반적인 지표수의 용존산소량과 대동소이하다.

황수당의 경우 수질은 금속폐광산의 유출수의 특

징과 유사하다. 즉, SO_4^{2-} 1,582 mg/L, Fe 224.43 mg/L, Al 61.34 mg/L로서 매우 높다. 그 외 각종 유해 중금속류의 함량도 높아 음용수로는 불가할 뿐 아니라, 인근 수계환경의 수질오염도 유발할 수 있을 것으로 판단된다. 구체적인 주요 중금속류의 예를 보면 Mn 7.39 mg/L, Cu 1.98 mg/L, Co 0.29 mg/L, Ni 0.12 mg/L, Cd 0.06 mg/L이다. 특히 pH는 2.8로서 강산성을 띠며, 용존산소량은 0.2 mg/L로서 매우 낮은 반면에 산화환원전위는 310 mV로서 조사된 약수 가운데서 가장 높다. 황수당의 강산성 환경에서 탄산이온은 H_2CO_3 의 형태로 존재하므로 통상적 중화적정법으로는 측정이 불가능하여 본 연구에서는 황수당의 탄산이온의 농도측정을 제외시켰다.

약수에 용존하는 주요 이온함량에 따라 Piper 지하수 유형으로 나누어보면, 오전, 신촌 및 양향약수는 Na(Ca)- HCO_3 형, 신안과 다덕약수는 Ca(Na)- HCO_3 형, 달기약수는 Na- HCO_3 형, 황수당은 Ca- SO_4 형 등으로 구분된다. 일반적인 지하수는 체류시간과 대수층 심도에 따라서 음이온은 중탄산(HCO_3^-)으로부터 시작하여 황산이온(SO_4^{2-})을 거쳐 염소이온(Cl^-)이 풍부한 해수의 조성으로 점진적으로 진화해 간다(Chebotarev, 1955; Freeze and Cherry, 1979). Ophori and Toth (1989)에 따르면 지하수의 유동 특성과 수질의 진화경로는 비교적 잘 일치하는데 지하수 함양지역에서는 Ca-Mg- HCO_3 형이나 Na- HCO_3 형이 형성되며, 배출지역에서는 Ca-Mg- SO_4 - HCO_3 형이나 Na- SO_4 - HCO_3 형이 우세하다. 그러나 규산염광물이 풍부한 화강암질 암석에서는 Cl^- 과 SO_4^{2-} 가 미량으로 존재하기 때문에 지하수가 충분한 화학적인 반응을 거치더라도 Cl^- 이나 SO_4^{2-} 이 우세한 수리화학적상(hydrochemical facies)으로 진화하는 것은 어렵다. 탄산염광물에 노출되는 지하수에서는 Ca와 Mg가 풍부한 반면에 Cl^- 과 SO_4^{2-} 가 미량으로 존재하기 때문에, 수질유형은 물-암석반응의 최종단계인 고염도의 SO_4^{2-} 의 수질형으로 나타나지 못한다. 또한 탄산염의 용해속도는 매우 빠르기 때문에 탄산염광물과의 평형상태가 수질화학 특성을 좌우하므로 결정질암에서 나타나는 수질유형으로 진화되지 않는다. 따라서 탄산염 대수층에서는 칼슘, 마그네슘 및 탄산이온이 우세한 지하수가 형성되며, 석고나 황철석이 풍부한 암석에서는 칼슘 및 황산이온이 우세한 수리화학적상이 된다. 약수의 경우 주로 심부기원의 탄산이온이 단열대 주변을 따라 상승하여 형성된 경우가 흔하

Table 2. Saturation indices of mineral water springs

	Ojeon	Dadeok	Yanghang	Shinchon	Dalgi	Shinan	Hwangsu
Gypsum	-2.45	-2.06	-1.05	-1.9	-2.8	-2.34	-1.14
Anhydrite	-2.70	-2.31	-1.30	-2.16	-3.06	-2.59	-1.40
Barite	-0.14	-0.38	0.04	-0.18	-0.98	-0.67	0.12
Celestite	-2.68	-2.57	-0.81	-2.09	-2.69	-2.83	-1.81
Jarosite-K	5.38	3.52	0.71	-0.28	-3.64	-2.09	3.08
Calcite	-6.78	-6.43	-3.42	-4.35	-4.98	-3.34	no data
Gibbsite	no data	no data	no data	no data	no data	no data	-4.42
Fe(OH) ₃ (am)	3.90	3.35	2.72	2.55	2.01	2.92	-0.66
Goethite	9.32	8.77	8.14	7.97	7.43	8.34	4.76
Hematite	20.58	19.49	18.23	17.89	16.81	18.62	11.46
Quartz	1.04	0.97	0.67	0.86	1.12	0.82	1.18
SiO ₂ (am)	-0.31	-0.38	-0.69	-0.50	-0.23	-0.53	-0.17
Chalcedony	0.57	0.50	0.20	0.38	0.65	0.35	0.71

며(정찬호 외, 2000), 특정한 일부 성분의 함량이 일반 지하수에 비하여 매우 높기 때문에 기존의 수질유형 분류법을 적용하여 물-암석반응을 해석 하는데 무리가 있다.

Ca는 짝이온인 SO₄와 결합하게 되면 서로 비슷한 거동을 보이므로 Ca-SO₄ 수질유형이 나타날 수 있다. 그러나 황수탕의 경우는 Ca 함량은 타 약수에 비하여 낮고, SO₄와 철의 함량은 극단적으로 높기 때문에 이는 결정질암의 물-암석반응에 따른 결과라기보다는 특정한 광물의 집합체, 즉 황화광물의 산화 및 용해에 따른 현상으로 해석된다. 약수의 주요 성분들 중에서 Ca와 Mg간의 결정계수는 0.71로 나타나 비교적 상관성이 높다. 그러나 다른 성분들 간에는 상관관계가 형성되지 않는다. 이는 대부분의 약수는 탄산염으로부터 Ca와 Mg가 함께 용탈됨을 시사한다. 경북지역의 대부분의 탄산약수의 경우 탄산염에 의하여 주로 영향을 받은 지하수에 심부기원의 탄산이온이 용존된 것이 특징적이다(정찬호, 2002).

포화지수와 우세 화학종

Eh가 100 mV 이하인 비교적 환원환경의 약수는 지표로 용출되어 빠른 속도로 산화되며, 이 때 상변화가 빠르고 용해도가 낮은 철은 쉽게 산화되어 황색 내지 갈색의 침전물을 형성될 수 있다. 수질을 근거로 MINTEQA2 (Allison *et al.*, 1991)를 이용하여 약수의 포화지수(saturation index)를 계산해 보면 철수산화광물, 황화광물, 황산염물, 실리카,

석영 등은 이미 포화상태에 도달해 있다(표 2). 그 중에서도 철수산화광물의 포화지수가 가장 높아 이들의 침전작용이 활발하게 이루어지고 있음이 알 수 있다. 실제로 모든 약수터 현장에서 발견되는 침전광물은 거의 철수산화광물이 주를 이룬다. 그러나 이들 탄산약수에서 예상되는 것과는 달리 방해석은 불포화상태에 있어 물-암석반응이 어느 정도 더 진행될 수 있다. 또한 석고, 경석고와 같은 황산염 광물들도 불포화 상태에 놓여 있다. 보통의 암반지하수의 경우 SO₄²⁻ 이온은 주로 석고와 경석고의 용해작용에 기인한다(추창오 외, 1998). 그러나 황수탕의 경우처럼 pH가 낮고 SO₄²⁻ 농도가 비정상적으로 높다면 이는 석고나 경석고의 용해작용과는 무관하며, 오히려 황화광물의 산화 및 용해작용과 관련된 것으로 보아야 한다. 신안, 신촌, 달기 약수의 경우 jarosite는 불포화 상태이나 다른 약수는 포화상태에 도달한 상태이다. 그런데 포화지수 계산결과 이미 포화상태에 도달한 경우라도 실제 침전물 내 구성광물로 존재하지 않는 경우가 흔하다. 그 이유는 반응속도론적 결정성장의 차이와 지표환경에서 급격하게 수질이 지속적으로 변하기 때문이다. 후술하겠지만 XRD, IR, SEM 분석결과에 따르면 과포화상태인 주요 황화광물들은 실제로는 관찰이 전혀 안 되며, 반면에 포화지수가 낮게 계산된 방해석은 흔하게 형성되어 있다. 이는 약수가 용출전에는 낮은 pH환경에서 방해석 등이 불포화 상태이지만 이들이 지표환경과 접하게 되면서 degassing 작용 등과 같이 약수의 물리화학적 환경이 급속히 변하므로 방해석과 같은 탄산염광물들이 포

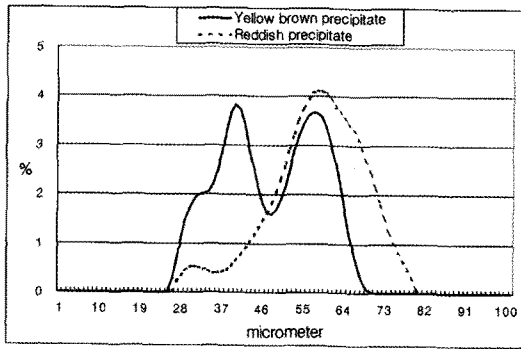


Fig. 3. Particle size distribution of yellow brown precipitate and reddish precipitate formed at Dadeok spring, respectively.

화되는 것으로 해석된다.

규산염광물의 용해 정도는 광물의 구조와 조성에 따라서 매우 다양한데, 가장 느리게 용해되는 규산염광물은 망상구조형(tectosilicates)이며, Al의 용해도는 중성환경에서는 극히 낮기 때문에 반응속도가 매우 느리다(Stumm and Morgan, 1996; Langmuir, 1997). 따라서 Al-규산염광물은 완전하게 용해되지 못하고 비조화용해(incongruent dissolution)를 겪게 되므로 중성pH 환경의 지하수 내 Al의 함량은 극미량이며, 총 용존이온의 함량도 낮은 편이다. 그런데 황수탕의 경우 Al의 함량이 비정상적으로 높지만 강산성의 환경이므로 Al-함유광물의 용해도는 매우 높은 조건에 놓여 있어 불포화상태에 있다. 즉 이같은 강산성 pH 환경에서 Al은 용존상태에 있고, Al관련광물에 대하여 여전히 불포화상태에 있다. 예를 들면, 깎사이트의 포화지수는 -4.42로서 상당히 낮는데, 황수탕 침전물에서는 Al-함유광물이 발견되지 않는 사실과 잘 일치한다.

약수에서 존재 가능한 우세한 화학종(chemical speciation)을 계산해 보면 수질과 pH, 산화환원전위에 따라 화학종이 다양하게 나타난다. 철의 경우 대부분의 약수에서는 $Fe(OH)_2^+ > (Fe(OH)_3 > Fe(OH)_2^+$ 의 순으로 우세하다. Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} 등은 자유이온상태가 가장 우세하다. 황산이온 함량이 높은 황수탕의 경우 SO_4^{2-} 가 가장 우세하며, 그 외 주요 이온은 SO_4 와 결합한 형태로 존재한다. 즉 $SO_4^{2-} > FeSO_4^+ > AlSO_4^+ > HSO_4^-$ 순으로 존재가능하다. 또한 철 성분은 $FeSO_4 > Fe(SO_4)_2^- > Fe(OH)_2^+ > Fe^{3+}$ 순으로 존재하며, Al의 경우 $Al(SO_4)^+ > Al(SO_4)_2^- > Al^{3+}$ 순으로 존재할 수 있다. 황수탕의 경우, pH가 3 이하로 매우 낮으므로 강산성에서 잘 형성되는 철

황화수산화광물인 슈베르트마나이트(schwertmannite)의 존재를 예상할 수 있다.

침전물의 입도분포

레이저 입도분석기로써 입도를 측정한 결과에 따르면 시료특성에 따라서 약간의 차이가 있지만 대체로 분포곡선이 대칭적이지 않은 경우가 더 흔하다. 측정회수에 따라 약간 더 세립질 쪽으로 분포곡선이 미약하게 이동된다. 이는 측정회수가 증가함에 따라 초음파에 노출된 기회가 길어 입자가 약간 더 분리되기 때문이다. 그러나 그 정도는 매우 약하여 시료 전반에 걸쳐 큰 변이는 나타나지 않았으므로, 입도분포 측정결과는 비교적 정확하다고 볼 수 있다. 일부 시료에서는 입도분포의 최빈치가 양봉 분포(bimodal distribution)를 보이기도 하는데, 양봉 입도분포 시료의 경우 측정회수와 무관하게 계속 그 특성을 나타내는 것으로 볼 때, 이는 시료의 엉김이나 점착에 기인한 오차가 아니라 실제 입자들은 여러 입도의 물질로 구성되어 있음을 지시한다. 즉 단일 종류의 광물이 동시에 형성된 것이 아니라, 다른 광물로 상변화를 겪는 과정이거나, 최소한 2종류 이상의 광물종 또는 다른 단계에서 형성된 크기가 다른 광물유형이 존재함을 의미하는 것이다. 예를 들면, 다덕약수 침전물의 경우 연갈색(yellowish brown) 침전물은 양봉분포, 적갈색침전물은 단일분포를 보이는데 적갈색 침전물의 입자가 더 크다(그림 3).

입도구간별로 보면 연갈색 침전물의 경우 $d_{0.1} = 0.588 \sim 0.871 \mu m$, $d_{0.5} = 2.972 \sim 6.662 \mu m$, $d_{0.9} = 25.553 \sim 44.958 \mu m$ 범위, 적갈색 침전물의 경우 $d_{0.1} = 2.766 \sim 4.247 \mu m$, $d_{0.5} = 23.843 \sim 31.157 \mu m$, $d_{0.9} = 73.318 \sim 258.035 \mu m$ 범위를 보인다. 입자의 크기는 일정하지 않은 것은 침전작용 동안 물리화학적, 반응속도론적 조건이 달라 결정성장 양상이 다르기 때문이다.

침전물의 XRD 분석

XRD 분석에 따르면 침전물은 페리하이드라이트(ferrihydrite), 침철석(geothite)과 같은 철수산화물과 방해석이 주를 이룬다(그림 4). 일부 시료에서는 소량의 석영, 장석이 불순물로 함유되는데 이들은 채취시의 쇄설성 오염물 또는 과포화 되어 침전한 것으로 보인다. 페리하이드라이트는 완만한 회절선

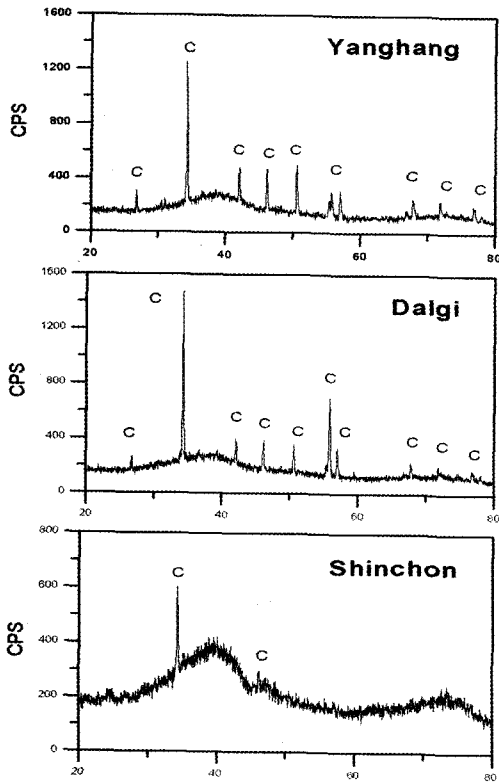


Fig. 4. Representative XRD patterns of precipitate using CoK α radiation.

의 형태로 볼 때 결정도가 낮은 2-line type으로 해석된다. 침철석의 경우는 회절선의 배치에 간섭을 받아서 뚜렷하게 구분이 잘 되지 않지만 소량 함유된다. 방해석은 회절선의 강도가 날카롭고 여러 개의 회절선이 쉽게 인지되는 것으로 보아 결정도가 높다고 볼 수 있다. 약수탕별로 침전물의 광물학적 특성을 살펴보면 다음과 같다.

오전약수탕은 페리하이드라이트(ferrihydrite), 침철석(geothite)같은 철수산화물로 구성되며 부수광물로 석영, 장석을 포함하고 있다. 다덕약수탕의 연갈색 침전물은 침철석과 같은 수산화물로 구성되며 약간의 석영을 포함하고 있다. 이를 500°C에서 가열하면 큰 변화를 나타내지 않으나 1,000°C에서는 대부분 적철석(hematite)으로 상전이 된다. 양향약수탕의 적갈색 침전물은 방해석과 결정성이 불량한 페리하이드라이트(2-line type)로 구성된다. 흰색 침전물은 거의 방해석으로 이루어져 있다.

신촌약수탕의 적갈색 침전물은 비정질의 철수산화물(주로 페리하이드라이트)로 구성되며, 갈색이

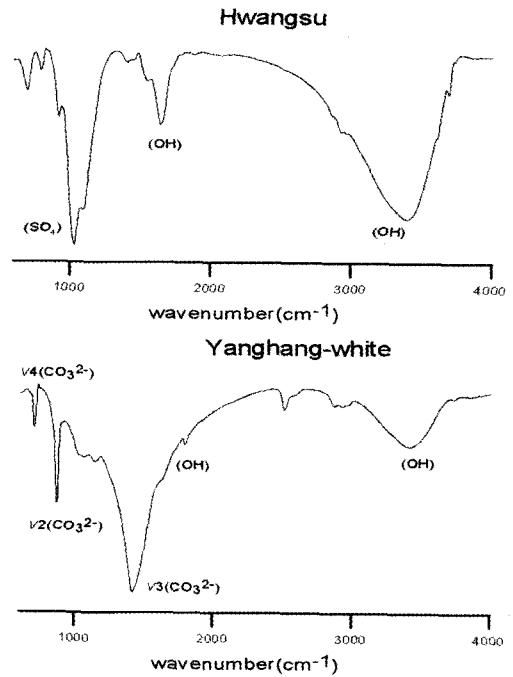


Fig. 5. Representative FTIR spectra of precipitate from Hwangsu and Yanghang springs.

일부 혼합된 적갈색 침전물은 철수산화물과 약간의 방해석을 포함하고 있다. 적갈색의 침전물을 500°C로 가열하면 원시료와 큰 차이가 없지만, 1,000°C로 가열시에는 대부분 적철석으로 상전이하며, 그 동안 인지되지 않았던 방해석이 소량으로 확인된다. 이는 철수산화물의 배치에 방해석의 회절선이 혼재하여 쉽게 구분되지 않았기 때문이다.

달기약수탕의 경우 대부분 철수산화물과 방해석으로 구성된다. 철수산화물은 페리하이드라이트로 감정된다. 방해석은 회절선이 뚜렷하게 나타난다. 신안약수탕은 방해석과 결정도가 불량한 페리하이드라이트(2-line type) 및 기타 철수산화물로 이루어진다. 황수탕은 주로 철황화수산화물인 슈베르트마나이트로 구성되며 소량의 석영이 불순물로 확인된다. 슈베르트마나이트는 1,000°C까지 가열하면 대부분이 적철석으로 상전이 된다.

침전물의 적외선 분광분석

적외선 분광분석 결과에 따르면 침전물의 색에 따라 구성광물이 다양하다. 대부분 침철석, 페리하이드라이트와 같은 철수산화물과 방해석이 특징적

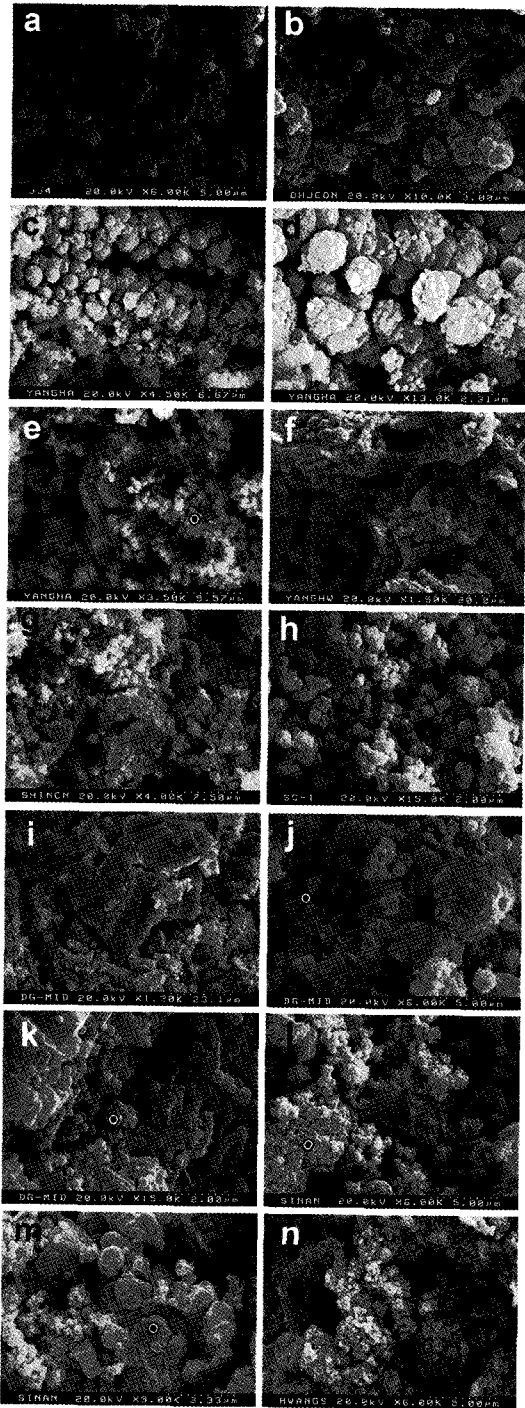


Fig. 6. SEM photomicrographs of precipitate at springs. The circles denote characteristic points analyzed by EDS. (a) and (b) Ojeon, (c), (d), (e) Yanghang, (f) Whitish precipitate at Yanghang, (g), (h) Shinchon, (i), (j), (k) Dalgı, (l), (m) Shinan, (n) Hwangsu.

으로 나타난다. 그림 5는 대표적으로 황수탕과 양향약수탕 침전물의 적외선분광분석 결과이다. 황수탕의 경우 슈베르트마나이트(schwertmannite)가 주를 이루며 침철석이 소량으로 수반된다. $3,390\text{ cm}^{-1}$ 의 완만한 피크는 (OH) 신축(stretching), $1,645\text{ cm}^{-1}$ 는 (OH) 굽힘(bending)이고 $1,034\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ 는 (SO)₄에 해당한다. 그 외의 흡수피크는 침철석이 일부 혼재함을 보여준다.

양향약수탕의 흰색침전물은 $3,423\text{ cm}^{-1}$ 에서 수산화물의 (OH) 신축이 나타나지만, 그 외 주요 피크는 방해석에 해당한다. $1,424\text{ cm}^{-1}$ 는 (CO₃)²⁻의 ν_3 비대칭 신축, 873 cm^{-1} 는 ν_2 Out-of-plane bend, 710 cm^{-1} 는 ν_4 In-plane bend에 해당한다.

SEM 관찰 및 EDS 분석

주사전자현미경으로 침전물을 관찰한 결과, 철수산화광물인 페리하이드라이트, 침철석 및 방해석이 혼하게 관찰된다. 또한 Fe, S, Si, Al, O 등이 섞여 있어 명백한 단일 광물종 감정이 어려운 극미립질이 다수 있다(그림 6).

오전약수 침전물(그림 6a, b)에는 철광물이 혼하게 형성되어 있다. 철광물의 입자는 납작한 엽상 내지 판상이며 외곽의 경계부는 둥근(round) 불규칙 내지 아원형(subround)이다. 입자의 크기는 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 까지 다양하며, 극미립자들은 원형 및 구형이다. EDS분석결과에 따르면 이들은 거의 Fe로 구성된다.

양향약수 침전물(그림 6c, d, e, f)에는 다양한 Fe, Ca 광물이 존재한다. 약간 납작한 입자들이 계단식으로 적층되어 보다 커다란 입자로 형성되기도 한다. 그림 6d에서 보듯이 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 원형의 미세입자는 큰 입자위에 적층되어 있는데 치밀하게 붙어 있는 것이 특징적이다. 이는 큰 결정이 열역학적으로 안정하기 때문에 결정이 차츰 성장하게 되는 소위 "Ostwald ripening" 현상에 따라 이들 입자들은 성인적으로 밀접한 관련성이 있는 것으로 보인다. 이들의 화학조성은 $\text{Fe} \gg \text{S}, \text{Si}, \text{Ca}, \text{O} > \text{Al}$ 순이다. 그림 6e에서 큰 결정($20\text{ }\mu\text{m}$)은 철이 함유되어 있는 방해석인데 화학조성은 $\text{Ca} \gg \text{Fe}, \text{S} > \text{Si} > \text{Al}, \text{O}$ 이다. 이 그림상 EDS 표시점의 작은 결정들의 경우 O 26.2, Al 2.1, Si 5.1, S 5.6, Ca 4.7, Mn 0.3, Fe 56.1 wt.%의 화학조성을 보이는데 이는 철수산화물이 주를 이루면서 황화물, SiAl광물이 섞여 있는 것이다. 흰색침전물의 경우(그림 6f) O 37.7, Al 1.7, Si 2.4, S 8.9, Ca 48.5, Mn 0.5, Fe 7.1

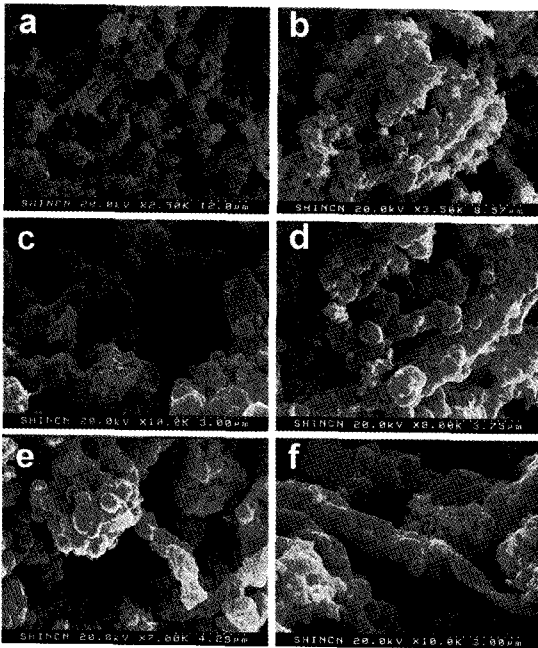


Fig. 7. SEM photomicrographs of biominingal structures at reddish precipitates of Shinchon spring. (a) Twisted microbe and rod-shaped microbe stalks with oxyhydroxides, (b) Rod-shaped microbes with iron oxide, (c) Microbes covered fully with oxyhydroxides, (d) Enlarged image of the central part of photo (b) showing rod-shaped microbes covered with spheroidal oxyhydroxides with about 1 μm diameter, (e) Enlarged image of the central upper part of photo (a) showing flat spheroids and tightly twisted microbes with iron. (f) Loosely twisted stalk of *Gallionella ferruginea*.

wt% 함유되는데, 이는 주로 방해석으로 구성되며, 일부 철, 황화광물, SiAl 광물임을 지시한다. 이 시료의 XRD 분석에 따르면 역시 방해석이 주를 이루는 것으로 확인되었다. 방해석은 용식된 골격(skeletal) 구조를 보이는 것이 특징적이다. 이 골격구조 사이에는 철수산화광물이 일부 혼재하는 양상을 보인다.

신촌약수탕(그림 6g, h)의 경우, 비교적 등립질의 구과상의 결정들이 형성되어 있다. 그림 6g에서의 결정들은 O 11.8, Al < 0.1, Si 2.0, S 7.0, Ca 4.6, Mn 2.1, Fe 72.6 wt%의 조성을 가진다. 구형 결정들(그림 6h)의 화학조성은 Fe >> O > S > Si, Ca, Al > Na, Mg > K 순이다. 구형들은 페리하이드라이트이며, 불규칙한 큰 결정(수 μm)은 방해석이다. 구형의 크기는 0.1~0.2 μm 범위가 주를 이루는데 원형, 아원형의 구형체가 특징적이다.

달기약수탕(그림 6i, j, k)의 경우 아각상의 방해석과 구형의 페리하이드라이트가 혼하게 관찰된다. 대부분의 방해석과 철수산화물은 섞여 있다(그림 6i). EDS 분석에 의한 화학조성은 O 4.4, Al 3.3, Si 5.3, S 12.0, Ca 8.5, Fe 66.5 wt%이다. 그림 6j의 경우 구형입자는 O 30.5, Na 1.2, Mg 1.7, Al 1.8, Si 7.0, S 5.8, K 0.6, Ca 5.8, Mn 17.4, Fe 45.6 wt% 조성을 가지는데 이는 주로 페리하이드라이트로 구성되며, 일부의 방해석, 망간수산화물, 규산염 광물이 섞여 있음을 알 수 있다. 방해석은 약간 용식된 조직을 보이는데 Ca > O >> Fe > S >> Si > Al의 화학조성을 가지는데, 이는 방해석 결정의 주변부에 철황화수산화광물, 규산염광물이 혼재함을 나타낸다. 달기약수탕 침전물에 대한 XRD 분석 결과에 따르면 방해석과 결정성이 불량한 페리하이드라이트가 주를 이루는 것으로 나타난다. 이러한 구과상의 철수산화광물은 비정질에 가까운 페리하이드라이트(2-line type)이다. 방해석 결정의 크기는 5~30 μm , 구과상의 페리하이드라이트 결정의 크기는 0.5~2 μm 범위가 혼하다. 구과는 구형이 주를 이루나 아원형, 원반형도 있어 신촌약수탕에 비하여 그 형태가 다양하다.

신안약수탕의 경우 디스크, 원반형, 아원형의 페리하이드라이트가 혼하며, 비정질의 침철석이 일부 관찰된다. 그림 6의 1에서는 아원형, 엽편상의 집합체가 발달하는데 EDS 분석결과 O 17.8, Na 1.6, Mg 3.2, Al 4.3, Si 7.5, S 11.9, K 0.5, Ca 2.9, Mn 17.4, Fe 33.2 wt% 화학조성을 가진다. 페리하이드라이트는 0.1~0.5 μm 크기의 결정들이 주를 이룬다(그림 6m). 이들의 화학조성은 O 12.0~14.8, Mg 1.9~2.0, Al 2.9~3.4, Si 6.5~10.0, S 12.5~12.6, K 0.4, Ca 2.9~3.3, Mn 2.2, Fe 54.6~58.1 wt%이다. 이는 페리하이드라이트가 주를 이루는 가운데 방해석과 규산염광물이 일부 포함되고 있음을 보여 주는 것이다. 일부 페리하이드라이트 집합체들 사이에는 복잡한 섬유상 집합체 내지 그물망조직으로 연결되어 있는데 이 연결조직은 Mn > Fe >> S, Si, O >> Al, Ca > Na, Mg 순의 화학조성을 가진다.

황수탕 침전물의 화학조성은 대체로 Fe, S >> Si > Al, O > Ca의 순이다. 그림 6n에서 미립질의 화학조성은 O 20.5, Al 4.5, Si 4.9, S 17.7, Mn 0.8, Fe 51.5 wt%로 나타난다. 이는 철황화수산화물, 알루미늄황화물이 주를 이루는 광물조성을 반영한다. 결정들은 다형, 아각형의 엽편상, 판상이 혼한데 특히 철황화수산화물은 슈베르트마나이트이다.

이상에서 살펴본 바에 따르면 침전물에서 가장 흔한 철수산화광물은 대부분 페리하이드라이트로 구성되는 데 그 크기는 0.1~2 μm 범위이며, 평균적으로는 0.5 μm 이하의 극미립질이 주를 이룬다. 대부분의 약수탕에서는 철광물 외에 방해석이 흔하지만 pH가 매우 낮은 황수탕에서는 슈베르트마나이트가 특징적이다.

미생물에 의한 침전광물의 형성

철박테리아와 같은 미생물은 광산배수에서 흔한데, 이들은 철을 산화시키는 역할을 하기 때문에 침전물의 형성에 중요한 역할을 한다. 철을 산화시키는 대표적인 박테리아로는 *Leptothrix ochracea*, *Gallionella ferruginea*, *Toxothrix* sp. 등이 있는데, 이들은 중성환경인 경우 적갈색의 미생물매트(mat)에서 잘 서식한다(Wang *et al.*, 2001).

철박테리아의 일종인 *Gallionella ferruginea*는 신촌약수탕에서도 쉽게 관찰된다(그림 7). *Gallionella ferruginea*는 박테리아 내부에서 생성된 후 외부로 분비된 생체고분자막 줄기가 나선형으로 뒤틀린 형태가 특징적인데(Ehrenberg, 1836), 이는 성장하는 동안에 신장되어 뒤틀린 덩어리 또는 나선형의 stalk mat를 분비한다(Ghiorse, 1984). 이 박테리아종은 다양한 수계환경에서 쉽게 관찰되지만, 특히 약산성~중성 pH, 산화환원전위 200~300 mV 조건에서 CO₂가 충분하면 매우 잘 생존한다(Holm *et al.*, 1987; Hanert, 1992; Sogaard *et al.*, 2001; Peng *et al.*, 2007). 대부분의 AMD에서는 수산화철산화물(HFO, hydrous ferric oxyhydroxides)의 형성과 관련이 있다(Langmuir, 1997). *Gallionella ferruginea*의 생육에 가장 중요한 환경은 산소가 충분히 존재하는 상태에서 2가철 이온의 안정성을 들 수 있는데(Hanert, 1992), FeSO₄가 추가될 경우 *Gallionella* stalk은 단기간에 급증한다(Sogaard *et al.*, 2001).

신촌약수탕 침전물 내의 *Gallionella ferruginea*에 대한 EDS 화학분석결과 Al 3.9, Si 6.0, S 19.7, Ca 5.5, Mn 3.4, Fe 61.5 wt%로 나타났다. 이는 신촌약수탕에서 쉽게 관찰되는 광물종, 즉 페리하이드라이트를 비롯하여 방해석, 철황화광물, Al 규산염 광물 등의 화학조성과 비슷함을 보인다. *Gallionella*의 막대기형 내지 짧은 나선형 stalk은 흔히 1 μm 이하의 극미립질 구형으로 된 철수산화물로 덮여 있다. 나선형태 또는 뒤틀림의 정도는 다양한데, 그림 7e에서는 뒤틀림 정도가 심하며, 그림 7f에서는

느슨하게 뒤틀려 있다. 이 같은 차이는 세포의 크기나 stalk이 2가철의 공급에 영향을 받기 때문에 다양한 형태적 특징을 가지게 된다(Kucera and Wolfe, 1957). 이러한 나선형태는 2가철을 함유하는 물이 충분한 산소에 노출되는 환경에서 잘 나타난다(Cholodny, 1924). 따라서 신촌약수의 침전물의 경우 2가철이 산소에 충분히 노출된 환경에서 산화되는 과정동안 이 박테리아의 활동에 영향을 받았음을 알 수 있다. 그림 7에서 보듯이 *Gallionella* stalk은 철침전물로 심하게 덮여 있다. 특히 *Gallionella*는 페리하이드라이트로 침전하는 과정에서 철의 산화와 침전작용에 영향을 미치거나(Fortin *et al.*, 1996; Sogaard *et al.*, 2001), 적철석의 형성과 밀접히 관련된다(Hallberg, R., 2000). 이와 같이 생물학적으로 침전된 페리하이드라이트는 물리화학적 침전작용으로 형성된 콜로이드성 페리하이드라이트에 비하여 밀도가 훨씬 큰데, 그 이유는 생체고분자막에 단단히 결합되기 때문이다(Sogaard *et al.*, 2000). 신촌약수 침전물의 경우 극미립질 구형의 철산화물 입자들이 *Gallionella* stalk 표면에서 치밀하게 분포하는데, 이같은 특징은 *Gallionella*의 활동으로 인하여 철광물이 형성되었음을 의미한다.

결 언

경북 일원에 분포하는 약수의 수질은 대부분 칼슘-중탄산 형인데, 주요 탄산 약수에서 pH는 5.76~6.81 범위로서 약산성에 속하지만, 예외적으로 황수탕은 pH 2.8의 강산성을 나타낸다. 입자의 크기는 일정하지 않는데 이는 침전작용 동안 물리화학적, 반응속도론적 환경에 따라 결정성장이 다르기 때문이다. 침전물을 구성하는 가장 흔한 광물은 페리하이드라이트, 침철석, 슈베르트마나이트 및 방해석이고 소량의 규산염, 망간산화물 등이 수반된다. 적갈색침전물은 대부분 결정성이 불량한 페리하이드라이트(2-line type), 흰색 침전물은 방해석이 주를 이룬다. 페리하이드라이트의 크기는 0.1~2 μm 범위이며, 평균적으로는 0.5 μm 이하의 극미립질이 주를 이룬다. pH가 낮은 황수탕에서는 슈베르트마나이트가 쉽게 형성된다. 철박테리아 *Gallionella ferruginea*는 신촌약수탕에서 쉽게 관찰이 되는데, 이곳의 철광물들은 *Gallionella*의 활동에 영향을 받아 형성된 것으로 보인다. 약수의 수질과 침전물의 형성특징은 서로 관련성이 있다.

사 사

이 연구의 SEM, IR, ICP, IC 분석은 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터에서 수행되었다. 조교의 미비점을 면밀히 검토해 주신 대전대학교 정찬호 교수님과 원자력연구소 김건영 박사님께 심심한 사의를 표한다.

참고문헌

김건영, 고용권, 배대석, 김천수, 박맹언 (2001) 경상지역 신촌 탄산약수의 지화학적 및 동위원소 특성. 경상지역 신촌 탄산약수의 지화학적 및 동위원소 특성. 자원환경지질학회지, 34, 71-88.

김종근, 이재영 (1997) 대구지역에 분포하는 약수의 지구화학적 특성. 한국환경위생학회지, 23, 56-65.

박희인, 최석원, 이상선 (1988) 다덕광산 풍정맥의 급은 광화작용. 광산지질, 21, 269-276.

손치무, 김수진 (1963) 한국지질도 춘양도폭. 국립지질조사소, 28p.

원종관, 소철섭, 윤선 (1980) 한국지질도 신령도폭 설명서. 한국자원원연구소, 20p.

윤정아 (2000) 남한 탄산약수의 지화학적 특성과 안정동위원소 조성. 이화여대 대학원, 이학석사논문, 86p.

장기홍, 이유대, 이영길, 서승조, 오규영, 이창훈 (1984) 경상속 유천층군 기저의 부정합. 지질학회지, 20, 41-50.

정찬호 (2002) 경북지역 탄산수의 생성기원과 수리화학적 특성. 자원환경지질, 35, 121-136.

정찬호, 정기영 (1999) 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원. 자원환경지질, 32, 455-468.

정찬호, 이진국 (2000) 경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원. 지질공학회지, 10, 51-62.

정찬호, 김종근, 이재영 (2001) 충청지역 탄산수의 산출양상, 지화학적 특성 및 생성기원. 자원환경지질, 34, 227-241.

추창오, 성익환, 조병욱, 이병태, 김통권 (1998) 옥천계 변성암 지역의 먹는샘물 지하수의 수리지구화학적 특성. 한국도양환경학회지, 3, 93-107.

환경부 (2008) 환경부 보도자료 - 08년 2/4분기 약수터 등 전국 먹는물 공동시설 수질검사결과(2008년 10월 8일자).

Allison, J., Brown, D.S., and Novo-Gradac, K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2. A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. United States EPA. EPA/600/3-91/021, 106p.

KIGAM (1995) Geological Map of Korea (1:1,000,000).

Chebotarev, I.I. (1955) Metamorphism of natural waters in the crust of weathering. Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 22-48.

Cholodny, N. (1924) Zur morphologie der Eisenbakter-

ien, Gallionella und Spirophyllum. Ber. Deut. Botan. Ges., 42, 35-44.

Ehrenberg, C.G. (1936) Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie., 38, 213-227.

Fortin, D., Davis, B., and Beveridge, T.J. (1996) Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron biocycling in oxic and acidic mine tailings. FEMS Microbiol. Ecol., 21, 11-24.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979) Groundwater. Prentice-Hall, 604p.

Ghiorso, W.C. (1984) Biology of iron-and manganese depositing bacteria. Ann. Rev. Microbiol., 38, 515-550.

Hallberg, R. (2000) Biomineralisation by Gallionella. Goldschmidt Conference Abstract, 5, 473. Oxford, UK. Sept. 2000.

Hanert, H.H. (1992) The genue Gallionella. In: Balows, A. et al. (Eds.), The Prokaryotes, Vol. IV, 2nd Ed. Springer Verlag, Berlin, New York, 4082-4088.

Holm, N.G. (1987) Biogenic influences on the geochemistry of certain ferruginous sediments of hydrothermal origin. Chem. Geol., 63, 45-57.

Kucera, S. and Wolfe, R.S. (1957) A selective enrichment method for Gallionella ferruginea. Jour. Bacteriology, 74, 344-349.

Langmuir, D. (1997) Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice-Hall Inc., New Jersey, 600p.

Ophori, D.U. and Toth, J. (1989) Patterns of groundwater chemistry, Ross Creek Basin, Alberta, Canada. Ground Water, 27, 20-26.

Peng, X.T., Zhou, H.Y., Yao, H.Q., Li, J.T., Tang, S., and Jaing, L. (2007). Microbe-related precipitation of iron and silica in the Edmond deep-sea hydrothermal vent field on the Central Indian Ridge. Chinese Sci. Bull., 52, 3233-3238.

Sogaard, E.G., Medenwaldt, R., and Abraham-Peskir, J. (2000) Conditions and rates of biotic and abiotic iron precipitation in selected Danish freshwater plants and microscopic analysis of precipitate morphology. Water Res., 34, 2675-2682.

Sogaard, E.G., Aruna, R., Abraham-Peskir, J., and Koch, C.B. (2001) Conditions for biogenic precipitation of iron by Gallionella ferruginea in a slightly polluted groundwater. Appl. Geochem., 16, 1129-1137.

Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) Aquatic Chemistry. John Wiley and Sons, Inc. 1022p.

Wang, E.D., Wang, D.L., and Wang, Y. (2001) A study on the role of bacterial action in the formation of iron minerals. Acta Petrol. Miner., 20, 414-418.

접수일(2009년 5월 22일), 수정일(1차 : 2009년 6월 10일), 게재확정일(2009년 6월 17일)