

화강암 지역 암반 지하수 내의 불소의 기원과 거동에 관한 실험 연구

김이섭 · 윤성택* · 소철섭 · 채기탁 · 김성용** · 염승준***

고려대학교 지구환경과학과
**고려대학교 지구환경과학과, 한국과학재단
***한국자원연구소
(e-mail: styun@mail.korea.ac.kr)

I. 서언

국내에 부존하는 지하수는 대부분 암반 지하수이며, 부족한 수자원의 안정적 확보라는 측면에서 그 중요성이 매우 증대되고 있다. 지하수는 인위적 오염에 비교적 강한 것으로 인식되어 왔으나, 최근 국내에서 먹는물 수질 기준을 초과하는 경우가 빈번히 보고되고 있다. 이에 지하수의 개발과 이용에 있어 안정적 수질 확보 및 보존이 무엇보다도 중요하다는 공감대가 형성되고 있다. 암반 지하수의 수질 특성은 복잡한 여러 요인에 의해 다양하게 변화되지만, 그 어떤 요인보다도 대수층의 지질특성에 좌우되는 수리지구화학 반응이 가장 중요한 역할을 한다. 그러나, 국내 암반 지하수의 수질을 지배하는 수/암 반응에 대한 연구는 매우 저조한 실정이다.

국내 심부 암반 지하수를 개발하는 경우 특히 불소(F) 항목에서 먹는물 수질 기준(1.5 mg/l)을 초과하는 경우가 대단히 빈번하며, 이는 먹는 물 자원 개발의 효율성을 떨어뜨리는 주요 원인이 되고 있다. 지하수 내의 불소는 대부분 자연적 오염, 즉 특정 암석과의 수/암 반응에 기인한다. 그러므로 국내 지하수 내의 불소의 함량 분포 및 거동 특성은 비교적 쉽게 일반화될 수 있으며, 이러한 정보는 국내 심부 지하수의 개발/이용 효율을 증대시키는데 가장 중요한 것으로 생각된다. 이러한 관점에서, 본 연구에서는 1) 국내 심부 암반 지하수의 수질 분석 자료를 수집 해석하여 대수층의 지질 특성에 따른 수질 유형과 불소 함량과의 상관관계를 분석하였으며, 2) 불소의 기원과 거동 특성을 정량적으로 밝히기 위하여 실내 실험(화강암 및 흑운모에 대한 leaching)을 수행하였다.

II. 국내 심부 암반 지하수 내의 불소 함량 특성 고찰

국내 심부 암반 지하수의 불소 함량 특성을 일반화하기 위하여, 자원연구소 등에서 온천 개발 조사과정에 취득한 수질 분석 자료(총 419개)를 수집·분석하였다. 온천공의 개발 심도는 적정한 온도(25℃ 이상) 확보를 위하여 비교적 깊고 명확하며 공내 케이싱도 잘 되어 있다. 따라서 온천공 지하수는 지표수 또는 천부 지하수와 혼합이 적은 심부 지하수 특성을 잘 반영해 준다. 또한 먹는 물 개발 목적이 아니므로 불소 함량이 초과되는 경우에도 폐공되는 일이 적다. 분석 자료의 신뢰성을 검증하기 위한 전하 균형(C.B.) 계산을 통하여 전하 균형이 15% 이내에 들어오는 시료(238개)만을 연구 분석 대상으로 하였다.

대수층 지질에 근거하여 화강암, 화강편마암, 화산암, 변성퇴적암, 쇄설암 및 여러 지질이 혼합된 혼합층의 6개 집단으로 나누고, 각 집단에 속하는 심부 암반 지하수의 불소의 평균 함량 및 분포를 살펴보았다(Fig. 1). 그 결과, 화강암 및 화강편마암 지역의 암반 지하수에서 불소 함량이 가장 높게 나타났으며, 적어도 전체의 75% 이상의 시료에서 먹는 물 수질 기준(1.5 mg/l)을 초과하였다.

수질 특성을 Piper diagram 상에 도시한 결과, 불소 함량이 가장 높게 나타난 화강암 지역 심부 암반 지하수의 수질 유형은 크게 Ca(-Na)-HCO₃ 유형과 Na-HCO₃ 유형으로 구분됨을 확인하였다. 특히 Na-HCO₃ 유형에 속하는 지하수의 평균 불소 함량은 8.97 mg/l로서 Ca(-Na)-HCO₃ 유형 지하수의 평균 함량(2.8 mg/l)에 비해 3배정도 높음을 확인하였다.

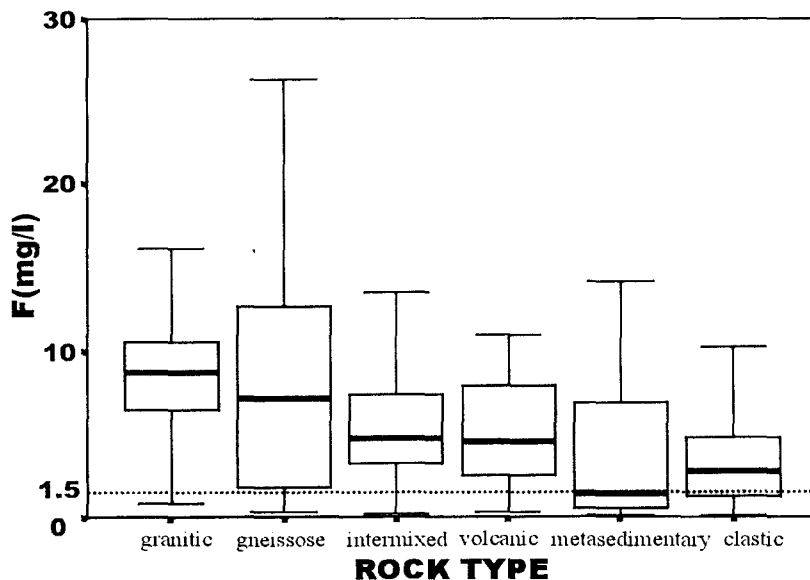


Fig. 1 Boxplots of fluorine concentrations in deep groundwaters from diverse geologic setting in Korea

화강암 지역 심부 암반 지하수의 용존 이온 특성을 고찰한 결과, 불소 함량이 비교적 낮은 Ca(-Na)-HCO₃ 유형의 지하수는 TDS의 농도 증가와 더불어 Ca 이온의 함량 증가가 뚜렷하여 그 수질 특성이 탄산염 광물의 용해 반응에 의해 지배됨을 시사하였다. 반면, 불소 함량이 높은 Na-HCO₃ 유형의 지하수는 특징적으로 Na와 SiO₂의 함량이 높게 나타나 대수층 내 규산염 광물의 비조화(incongruent) 용해 반응이 수질 특성을 지배하고 있으며, 아울러 이러한 반응이 불소의 농도 증가를 수반하고 있음을 시사하였다(Nordstrom et al., 1989).

불소의 기원 광물 및 포화(침전) 상태를 확인하기 위하여 광물의 열역학적 포화지수(S.I.)를 계산하여 보았다. 국내 대부분의 심부 암반 지하수는 형석(CaF₂)에 대하여 포화(침전) 조건 또는 그에 근접하여 있으며, 흑운모에 대해서는 모두 용해 조건에 놓여 있다(Fig. 2). 따라서, 국내 암반 지하수 내의 불소 함량은 쉽게 평형에 도달하는 형석의 용해 반응보다는 불소를 함유하는 흑운모의 비조화 용해 반응에 의해 지배되고 있음을 알 수 있다. 이는 Ca(-Na)-HCO₃ 유형의 지하수에 비해 흑운모를 포함한 규산염 광물의 가수 분해 반응이 더 많이 진행된(즉, 보다 심부 순환한) Na-HCO₃ 유형의 지하수에서 불소 함량이 높은 사실과도 일치한다. 한편, Tsusue 등(1981)은 한국의 화강암류에 대한 전암 및 광물 분석을 통하여 백악기 화강암의 불소 함량이 높으며 이 불소는 대개 흑운모의 OH를 치환한 형태로 존재함을 제시한 바 있다.

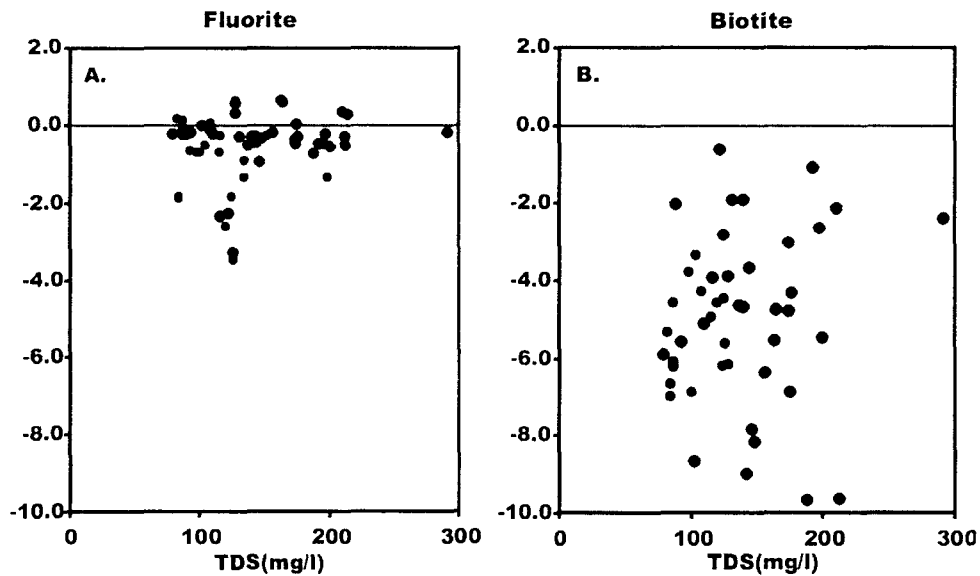


Fig. 2 Saturation index of fluorite(A) and biotite(B) for deep groundwaters in granitic rocks in Korea

III. 불소의 기원과 거동 특성에 관한 실내 실험 결과

화강암 지역 암반 지하수의 불소의 기원과 거동 특성을 실제로 확인하기 위하여

실내 수/암 반응, 즉 용출(leaching) 실험을 수행하였다. 시료는 충북 중원 대화 W-Mo 광산 부근의 백악기 화강암을 대상으로 전암 분말과 단체 분리된 흑운모로 나뉘어 진행하였고, 사용된 용출액은 25°C의 초순수이며, 용출 반응은 상이한 입도 및 광물(또는 암석):물 질량비(즉, 수/암 비) 조건에서 교반 항온조에서 500 시간 동안 수행하였다(Lin and Clemency, 1981).

다양한 입도를 갖는 화강암 분말의 용출 실험 결과는 Fig. 3에 도시하였다. 암석 분말의 입도가 세립일수록, 그리고 동일한 입도 조건 하에서는 물/암석 비가 작을수록 반응은 훨씬 용이하게 진행되었다. 반응 초기에는 빠른 속도의 물/암석 반응이 일어나면서(입자 표면부의 불소 용출이 용이) pH의 급격한 증가와 아울러 불소를 포함한 모든 용존 이온의 함량 증가가 뚜렷하였다. 이후 반응이 진행됨에 따라 불소 및 Na, K, Ca의 함량은 지속적으로 증가되었으나, Fe, Al 및 Mg의 함량은 증가되다가 pH가 일정하게 유지되면서부터는 함량이 거의 일정하게 유지되었다. 이 경우 Fe, Al 및 Mg 함량의 일정한 유지는 이들 원소를 포함하는 수산화 광물의 침전 반응이 일어나기 시작함을 지시한다고 해석된다. 불소 함량은 최대 10 mg/l까지 증가하였는데(Fig. 3), 세립 분말이고 낮은 물/암석비 일수록 함량 증가가 완만해져서 거의 포화(평형) 조건에 도달하였음을 지시한다. 한편 각 단계의 용존 이온 함량을 이용한 포화지수 계산 결과, 흑운모는 지속적으로 용해 조건에 놓여 있는 반면, 형석의 포화지수는 반응 시간이 경과함에 따라 침전 조건(S.I. = 0)에 근접하고 있음을 확인하였다. 따라서, 흑운모로부터 용탈되어 나온 불소는 형석의 용해/침전 평형에 의해 그 함량이 조절되고 있는 것으로 사료된다.

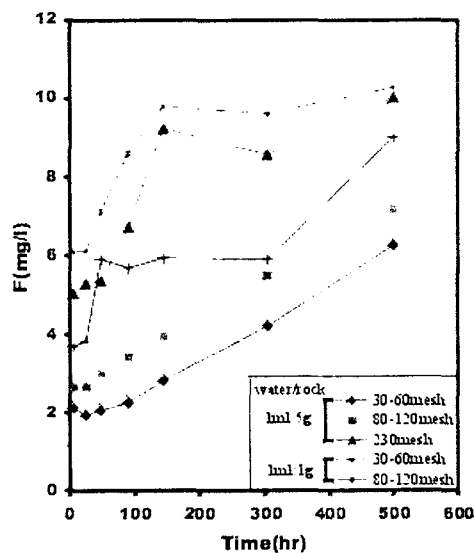


Fig. 3 Changes of fluorine concentrations in waters during the leaching of granite under different water/rock(granite) ratio and grain size conditions

이를 확인하기 위하여 단체 분리한 흑운모 분말에 대한 용출 실험을 수행하였다 (Fig. 4).

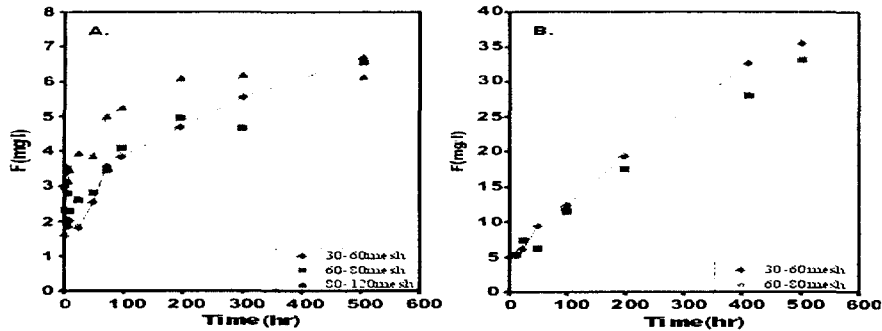


Fig. 4 Changes of fluorine concentrations in waters during the leaching of biotite under different water/rock ratio (5ml : 1g in A, and 1ml : 1g in B)

용출된 불소의 함량은 물/흑운모의 질량 비율이 5 : 1 일때(A in Fig. 4) 최대 7 mg/l 까지 증가하였으며, 그 비율이 1 : 1인 경우는 무려 최대 35 mg/l까지 증가하였다(B in Fig. 4). 따라서, 물과 접촉하는 흑운모의 상대 표면적이 늘어날수록 흑운모의 용해는 급격히 증가하며, 아울러 불소의 용탈이 주로 흑운모 표면에서 발생함을 시사해 준다. 한편 용존 이온 함량을 이용한 포화지수 계산 결과, 모든 실험 단계에서 흑운모는 용해 조건에 놓여 있음을 확인하였다.

IV. 요약

연구 결과를 간단히 요약하면 다음과 같다.

1) 온천 목적으로 개발된 국내 심부 암반 지하수(조사 대상 시료수 419개)는 화강암 및 화강편마암 지역에서 가장 높은 불소 함량을 보이며, 최소 75% 이상의 시료에서 먹는 물 수질 기준을 초과하였다.

2) 화강암 및 화강편마암 지역의 심부 지하수 내 불소 함량은 특히 Na-HCO₃ 유형의 지하수에서 높게 나타났는데, 이 유형의 지하수 수질은 사장석, 흑운모를 위시한 규산염 광물의 비조화 용해 반응에 의해 조절된다. 이들 지하수는 비교적 깊은 관정 심도를 나타내었다.

3) 백악기 화강암과 물과의 용출 반응 실험 결과, 전암 분말과의 반응에서는 최대 7 mg/l의 불소가, 흑운모의 용출 실험에서는 최대 35 mg/l의 불소가 용출되었다. 형석의 포화지수는 비교적 반응 초기에 침전 조건에 근접한 반면, 흑운모의 포화지수는 지속적으로 용해 조건에 놓여 있음을 확인하였다. 따라서, 국내 화강암 지역 심부 지

하수 내의 불소는 대부분 흑운모의 비조화 용해 반응에 의해 용출되며, 용출 이후에는 형석의 용해/침전 평형 반응에 의해 그 농도가 조절되는 것으로 확인된다.

4) 앞으로, 보다 자세한 평형 열역학적 해석과 다른 이온종과의 상호 관계 규명 및 광물학적 검토를 통하여 불소의 기원과 거동에 관한 보다 정확한 해석을 시도할 계획이다.

참 고 문 헌

- Lin, F.C., and Clemency, C.V., 1981, Dissolution kinetics of phlogopite. I. Closed system: *Clays and Clay Minerals*, 29(2), 101-106.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Donahoe, R.J., and Whittemore, D., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1727-1740.
- Tsusue, A., Mizuta, T., Watanabe, M., and Min, K.W., 1981, Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea: *Mining Geology*, 31(4), 261-280.