

국내 먹는샘물 개발지역의 토양 오염 평가 및 수리지구화학적 특성

Assessment of Soil Contamination and Hydrogeochemistry for Drinking Water Sites in Korea

이두호(Doo-Ho Lee)* · 전효택(Hyo-Taek Chon)*

요 약 : 먹는샘물 개발지역에서의 환경 영향 평가를 위한 수리지구화학의 기초 자료를 국내 먹는샘물 개발지역에 존재하는 암석, 토양 및 자연수 시료를 예로 하여 제시하였다. 암석에 대해서는 현미경 분석을 실시하였고, 토양 및 자연수 시료에 대해서는 화학 분석을 실시하였다. 토양은 분해 방법별로 중금속 원소들의 함량 비교를 하였으며 오염지수를 통해 오염 영향을 평가하였다. 또한 자연수 시료들을 대상으로 기반암 및 심도에 따른 수리지구화학적 특성과 자연수의 화학적 진화, 물-암석 반응에 대하여 고찰하였다. 대수층을 구성하는 암석을 화강암질암과 변성퇴적암류, 그리고 퇴적암류로 구분하였으며 이들 기반암에서 비롯된 중금속의 토양과 자연수의 오염 현상은 없는 것으로 판단되었다. 연구 지역의 토양은 $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ 의 혼합산을 이용한 방법과 0.1 N HCl을 사용한 방법 모두에서 낮은 중금속 함량을 보여 자연적인 부화 현상이나 인위적 오염을 받지 않은 토양임을 알 수 있었다. 특히 0.1 N HCl을 사용하여 중금속 중 가용성 부분을 추출해 낸 결과 Cu, Pb, Zn, Cd 및 Cr 등 중금속 원소의 함량은 상당히 낮은 것을 확인할 수 있었으며 따라서 식물과 수계를 통한 오염의 영향은 매우 낮다고 할 수 있다. 오염지수를 통해 여러 원소들의 복합적인 오염 양상을 고려하여 오염도를 산출한 결과 역시 연구 지역 토양은 오염지수가 0.03~0.47로 중금속에 의한 오염이 진행되지 않고 있음을 알 수 있었다. 심부지하수 시료를 대상으로 암종별 특징을 살펴보았을 때 화강암질암의 지하수 시료는 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 의 유형을 거쳐 $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ 유형까지 진화하였으나 변성퇴적암과 퇴적암내의 지하수 시료는 $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ 의 유형에 머물러 있다. 이는 구성 광물 중 사장석의 용해가 화강암질암내 지하수의 특성을 조절하고 있는 반면 변성퇴적암과 퇴적암내 지하수 시료에서는 방해석의 용해만이 주된 반응으로 작용하고 있기 때문이다. 또한 심도별 특징을 살펴보았을 때 지표수에서 심부지하수로 이동하면서 수소이온농도, 전기전도도 및 대부분의 용존이온 함량은 증가하고 있다. 한편 일부 천부지하수 시료에서는 NO_3^- , Cl^- 및 K⁺의 함량 및 K/Na의 비가 높게 나타나는 것으로 보아 농업활동으로 인한 오염의 영향을 받은 것으로 판단된다. 열역학적 고찰을 통해 볼 때 대부분의 자연수는 kaolinite 및 smectite 형성 환경에 위치하고 있음을 알 수 있으며 질량보존을 기초로 한 반응모델을 설정한 결과, 용존이온의 거동 및 열역학적 연구 결과와 부합하는 결과를 얻을 수 있었다.

Abstract : Geochemical data of soil and water samples were presented in order to assess the environmental impact for drinking water sites. Microscopic observation of rock samples and physical and chemical analysis of soil and water samples were undertaken. The geology of study areas are classified into three groups such as granitic rocks, meta-sedimentary rocks and sedimentary rocks. Enrichment of heavy metals derived from those rocks is not found in this study areas. Soils were analyzed for Cu, Pb, Zn, Cd and Cr using AAS extracted by $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$ and 0.1 N HCl. Heavy metal concentrations in soils are within the range of those in uncontaminated soils. In comparison of metal contents extracted by 0.1 N HCl and $\text{HNO}_3+\text{HClO}_4$, less than 10% of the heavy metals are present in the exchangeable fraction. In particular, an pollution index has been proposed to assess the degree of soil contamination. Pollution index in soils are between 0.03 and 0.47 therefore, soils are not polluted with heavy metals. Deep groundwaters within granitic rocks have been evolved into $\text{Na}^+\text{-HCO}_3^-$ type, whereas other deep groundwaters evolved into $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$ type. The predominance of Na^+ over Ca^{2+} in deep groundwaters within granitic rocks is a result of dissolution of plagioclase, but for sedimentary and meta-sedimentary rocks, dissolution of calcite is a dominant factor for their hydrogeochemistry. The pH, conductivity and contents of the most dissolved ions in the water increase with

*서울대학교 자원공학과(Dept. of Mineral and Petroleum Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

depth. Shallow groundwaters, however, are highly susceptible to pollution owing to agricultural activities, considering the fact that high contents of nitrate, chloride and potassium, and high K/Na ratio are observed in some shallow groundwaters. In a thermodynamic approach, most natural water samples are plotted within the stability fields of kaolinite and smectite. Therefore, microcline and other feldspars will alter to form clay minerals, such as kaolinite and smectite. From the modelling for water-rock interactions based on mass balance equation, models accord well with behavior of the ions and results of thermodynamic studies are derived.

서론

지구화학적 환경에서 원소들의 분산은 일반적으로 암석-토양-자연수-식물-동물 및 인간으로 진행되고 있으며, 특히 지구화학적 물질중의 원소 함량이 동물 및 인간의 질병과 건강에 어떠한 영향을 미치고 있는가를 규명하는 지질전염병학(Geoepidemiology)은 최근 환경지구화학적 연구에서 중요한 관심 분야가 되고 있다(전효택, 1993). 특히 토양오염은 인위적인 요인이 아닌 자연적인 요인 즉 기반암내의 높은 독성 중금속 원소 함량에 의해서도 발생되며 지하수의 수질은 이러한 토양의 오염도에 의해 크게 좌우되기 때문에 먹는샘물 개발지역에 대한 환경 영향 평가적 측면에서 대수층을 구성하는 암석, 토양 및 주변 자연수에 대한 체계적인 연구는 반드시 필요하다고 하겠다. 또한 물-암석반응은 최근에 관심의 대상이 되고 있는 방사성 폐기물 지하 처분장의 부지선정이나 지하 에너지 비축기지 건설 등에 있어서 대규모, 장기간의 안정성 평가에 기초 자료를 제공하는 기본적인 연구내용이 되며 자연조건에서 일어나는 이온교환 반응이나 흡착 반응 연구에 선행하는 기초 자료를 제공하기도 한다.

이 연구에서는 국내 먹는샘물 개발지역에 존재하는 암석, 토양 및 자연수 시료의 분석을 통해 하부 대수층에 영향을 줄 수 있는 토양 내 중금속의 오염 수준과 심부지하수의 수리지구화학 반응을 파악하고자 하였으며 이를 통해 먹는샘물 개발지역에서의 환경 영향 평가에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다. 이를 위해 토양은 중금속 함량 분석을 통한 오염 수준을 규명하였으며 자연수는 연구 지역별로 나타나는 지표수, 천부 및 심부지하수의 수리지구화학적 특징을 WATEQ4F(Ball and Nordstorm, 1992) 프로그램과 여러 통계 절차를 거쳐 파악하였고, 암석에 대한 편광현미경 관찰 결과와 질량보존모델링 프로그램인 NETPATH(Plummer *et al.*, 1991)을 이용하여 물-암석 반응을 열역학적 조사와 질량보존에 근거한 모델링을 시도하였다.

지질개요

연구지역으로 선정된 22개의 먹는샘물 개발지역의 지형과 지질개요는 다음과 같다(Figure 1).

설악산수, 내설악음료

이 지역은 선캄브리아기 경기변성암복합체의 변성암류를 기반암으로 하여 쥬라기의 화강암류가 넓게 관입하였고, 백악기 초의 퇴적암층(설악산층)이 국부적으로 분포하며 백악기~제3기 초의 화강암류가 기존의 암석들을 관입하고 있다. 설악산수의 공장은 쥬라기의 흑운모화강암 또는 이의 분화상인 반상화

강암체 내에 자리잡고 있는 것으로 판단된다. 그러나 이 화강암 저반 중에는 선캄브리아기 편마암류의 포획암들이 산재하며 또한 이들 편마암이 마그마의 동화 작용에 의해 흑운모화강암으로 되고 편마암의 잔류 구조를 보이는 것도 있다. 내설악음료 공장은 북동-남서 방향으로 길게 대상으로 분포하는 중립질 흑운모화강암 지역에 자리잡고 있다. 유역 면적 내에서 이 화강암체는 서쪽으로 북운모화강암과 점이적으로 접하고 북서쪽에서는 변성암류와 관입 접촉하고 있다. 동쪽으로는 알카리장석화강암에 의하여 관입당하였다. 내설악 공장의 대수층을 구성하는 가장 주된 암종인 중립질 흑운모화강암체는 주로 유백색의 사장석과 약간 어두운 색의 석영, 그리고 흑운모로 구성되어 담회색을 띤다. 북운모화강암은 중립질 흑운모화강암과 점이적인 관계에 있으며 세립 내지 중립의 등립질로서 백색의 사장석과 석영을 주로 하고 소량의 흑운모와 백운모로 되어 있다.

산왕광천수

공장의 대수층 유역을 구성하는 기반암은 중생대 쥬라기의 심성암으로 이 지역의 남동부에 넓게 노출되어 있는 시대 미상

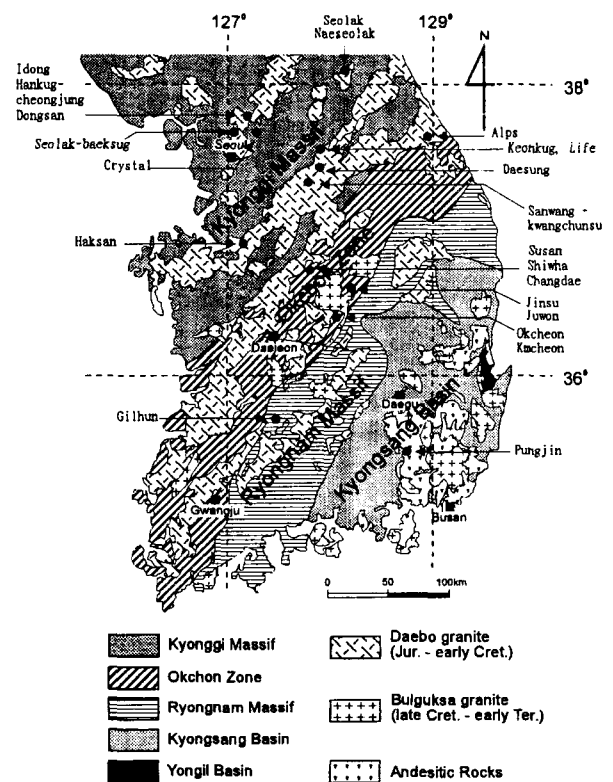


Figure 1. Geology and location map of the study area.

의 변성퇴적암류를 후기에 관입한 것이다. 공장을 기준하여 남서부로는 중립질 흑운모화강암이, 북부로는 조립질 흑운모화강암이 넓게 자리잡고 있으며 서쪽으로 복운모화강암 및 국부적으로 백악기 화강암류인 반상화강암, 각섬석흑운모화강암 등이 존재한다.

대성음료

공장의 대수층 유역을 구성하는 세부 지질은 백악기의 안산암과 이를 관입한 우백질화강암 그리고 이와 점이적으로 변하는 조립질 및 중립질 흑운모화강암 등이며 또한 대소 하천의 연변부에는 자갈, 모래 및 점토로 구성된 충적층이 발달되어 있다. 공장은 흑운모화강암 내에 위치하고 있으므로 취수정 원수의 수리지구화학적 특성을 조절하는 주된 지질학적 요인은 역시 흑운모화강암의 광물·암석학적 특징이 될 것이다. 이외에 지표수 분수령에 의해 구분되지만 안산암도 취수정의 수질에 다소 영향을 미칠 수 있는 것으로 판단된다.

건국음료

공장 주변의 세부적인 지질은 선캠브리아기의 흑운모편마암과 이를 관입 접촉하고 있는 백악기의 흑운모화강암으로 주로 구성되어 있다. 또한 곳곳에 염기성 및 산성암맥이 관입하고 있으며 하천을 따라 저지대에는 충적층이 발달되어 있다. 공장은 흑운모편마암 지역에 위치하고 있으나 서쪽으로 매우 인접하여 흑운모화강암과의 접촉부가 분포한다.

창대통상, 수산음료, 시화식품

이 지역의 세부 지질은 캠브리아기의 백봉리층군에 속하는 미동산층과 운교리층, 그리고 이를 부정합으로 피복한 후기 오도비스기 옥천누층군의 기저암층인 화전리층 등으로 구성되어 있다. 하천 연변에는 침식·운반 작용에 의하여 현세퇴적층이 형성되어 있다. 창대통상(주)가 위치하고 있는 미동산층은 북동~남서 방향의 띠 모양으로 분포하며 암질에 의하여 지형적 고지를 형성, 산릉을 이룬다. 이 암층은 주로 규질원(矽質原)인 규암대와 이질원(泥質原)인 사질천매암대와와의 호층으로 이루어진다. 그러나 규암대 중에는 석영경운모편암이 그리고 사질천매암대 중에는 천매암이 협재 내지 교호됨이 일반적이며 협재율은 차등이 심하다. 전체적으로도 사질원대와 이질원대와의 교호비율이 곳에 따라 상당히 다르나 일반적으로 규질원대가 단연 우세하다.

옥천음료·금천계르마

공장 주변의 세부 지질은 옥천누층군의 변성퇴적암류, 이를 관입한 각섬석암 및 옥천누층군과의 관계가 명확하지 않은 석회암층과 변성사질암, 그리고 후기에 이들을 관입한 쥬라기의 청산화강암으로 구성된다. 또한 대소 하천의 연변부에는 충적층이 발달되어 있다. 옥천누층군의 층서 및 그 순서에 대해서는 여러 학자들의 해석이 있으나 김동학 등(1978)은 하부로부터 창리층, 금강석회암, 황강리층, 문주리층 등으로 구분하였고 이 중에서 공장 주변에 분포하여 수질에 영향을 끼칠 수 있는 것은 창리층으로서 나머지 지층은 국부적인 습곡 작용을 받기는 하

였으나 공장에서 남서 방향으로 멀어지며 점차 상부 지층이 나타나고 있다.

주원미네랄음료

이 지역은 행정 구역상으로 충청북도 괴산군 남차리 일원에 속한다. 공장주변의 세부적인 지질은 시대 미상의 백봉리층군에 속하는 사질천매암층과 쥬라기(?)의 반상화강암으로 구성되어 있다. 공장은 NE~SW 방향으로 발달한 두 지층의 경계부에 위치하고 있으며 남동쪽으로는 사질천매암층이, 북서쪽으로는 이를 관입한 반상화강암체가 분포한다. 또한 공장 주변에서는 북북서향하는 삼기천 연변에는 침식·운반 작용에 의하여 제4기 충적층이 형성되어 있다.

진수음료

조사 지역은 행정 구역상 충청북도 괴산군 불정면 창산리 일대에 해당하며 공장의 대수층 유역을 구성하는 세부 지질은 시대 미상의 계명산층, 향산리 돌로마이트질 석회암, 대향산규암층과 옥천계의 문주리층 및 백악기에 이들을 관입한 흑운모화강암과 규암 등이다. 또한 공장 남쪽을 흐르는 음성천의 연변부에는 자갈, 모래 및 점토로 구성된 충적층이 발달되어 있다. 공장은 옥천계 최상위층인 문주리층에 위치하고 있으므로 취수정 원수의 수리지구화학적 특성을 조절하는 주된 지질학적 요인은 역시 문주리층의 광물·암석학적 특징이 될 것이다. 이외에 공장 주변 지형 및 지질 구조의 특성상 공장의 북서부에서 N60°-70°E의 주향을 보이며 길게 대상으로 분포하는 향산리 돌로마이트질 석회암과 대향산규암층도 취수정의 수질에 다소 영향을 미칠 수 있는 것으로 판단된다.

크리스탈 음료

이 지역은 행정 구역상 경기도 가평군 설악면 회곡리 일대이며 공장의 대수층 유역을 구성하는 기반암은 선캠브리아기의 변성퇴적암류로서 세부 지질은 하부의 호상편마암, 안구상편마암, 규암 및 편암류와 흑운모 호상편마암이다. 부근의 청평호로 흘러들어가는 지류가 공장의 남쪽을 흐르고 있으며 하천의 연변부에 충적층이 발달해 있다. 이 일대에 분포하는 변성퇴적암류는 과거에 연천층군으로 불리우던 암층들로서 경기편마암복합체를 구성한다. 규암 및 편암류와 상부 흑운모호상편마암은 북북동의 주향을 가지고 북에서 남으로 연장되어 나타나며, 공장이 있는 위치를 중심으로 볼 때 습곡에 의하여 동에서 서로 수매 반복되어 노출된다. 한편 상부 흑운모호상편마암내에는 연장이 불량한 석회암층이 협재하여 나타나고 있다.

이동음료, 한국청정음료

공장 주변의 세부 지질은 선캠브리아시대의 편마암류 및 후기에 이를 관입한 시대 미상의 화강암류로 구성되는데 이동음료 공장은 그 경계부에 위치하고 있으며 한국청정음료 공장은 편마암류의 서측에 위치하는 화강암체 내에 자리잡고 있다. 대소 하천의 연변부에는 제4기의 충적층이 피복하고 있다. 이 지역에서 나타나고 있는 선캠브리아시대의 편마암류는 이대성 등(1974)에 의한 조사 결과와 연관지어 볼 때 미그마타이트질 흑

운모(또는 석류석)편마암 또는 이의 상위에서 점이적인 관계로 놓이는 호상흑운모편마암일 가능성이 크나 현장에서의 육안 관찰 및 현미경 조사에 의하면 호상흑운모편마암이라기보다는 미그마타이트질 흑운모편마암쪽에 가까운 것으로 판단된다.

동산산업

이 지역은 경기도 포천군 이동면 도평리 일대에 위치하며 공장 주변의 세부 지질은 비교적 단순한 것으로 판단되는데, 공장은 백악기의 대보화강암체 내에 위치하며 주변 유역도 모두 동일암체인 것으로 판단된다. 대소 하천의 연변부에는 자갈, 모래, 점토 등으로 구성된 충적층이 발달되어 있다.

설악음료 백석공장

이 지역은 행정 구역상 경기도 양주군 백석면에 위치하고 있으며 공장 주변의 세부 지질은 Na(1978)에 의하면 선크브리아기의 호상편마암과 석류석변정편마암 그리고 후기에 이를 관입한 화강암류로서 구성된다. 그러나 홍승호 등(1982)에 의하면, 공장의 대수층을 구성하는 기반암은 서울도폭 중의 선크브리아기 화강암질 편마암과 동일 암종인 것으로 나타났다. Na(1978) 및 홍승호 등(1982)의 연구를 종합해 보면 공장은 화강암질 편마암체 내에 위치하며 북서쪽에 호상흑운모편마암이 그리고 동쪽으로는 흑운모화강암이 분포하고 있는 것으로 판단된다.

풍진음료

이 지역은 행정 구역상으로 경상남도 함안군 군북면 유현리에 위치하며 주변의 지질은 중생대 백악기 퇴적암인 함안층과 이를 정합으로 덮고 있는 진동층으로 주로 구성되며, 이것들을 관입한 화성암류도 나타난다. (주)풍진이 위치하고 있는 함안층은 회색사질세일과 적색사질세일의 호층으로 구성되며, 적색세일이 우세하다. 적색세일과 회색세일은 모두 조립질일때는 대개 판상이고 세립질일 때는 파쇄되기 쉽거나 괴상이며, 적색세일은 판상을 나타내는 부분이 우세하다. 세일은 조립질 내지 사질일 때는 층리가 분명하지만 세립질일 때는 층리가 분명하지 못하며, 층면상에 건열이나 연흔 등이 나타나므로 친해성 퇴적암인 것을 증명해주고 있다. 화성암류가 관입된 지역의 세일은 접촉변성작용을 받아 치밀하며 견고하나 절리가 잘 발달하여 파쇄되기 용이한 특징을 보인다.

학산지오라이트

조사 지역의 세부적인 지질은 백악기의 조립질 흑운모화강암과 이를 소규모로 관입하고 있는 미분상화강암으로 구성되어 있다. 또한 곳곳에 염기성 및 산성암맥이 관입하고 있으며 하천을 따라 저지대에는 주로 자갈, 모래 및 점토로 구성되어 있는 충적층이 발달되어 있다.

알프스음료

본 지역은 행정 구역상으로 강원도 동해시 망상동에 위치하며, 주변 지질은 조선계 양덕통의 묘봉층, 대석회암통의 풍촌층, 원평층, 석빙산층과 평안계 홍점통 등의 퇴적암류와 묘봉층, 풍촌층을 관입한 화강암으로 구성되어 있다.

길훈음료

조사지역의 세부적인 지질은 시대 미상의 변성퇴적암류와 이를 관입한 화성암류 및 백악기의 분출암류로 대별된다. 공장이 위치하고 있는 분출암류인 옹회암내에 위치하며 주변 유역도 모두 동일암체인 것으로 판단된다. 대소 하천의 연변부에는 자갈, 모래, 점토 등으로 구성된 충적층이 발달되어 있었다.

라이프음료

이 지역은 행정구역상으로 강원도 홍천군 남면 유치리에 위치하며, 주변의 지질은 흑운모 화강암이 넓게 분포하고 있으며, 그 외에 편마암류, 변질퇴적암류, 충적층 등이 분포한다.

본 공장이 위치하고 있는 지층은 가장 넓은 분포를 보이는 중생대 쥬라기의 조립질 흑운모 화강암으로서 현미경관찰에 의하면 주구성광물은 석영(33.3%), 정장석(25.4%), 사장석(23.7%), 흑운모(8.8%), 미사장석(7.9%)이고, 부구성광물은 견운모(0.9%), 지르콘(tr.) 및 불투명광물(tr.)이다.

시료채취 및 분석방법

토양

토양 시료는 모종삽을 이용하여 상부 토양(0~15 cm 심도)을 채취하였다. 시료의 대표성을 높이기 위하여 각 시료마다 시료채취 지역에서 직각으로 교차하는 구획선을 임의로 설정하여 이 선의 교차점에서 20개 이상의 부시료를 택해 취합하므로써 하나의 완전한 시료(평균 500 g 이상)를 구성하였다. 채취된 시료는 공기 중에서 자연 건조시켜 막자와 유발을 이용하여 봉쳐진 시료를 분리한 후 일반적으로 토양으로 인식되는 -10 mesh (<2 mm) 입도로 체질(sieving)하였다. 채취된 시료들의 대표성을 유지하도록 축분한 후, 막자와 유발을 이용하여 -80 mesh (<180 μm) 입도로 미분쇄하여 화학분석용 시료를 얻었다.

토양 내의 중금속 함량을 측정하기 위하여 3가지 분해 방법을 적용하여 분석을 실시하였다. 첫번째 방법은 -80 mesh 입도의 토양시료 0.25 g에 4 ml HNO₃와 1 ml HClO₄를 가하여 강산 분해를 하여 침출 용액을 얻었으며(Method A), 두번째 방법은 -80 mesh 입도의 토양시료 2.0 g에 0.1 N HCl 10 ml/를 가한 후 온도를 30°C로 유지한 진동중탕기에서 1시간 진동(100회/분, 진폭 10 cm)시켜 최종 용액을 얻었다(Method B). 마지막으로 환경부에서 1996년 1월부터 시행하고 있는 '토양환경보전법'에서 제시한 산가용침출법으로서 -10 mesh 입도의 토양시료 10.0 g에 0.1 N HCl 50 ml/를 넣은 후, 온도를 30°C로 유지한 진동중탕기에서 1시간 동안 진동(100회/분, 진폭 10 cm)시켰다. 침출된 용액은 원심분리기를 이용하여 2000 rpm에서 3분 동안 분리시킨 후, TOYO ROSHI사의 No. 2 filter paper를 이용하여 여과하였다(Method C). 최종용액은 원자흡광분광광도계(atomic absorption spectrometer Model Perkin Elmer M3100)를 이용하여 '토양환경보전법'에 명시된 Cu, Pb, Cd, Cr 외에 Zn 등 5개 중금속 원소를 대상으로 화학 분석을 실시하였다. 화학 분석에서 발생될 수 있는 오류(error)와 분석의 정밀도(precision) 및 정확도(accuracy)를 검정하기 위하여 중복시료(duplicate samples), 공시료(reagent blank) 그리고 원소의 함량을 알고 있는 국제적으로

공인된 표준시료를 이용, quality control을 하였다.

자연수

연구 지역 내의 자연수 시료는 지표수의 경우 계곡수 및 하천수를 대상으로, 천부지하수의 경우 인가에서 100 m 미만 심도의 천부에 착공한 개인정을 대상으로, 또한 심부지하수는 지하 100 m~300 m의 심정을 대상으로 하여 각각의 채수 지점에서 무균 용기에 2000 ml를 채수하였다. 채수한 시료는 심도 및 대상 지역에 따라 각각 구분하였다. 시료는 수동 펌프를 이용, 동일 압력하에서 pore size 0.45 µm cellulose nitrate membrane filter에 통과시켜 부유 물질을 제거하였으며 시간경과에 따라 시료 용기 벽면에 양이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 양이온 분석용 시료에는 농질산을 1 cc 정도 가해 pH를 2 이하로 조정하였다. 시료 채수 이후 분석 전까지 자연수 시료의 운반 및 저장은 아이스박스 및 냉장고를 이용하여 미생물 활동을 억제하도록 저온 상태를 유지하였다.

지하수의 수소이온농도(이하 pH), 산화환원전위(이하 Eh), 온도 및 전기전도도 등의 성분은 현장에서 채수 즉시 Orion사의 SA720 pH/Ion meter와 portable 290A pH meter 및 Conductivity/TDS meter Model 124를 이용하여 측정하였으며 화학적 성분 중 양이온의 정량 분석은 Shimadzu사의 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometry(ICP-AES) 및 Perkin-Elmer사의 Atomic Absorption Spectrometer(AAS)로, 음이온의 분석은 Dionex사의 Ion Chromatography(IC) Model DX 500을 이용하였다. Alkalinity의 측정은 페놀프탈레인 용액과 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합 용액을 이용하여 적정법으로 수행하였다. 특히 정확도(accuracy) 측정을 위하여 일부 양이온은 ICP-AES와 AAS를 모두 이용하여 분석한 결과를 서로 비교하였으며 alkalinity 측정도 pH를 이용한 적정을 병행하여 결과를 비교하였다. 자료 처리 과정에 투입된 이온 함량 자료는 두 가지 기기 분석 중 reproducibility와 최저측정한계를 비교하여 양호한 쪽을 선택했는데 양이온 중 B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Zn은 ICP-AES로, K, Na, Li은 AAS로 분석하였고, 음이온(F, Cl, NO₂, Br, NO₃, PO₄, SO₄)은 IC로, 그리고 HCO₃는 alkalinity를 적정법으로 구한 후 계산에 의하여 얻었다.

주성분 이온의 화학 분석 결과를 당량으로 환산하여 C.B. (Charge Balance)를 구하여 보았다. 이때 C.B.는 다음과 같이 정의되는데 10% 이내의 값을 보이면 신뢰성 있는 분석 결과로 간주할 수 있으나 분석되지 않은 이온의 존재 및 실험상의 오차 등으로 인하여 최대 30%까지의 분석오차를 허용하기도 한다 (Nordstorm *et al.*, 1990).

C.B. (Charge Balance) =

$$\frac{(\text{양이온당량합} - \text{음이온당량합})}{(\text{양이온당량합} + \text{음이온당량합})/2} \times 100(\%)$$

분석 결과 및 고찰

토양

연구 지역 토양내의 중금속 원소들의 수준을 파악하기 위하

여 3가지 분해 방법으로 화학 분석을 실시하였다. 연구 지역 토양 중의 중금속 함량에 대한 평균값 및 표준 편차 등을 Table 1에 제시하였다.

분해 방법과 분석 입도에 따른 중금속 원소의 함량을 비교해 보면 HNO₃와 HClO₄의 혼합산을 사용한 경우 Cu, Pb, Zn, Cd 및 Cr(총함량)의 평균 함량은 각각 23, 34, 90, 0.99 및 44 mg/kg으로서 Bowen(1979)이 제시한 비오염지역의 자연 토양내 평균 함량(중앙값)을 벗어나지 않으며 Kloke(1979)가 제시한 토양 오염 허용한계값(tolerable level)에도 크게 못 미치는 수치이다. 또한 1996년부터 시행된 '토양환경보전법'에 명시된 '토양오염 우려기준' 중에서 농경지에 대한 Cd, Cu 및 Pb의 규제값 보다 낮은 평균 함량을 보여 연구 지역의 토양은 오염이 진행되지 않았음을 알 수 있다. 또한 0.1 N HCl을 사용한 경우에도 분석 입도에 관계없이 토양오염 허용 한계수준에는 못 미치는 아주 낮은 값을 보이고 있다. 이는 연구지역의 토양이 오염의 영향을 전혀 받지 않은 자연토양임을 나타낸다고 할 수 있다.

연구지역 토양의 분해 방법과 분석 입도에 따른 함량차이를 Figure 2에 도시하여 보았다. 동일 토양에 대해 다양한 분석 방법을 적용한 것은 아니므로 직접적인 비교는 어렵지만 대부분의 토양이 오염의 영향을 받지 않은 자연 토양임을 고려할 때 어느 정도 비슷한 경향을 나타내리라고 생각한다. 그림을 통해 알 수 있듯이 대부분의 중금속 원소에서 -10 mesh 입도, 0.1 N HCl을 적용한 경우가 가장 낮은 함량을 보이고 있으며 HNO₃+HClO₄의 혼합산을 이용한 경우가 가장 높은 함량을 나타내고 있다. 특히 Cr의 경우 0.1 N HCl을 사용한 경우에 비해 10배 이상의 차이를 보이고 있는데 이는 수용성인 형태로 존재하는 부분이 상대적으로 적다는 것을 의미하며 실제로 광물결정 형태로 존재하는 부분이 크다고 보고된 바 있다(박태현, 1996). 또한 Zn도 역시 큰 함량 차이를 보이고 있는데 Zn는 다른 중금속 원소에 비해 토양 중의 높은 배경값을 가지고 있으나 0.1 N HCl로 추출할 수 있는 양, 즉 수용성이거나 교환성인 형태가 다소 제한적이었던 것으로 판단된다.

0.1 N HCl을 사용하여 분석한 시료들에 대해 분석 입도별 중

Table 1. The range and mean concentrations of heavy metals in soils extracted by different chemical decomposition methods(unit in mg/kg)

type	value	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr
0.1 N HCl -extractable (-10 mesh)	range	0.2-18.5	0.8-12.5	0.6-26.3	0.02-0.24	0.1-2.0
	AM	2.4	3.2	5.4	0.09	0.4
	GM	1.6	2.8	3.7	0.07	0.3
	std	2.7	1.9	5.4	0.05	0.4
0.1 N HCl -extractable (-80 mesh)	range	0.5-56.5	0.7-64.6	1.4-47.7	0.05-0.95	0.0-6.6
	AM	5.9	9.9	11.8	0.18	1.5
	GM	3.5	7.4	9.4	0.16	0.8
	std	8.8	7.9	7.7	0.12	1.7
mixed acids -extractable (HNO ₃ + HClO ₄)	range	6-57	14-99	50-209	0.20-1.90	8-120
	AM	23	34	90	0.99	44
	GM	21	33	87	0.92	41
	std	8	10	24	0.34	18

AM : arithmetic mean, GM : geometric mean, std : standard deviation.

금속 함량은 비교해 본 결과 큰 차이는 없었으나 약 2배정도 -80 mesh의 더 작은 fraction에 중금속 원소들이 부화되어 있는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 토양오염은 단일 중금속의 오염현상 보다는 여러 원소들이 복합적으로 오염될 가능성이 있으므로 각 토양시료에 대한 종합적인 환경오염 여부를 조사하기 위하여 오염지수 (pollution index, P.I.)를 산출하였다(식 1). 오염지수란 토양내의 각 원소의 함량을 '토양환경보전법'에 제시된 '토양오염 우려기준(농경지)'으로 나누어 준 후, 이들을 합한 값을 지수에 투여된 원소의 수로 나눈 값으로써, 지수가 1 이상은 오염지역임을 그리고 1 이하는 비오염지역임을 나타내게 된다. 이때 우리나라에는 규제대상원소로 포함되어 있지 않은 Zn와 총 Cr의 토양오염 기준값은 네덜란드의 자료를 인용하였다.

$$P.I. = \frac{\frac{Cu}{50} + \frac{Pb}{100} + \frac{Zn}{200} + \frac{Cd}{1.5} + \frac{Cr}{100}}{5} \quad (1)$$

혼합산을 이용한 분석에서는 오염지수가 0.22~0.80(평균 0.47)의 범위를 나타내는 오염되지 않은 자연 토양임을 알 수 있었으며 특히 0.1 N HCl을 사용하여 나타낸 오염지수의 경우 -80 mesh의 입도에서는 0.02~0.33(평균 0.08), -10 mesh에서는 0.01~0.11(평균 0.03)으로서 중금속 중 수용성인 부분의 함량이 아주 낮은 수준임을 감안할 때 대부분의 지역에서 토양을 매개로 한 식물과 수계로의 오염의 영향은 극히 낮다고 할 수 있다.

자연수

자연수의 화학적 진화 특성을 살펴보기 위하여 각 자료를 다음의 두 가지 방법으로 구분한 후 상호 특성을 비교하였다. 첫째, 물-암석 반응의 특성을 잘 반영하고 있는 심부지하수 시료만을 대상으로 각 대수층 암석의 종류에 따라 각각 화강암질 지하수(그룹 1), 변성퇴적암 지하수(그룹 2) 및 퇴적암 지하수(그룹 3)과 같이 3개의 그룹으로 구분하였는데, 이는 지하수의 화학적 조성은 접하고 있는 암석의 종류에 따라 특징적인 영향을 받을 수 있다고 판단하였기 때문이다. 둘째, 분석된 자연수의 채수 심도에 따라서 임의적으로 각각 지표수(SW), 천부지하수

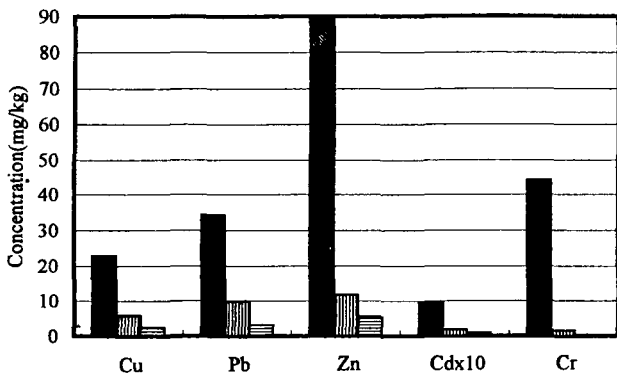


Figure 2. Comparison of Cu, Pb, Zn, Cd and Cr concentrations in soils extracted by different chemical decomposition method. Method A: -80 mesh, HNO₃+HClO₄, Method B: -80 mesh, 0.1 N HCl, Method C: -10 mesh, 0.1 N HCL (▨: Method A, ▨: Method B, ▨: Method C).

(SG; ~100 m), 심부지하수(DG; 100~300 m)로 구분하였다. 이러한 심도별 기준 설정의 근거는 특수한 지역에 대한 특징적 거동을 파악하려는 것이 아니라 여러 지역 자연수의 일반적 경향을 살펴 보려는데 있다.

먼저 전체 자료에 대한 Eh-pH diagram을 살펴보면(Figure 3), 세 그룹 모두 지표수에서 심부지하수로 이동해 감에 따라 pH는 증가하는 경향을 보이고 있으며 천부지하수에서 가장 낮은 pH를 나타내고 있다. 암중에 따른 구분에 의한 그룹간에 비교를 해보면 화강암질암(그룹 1)내의 자연수에 비해 그 외 변성퇴적암(그룹 2)과 퇴적암(그룹 3)내의 자연수에서 상대적으로 높은 pH를 보이고 있는 것이 특징이다. 또한 용존 이온의 함량에 따른 화학적 분류를 하기 위해 Piper's diagram상에 도시한 결과(Figure 4) 거의 대부분의 시료가 Ca²⁺-HCO₃⁻ 유형에 해당되며 일부 지표수와 천부지하수에서는 오염의 영향으로 인해 Cl⁻이 부화된 경향도 보이고 있다. 또한 그룹 1의 화강암질암내 심부지하수 시료들은 Na⁺가 부화되어 있는 영역에도 도시되고 있음을 알 수 있다.

(1) 그룹간 비교

1) 현장 측정 항목의 특성

심부지하수만을 대상으로 구분된 각 그룹에서 나타나는 pH는 대부분 중성내지 약알칼리성으로 높은 pH값을 보이고 있으며 그룹 1보다는 그룹 2와 3에서 더 높은 pH를 나타냈다. 이는 심부지하수가 지하 깊은 곳에서 주변 암석과 오래 반응한 물에서는 일반적으로 나타나는 현상으로서 첫째, 장석 및 운모류 등의 규산염 광물이 수소 이온과 반응하여 용해되는 반응에 기인한 것으로 볼 수 있는데, 이 때 규산염 광물은 가수분해되어 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 같은 알칼리 및 알칼리토족 이온들을 방출하며, 결과적으로 TDS 및 pH를 상승시키는 역할을 한다.

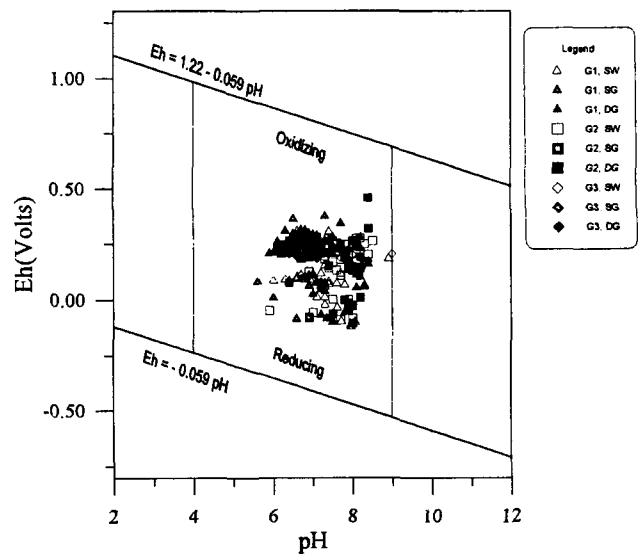


Figure 3. Eh-pH relationship of all water samples. The shaded part represents the limits of pH and Eh in surficial environment. G1: Granitic rocks, G2: Meta-sedimentary rocks, G3: Sedimentary rocks, SW: Surface water, SG: Shallow groundwater, DG: Deep groundwater.

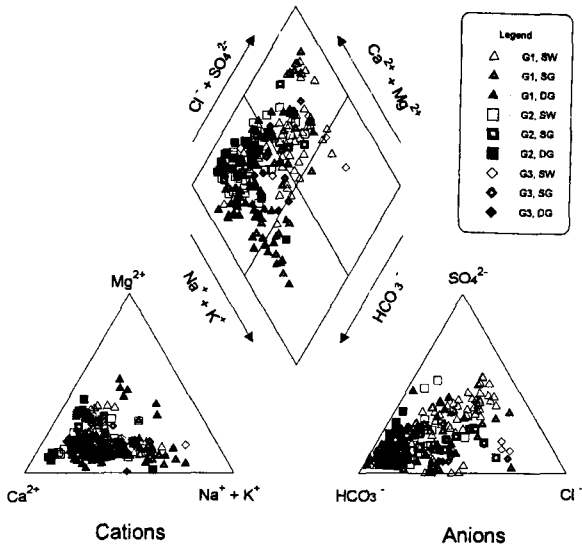


Figure 4. Chemical compositions of all water samples plotted on the Piper's diagram. G1: Granitic rocks, G2: Meta-sedimentary rocks, G3: Sedimentary rocks, SW: Surface water, SG: Shallow groundwater, DG: Deep groundwater.

이것은 지하수가 심부에서 상당히 오랜 시간 동안 주변 암석과 반응한 결과로 그 수리지구화학적 특징이 조절되는 것으로 간주할 수 있다. 하지만 이보다 더 가능성있는 원인으로 방해석(CaCO_3)의 용해를 들 수 있는데, 일반적으로 암반 내에서 지하수의 유동으로 작용하는 열극 등은 열수기원의 방해석맥 또는 이차 침전된 방해석으로 충전되어 있으며, 방해석은 동역학적으로 반응속도가 빨라 쉽게 용해 또는 침전되는 특성을 갖고 있으므로 상대적으로 단기간의 물-암석 반응으로 해당 대수층의 pH 및 화학성분을 조절할 수 있기 때문이다. 일부 화학암질암의 심부지하수의 경우 방해석의 용해와는 관계없는 화학적 특성을 가지고 있으며, 또한 높은 pH를 나타낼 수 있을 만큼 오랜 반응 시간을 갖지 못했기 때문에 상대적으로 그룹 2와 3에 비해 낮은 pH를 나타내고 있는 것으로 판단된다.

2) 자연수의 화학적 분류 및 특성

먼저 각 그룹 시료들의 유형과 진화 경향을 알아보기 위하여 주성분 원소인 Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 와 HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 의 상대적인 함량비를 Piper's diagram 상에 도시하였다(Figure 5). 양이온 영역에서는 대부분의 시료가 Ca^{2+} 가 우세한 쪽으로 치우친 경향을 보이고 있으며 음이온 영역에서는 HCO_3^- 쪽으로 향하는 경향을 보이고 있다. 하지만 그룹 1의 경우 Na^+ 가 우세한 방향으로도 변화해 가고 있음을 알 수 있다. 이는 반응이 진행되면서 초기에 방해석의 용해에 의해 좌우되던 화학적 특성이 방해석의 용해가 포화상태에 접근하면서 점차 사장석의 용해가 주도적인 역할을 하고 있다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 하지만 전체적인 진화단계에서 볼 때 연구 지역의 심부지하수는 TDS가 대체로 100~200 mg/L으로 상당히 낮은 값을 나타내고 있으며 음이온 조성에서 볼때도 반응속도가 빠른 방해석의 용해에 의해 주도되는 HCO_3^- 가 우세한 물-암석 반응의 초기 단계에 있는 시료들로 추정된다. 이는 결정질 암반내의 지표 부근에

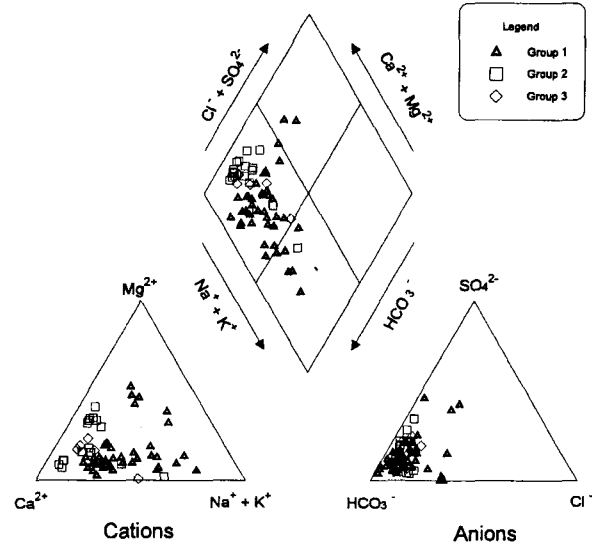


Figure 5. Chemical compositions of deep groundwater plotted on the Piper's diagram. Group 1: Granitic rocks, Group 2: Meta-sedimentary rocks, Group 3: Sedimentary rocks.

발달된 절리(fracture)를 따라 지표수가 이동되어 긴 지질학적 시간(geologic time)에 비해 충분히 반응할 시간을 가지지 못한 것으로 생각된다. 또한 먹는샘물 개발대상 지역의 특성상 water/rock의 비값 즉, 반응할 수 있는 전체 암반(rock mass)의 부피에 비해 물의 양이 많기 때문으로 이는 수리지구화학적 반응에 의해 환경이 지배되는 것이 아니라 환경이 반응을 조절하고 있는 경우라고 생각된다. 따라서 어떤 뚜렷한 경향성이 나타나는 것이 아니라 각 지역의 특성에 의해 다양한 경향을 보이는 것으로 생각된다.

각 그룹에서 나타나는 화학적 특징을 살펴보기 위하여 먼저 각 원소의 함량을 TDS로 나누어준 후 100을 곱하여 표준화시켰다. 이는 각 시료들의 채취 시기가 다르기 때문에 계절적 변화(seasonal variation)를 고려하여 절대적 함량 비교가 아닌 상대적 함량 비교를 하기 위함이다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 그룹 1은 다른 그룹에 비해 Na^+ 와 SiO_2 의 함량비가 상대적으로 높은 것이 특징적이라 할 수 있으며 Ca^{2+} 와 HCO_3^- 의 함량비는 낮게 나타나고 있다. 그룹 2와 3의 양이온에서는 Ca^{2+} 의 함량비가 전체 TDS내에서 차지하는 비율이 월등히 높다. 이는 앞서서도 언급했듯이 자연수내로 Ca^{2+} 를 공급하고 있는 방해석의 용해만이 주된 반응임을 나타낸다고 할 수 있다. 한편, 음이온 조성비에서는 뚜렷한 경향을 살펴보기 힘들었다.

3) 물-암석 반응

3-1) 이온들의 거동

TDS에 따른 이온들의 거동을 살펴보면(Figure 7), Ca^{2+} 의 경우 주로 방해석의 용해에 기인하는 것으로 생각되며 일부 돌로마이트나 조암광물 중의 사장석의 용해에 의해서도 자연수 중으로 공급되기도 한다. 하지만 Figure 7에서 볼 수 있듯이 TDS와는 강한 양의 상관관계를 갖는 것으로 보아 자연수 중에 Ca^{2+} 성분을 공급하는 반응은 단순한 mechanism에 의해 지배되는 것으로 판단되며 이는 협재된 석회암이나 열극을 따라 2차적으로

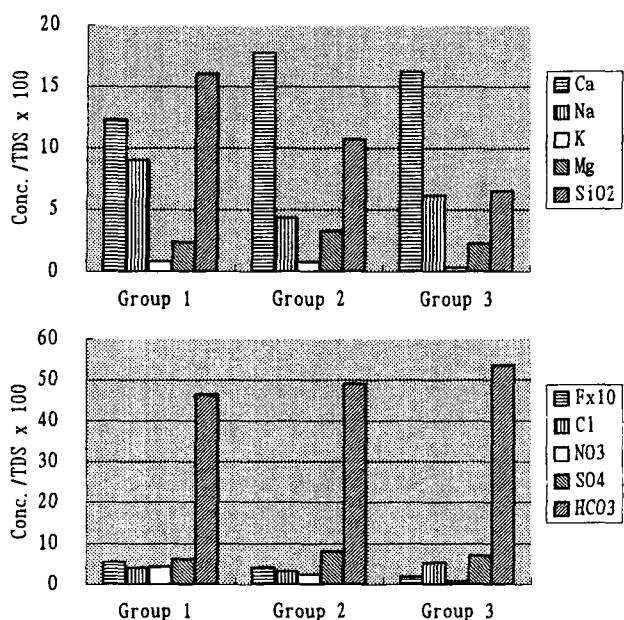


Figure 6. TDS-normalized chemical composition of deep groundwater. Group 1: Granitic rocks, Group 2: Metasedimentary rocks, Group 3: Sedimentary rocks.

충진된 방해석의 용해에 의해서만 거동 특성이 좌우되고 있다고 할 수 있다. HCO₃⁻도 역시 Ca²⁺와 비슷한 경향을 보이고 있다. pH는 일부 그룹 1의 시료를 제외하고는 TDS에 따라 증가하다가 어느 선에서 일정하게 유지되고 있음을 관찰할 수 있다.

그룹간 구분에 가장 의미있는 결과는 Na⁺의 진화 특성이라 할 수 있다. 그룹 1의 Na⁺는 TDS가 증가함에 따라 함량이 대체적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 하지만 그룹 2와 3에서 Na⁺의 거동은 거의 TDS와는 무관하게 이루어지고 있음을 알 수 있는데 이는 구성광물 중 Na⁺를 공급할 수 있는 source가 빈약하기 때문으로 판단된다. K⁺함량은 Ca²⁺와 Na⁺의 함량에 비해 매우 적고 반응이 진행되면서도 초기 함량의 변화폭이 아주 작게 유지되고 있다. SiO₂ 함량은 그룹 1에서는 반응이 진행됨에 따라 어느 정도 점진적인 증가를 보이다가 감소되는 양상을 보이고 있다. 이는 SiO₂를 사용하는 어떤 반응이 일어나고 있음을 시사하는 것으로써 열역학적으로 볼 때 카올리나이트-스멕타이트간의 반응에 의한 스멕타이트의 형성일 가능성이 높다. 그룹 2, 3의 경우는 초기의 함량이 거의 유지되고 있음을 알 수 있다.

F⁻의 함량의 TDS의 증가에 따른 경향을 살펴볼 때 다소 분산된 경향을 보여주고 있다. 지하수내로 F⁻를 공급할 수 있는 광물로는 형석(fluorite)을 생각할 수 있는데 실제로는 반응속도가 느리기 때문에 형석 이외에도 흑운모나 각섬석내의 수산화기를 치환해 들어간 F⁻가 이들 광물이 풍화되면서 나온 것으로 추측할 수 있으며(Savage et al., 1987) 이들 광물들의 존재여부에 따라서 F⁻의 함량이 다소 분산되어 나타나는 것이라고 생각한다.

인위적 오염물질이라고 할 수 있는 NO₃⁻와 Cl⁻은 물-암석 반응에 의해 지하수 중으로 공급되기 보다는 외부적 요인에 의한 오염 현상을 반영하고 있다고 할 수 있다. 심부지하수로 이루어진 모든 그룹에서 낮은 함량값을 유지하고 있는 것으로 나타났으며, 이는 이들 심부지하수 시료들이 오염의 영향을 받지 않은

깨끗한 물이라는 것을 나타낸다. SO₄²⁻의 함량은 물-암석 반응이 진행되어감에 따라 증가하는 양상을 보여주고 있다. SO₄²⁻ 함량의 증가는 황철석의 용해에 기인한 것으로서 생각되며 SO₄²⁻와 함께 용존되어 나온 Fe이온은 적철석이나 자철석의 형태로 침전된 것으로 판단된다.

3-2) 열역학적 고찰

3-2-1) 포화지수(Saturation Index)

심부지하수 시료들의 특성에 영향을 미칠 수 있는 몇몇 광물들에 대한 포화지수를 구해본 결과 TDS가 낮은 경우 대부분의 시료가 방해석에 대해 불포화 상태에 있었으며 이는 방해석의 용해가 활발히 이루어지고 있음을 의미한다. 그러나 반응이 진행되어 감에 따라 점차 포화평형 상태를 유지하게 있는데 이는 앞에서 언급했던 Ca²⁺와 HCO₃⁻ 및 pH의 거동을 조절하는 현상으로서 pH가 점차 일정하게 유지되고 있는 현상과 일치하며, Ca²⁺ 및 HCO₃⁻의 함량이 점차 유지 내지는 감소하게 되리라는 예상을 가능하게 한다. 이것은 일부 화강암질암의 심부지하수 시료를 제외한 대부분의 심부지하수가 Ca²⁺와 HCO₃⁻가 주도적인 이온임을 감안한다면 연구 지역내 심부지하수의 수리지구화학적 특징을 조절하는 가장 중요한 인자로 판단된다.

3-2-2) 상평형도에 의한 해석

본 연구에서는 Bowers et al(1984)의 자료를 바탕으로 하여 이것과 동일한 Helgeson(1969)의 자료를 이용하여 각 광물상의 안정영역을 구하였다. 한편 Nesbitt(1977)이 제시한 Na-, Ca- 및 Mg-smectite의 열역학적 자료도 이용하여 상안정도에 도시하여 비교하였다.

먼저 Figure 8의 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계에 대해 살펴보면 대부분의 시료들이 kaolinite 안정영역에 속해 있음을 알 수 있다. 또한 CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계와 MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계에서는 규산염 광물의 풍화반응은 H₄SiO₄의 활동도를 일정하게 유지하면서 수용내로 점차 많은 양이온을 공급함을 보였다. 이것은 H₄SiO₄의 활동도를 일정하게 유지하면서 일어나는 gibbsite-kaolinite 변환반응이 규산염 광물의 풍화반응에 포함되기 때문이다(박창용, 1993). 앞선 Na계와 마찬가지로 거의 대부분의 시료가 kaolinite 안정영역에 속해 있었다.

한편 Figure 9의 K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 계에서도 보듯이 거의 대부분의 시료가 카올리나이트 안정영역에 위치하고 있음을 알 수 있다. 또한 일부 시료는 illite 안정영역과 K-운모 안정영역에 위치하고 있는 것을 알 수 있다.

전체적으로 광물상 안정도를 해석한 결과, 각 지역의 심부지하수는 모두 kaolinite 안정영역에 속해 있어 물-암석 반응의 결과로 생성될 수 있는 반응산물로는 kaolinite가 가장 유력한 것으로 판단된다. 한편 K-system에 관련된 상안정도 해석 결과, 일부 심부지하수 환경에서는 열역학적으로 illite 및 K-운모류의 형성도 가능한 것으로 나타났다.

(2) 심도별 구분

자료수가 가장 많고 진화 경향이 뚜렷한 그룹 1의 화강암질암의 자연수 시료를 대상으로 채수 심도별 자연수의 특성을 살펴보고자 한다. 이때 자연수를 세 개의 집단으로 구분하였는데 계곡 및 하천에서 채취한 시료를 지표수(SW)라고 명명하였으

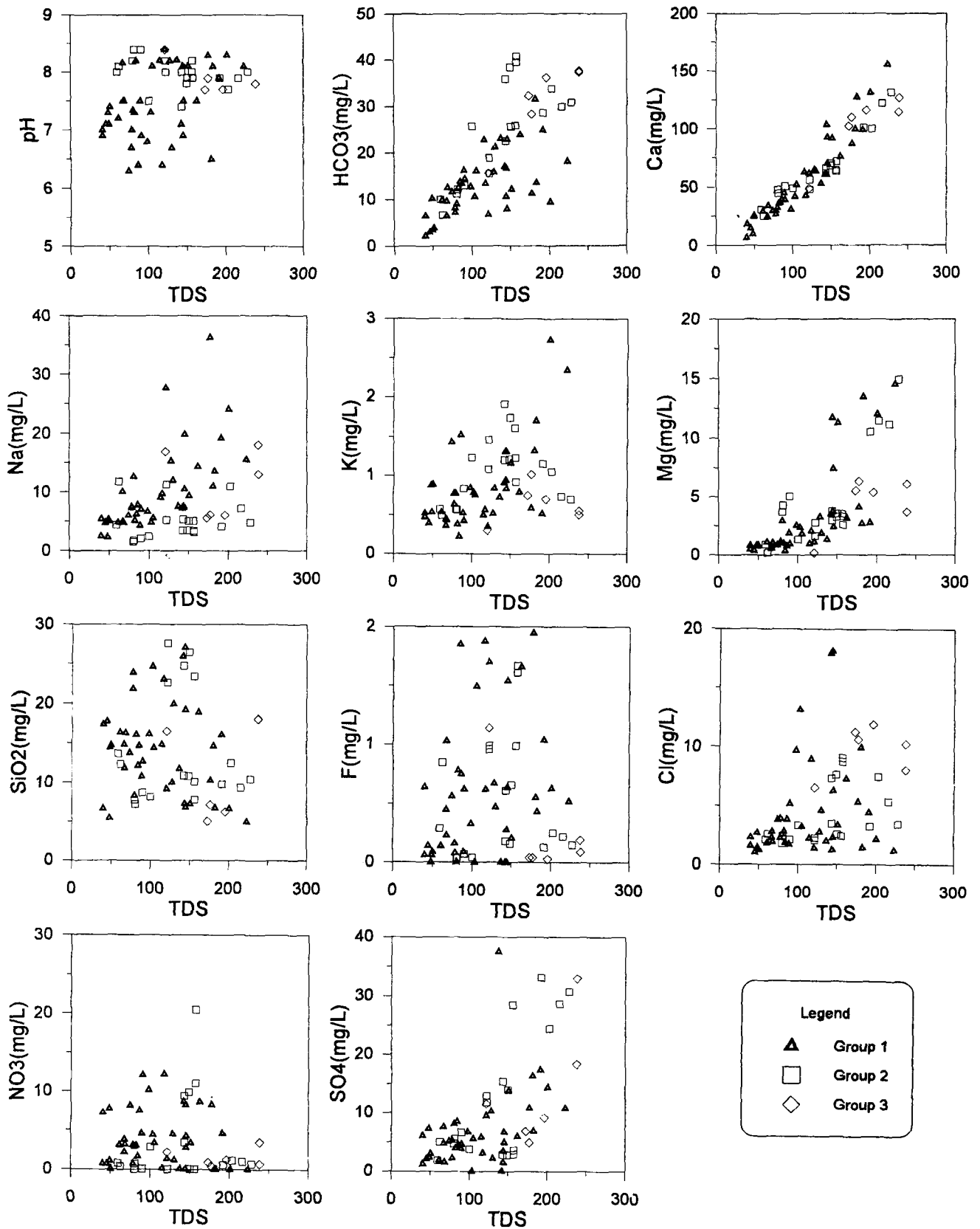


Figure 7. Chemical compositions of deep groundwater with TDS. Group 1: Granitic rocks, Group 2: Meta-sedimentary rocks, Group 3: Sedimentary rocks.

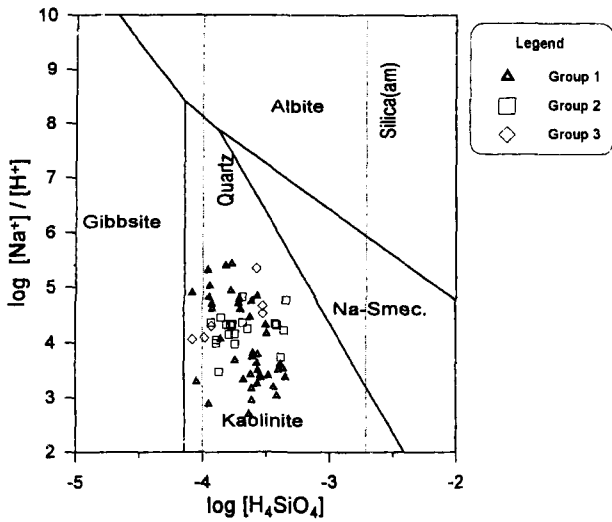


Figure 8. Stability diagram in the Na systems. The boundaries between kaolinite and smectite are suggested by Helgeson (1969) and Nesbitt (1977). Group 1: Granitic rocks, Group 2: Meta-sedimentary rocks, Group 3: Sedimentary rocks.

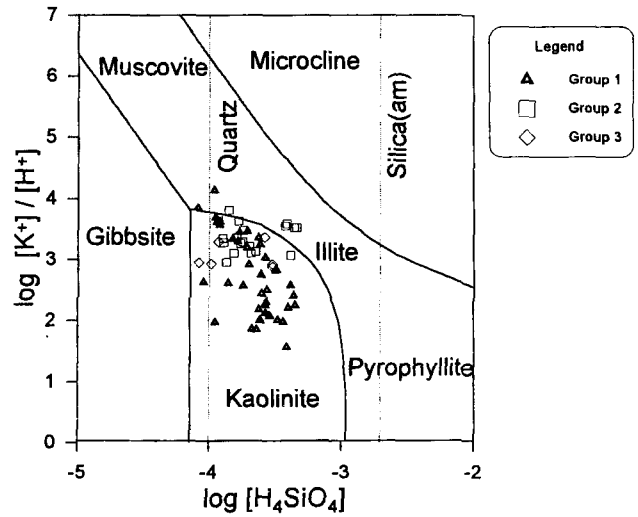


Figure 9. Stability of microcline, muscovite, kaolinite, gibbsite and amorphous silica in equilibrium with K^+ , H^+ , and H_4SiO_4 in aqueous solution at 25°C, 1 atm. Group 1: Granitic rocks, Group 2: Meta-sedimentary rocks, Group 3: Sedimentary rocks.

며 지하수 시료의 천부·심부의 기준은 다소 임의적인 것으로서 채수한 심도를 고려하여 100 m 내의 심도에서 채수한 시료를 천부지하수(SG), 약 100~300 m의 심도에서 채수한 시료를 심부지하수(DG)라고 명명하였다.

1) 현장 측정 항목의 특성

pH는 지표수에서 심부지하수로 갈수록 상승하는 경향을 보였으며 천부지하수에서 낮은 pH군을 형성하고 있는데 이는 일반적인 현상으로서 반응을 오래 거친 물일수록 자연수 내의 H^+ 를 소비하면서 pH를 상승시킨 것으로 판단된다. 그러나 토양층의 영향을 직접 받은 것으로 생각되는 천부지하수는 토양내 CO_2 분압(10^{-2} atm)이 대기 중의 CO_2 분압($10^{-3.5}$ atm)보다 훨씬 높으며 이러한 요인의 영향을 받아 지표수에 비해 낮은 pH를 나타내었다.

2) 자연수의 화학적 분류 및 특성

심도별 자연수의 진화 특성을 알아보기 위하여 Piper's diagram 상에 도시해 보았다(Figure 10). 대부분의 지표수 및 천부지하수는 $Ca^{2+}-Cl^-+SO_4^{2-}$ 유형임을 알 수 있으며 이는 오염의 영향에 의한 것으로서 심부지하수에 비해 상대적으로 오염에 의해 지배되기 쉬운 환경에 위치해 있음을 알 수 있다. 또한 심부지하수는 대부분 $Ca^{2+}-HCO_3^-$ 유형에 해당되며 반응의 진행 정도에 따라 $Na^+-HCO_3^-$ 유형으로도 전이해 있음을 알 수 있다.

심도별 화학적 특징을 살펴보기 위하여 역시 TDS로 표준화시킨후 각 원소의 상대적 함량을 비교해보았다. 양이온 중에서 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 함량비는 심도별 큰 차이가 없었으며 심부지하수로 갈수록 Na^+ 의 함량비는 증가하고 K^+ 의 함량비는 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 SiO_2 의 함량비는 천부지하수에서 가장 높게 나타나고 있는 것이 특징이다. 음이온에 대해 살펴보면 HCO_3^- 의 함량비가 심부지하수로 갈수록 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있으며 F^- 의 함량비 또한 증가하고 있다. 특히 Cl^-

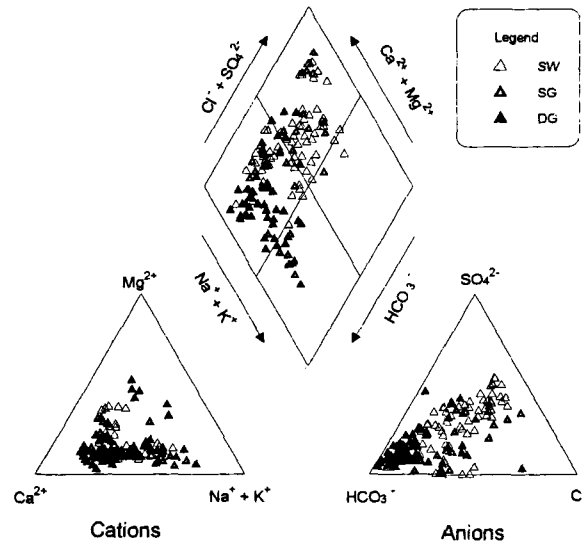


Figure 10. Chemical compositions of natural water occurring within granitic rocks plotted on the Piper's diagram. SW: surface water, SG: shallow groundwater (-100 m depth), DG: deep groundwater (100~300 m depth).

과 NO_3^- 의 함량비는 지표수와 천부지하수에서 더 높는데 이러한 사실은 심부지하수에 비해 상대적으로 오염의 영향에 민감하다는 것을 반영하고 있다.

3) 물-암석 반응 및 수질 오염 영향

3-1) 이온들의 거동 및 특성

pH의 경우 물-암석 반응이 진행되어감에 따라 점차 증가하는 경향을 보이다가 대략 8.0 근방에서 유지되고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 물-암석 반응의 초기 단계에서는 함량이 증가하다가 점차 감소해가는 유지되고 있는 Ca^{2+} 와 비슷한 경향을 띠는 것으로서 반응이 진행되어감에 따라 방해석의 침전이 이루어지고

있는 것으로 판단된다.

K⁺의 경우 정장석 등이 풍화되면서 자연수내로 용탈되는 것이 대부분이며 최근에는 생활하수나 농업활동으로 인한 비료 사용으로 부화되어 나타나는 경우도 있다. 또한 K⁺이온은 일반적으로 Na⁺보다 훨씬 낮게 함유하고 있는데 그 이유로는 정장석과 사장석의 풍화에 대한 저항성의 차이, 식물에 의한 더 많은 K⁺이온의 소모, 또는 유기물질 등에 의한 더 많은 양의 K⁺이온의 흡착 등을 들 수 있다. K⁺이온 함량은 천부지하수에서 가장 높은 함량을 보이고 있으며 심부지하수에서 가장 낮은 함량을 나타내고 있다. 이는 충적층 시료들인 천부지하수가 상대적으로 오염의 영향을 많이 받게 되면서 나타나는 현상으로서 NO₃⁻의 함량과 상관 관계가 높게 나타나고 있는 것이 특징적이다.

F⁻의 경우 심부 지하수에서 높은 값을 보이고 있으나 다소 분산된 경향을 보이고 있다. 이는 앞선 고찰과 마찬가지로 공급원이 되는 구성 광물의 존재 여부 및 반응 정도 등이 주요한 요인으로 생각된다. 연구 지역 자연수 시료의 F⁻ 함량은 2 mg/L 미만으로 먹는 샘물 기준치에 못미치는 값을 나타내고 있기는 하지만 일부 심부 지하수에서 다소 기준치에 접근하는 값을 보이고 있으므로 이에 대한 세심한 주의가 요구된다고 하겠다. 한편 Cl⁻과 NO₃⁻의 경우는 심부지하수에서 가장 낮은 함량을 보이고 있는데 이는 회석에 의한 영향으로 판단된다.

오염의 지시인자를 알아보기 위하여 K/Na(mmol/L)의 비율 구해 보았다. 오염의 영향이 아닌 물-암석 반응에 의해 K⁺와 Na⁺가 공급된다면 풍화반응의 속도 차이로 인하여 낮은 값을 나타내는 것이 일반적이다. 하지만 농업활동에 의한 오염의 영향이 반영된다면 K⁺이온이 Na⁺이온에 비해 상대적으로 부화되어 높은 값을 보이게 될 것이다. 심부지하수에서는 낮은 값을 나타내고 있으며 지표수 및 천부지하수에서는 대개 높은 값을 보이고 있다. 이는 앞서서도 언급했듯이 오염의 영향을 반영한 것으로서 화강암질암 내 자연수 시료의 K/Na의 비도 NO₃⁻와 Cl⁻과 함께 농업활동으로 인한 오염의 진행 여부를 모니터링 할 수 있는 주요한 인자가 될 수 있다고 판단된다. 물론 오염이나 기타 환경 변화로 인해 지하수의 화학적 수질변화를 일으키는 가장 흔한 이온이 NO₃⁻와 Cl⁻이기는 하지만 거의 모든 이온들이 이러한 변화를 일으킬 수 있으며 따라서 자연수의 수질에 영향을 미치는 주변 지역에 대한 체계적인 관리와 주성분 이온에 대한 주기적인 검사 및 연구가 필요하다고 할 수 있다.

3-2) 열역학적 고찰

3-2-1) 포화지수

탄산염 광물에 대한 포화지수를 구해본 결과 심부지하수로 이동해 갈수록 점차 포화평형 상태에 근접해 감을 알 수 있었다.

3-2-2) 상평형도에 의한 해석

심도별로 구분된 시료에 대해서도 마찬가지로 상평형도에 도시하여 보았다. 심부지하수 시료는 지표수 및 천부지하수 시료와는 확연히 구분된 특성을 가지는데 지표수 및 천부지하수 시료의 경우 평형경계와는 멀리 떨어져 kaolinite가 안정한 영역에 도시되고 있으며 심부지하수 시료는 반응이 진행되어 감에 따라 반응지수를 이용한 고찰 결과와 일치하게 smectite 평형경계에 접근해 가고 있는 경향을 보여준다.

(3) 기타 그룹들

변성퇴적암(그룹 2)과 퇴적암(그룹 3)내의 자연수 시료들은 매우 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 두 암종내의 자연수 시료들의 특성이 모두 방해석의 용해에 의해서만 좌우되고 있기 때문이다. 먼저 pH에 대해 살펴보면 두 그룹 모두 천부지하수에서 가장 낮은 값을 보이고 있으며 지표수, 심부지하수의 순으로 점차 pH가 상승하는 경향을 보였다. 또한 자연수의 진화 경향을 파악해본 결과 거의 대부분의 시료가 Ca²⁺-HCO₃⁻유형에 속해 있으며 일부 지표수 및 천부지하수는 오염의 영향으로 Cl⁻+SO₄²⁻가 부화된 경향을 보였다.

질량 보존 모델링을 통한 물-암석 반응 규명

그룹별 특성을 가장 잘 반영하고 있으며 인위적 오염의 영향이 적은 것으로 판단된 그룹 1의 설악음료와 그룹 2의 미원 지역의 시화음료를 대상으로 질량 보존 법칙에 기초한 NETPATH(Plummer *et al.*, 1991) 프로그램을 이용하여 지표수에서 심부지하수로 이동하는 과정 중의 반응을 정량화 하기 위하여 모델링을 시도하였다. 이러한 접근 방법을 사용하였을 경우 실제로 물-암석 반응에 관여하는 중요한 반응이나 구성요소를 고려하지 못할 경우도 있으나(Drever, 1988) 현재 관찰되는 물과 광물의 화학적 조성으로부터 가장 근접한 반응의 경로를 유추할 수 있다는 점에서 매우 효과적이다.

설악음료의 경우 모델에 투입한 원소(constraint)는 함량이 많고 그 기원이 주로 광물에서 비롯된 주성분 원소인 C, Ca, Na, K, Mg, S, Si를 택하였으며 상(phase)은 지질 조사 및 암석의 현미경 관찰 결과 대수층 암석에서 실제로 나타나는 광물들을 대상으로 하여 사장석, 카리장석, 방해석, 흑운모, 황철석, K-운모, 자철석, 녹니석, illite, kaolinite 및 CO₂를 투입하였다.

각 광물의 정확한 조성을 아는 것은 분석된 지하수의 조성을 파악하는데 있어서 가장 중요한 요소이기는 하지만 광물학적 연구는 수행하지 않아 사장석의 조성은 Na_{0.77}Ca_{0.23}Al_{1.23}Si_{2.77}O₈, 흑운모는 KMg₂FeAlSi₃O₁₀(OH)₂, 녹니석은 Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈, illite는 K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O₁₀(OH)₂, 그 외의 광물은 표준 조성을 사용하였다. 이때 조건은 사장석, kaolinite, CO₂는 모든 모델에 반드시 투입되는 것으로 하였다. 그 이유는 심부로 갈수록 Na의 함량이 증가하는 것이 관찰되며, 또한 광물상 안정도에서 분바와 같이 kaolinite는 열역학적으로 가장 안정되게 심부지하수의 환경에서 생성될 수 있는 광물이기 때문이다. 한편 사장석, 흑운모, 카리장석 등은 용해되는 것으로 kaolinite, illite는 침전되는 것으로 하였으며 투입되는 화학 성분의 자료는 이 지역의 지표수와 심부지하수의 평균값을 이용하였다.

한편 그룹 2의 시화음료의 경우 모델에 투입되는 원소로 C, Ca, Na, K, Mg, Si를 택하였으며 상은 방해석, 사장석, kaolinite, illite, 흑운모, CO₂를 투입하였다. 조건은 kaolinite, CO₂만이 모든 모델에 반드시 투입되는 것으로 하였으며 기타 조건은 설악음료와 동일하게 설정하였다. 수행 결과가 Table 2에 나와 있는데, 그룹 1의 설악음료의 경우 4개의 모델이 질량 보존의 측면에서 가능성이 있는 모델로서 도출되었으며, 이 중 K-운모의 용해 반응은 다른 광물에 비해 아주 느리기 때문에 1, 2, 3번 모델이 합리적인 것으로 판단된다. 한편 투입한 광물 중 사장석, 흑

Table 2. The possible water-rock interactions based on the mass-balance equation for waters in the Seolak area

◎ Input Constraint							
Si	K	Mg	Fe	Ca	C	Na	S
◎ Input Phase							
pla	plagioclase			$Na_{0.77}Ca_{0.23}Al_{1.23}Si_{2.77}O_8$		forced, dissolution	
bio	biotite			$KMg_2FeAlSi_3O_{10}(OH)_2$		dissolution	
py	pyrite			FeS_2			
chl	chlorite			$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$			
kao	kaolinite			$Al_2Si_2O_5(OH)_4$		forced, precipitation	
cal	calcite			$CaCO_3$			
ill	illite			$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$		precipitation	
hem	hematite			Fe_2O_3			
Kmica	K-mica			$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$			
Kspar	K-feldspar			$KAlSi_3O_8$		dissolution	
CO ₂	CO ₂			CO ₂		forced	
◎ The Result of Modelling (coefficient : mmol/l)							
1) "Surface Water" + 0.527 pla + 0.003 bio + 0.007 chl + 0.007 py + 0.349 CO ₂ = "Deeper Groundwater" + 0.741 kao + 0.054 cal + 0.005 hem							
2) "Surface Water" + 0.527 pla + 0.026 bio + 0.007 py + 0.349 CO ₂ = "Deeper Groundwater" + 0.698 kao + 0.054 cal + 0.038 ill + 0.017 hem							
3) "Surface Water" + 0.527 pla + 0.003 Kspar + 0.008 chl + 0.007 py + 0.349 CO ₂ = "Deeper Groundwater" + 0.743 kao + 0.054 cal + 0.004 hem							
4) "Surface Water" + 0.527 pla + 0.008 chl + 0.007 py + 0.003 K-mica + 0.349 CO ₂ = "Deeper Groundwater" + 0.743 kao + 0.054 cal + 0.004 hem							

35 models were tested, 4 models were found which satisfied the constraints.

운모, 녹니석, 황철석, 적철석 및 kaolinite 및 방해석의 용해 및 형성이 현재 관찰되는 용존 이온의 거동을 설명할 수 있음을 나타낸다. 비록 위의 반응 모델이 유일한 것이 아니고 투입한 각 광물의 반응 계수 또한 많은 불확실성을 내포하고 있지만 반응의 경향성을 파악하는 데에는 효과적임을 알 수 있다. 위의 사실을 종합해보면 그룹 1의 경우 CO₂ 및 사장석의 용해와 kaolinite의 형성이 심부지하수의 수리지구화학적 특성을 조절하는 가장 중요한 인자임을 알 수 있다.

그룹 2의 시화음료의 경우 1개의 모델만이 도출되었으며 (Table 3) 이는 구성 광물이 매우 단순하기 때문이다. 도출된 결과는 방해석의 용해가 수리지구화학적 특성을 조절하는 중요한 반응임을 알려주고 있다.

이상 질량 보존 모델에 기초한 물-암석 반응 모델은 앞에서 언급한 이온의 거동 및 열역학적 해석 결과와도 잘 일치하고 있으며 각 그룹간 반응의 차이를 확연히 구분해주고 있다.

결 론

1. 연구 지역 토양은 낮은 중금속(Cu, Pb, Zn, Cd, Cr) 함량을 가지고 있으며 분석 방법별 비교 결과 자연적인 부화현상이나 인위적 오염의 영향을 거의 받지 않은 자연 토양임을 알 수 있었다. 또한 부화지수에 의한 오염 평가를 통해서도 연구 지역

Table 3. The possible water-rock interactions based on the mass-balance equation for waters in the Shihwa area

◎ Input Constraint				
Si	Mg	Ca	C	Na
◎ Input Phase				
pla	plagioclase		$Na_{0.77}Ca_{0.23}Al_{1.23}Si_{2.77}O_8$	
bio	biotite		$KMg_2FeAlSi_3O_{10}(OH)_2$	
kao	kaolinite		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
cal	calcite		$CaCO_3$	
ill	illite		$K_{0.6}Mg_{0.25}Al_{2.3}Si_{3.5}O_{10}(OH)_2$	
CO ₂	CO ₂		CO ₂	
forced, dissolution				
dissolution				
forced, precipitation				
precipitation				
forced				
◎ The Result of Modelling (coefficient : mmol/l)				
"Surface Water" + 0.018 pla + 0.013 bio + 0.274 cal + 0.041 CO ₂ = "Deeper Groundwater" + 0.030 kao				

3 models were tested, 1 models were found which satisfied the constraints.

토양은 중금속에 의한 오염이 진행되지 않음을 알 수 있다.

2. 대부분의 자연수는 Ca²⁺-HCO₃⁻ 유형에 속하였으며 지질 매체와의 반응이 진행되어감에 따라 Na⁺-HCO₃⁻ 유형으로도 전이해 가고 있었다. 또한 pH의 경우 화강암질암내의 심부지하수(평균 7.5)보다는 변성퇴적암과 퇴적암내의 심부지하수(평균 8.0, 7.9)에서 높은 값을 나타내고 있었으며 심도별로 볼 때는 토양층의 영향을 받은 것으로 판단되는 천부지하수에서 가장 낮은 pH값(평균 6.7; 화강암질암)을 보이고 있었으며 지표수에서 심부지하수로 가면서 pH가 점차 상승하는 것을 알 수 있었다 (평균 7.1, 7.5; 화강암질암).

3. 화강암질암내의 심부지하수는 변성퇴적암이나 퇴적암내의 심부지하수와는 Na⁺의 함량과 Na/(Na+Ca)의 비값에서 상이한 특징을 가지고 있으며 이는 구성 광물 중 사장석의 용해가 화강암질암내의 수리지구화학적 특성을 조절하고 있기 때문으로 판단된다. 또한 변성퇴적암과 퇴적암의 심부지하수는 방해석의 용해만이 주된 반응으로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

4. 심도별 구분에서는 지표수에서 심부지하수로 이동해 가며 전기전도도 및 대부분의 용존 이온 함량은 증가하고 있으며 이는 물이 심부로 이동하면서 암석과 활발히 반응하고 있음을 나타낸다. 그러나 일부 지표수 및 천부지하수의 경우에는 오염에 의한 영향을 받아 Cl⁻, NO₃⁻, K⁺의 함량이 높게 나타나고 있다.

5. 열역학적으로 심부지하수 환경은 kaolinite 및 smectite 형성 환경에 위치하며 질량 보존을 기초로 한 반응 모델을 설정한 결과, 용존 이온의 거동 및 열역학적 고찰과 비교하여 볼 때 제시한 물-암석 반응 모델과 잘 부합한 결과를 얻을 수 있었다.

사 사

이 연구는 한국과학재단지정 전략광물자원연구센터의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

김기환, 이흥규, 1965, 한국지질도 1:50,000 충주도폭. 국립지질조

- 사소, 35p.
- 김동학, 장태우, 김원영, 황재하, 1978, 한국지질도 1:50,000 옥천도폭, 자원개발연구소, 42p.
- 김정환, 박석환, 이병주, 1981, 청평도폭, 한국동력자원연구소, 29p.
- 박창용, 1993, 충북 음성 무극광산지역의 수리지구화학과 화강암질암에서의 물-암석 반응, 서울대학교 대학원 공학석사 학위논문, 69p.
- 박태현, 1996, 황성 및 청평지역의 먹는샘물 개발부지에 대한 수리지구화학적 연구와 토양오염평가, 서울대학교 대학원 공학석사 학위논문, 89p.
- 원종관, 지정만, 정지곤, 이문원, 김원사, 1989, 갑천도폭 지질보고서, 한국동력자원연구소, 20p.
- 이종혁, 김정환, 1971, 한국지질도 1:50,000 증평도폭, 과학기술처 국립 지질조사소 16p.
- 이종혁, 이민성, 박봉순, 1980, 한국지질도 1:50,000 미원도폭, 자원개발연구소, 29p.
- 장호환, 1993, 지하수의 수질변화에 미치는 지질학적 요인, 지하수와 환경 workshop, p.75-100.
- 전용원, 1995, 중·저준위 방사성 폐기물 처분가능부지의 자연방벽 역할에 대한 수리지구화학적 연구, 한국과학재단 94 특정연구과제 KOSEF 94-0703-06-01-3, 제 4세부연구과제 1차년도 보고서, p.281-389.
- 전효택, 1993, 환경지구화학과 건강, 서울대학교 출판부, p.139.
- 지정만, 윤선, 이창진, 1989, 문막도폭, 한국동력자원연구소, 17p.
- 최순학, 1993, 한국의 지하수 산상과 제주도 지하수의 수리지질학적 특성, 지하수와 환경 workshop, p.27-74.
- 환경부, 1996, 토양환경보전업무 편람, IV, 토양환경보전 법령, 행정간행물등록번호 12000-67630-67-9613, p.313.
- 황난희, 1995, DRASTIC과 지리정보시스템을 이용한 제주도 지하수의 오염취약도 연구. 도시계획학석사학위논문, 53p.
- 홍승호, 이병주, 황상기, 1982, 한국지질도 1:50,000 서울도폭 및 설명서, 한국동력자원연구소, 19p.
- Adriano, D.C., 1986, Trace elements in the terrestrial environment, Springer-Verlag, New York, 533p.
- Ball, J.W. and D.K. Nordstrom, 1992, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, U.S. Geol. Surv. Open-file report 91-183, 197p.
- Bowen, H.J.M., 1979, Environmental chemistry of the elements : Academic press, London, 333p.
- Bowers, T.S., K.J. Jackson, and H.C. Helgeson, 1984, Equilibrium activity diagrams, Springer-Verlag, Berlin, 397p.
- Drever, J.I., 1988, The Geochemistry of Natural waters, 2nd edition. Prentice-Hall, 438p.
- Edmunds, W.M., Cook, J.M. and Miles, D.L., 1986, Lithium mobility and cycling in dilute continental waters. Proc. 6th Int. Symp. Water-rock interaction. Orkustofnun, Reykjavik, pp.187-191.
- Eggleton, R.A., 1986, The relation between crystal structure and silicate weathering rates, in Colman, S.M. and D.P. Dethier, Eds., Rates of chemical weathering of rocks and minerals, Academic Press, Florida, p.21-40.
- Fritz, P., Barker, J. F., and Gale, J. E., 1979, Geochemistry and isotope hydrogeology of groundwaters in the Stripa granite: results and preliminary interpretation. LBL 1152, Lawrence Berkeley Laboratory, 135p.
- Greenberg, A.E., L.S. Clesceri, and A.D. Eaton, Eds., 1992, Standard method for the examination of water and wastewater, 18th ed., American Public Health Association, 101p.
- Helgeson, H.C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, Amer. J. Sci., v.267, pp. 729-804.
- Jackson, G.B., 1993, Applied water and spentwater chemistry ; Laboratory manual, Van Nostrand Reinhold, New York, 688p.
- Kloke, A., 1979, Content of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury, nickel in plants grown on contaminated soil, UN-ECE Symp.
- Minear, R.A. and L.H. Keith, 1982, Water analysis I, II, III, Academic Press, 287p., 405p., and 406p.
- Na, K.C., 1978, Regional metamorphism in the Gyeonggi massif with comparative studies on the Yeoncheon and Ogcheon metamorphic Belts (1), J. Geol. Soc. Korea, v.14, n.4, pp.195-211.
- Nesbitt, H.W., 1977, Estimation of the thermodynamic properties of Na-, Ca- and Mg-Beidellites, Can. Miner., v.15. pp. 22-30.
- Nesbitt, H.W. and G.M. Young, 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, Geochim, Cosmochim, Acta, 48, p.1523-1534
- Nordstrom K., 1983, Conceptual framework for the chemical process in the Stripa ground waters. KBS progress report, 83-01, Stockholm, Sweden, pp.106-115.
- Nordstrom, D.K., I.Puigdomenech and McNutt, R., 1990. Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Pocos de Caldas, Brazil : Pocos de Caldas Report No. - SKB Technical Report 90-23. SVENSK KARNBRANSLEHANTERING AB, SWEDISH NUCLEAR FUEL AND WASTE MANAGEMENT CO, 33p.
- Nordstrom, D.K., and J.L. Munoz, 1986. Geochemical Thermodynamics. Blackwell Sci. Pub., 477p.
- Pierzynski, G.M., Sims, J.T., Vance G.F., 1994. Soils and environmental quality. Lewis Publishers, 313p.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. and Parkhurst, D.L., 1991. An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH, U.S. Geol. Surv. Water-Resources Investig. Rep. 91-4078, 227p.
- Savage D., Cave M.R., Milodowski A.E. and George. I., 1987, Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid; an example from the Carnmenellis granite, United Kingdom. Contr. Miner. Petrol. 96, p.391-405