

## 옥천계면성암 지역의 먹는샘물 지하수의 수리지구화학적 특성

추창오 · 성익환 · 조병욱 · 이병대 · 김통권\*

한국자원연구소 지하수환경연구단\*

### Hydrochemistry of Groundwater at Natural Mineral Water Plants in the Okcheon Metamorphic Belt

Chang-Oh Choo, Ig-Hwan Sung, Byung-Wook Cho, Byeong-Dae Lee, Tong-Kwon Kim

*Center for Groundwater Environment Research, Korea Institute of Geology, Mining, and Materials*

## ABSTRACT

Because of its stable quantity and quality, groundwater has long been a reliable source of drinking water for domestic users. Rapid economic growth and rising standards of living have in recent years put severe demands on drinking water supplies in Korea. Groundwaters that are currently being used for natural mineral water were hydrochemically evaluated and investigated in order to maintain their quality to satisfy strict health standards. There exist 15 natural mineral water plants in the Okcheon metamorphic belt.

Characteristics of groundwaters are different from those of other areas in that electrical conductivity, hardness, contents of Ca, Mg, and  $\text{HCO}_3$  are relatively high. The content of major cations is in the order of  $\text{Ca} > \text{Mg}$ ,  $\text{Na} > \text{K}$ , whereas that of major anions shows the order of  $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{F}$ . The fact that the  $\text{Ca-Mg-HCO}_3$  type is mostly predominant among water types reflects that dissolution of carbonates that are abundantly present in the metamorphic rocks plays an important part in groundwater chemistry. Representative

correlation coefficients between chemical species show Mg-HCO<sub>3</sub>(0.92), Ca-HCO<sub>3</sub>(0.88), Ca-Mg(0.80), Ca-Cl(0.78), Mg-SO<sub>4</sub>(0.78), Ca-SO<sub>4</sub>(0.71), possibly due to the effect by dissolution of carbonates, gypsum or anhydrite. Determinative coefficients between some chemical species represent a good relationship, especially for EC-(K+Na+Ca), Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-Mg, indicating that they are similar in chemical behaviors.

According to saturation index, most chemical species are undersaturated with respect to major minerals, except for some silica phases. Groundwater is slightly undersaturated with respect to calcite and dolomite, whereas it is still greatly undersaturated with respect to gypsum, anhydrite and fluorite. Based on the phase equilibrium in the systems Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, it is clear that groundwater is in equilibrium with kaolinite, evolved from the stability area of gibbsite during water-rock interaction. It is expected that chemical evolution of groundwater continue to proceed with increasing pH by reaction of feldspars, with calcite much less reactive.

**Key words :** groundwater, natural mineral water, Okcheon metamorphic belt, water-rock interaction, saturation index, kaolinite, feldspars

## 요 약 문

옥천계변성암 지역에 분포하는 15개 먹는샘물 업체의 지하수 원수의 수질은 다른 지역의 지하수와는 상이한 특성을 보여준다. 특히 전기전도도, 경도, Ca, Mg, HCO<sub>3</sub>는 전국의 여러 지역중에서 가장 높다. 대부분의 업체의 지하수의 양이온 함량비는 Ca>>Mg, Na>K의 순이며, 음이온의 함량비는 HCO<sub>3</sub>>SO<sub>4</sub>>Cl>F의 순을 보인다. 특히 중탄산의 함량은 다른 지역에 비하여 월등히 높으며 수질유형은 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>>Ca-HCO<sub>3</sub>>Ca-Na-HCO<sub>3</sub> 순으로 나타난다. 옥천계변성암 지역의 지하수는 대체로 탄산염의 용해작용에 의하여 영향을 받은 것으로 보인다. 원소별 상관계수는 Mg-HCO<sub>3</sub>가 0.92로서 가장 높으며 Ca-HCO<sub>3</sub>(0.88), Ca-Mg(0.80), Ca-Cl(0.78), Mg-SO<sub>4</sub>(0.78), Ca-SO<sub>4</sub>(0.71) 등도 비교적 좋은 상관계수를 보인다. 이같은 현상은 탄산염, 석고나 경석고의 용해작용과 관련되는 것으로 보인다. Ca와 EC간의 관계는 결정계수(determinative coefficient)가 R<sup>2</sup>=0.87인데 비하여, EC와 (K+Na+Ca)원소 전체의 관계는 결정계수가 R<sup>2</sup>=0.89로서 EC에 대한 Ca의 기여도는 주요 양이온들 가운데서 가장 크다. Ca와 HCO<sub>3</sub>, Ca와 Mg간의 결정계수는 양호한 편인데, 이들은 서로 화학적 관련성을 가지면서 거동함을 나타낸다. 실리카 상들을 제외한다면 대부분의 지하수는 방해석의 포화도에 가장 근접한 상태를 보여 주며 돌로마이트도 점차 포화상태에 가까워 지고 있다. 그러나 석고, 경석고, 형석에 대하여는 불포화정도가 다소 큼을 나타낸다. 탄산염은 물-암석과의 반응이 어느 정도 더 진행되면 곧 포화상태에 도달하게 되어 더 이상 지하수의 수질화학에 영향을 주지 못하게 될 것으로 보인다.

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  계와  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  계에서 모든 지하수는 카올리나이트의 안정영역에 놓이며 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 지하수는 장석류와 반응을 하면서 초기의 깃사이트 형성단계를 지나서 카올리나이트 영역에 이르러 평형상태를 이루고 있지만 Na, K의 활동도가 낮아서 아직도 진화가 많이 진행되지 않았음을 보여 준다. 이 지역의 지하수는 암석내에 존재하는 장석류에 대하여 아직도 비평형 상태에 있기 때문에 pH의 증가와 함께 장석류와의 반응은 계속 진행될 수 있으나 탄산염은 거의 포화상태에 접근하고 있다. 따라서 물-암석반응이 더욱 진행된다면 지하수의 주요 성분들은 탄산염광물 보다는 장석류의 용해작용에 의하여 공급될 것으로 보인다.

**주제어 :** 지하수, 먹는샘물, 옥천계 변성암, 물-암석반응, 포화상태, 카올리나이트, 장석

## 1. 서 론

상수원의 오염과 생활의 질적향상에 따라서 먹는샘물의 수요가 빠르게 증가하고 있으며, 아울러 먹는샘물 제조업체가 최근에 크게 늘어남에 따라 원수의 수질과 수량의 안정성 확보를 위하여 먹는샘물 제조업체에 대한 철저한 관리의 필요성이 요구되고 있다. 1995년 먹는물 관리법의 제정 이후 98년 현재 먹는샘물 제조업체는 70개에 달하며, 판매량은 연간 113만톤(1997년)으로 크게 늘어났다. 그러므로 먹는샘물 수질의 안정성 보장과 무분별한 개발로 인한 지하수자원의 고갈가능성 등의 문제를 적극적으로 검토해야 할 필요가 있다. 먹는샘물의 수질의 지화화학적 특성규명과 지속적이고 장기간에 걸친 수질관측은 양호한 수질보전과 지하수자원보호 차원에서 매우 중요한 정보를 제공한다.

전국의 먹는샘물 업체의 지질은 매우 다양하지만 크게 나누면 선캄브리아기 변성암류(화강편마암)지역, 옥천계변성암 지역, 대보화강암 지역, 불국사화강암 지역, 백악기 퇴적암 지역, 제주도 화산암 지역 등으로 세분할 수 있다<sup>1)</sup>. 지질은 지하수와 암석의 상호반응을 통하여 지하수의 화학적 특성을 결정할 뿐만 아니라 암석의 물리적인 특성에 따라서 지하수의 유동이 영향을 받기 때문에 지하

수에 있어서 중요한 변수로 간주된다. 따라서 광역적인 지질별로 먹는샘물의 수질특성을 밝히는 일은 각 지질별 수리지구화학적 자료의 분석을 통하여 이루어 질 수 있다.

본 연구에서는 국내 먹는샘물 업체들 가운데서 옥천계변성암 지역에 분포하는 먹는샘물 업체의 지하수 원수의 수질을 수리지구화학적 측면에서 다루었다. 참고로 전국의 70개 먹는 샘물 업체중 실제로 수질분석이 가능한 업체는 98년말 현재 60개인데 본 지역의 수질특성과 전국의 평균적인 수질특성과도 비교를 하고자 한다. 옥천계변성암류는 소위 옥천변성대에 분포하는데 녹니석편암, 사질천매암, 흑운모편암, 규암, 석영건운모편암 등과 같은 다양한 종류의 변성퇴적암으로 구성된다. 그리고 지질시대나 변성정도가 다양하고 구조적으로 매우 복잡한 양상을 보이기 때문에 일률적으로 지질을 기술하기란 매우 어렵다. 옥천계변성암류의 대표적인 광물들은 석영, 백운모, 견운모, 흑운모, 방해석, 돌로마이트, 녹니석 등이 주를 이루고, 자철석, 규선석 등이 수반된다. 각 업체의 지질특성은 현지조사와 취수정의 시추공 자료를 통하여 결정되었으며 기존의 문헌에서 보고된 것과 차이를 보이는 곳도 있다. 옥천계변성암 지대에 분포하는 먹는샘물 업체는 총 15개이며 이들은 대야식품, 찬마루샘물, 진수음료, 선우음료, 두림, 창대통상, 금천계르마



Fig. 1. Location map of the bottling plants for natural mineral water in the Okcheon metamorphic belt.

늪, 할티개발, 수산음료, 옥천게르마, 진로종합식품, 옥천음료, 주원미네랄, 장수천, 화니음료 등이다. 이들의 분포지역은 Fig. 1에 표시된 바와 같다.

## 2. 수질 분석

먹는샘물 업체의 취수정에서 지하수를 충분히 양수한 다음에 0.45 $\mu$ m membrane filter를 통과시켜 부유물을 제거한 후 1,000ml의 무균용기에 채수하였다. 시료채수 후 즉시 아이스박스과 냉장고에 보관하여 실내에서 양이온과 음이온의 화학분석을 실시하였다. 그리고 지하수의 수소이온농도(pH)와 전기전도도(EC), 알칼리도, 수온은 채수 즉시 현장에서 측정을 하였다. 알칼리도는 메틸오

Table 1. Results of chemical and physical analyses of groundwater.

	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Cl	SO <sub>4</sub>	F	NO <sub>3</sub>	Al	HCO <sub>3</sub>	EC ( $\mu$ S/cm)	pH
O-1	1.75	5.04	11.00	1.04	13.90	2.76	1.76	0.20	0.32	0.00	47.3	110.0	7.81
O-2	1.10	5.50	17.50	4.06	14.10	3.81	15.50	0.06	1.96	0.00	57.9	176.0	6.80
O-3	1.32	8.00	42.60	9.96	20.50	15.10	42.50	0.09	0.89	0.00	115.9	267.0	6.85
O-4	1.51	5.19	43.40	15.00	11.10	8.66	20.10	0.19	1.14	0.00	176.9	314.0	7.42
O-5	1.54	3.73	21.90	2.67	11.10	5.33	7.48	0.04	1.19	0.00	85.4	121.0	7.35
O-6	0.79	5.82	15.90	1.73	15.20	2.58	5.10	0.90	1.36	0.00	67.1	100.0	7.60
O-7	1.33	3.74	33.60	3.59	12.60	6.82	3.02	0.04	2.19	0.00	114.1	174.0	7.10
O-8	0.65	1.63	11.80	4.69	9.26	1.47	5.40	0.03	0.00	0.00	61.0	86.0	8.17
O-9	1.08	2.24	14.00	1.32	10.40	2.10	2.55	0.02	0.55	0.00	50.0	75.5	7.20
O-10	0.65	4.33	28.80	14.50	10.20	3.56	33.90	0.16	0.31	0.00	146.4	223.0	7.73
O-11	0.84	8.60	31.40	12.70	11.30	7.61	28.50	0.28	0.33	0.00	146.4	237.0	7.39
O-12	1.03	10.70	38.50	14.80	14.80	5.66	22.90	0.29	0.05	0.00	207.4	285.0	7.30
O-13	0.63	4.30	35.60	12.80	10.80	4.27	19.10	0.13	1.40	0.00	152.5	238.0	7.29
O-14	0.85	3.47	16.80	5.01	17.90	2.75	10.50	0.06	0.62	0.00	74.2	107.0	7.30
O-15	1.17	5.23	23.20	3.21	28.20	1.95	13.50	0.97	0.10	0.00	85.4	144.0	7.66
average	1.08	5.17	25.73	7.14	14.09	4.96	15.45	0.23	0.83	0.00	105.86	177.17	7.40
maximum	1.75	10.70	43.40	15.00	28.20	15.10	42.50	0.97	2.19	0.00	207.40	314.00	8.17
minimum	0.63	1.63	11.00	1.04	9.26	1.47	1.76	0.02	0.00	0.00	47.30	75.50	6.80

렌지와 페놀프탈레인 용액을 이용하여 적정법으로 구한 후 중탄산(HCO<sub>3</sub>)으로 환산하여 계산하였다. 분석된 항목은 14개인데 이들은 K, Na, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub>, Al, Cl, F, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>, TDS, EC, pH 등이다(Table 1). 수온은 13~16 °C의 범위를 보이는데 TDS와 함께 분석표에는 나타나지 않았다. 이들 성분에 대한 화학분석은 한국 자원연구소 분석부에서 실시되었으며 원자흡광분광분석(AAS), 유도결합플라즈마(ICP-AES), 및 이온크로마토그래피(IC)를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 지하수의 물리적 특성

pH의 경우 옥천계변성암 지역은 6.8~8.17의 범위를 보이며 평균 7.4를 나타낸다. 참고로 전국의 평균치는 7.35이다. 전기전도도(EC)는 이 지역에서 75.5~314µS/cm 범위에서 평균 177.2µS/cm를 나타내는데 반해, 전국업체의 평균치는 151.4µS/cm를 보인다. 옥천계변성암 지역은 전국 지질별 먹는샘물 가운데서 전기전도도의 값이 가장 높는데, 이 지역에서 용존된 물질의 함량이 높음을 나타낸다.

경도(hardness)는 일시경도와 영구경도로 나눌 수 있는데 고흡입자로서 침전될 수 있는 이온의 합을 총경도로 나타낸다. 일반적으로 경도는 Ca와 Mg의 합을 meq/l 또는 CaCO<sub>3</sub>/l로서 표시한다. 옥천계 변성암 지역에서는 경도는 최저 32, 최고 170, 평균경도가 93.6인데(Table 2), 이는 지질유형별로 보면 다른 지질보다 가장 높다. 참고로 국내 먹는샘물의 전체적인 평균경도는 57.9이다.

지하수는 원소들이 화학적으로 평형상태인 경우가 보통이지만 물리화학적인 조건들에 따라서 이온들이 전하균형을 이루지 못하는 수도 있다. 이온전하 균형(ionic charge balance)은 양이온과 음이

Table 2. Water types and hardness of groundwater.

	type	hardness
0-1	Ca-Na-HCO <sub>3</sub>	31.7
0-2	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	60.4
0-3	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	147.3
0-4	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	170.0
0-5	Ca-HCO <sub>3</sub>	65.6
0-6	Ca-HCO <sub>3</sub>	46.8
0-7	Ca-HCO <sub>3</sub>	98.6
0-8	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	48.7
0-9	Ca-HCO <sub>3</sub>	40.4
0-10	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	131.5
0-11	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	130.6
0-12	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	156.9
0-13	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	141.5
0-14	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	62.5
0-15	Ca-HCO <sub>3</sub>	71.1

온의 당량전하간의 차이를 말하는데 보통 5% 이하이면 분석의 신뢰도가 매우 높은 것으로 본다. 그렇지만 분석항목에서 빠진 이온의 함량이 원래부터 높다거나, 분석상의 오차가 크면 심한 이온전하 불균형이 야기될 수 있다. 따라서 이온전하의 불균형을 단순비교하는 것보다는 그 오차의 원인을 잘 파악하는 것이 중요하다. 엄격한 허가 여건상 먹는샘물 업체의 지하수에서는 본 조사에서 분석된 양, 음이온 이외에 기타 다른 원소들의 존재는 사실상 무시할만 하다. 따라서 이온전하의 차이가 비교적 크게 나는 경우 수리지질학적인 요인에서 그 원인을 검토해야 할 것이다. 예를 들면 지하수에 양이온이 과다하게 용존되어 있거나, 용존되어 있던 음이온들이 과포화상태에 도달하여 재침전되는 광물속으로 결합하거나 또는 물-암석과의 반응이 충분히 이루어지지 않은 경우, 또는 적정량을 초과하는 과잉양수 때문에 전하균형의 차이가 크게 날 수 있다. 본 지역의 지하수의 이온간 전하불균형은

0.1~6.6%범위에서 평균 2.9%로서 여러 지질유형 가운데서 가장 양호한 값을 보인다. 참고로 국내 전체 업체의 경우는 평균 5.1%이다. 이로 보아 본 지역의 지하수가 물-암석과의 반응이 충분히 이루어져 원소간의 화학반응이 거의 평형상태에 도달해 있는 것으로 간주할 수 있다.

### 3.2 주요 양이온의 함량분포

지하수에서 존재하는 Ca, Na, K, Mg와 같은 주요 양이온의 함량비는 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 대부분의 업체의 지하수에서의 양이온 중에서는 Ca의 함량이 가장 높으며  $Ca \gg Mg, Na > K$ 의 순으로 함량비를 나타내는데 Ca와 Mg의 함량은 다른 지질유형에 비하여 월등히 높다. 이같은 현상은 다른 지질유형에 비하여 이 지역에서 풍부하게 포함되는 방해석이나 돌로마이트 등의 용해작용과 관련이 있는 것으로 보인다. Na와 K는 장석과 같은 규산염광물이 용해작용이나 변질작용에 의하여 분해되면 빠르게 용탈되어 운반된다. K는 광물로부터 빠져나오게 되면 일라이트나 스멕타이트 같은 점토광물이나 음전하를 띠는 콜로이드입자에 나트륨보다 훨씬 강하게 흡착되거나 광물의 구조내에 치환되어 들어간다. 결과적으로 지하수에서 K는 제거되어 Na보다 훨씬 낮은 농도를 보이게 된다. 주요 용존이온들의 구체적인 함량분포를 보면 다음

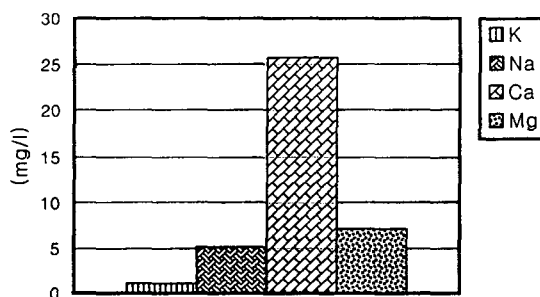


Fig. 2. Relative chemical contents of major cations dissolved in groundwater.

과 같다.

K의 경우 이 지역에서는 0.63~1.75mg/l 범위에서 평균 1.08mg/l를 나타낸다. 이는 국내업체 전체적인 평균치와 비슷하다. Na는 1.63~10.7mg/l 범위에서 평균 5.17mg/l를 나타내지만 전국업체의 평균치 보다는 낮다. Ca의 경우 이 지역에서는 11.0~43.4mg/l 범위에서 평균 25.73mg/l를 나타내며 국내전체의 평균치보다는 높다. Mg는 1.04~15.0mg/l 범위에서 평균 14.09mg/l를 나타내는데 이는 국내업체 전체의 평균치보다는 4배정도 높다.  $SiO_2$ 는 9.26~28.2mg/l 범위에서 평균 14.09mg/l를 나타내며 국내업체 전체의 평균치보다는 낮다. Al은 이곳의 모든 먹는샘물 지하수에서는 검출이 되지 않는다. Al은 장석류가 풍부하게 포함되는 화강암, 선캄브리아기 변성암류 지역에서 미량으로 검출이 되고 있지만,<sup>1)2)</sup> 전국적으로 보면 먹는샘물 원수의 알루미늄의 함량은 모두 음용수 기준에 적합하다고 한다.

### 3.3 음이온의 함량분포

인위적 오염에 의한 성분인  $NO_3$ 를 제외한 음이온 성분의 함량은  $HCO_3 > SO_4 > Cl > F$ 의 순을 보인다. 특히 중탄산의 함량은 다른 지질유형에 비하여 월등히 높다.  $HCO_3$ 의 경우 47.3~207.4mg/l의 범위에서 평균 105.86mg/l을 보인다. 참고로 국내업체 전체평균은 77.42mg/l이다. Cl은 1.47~15.1mg/l의 범위에서 평균 4.96mg/l을 보여 국내 업체 전체평균치보다는 약간 높다.  $SO_4$ 는 1.76~42.5mg/l의 넓은 범위에서 평균 15.45 mg/l을 보이는데 국내업체 전체평균은 10.05 mg/l을 보인다. F의 함량분포는 매우 낮은데, 0.02~0.97mg/l의 범위에서 평균 0.23mg/l을 보이며 국내업체의 전체평균 0.36 mg/l 보다는 약간 낮다.  $NO_3$ 는 평균은 0.83mg/l으로 국내전체 평균치와 비슷하다.

3.4 수질유형

지하수의 수질특성을 구분하기 위하여 분석치를 Piper 다이어그램상에 도시한 결과는 Fig. 3에 나타난 바와 같다. 양이온의 삼각다이어그램상에서는 산재한 형태이지만 음이온의 삼각다이어그램에서는 한 두 업체를 제외하면 대체로 밀집의 형태를 나타낸다. Table 2는 수질의 유형과 경도를 나타낸 것인데 Ca, Mg로 환산되는 정도와는 특별한 관계를 보이게 된다.

옥천계변성암 지역에서는 다른 지역과는 달리 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> 유형이 가장 우세하며 그 다음으로는 Ca-HCO<sub>3</sub> > Ca-Na-HCO<sub>3</sub> 순으로 나타난다. Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> 유형이 가장 우세한 것은 다른 지질유형에 비하여 이 지역에서 상대적으로 풍부하게 포함되어 있는 방해석이나 돌로마이트의 선택적인 용해작용에 기인하는 것으로 보인다. 지하수는 처해 있는 물리화학적인 환경에 따라서 진화해 나가는데<sup>3)</sup>, 일반적으로 지하수는 시간과 깊이 에 따라서 음이온은 중탄산(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)으로부터 황산

이온(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 거쳐 Cl<sup>-</sup>이 풍부한 해수의 조성으로 점진적으로 진화해 간다고 한다<sup>4)</sup>. 또한 지하수의 유동경로와 지하수의 진화경로는 비교적 잘 일치하는데 함양지역에서는 Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>형이나 Na-HCO<sub>3</sub>형, 배출지역에서는 Ca-Mg-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> 형이나 Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>형이 나타난다<sup>5)</sup>. 그러나 본 지역에서는 다른 지역에 비하여 탄산염 광물이 상대적으로 풍부하고, 지하수에서는 Ca와 Mg가 풍부한 반면에 Cl과 SO<sub>4</sub>가 미량으로 존재하기 때문에 지하수가 화학적인 진화를 거치더라도 Cl이나 SO<sub>4</sub>이 우세한 수리화학적 상(hydrochemical facies)으로 발전되는 것은 어려운 것으로 판단된다. 탄산염광물의 존재시에는 수질유형의 종류가 비교적 단순한데 이는 용해속도는 매우 빠르기 때문에 탄산염광물과의 평형상태가 수질화학 특성을 좌우하는 것으로 해석된다.

3.5 주요 이온들의 화학적 관련성

옥천계변성암 지역의 지하수는 대체로 탄산염의 용해작용에 의하여 영향을 받은 것으로 보이며 다른 지질유형과는 다른 경향을 보인다. 선캄브리아기 편암지역과 대보 및 불국사 화강암지역의 경우 대개는 장석류에 의하여 수질조성이 지배된다<sup>1), 2)</sup>.

원소별 상관계수(correlation coefficients)는 Table 3에 나타난 바와 같다. 이 지역에서는 Mg-HCO<sub>3</sub>가 0.92로서 가장 높으며 Ca-HCO<sub>3</sub>(0.88), Ca-Mg(0.80)가 높은 상관계수를 보인다. 그리고 Ca-Cl(0.78), Mg-SO<sub>4</sub>(0.78), Ca-SO<sub>4</sub>(0.71) 등도 좋은 상관계수를 보인다. 이 같은 현상은 탄산염, 석고나 경석고의 용해작용과 관련되는 것으로 보인다. Cl-SO<sub>4</sub>(0.68), HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>(0.63), SiO<sub>2</sub>-F(0.62), Na-HCO<sub>3</sub>(0.60), Na-SO<sub>4</sub>(0.60) 등도 비교적 좋은 상관관계가 성립함을 보여준다.

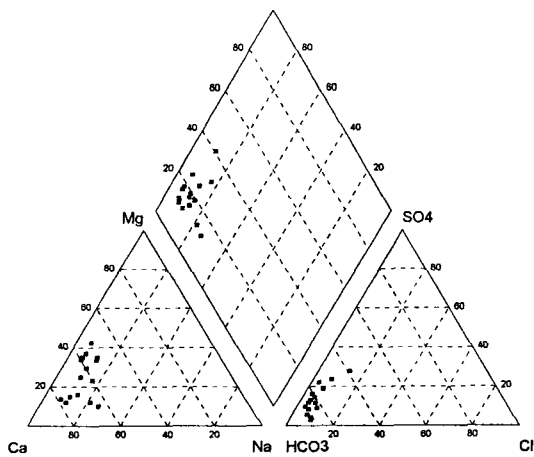


Fig. 3. Trilinear plot of groundwater on Piper diagram showing typical water types.

Table 3. Matrix of correlation coefficients among chemical components.

	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Cl	F	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
K	1.00	0.08	0.09	-0.29	0.18	0.33	-0.10	-0.13	-0.20
Na		1.00	0.56	0.52	0.29	0.53	0.28	0.60	0.60
Ca			1.00	0.80	0.05	0.78	-0.08	0.88	0.71
Mg				1.00	-0.21	0.47	-0.14	0.92	0.78
SiO <sub>2</sub>					1.00	0.10	0.62	-0.14	0.15
Cl						1.00	-0.24	0.48	0.68
F							1.00	-0.03	-0.06
HCO <sub>3</sub>								1.00	0.63
SO <sub>4</sub>									1.00

지하수에 용존된 원소들은 독립적으로 거동하거나 여러 화학종들이 함께 거동하기 때문에 상관계수 이외에도 원소들의 지화화적인 특성을 고려하면 지하수내 존재하는 화학종들의 거동을 추론할 수 있다. 본 지역에서 Ca를 함유하는 주요 광물들로 는 방해석, 돌로마이트, 사장석, 휘석, 석고, 경석고, 인회석, 형석 등을 들 수 있는데, 광물이 분해될 때 이산화탄소와 물의 작용에 의하여 가용성 Ca와 중탄산이 방출될 수 있다. 따라서 이들 광물들이 지하수에 용해되면 Ca와 HCO<sub>3</sub>가 쉽게 용존될 수 있을 것이다. 화학적으로 칼슘이온의 전하밀도는 다른 금속보다 적고 결국 물과 강한 결합을 못하게 된다. 수화된 칼슘이온은 양성자를 주는 성질이 약하고 착이온을 만드는 경향도 적기 때문에 일반적인 자연수에서는 거의 Ca<sup>2+</sup>로 존재한다. 그렇지만 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 높아지면 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 착이온으로 존재하게 된다. 즉 Ca는 광물의 분해과정 동안에 용탈되어 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup> 과 같은 중요한 음이온과 결합하여 불용성의 염을 쉽게 형성한다. 결과적으로 Ca는 HCO<sub>3</sub> 또는 SO<sub>4</sub>와 함께 흔하게 나타나게 된다.

Fig. 4에서 보듯이 Ca와 EC간의 관계는 결정계수(determinative coefficient)가 R<sup>2</sup>=0.87인데 비하여, EC와 (K+Na+Ca)원소 전체의 관계

는 결정계수가 R<sup>2</sup>=0.89로서 약간 더 좋은 비례관계를 보인다. 이같은 사실은 EC에 대한 Ca의 기여도가 주요 양이온들 가운데서 가장 크며 K, Na의 기여도는 매우 작음을 의미하고 있다. Ca와 HCO<sub>3</sub>간의 결정계수는 R<sup>2</sup>=0.77로서 좋은 비례관계를 보인다. 한편 Ca와 Mg간의 결정계수는 R<sup>2</sup>=0.64로서 양호한 편인데, 이들은 서로 화학적 관련성을 가지면서 거동함을 나타낸다. 즉 탄산염으로부터 Ca와 Mg가 함께 용탈됨을 지시한다. 또한 Ca와 SO<sub>4</sub>의 경우 비례관계는 낮지만 어느 정도 관련됨을 보인다. 이 경우는 석고나 경석고의 용해작용과 관련되는 것으로 보인다. 한편 황산염의 농도가 높은 경우에는 Ca는 짝이온인 SO<sub>4</sub>와 결합하게 되면 서로 비슷한 거동을 보여 Ca-SO<sub>4</sub> 수질유형이 나타날 수 있다. F는 일반적으로 형석(CaF<sub>2</sub>)에서 주성분으로 들어 있지만 운모류, 각섬석류, 인회석 등의 광물에서 O나 OH를 치환하여 미량으로 존재할 수 있다. 옥천계변성암 지역에서 Ca와 F간의 상관계수와 비례정도는 매우 낮으므로 형석의 용해작용에 의한 가능성은 희박하다. 그런데 Na와 F간의 관계를 보면 두 지점을 제외하면 비교적 비례관계가 있는 것처럼 보인다. 즉 대부분의 지하수의 경우 장석과 더불어 전술한 광물종들이 함께 용해되어 이런 결과를 보이는 것으로 생각된다.



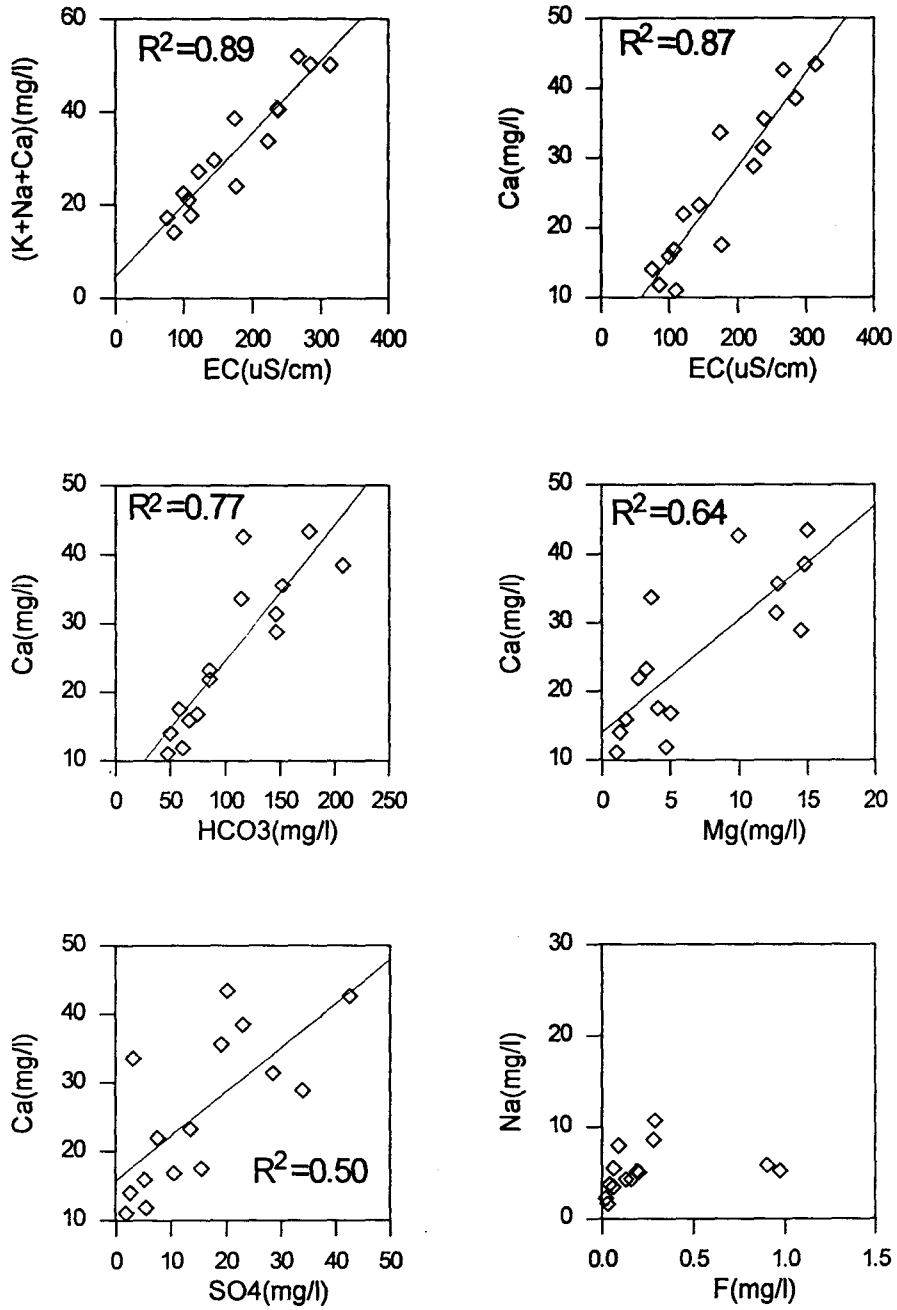


Fig. 4. Relationships between chemical components in groundwater. R squares denote determinative coefficients.

결정질암 지대의 지하수에 용존되어 있는 염화물의 기원에 관한 여러 가설이 있는데 대부분 특정한 지질환경과 깊이 관련된다. 일반적으로 염화물의 기원은 내인적 요인, 외인적 요인, 및 이 둘이 혼합된 요인으로 나누어 지는데, 대부분의 결정질암에서 염화물의 평균농도는 50~250mg/l이고, 이보다 높으면 맨틀이나 열수기원, 또는 인근의 해양성 퇴적분지로부터 유입된 경우라고 본다<sup>6)</sup>. 그외 염화물은 증발암이나 염의 용해, 유체포유물, 및 인위적 기원으로부터 공급될 수 있다<sup>7)</sup>. 만약에 Na-Cl의 비례관계가 잘 성립하지 않는다면 이는 해수에 의한 영향이라기 보다는 물-암석 반응의 결과로 볼 수 있다<sup>8)</sup>. 물-암석비가 낮은 경우 규산염광물의 가수분해에 의하여 물분자가 제거되면 잔류 지하수에서 염화물이 농집되게 되는 것이다. 이 같은 현상은 물-암석과의 반응이 지속된다면 용존된 Na가 점차 이차광물과 결합하게 되어 지하수내에는 Cl의 함량이 상대적으로 증가한다. 먹는샘물 지하수는 결정질암 대수층의 지하수(약 200 m내

외)인데, 지질매체 내의 유체포유물의 양과 이 속에 함유되는 염화물성분이 일반적으로 매우 작기 때문에 이것에 의한 영향도 무시할 만하다. 본 지역에서는 염화물의 농도가 크게 높지 않으므로 Cl와 Na의 기원을 물-암석 반응의 결과로 볼 수 있다.

### 3.6 지하수내 광물의 포화도

지하수에 용존되어 있는 화학종은 활동도, pH, Eh, 온도 등과 같은 물리화학적 요소에 따라서 가장 안정한 어떤 상으로 존재한다. 특정한 환경하에서 화학종은 광물로서 재침전되든지 또는 광물에 대하여 불포화 상태를 유지하기 때문에 지하수의 수리화학적 특성을 좌우하게 된다. 먹는샘물과 같은 결정질 암석으로 구성되는 대수층의 지하수는 다소 복잡한 지질요소들에 의하여 영향을 받을 수 있다. Table 4는 지하수에 존재하는 주요 화학종들의 특정한 광물에 대한 포화지수(saturation

Table 4. Saturation index of groundwater

	Calcite	Dolomite	Gypsum	Anhydrite	Fluorite	SiO <sub>2</sub> (a)	Chalcedony	Quartz
0-1	-0.98	-2.80	-3.87	-4.12	-2.88	-0.94	-0.06	0.41
0-2	-1.71	-3.85	-2.78	-3.03	-3.78	-0.94	-0.07	0.40
0-3	-1.02	-2.45	-2.08	-2.33	-3.14	-0.79	0.08	0.54
0-4	-0.26	-0.76	-2.41	-2.65	-2.49	-1.06	-0.19	0.27
0-5	-0.92	-2.57	-3.00	-3.26	-4.02	-1.04	-0.16	0.31
0-6	-0.87	-2.50	-3.28	-3.53	-1.46	-0.92	-0.04	0.42
0-7	-0.86	-2.51	-3.25	-3.50	-3.86	-0.98	-0.10	0.36
0-8	-0.49	-1.18	-3.38	-3.63	-4.53	-1.13	-0.25	0.21
0-9	-1.47	-3.81	-3.61	-3.86	-4.76	-1.06	-0.17	0.30
0-10	-0.22	-0.55	-2.33	-2.58	-2.79	-1.08	-0.21	0.26
0-11	-0.53	-1.25	-2.36	-2.61	-2.26	-1.04	-0.16	0.31
0-12	-0.38	-0.98	-2.40	-2.65	-2.16	-0.92	-0.04	0.42
0-13	-0.57	-1.41	-2.48	-2.73	-2.85	-1.04	-0.16	0.31
0-14	-1.16	-2.68	-2.96	-3.22	-3.76	-0.82	0.07	0.54
0-15	-0.58	-1.82	-2.74	-2.99	-1.24	-0.64	0.24	0.70

index)를 나타낸 것이다. 화학종들은 석영을 제외한 주요 광물에 대하여 불포화상태를 유지하고 있다. 따라서 암석 내에 이러한 탄산염과 황산염 광물들이 존재한다면 지하수내에서는 계속 이들의 용해작용이 진행될 수 있음을 의미한다. 실리카 상들을 제외한다면 대부분의 지하수는 방해석의 포화도에 가장 근접한 상태를 보여 주며 돌로마이트도 포화상태에 접근하고 있다. 그러나 석고, 경석고, 형석에 대하여는 아직도 불포화정도가 다소 큼을 나타낸다 (Fig. 5). 그러므로 탄산염은 물-암석과의

반응이 어느 정도 더 진행되면 곧 포화상태에 도달하게 되어 더 이상 지하수의 수질화학에 영향을 주지 못하게 된다. 반면에 석고나 경석고와 같은 황산염 광물들은 상대적으로 계속 용해될 수 있어서 이들이 점차 지하수의 수질에 영향을 주게 된다. 옥천계변성암 지역 지하수내에 존재하는  $SO_4^{2-}$  이온은 주로 석고와 경석고의 용해작용 결과 공급되고 있음을 알 수 있다.

한편 전기전도도에 따라서 탄산염 광물의 포화도는 별로 영향을 받지 않는 반면에 황산염광물은

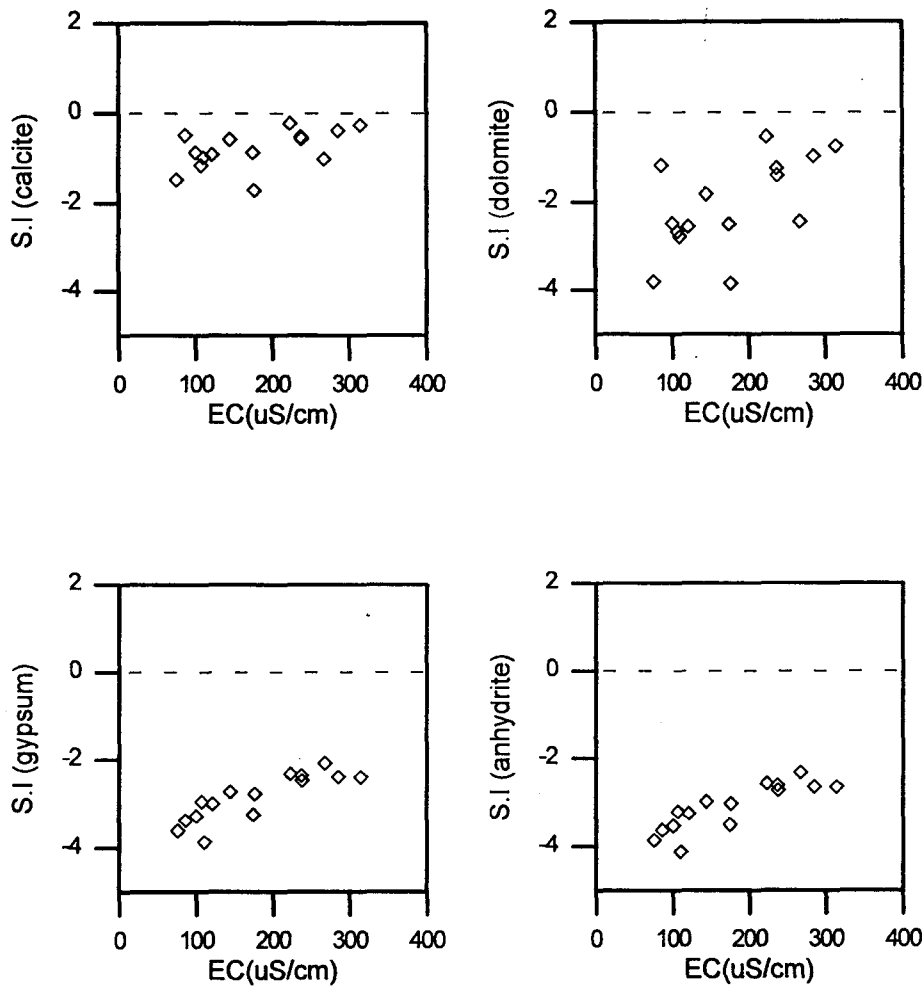


Fig. 5. Plots of saturation indices of minerals vs. electrical conductivity in groundwaters.

전기전도도가 증가할수록 광물의 포화도가 증가하는 경향을 보인다. 따라서 지하수에 용존되어 있는 이온들의 총합량이 높을수록 다소 불포화상태에 있는 황산염광물들은 점차 포화상태에 접근한다. 다시 말해 용존이온의 함량이 매우 높은 경우에만 황산염광물들이 쉽게 포화상태에 도달하게 된다고 볼 수 있다.

규산염광물의 용해정도는 광물의 구조와 조성에 따라서 매우 다양한데 가장 느리게 용해되는 규산염광물은 망상구조형(tectosilicates)이다. Al의 용해도는 중성환경에서는 극히 낮기 때문에 반응속도가 매우 느리다. 따라서 Al-규산염광물은 완전하게 용해되지 못하고 비조화용해(incongruent dissolution)을 겪게 된다. 결과적으로 지하수내 Al의 함량은 극미량이며 총 용존이온의 함량도 낮은 편이다. 주요 광물의 용해속도는 광물마다 다양한데 pH5에서 직경 1mm인 결정이 완전히 용해되는 데 걸리는 시간을 보면 방해석>돌로마이트>>Na 사장석>정장석>Ca 사장석>석영의 순이다<sup>9) 10)</sup>.

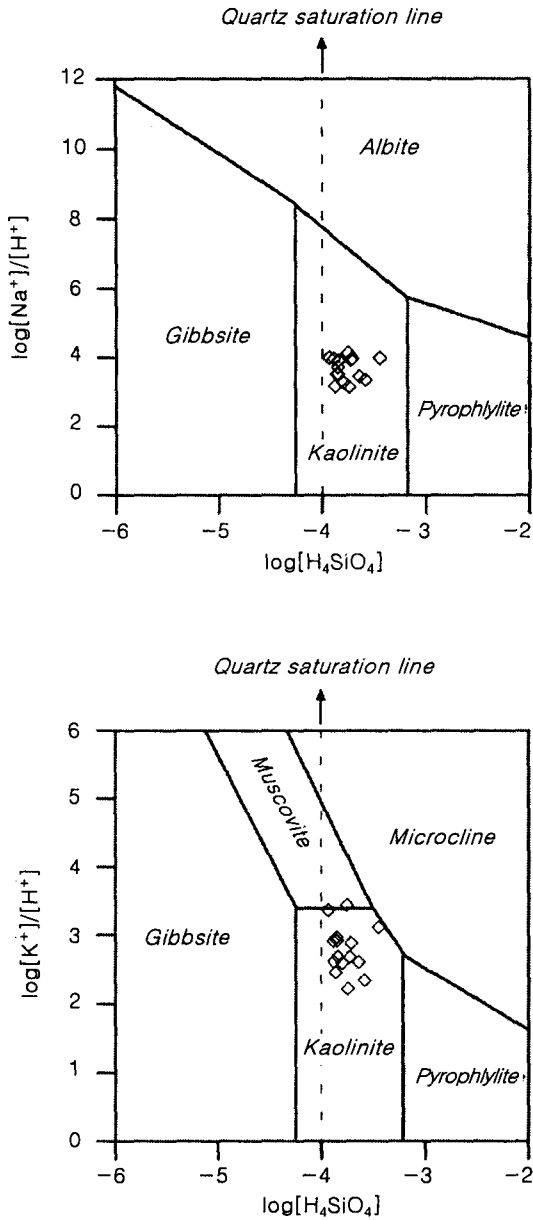
### 3.7 지하수의 상평형

상안정(phase stability) 다이어그램은 열역학적으로 광물들이 존재할 수 있는 안정영역을 나타낸 것으로서, 수용액에 함유되어 있는 화학종들의 활동도를 계산해 보면 특정한 화학종들이 광물에 대하여 평형상태에 도달해 있는지 또는 아닌지를 알 수 있게 해 준다<sup>11), 12)</sup>. 그러나 자연계에 산출되는 대부분의 광물의 화학조성은 단성분(end-member)의 이상치를 가지지 않으며 점토광물 특히 혼합층상광물이나 일라이트와 같은 광물들에 대한 열역학적 데이터가 실험자마다 오차가 크기 때문에<sup>13), 14), 15), 16)</sup> 상안정 다이어그램은 광물상의 안정영역을 실제만큼 완벽하게 나타내지 못한다. 그렇지만 지하수 시스템의 화학적인 진화나 평형관계를 해석하는 데는 별 무리가 없다<sup>7)</sup>. 따라서 본 논문

에서는 혼합층상광물이나 일라이트 같은 광물상을 제외한 단순한 광물상들의 안정영역만 표기하였다. 광물상의 평형경계선의 계산은 Helgeson et al.의 열역학 데이터베이스<sup>17)</sup>를 이용하였다.

지하수와 광물과 열역학적으로 상평형을 이루는 정도를 통하여 지하수의 진화경로를 유추할 수 있다. 장석이 지하수와 반응을 통하여 비조화용해를 하면 수소이온은 점차 소모되면서 pH가 상승한다. 그런 동안에 이차광물로서 점토광물이 형성되고 장석에 포함되어 있던 알칼리원소나 알칼리토금속원소들은 규산과 더불어 지하수로 빠져 나오게 된다. 다시말해 장석들은 비조화용해 반응을 통하여 깎아내려 형성시키며 실리카와  $K^+/H^+$ ,  $Na^+/H^+$ 의 비는 증가하고 지하수의 조성은 점차 카올리나이트 영역으로 진화해 간다. 이 영역에서는 장석은 계속적으로 비조화 용해를 통하여 카올리나이트를 형성한다. 장석이 계속 용해반응을 겪게 되면 지하수의 화학조성은 점차로 장석류에 대해서 평형을 이루려는 방향으로 변화해 간다. 반응이 충분히 이루어지면 지하수는 장석의 안정영역에 도달하여 평형상태를 이루게 되며 장석의 용해작용은 더 이상 일어나지 않게 되는 것이다. 따라서 물-암석간의 반응이 충분히 이루어진 암석에서는 장석과 지하수는 화학적으로 평형상태를 이루게 되는 것이다.

Fig. 6는  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  계에서 지하수에 용존되어 있는 화학종들과 광물상 간의 상평형광계를 보여 주고 있다. 모든 시료는 카올리나이트의 안정영역에 놓이며 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 그런데 Na의 활동도는 비교적 낮아서 아직도 사장석으로부터 상당량의 Na가 지하수로 빠져 나올 수 있음을 보여 주고 있다. 즉 이 지역의 지하수는 사장석과 반응하면서 초기의 깎아내려 형성단계를 지나서 현재는 카올리나이트와 평형상태를 이루고 있지만 아직도 진화가 많이 진행되지 않았음을 보여 준다.



**Fig. 6.** Phase stability diagrams in the systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (upper) and  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (bottom) at 298K and 1 bar. All water samples are located in the kaolinite field and saturated with respect to quartz.

한편  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  계에서는 대부분의 시료는 카올리나이트의 안정영역에 놓이는데 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 그리고 K의 활동도의 경우 일부는 백운모와의 상평형 경계선까지 도달하여 있지만 여전히 낮은 편이며 아직도 미사장석으로부터 K가 지하수로 빠져 나올 수 있음을 보여 주고 있다. 즉 지하수는 미사장석과 반응하면서 초기의 깁사이트 형성단계를 지나서 카올리나이트 영역까지 진화하였지만 화학적으로 진화가 많이 진행되지 않았음을 보여 준다. 대부분의 화성암 지역에서는 지하수는 카올리나이트 안정영역에 놓이는 것이 일반적인 현상이다.<sup>18),19)</sup>

전체적으로 보면 이 지역의 지하수는 암석내에 존재하는 장석류에 대하여 아직도 불포화 상태에 있기 때문에 pH의 증가와 함께 장석류와의 반응은 계속 진행될 수 있으나 탄산염과의 반응은 거의 평형상태에 접근하고 있다. 따라서 물-암석간의 반응이 더욱 이루어 진다면 지하수의 주요 성분들은 탄산염 이외에도 장석류의 용해작용에 의하여 계속 공급될 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

옥천계변성암 지역에 분포하는 먹는샘물 업체의 지하수 원수의 수질은 다른 지역의 지하수와는 달리  $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{HCO}_3$  유형이 우세한데 이 지역은 대체로 사장석과 탄산염의 용해작용에 의하여 영향을 받은 것으로 보인다. 실리카 상들을 제외한다면 대부분의 지하수는 방해석의 포화도에 가장 근접한 상태를 보이고 돌로마이트도 포화상태에 가까워지고 있다.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  계와  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  계에서 모든 지하수는 카올리나이트의 안정영역에 놓이며 석영에 대하여 포화상태에 도달해 있다. 지하수는 장석류와 반응을 하면서 초기의 깁사이트 형성단계를 지나 카올리나이트와 평형상태를 이루고 있지만 Na, K의 활동도가

낮아서 진화가 많이 진행되지 않았다. 지하수는 암석내에 존재하는 장석류에 대하여 아직도 불포화 상태에 있기 때문에 pH의 증가와 함께 장석류와의 반응은 계속 진행될 수 있으며 탄산염은 거의 포화 상태에 접근하고 있다. 따라서 물-암석반응이 계속 일어난다면 지하수의 이온들은 탄산염 이외에도 장석류의 용해작용에 의하여 공급될 것으로 보인다.

### 감사의 글

본 연구는 한국자원연구소가 수행한 '먹는샘물 관리시스템 구축연구'의 일부결과임을 밝혀둔다.

### 참고 문헌

1. 성익환, 추창오, 조병욱, 이병대, 김통권, "선캄브리아기 변성암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성", 지하수환경학회지(심사중)(1998).
2. 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권, "대보 화강암과 불국사 화강암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성", 지질공학회지(인쇄중)(1998).
3. Chebotarev, I. I., "Metamorphism of natural waters in the crust of weathering", *Geochim. Cosmochim. Acta* 8, pp.22~48 (1955).
4. Freeze, R. A. and Cherry, J. A., "Groundwater", Prentice-Hall, 604p. (1979).
5. Ophori, D. U. and Toth, J., "Patterns of ground-water chemistry, Ross Creek Basin, Alberta, Canada", *Ground Water* 27, pp.20~26. (1989).
6. Kraynov, S. P. and Ryzhenko, B. N., "Origin of chloride groundwaters and brines in crystalline massifs : evidence from thermodynamic modeling of geochemical processes in water-granite systems", *Geochem. International*, 35, pp.913~933 (1997).
7. Rogers, R. J., "Geochemical comparison of ground water in areas of New England, New York, and Pennsylvania", *Ground Water*, 27, pp.690~712 (1989).
8. Banks, D., Reimann, C., Royset, O., Skarphagen, H. and Saether, O. M., "Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters", *Appl. Geochem.* 10, pp.1~16 (1995).
9. Lasaga, A. C., "Chemical kinetics of water-rock interactions", *J. Geophys. Res.* 89, pp.4009~4025 (1984).
10. Lasaga, A. C., Soler, J. M., Ganor, J. Burch, T. E. and Nagy, K. L., "Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, pp.2361~2386 (1994).
11. Aagaard, P. and Helgeson, H. C., "Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among mineral and aqueous solutions. I. Theoretical considerations", *Am. Jour. Sci.*, 282, pp.237~285 (1982).
12. Drever, J. I., "The Geochemistry of Natural Waters", Prentice Hall. 437p. (1988).
13. Aja, S. U. and Rosenberg, P. E., "The thermodynamic status of compositionally variable clay minerals: A discussion", *Clays. Clay Miner.* 40, pp.292~299 (1992).
14. Ransom, B. and Helgeson, H. C., "Compositional endmembers and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions", *Clays Clay Miner.* 41, pp.537~550 (1993).
15. Essene, E. J. and Peacor, D. R., "Clay mineral thermometry—a critical perspective", *Clays Clay Miner.* pp.540~553 (1995).

16. Essene, E. J. and Peacor, D. R., "Illite and smectite: metastable, stable or unstable? further discussion and a correction", *Clays Clay Miner.* 45, pp.116~122 (1997).
17. Helgeson, H. C., Delany, J. M., Nesbitt, H. W. and Bird, D. K., "Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals", *Am. Jour. Sci.*, 278-A, pp.1~229 (1978).
18. Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T., "Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. Equilibrium Concepts in Natural Water Systems", *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 67, pp.222~242 (1967).
19. Tardy, Y., "Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs", *Chem. Geol.* 7, pp.253~271 (1971).