

지하수내 갈색 부유/침전 물질의 생성 반응에 관한 평형 및 반응속도론적 연구: 적정 양수 기법 및 탁도 제거 방안에 대한 제안

Geochemical Equilibria and Kinetics of the Formation of Brown-Colored Suspended/Precipitated Matter in Groundwater: Suggestion to Proper Pumping and Turbidity Treatment Methods

채기탁(Gi-Tak Chae)* · 윤성택(Seong-Taek Yun)* · 염승준(Seung-Jun Youm)**
김남진(Nam-Jin Kim)* · 민중혁(Joong-Hyuk Min)*

요약: 갈색 침전물의 생성은 우리나라 지하수의 개발 및 공급에 있어 흔히 발생하는 문제 중의 하나인데, 이에 따라 색도, 맛, 탁도 및 용존 철 함량 등의 항목에 있어 먹는 물 수질 기준을 초과하게 되고, 물 공급 시스템에 스케일링의 문제를 야기하게 된다. 경기도 파주 지역 지하수의 경우에도 양수 후 몇 시간 내에 갈색 침전물이 형성되어 수질을 악화시키고 있다. 본 연구에서는 지하수의 탁도를 유발하는 원인과 지화학적 반응 경로를 이해하고자, 평형열역학 및 반응속도론적 접근을 통하여 갈색 침전물의 형성과정을 파악하였다. 본 연구결과는 침전물의 형성을 최소화하기 위한 적정 양수 기법은 물론 수질 향상을 위한 최적 수처리 기법을 설계하는데 있어 중요한 자료로 활용될 것이다. 파주 지역의 암반 지하수는 물/암석(편마암) 반응에 의해 Ca-HCO₃형의 수질 특성을 보인다. SEM-EDS 및 XRD 분석 결과, 갈색 침전물은 비정질의 합철 산화물 또는 수산화물로 해석된다. 다양한 공극 크기(6, 4, 1, 0.45, 0.2 μm)를 갖는 여과지를 이용한 다단계 여과 결과, 이들 침전물은 크기에 있어 대부분 1 내지 0.45 μm의 입도를 갖는 콜로이드 형태이지만, 질량 분포로 볼 때는 1 내지 6 μm 범위가 우세함(총 질량의 약 81%)을 알 수 있다. 다량의 용존 철(II)은 지하수 유동 중에 철 함량이 높은(최대 3 wt.%) 단층 파쇄암 내의 녹니석(clinocllore)의 용해로부터 기원하는 것으로 판단된다. PHREEQC 프로그램을 이용한 포화지수 계산 및 pH-Eh 관계도에 대한 검토 결과, 침전물은 합철 수산화물임이 확인되며, 환원 조건에 있던 심부 지하수가 양수에 의해 산소에 노출되면서 화학성 변화(특히, 산화)에 의하여 침전함을 알 수 있다. 양수 이후의 시간 경과와 더불어 양수된 지하수의 pH, DO, 알칼리도는 점차 감소하며, 탁도는 증가하다가 일정 시간 경과 후 감소하는 경향을 보인다. 양수 이후의 경과 시간에 따른 용존 철(II)의 농도 감소율(즉, 반응 속도)은 $Fe(II)=10.1 \exp(-0.0009t)$ 로 표현된다. 따라서, 갈색 침전물의 생성 반응은 양수 및 양수 후 저장 과정 중에 산소의 유입에 따른 산화 반응에 기인하며, 그 반응은 시간, 산소분압 및 pH에 의존함을 알 수 있다. 탁도를 제거하여 음용 가능한 수질을 확보하기 위해서는, 충분한 시간 동안 충분한 크기를 갖는 탱크 내에서의 다단계 저장 및 폭기를 거친 이후에 응집된 침전물에 대한 여과가 제안된다. 이때, 비용 절감 차원에서 상이한 입도 조건에서의 다단계 여과가 효과적일 것으로 생각된다. 한편, 개발 관정 내에서의 스케일링을 최소화하기 위해서는 심부 지하수로 산소가 풍부한 천층 지하수가 유입되는 과정을 최소화할 필요가 있다. 이를 위해서는 적정 채수량 범위 내에서의 지속적인 양수가 효과적인 것이다. 아울러, 산소가 풍부한 천층 지하수의 채수를 위한 별도의 관정 설치도 고려할 수 있을 것이다.

Abstract: The formation of brown-colored precipitates is one of the serious problems frequently encountered in the development and supply of groundwater in Korea, because by it the water exceeds the drinking water standard in terms of color, taste, turbidity and dissolved iron concentration and often results in scaling problem within the water supplying system. In groundwaters from the Pajoo area, brown precipitates are typically formed in a few hours after pumping-out. In this paper we examine the process of the brown precipitates' formation using the equilibrium thermodynamic and kinetic approaches, in order to understand the origin and geochemical pathway of the generation of turbidity in groundwater. The results of this study are used to suggest not only the proper pumping technique to minimize the formation of precipitates but also the optimal design of water treatment methods to improve the water quality. The bed-rock groundwater in the Pajoo area belongs to the Ca-HCO₃ type that was evolved through water/rock (gneiss) interaction. Based on SEM-EDS and XRD analyses, the precipitates are identified as an amorphous, Fe-bearing oxides or hydroxides. By the use of multi-step filtration with pore sizes of 6, 4, 1, 0.45 and 0.2 μm, the precipitates mostly fall in the colloidal size (1 to 0.45 μm) but are concentrated (about 81%) in the range of 1 to 6 μm in terms of mass (weight) distribution. Large amounts of dissolved iron were possibly originated from dissolution of clinocllore in cata-

* 고려대학교 지구환경과학과(Dept. of Earth & Environ. Sci., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea)

** 한국지질자원연구원(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejon 305-530, Korea)

clasite which contains high amounts of Fe (up to 3 wt.%). The calculation of saturation index (using a computer code PHREEQC), as well as the examination of pH-Eh stability relations, also indicate that the final precipitates are Fe-oxyhydroxide that is formed by the change of water chemistry (mainly, oxidation) due to the exposure to oxygen during the pumping-out of Fe(II)-bearing, reduced groundwater. After pumping-out, the groundwater shows the progressive decreases of pH, DO and alkalinity with elapsed time. However, turbidity increases and then decreases with time. The decrease of dissolved Fe concentration as a function of elapsed time after pumping-out is expressed as a regression equation $Fe(II)=10.1 \exp(-0.0009t)$. The oxidation reaction due to the influx of free oxygen during the pumping and storage of groundwater results in the formation of brown precipitates, which is dependent on time, PO_2 and pH. In order to obtain drinkable water quality, therefore, the precipitates should be removed by filtering after the stepwise storage and aeration in tanks with sufficient volume for sufficient time. Particle size distribution data also suggest that stepwise filtration would be cost-effective. To minimize the scaling within wells, the continued (if possible) pumping within the optimum pumping rate is recommended because this technique will be most effective for minimizing the mixing between deep Fe(II)-rich water and shallow O_2 -rich water. The simultaneous pumping of shallow O_2 -rich water in different wells is also recommended.

서론

암반 지하수의 수질 특성은 충전 강우와 지표수의 화학 성분은 물론 토양과 기반암의 종류(광물 조성 및 화학성), 물/암석 반응의 정도, 지질 구조의 발달 정도 등에 따라 달라지며, 동일 지역 내에서도 부존 심도와 장소에 따라 변화한다. 심층 암반 지하수의 경우에는 특히 조암 광물의 조성과 반응성이 매우 중요하다. 뿐만 아니라, 지하수의 개발 및 양수 과정에 수반되는 물리화학적 환경(pH, 용존산소 등)의 변화는 지하수의 화학성을 변화시키는데, 특히 일부 용존 성분(칼슘, 철, 망간 등)의 침전을 야기함으로써 부유/침전물의 양을 증가시키기도 한다. 부유/침전물의 생성은 지하수의 수질 변화(특히, 색도, 탁도, 맛 등)는 물론 개발 관정의 스케일링을 야기한다(Applin and Zhao, 1989).

그동안 국내 부존 암반 지하수에 관한 연구는 주로 수량 확보 측면에서 이루어져 왔다. 수리지구화학적 특성과 오염에 관한 연구는 제한적으로 수행되었을 뿐이며, 대부분 주요 용존 이온의 분포 및 거동 특성 해석과 물/암석 반응 규명을 목적으로 이루어졌다(이중운 외, 1997a, b; 전효택 외, 1997; 윤성택 외, 1998; Kim et al., 1998; Yun et al., 1998a, b). 반면, 국내 지하수 개발 시 자주 발생하는 부유/침전물의 생성과 그 처리 방안에 관한 정량적 연구는 전무한 실정이며, 심상준(1998)에 의하여 처리 공법이 개괄적으로 소개된 정도이다.

본 연구가 수행된 경기도 파주의 어느 건설 현장(Fig. 1)에서 음용수 및 생활용수로 개발되는 지하수에서도 부유/침전물이 생성되어 먹는 물 수질 기준(특히, 탁도 항목)을 초과하였으며, 이에 따라 용수 공급에 차질을 빚게 되었다. 특히, 갈색 부유/침전물은 양수 중에는 나타나지 않았으나 양수 후 일정 시간(약 7시간)이 경과된 이후에는 육안으로 확인할 수 있을 정도로 다량 생성되었다(Fig. 2). 이에 본 연구에서는 갈색 침전물을 생성하는 파주 지역 암반 지하수의 수질 특성을 고찰하고, 특히 침전물에 대하여 종류, 물리화학적 특성, 생성 원인 및 동적 변화 과정 등을 체계적으로 규명하고자 하였다. 이를 위하여, 평형 열역학적 및 반응 속도론적 접근을 통하여 철을 포함한 용존 물질의 동적 거동 특성과 그에 따른 수질 변화 및 주요 화학 반응 경로를 검토함으로써, 부유/침

전물의 형성 과정을 정량적으로 확인하였다. 한편, 본 연구 결과를 통하여 최적 정수 기법 수립을 위한 기초 자료를 제공하였으며, 아울러 관정 내에서의 침전물의 생성을 최대한 억제할 수 있는 적정 양수 기법을 제안하고자 하였다.

연구 지역의 지형 및 수리지질 개요

연구 조사 지역은 경기도 파주시 광탄면 일대로서 팔일봉(해발 409 m) 등 400 m 내외의 산지에 둘러 쌓여 소규모 수계 분지가 발달되어 있으며, 하류의 배수 지역에는 농업 용수 공급용 저수지가 조성되어 있다(Fig. 1). 본 지역의 충적층 및 풍화대의 심도는 6~12 m로서 충적층 지하수의 부존이 미약하며, 따라서 개발 가능한 주요 대수층은 결정질 암반에 국한하여 발달한다.

조사 지역의 지질은 주로 경기 편마암 복합체에 속하는 선캠브리아기의 호상편마암이다. 본 암석의 주 구성광물은 석

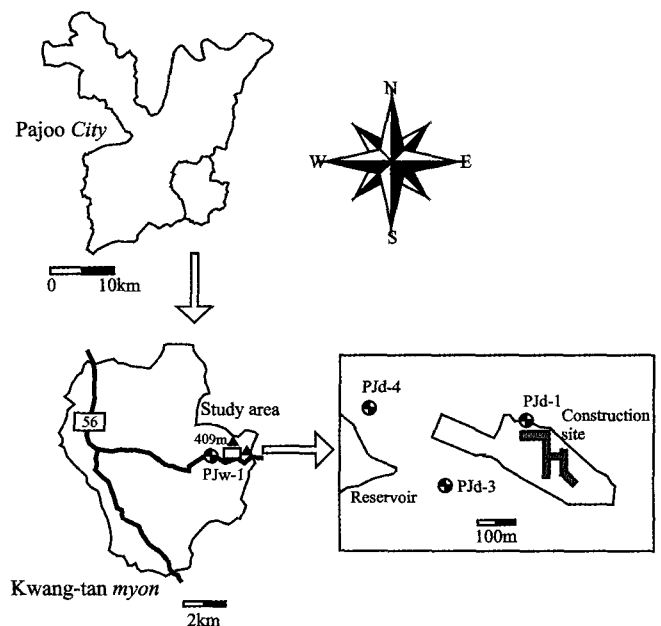


Figure 1. Location map of the study area. Sampling sites are also shown.

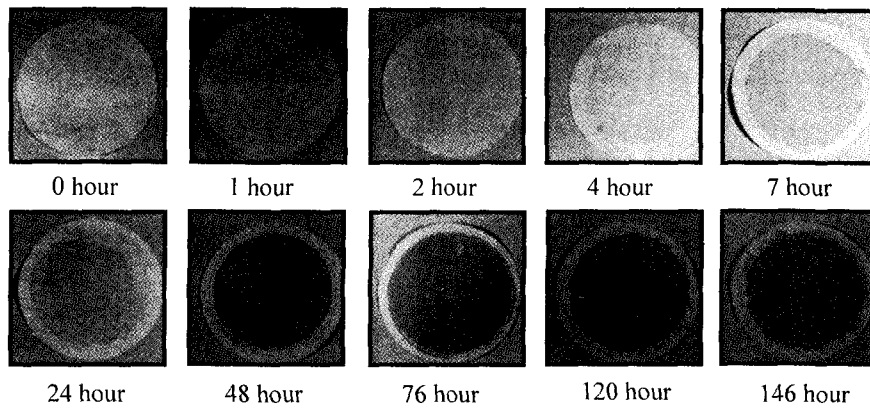


Figure 2. Photographs showing the color change of 0.45 μm filter papers with the elapsed time after pumping-out.

Table 1. RF analysis (unit: wt. %) of banded biotite gneiss in the study area

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Total
73.4	14.3	0.8	0.9	0.2	6.5	2.5	0.0	0.0	0.1	98.9

영, 사장석, 흑운모이며, 부 구성광물로 각섬석, 인회석, 자철석 등이 산출된다. 조사 지역 북부의 호상편마암에 대한 주성분 원소 분석 결과(오민수, 1978; 한국자원연구소, 1996; Kim, 1999)를 보면, 화강암과 유사한 지화학적 특성을 나타낸다(Table 1). 편마암을 위시한 결정질 기반암은 지하수 부존에 불량한 것으로 알려져 있으나, 본 지역에는 수계 분지의 중앙부를 따라 대규모 수직 단층대(폭 10m 내외)가 발달하고 있어 구조면 규제 암반 대수층을 형성하고 있는 것으로 판단된다. 단층대는 호상 편마암의 각력을 다수 포함하는 소위 'cataclasite'를 이루고 있으며, 지하수 유동에 수반된 2차 광물의 침전으로 인하여 어두운 색을 띤다. 단층대를 따라 존재하는 이러한 2차 광물(특히 함철 산화 광물)은 본 지역 암반 지하수의 수질 특성을 지배하는 것으로 판단된다.

연구 대상 관정들에 대한 지하수 산출 특성을 Table 2에 정리하였다. 특히, Pjd-4 관정은 지하수 산출 구간이 다양하고 수량도 가장 많아서 지하수 개발에 가장 적합한 것으로 평가된 바 있다(농어촌진흥공사, 1998).

시료 채취 및 분석 방법

본 연구에서는 조사 지역 내에서 개발된 암반 관정 지하수 3개소(Pjd-1, Pjd-3, Pjd-4)와 인접 지역의 천층 지하수 1개소(PJw-1)를 대상으로 총 3회(1998년 12월 9일, 23일, 1999년 9월)에 걸쳐 현장 조사, 시료 채취 및 화학분석을 수행하였다. 물 시료는 충분한 양수를 통하여 온도, Eh, EC 등 물리화학

특성 자료가 안정화될 때 채수하였으며, 시료 채취로부터 분석에 이르는 일련의 과정은 표준 방법(APHA *et al.*, 1992)을 따라 수행하였다.

시료 채취

양이온과 음이온 분석용 시료 각 60 ml를 채수하였다. 특히, 대표적 관정인 Pjd-4의 지하수 시료는 부유/침전물의 동정과 생성 반응 속도 연구를 위하여 약 7l를 채수하였다. 채수된 시료는 간이 수동펌프를 이용하여 공극 크기 0.45 μm 인 셀룰로오스 질산염 막 필터에 통과시켜 부유 물질을 제거한 후에 Nalgene제 폴리에틸렌 용기에 담았다. 양이온 분석용 시료에 대해서는 양이온 흡착, 침전, 산화 및 미생물 성장을 방지하기 위하여 진한 질산을 첨가하였다. 시료의 운반 및 저장에서는 아이스박스 및 냉장고를 이용하여 항상 4°C 상태를 유지하였다.

현장 측정

채수와 동시에 현장에서는 대기와의 접촉을 억제하기 위하여 특수 제작한 시료 채취기 내에서 pH(Orion제 model 290A pH meter 사용), TDS(Orion제 model 130 TDS meter 사용), DO(Orion제 model 835 DO meter 사용), Eh(Orion제 model 290A 사용; 사용 전극은 Ag/AgCl 전극), 탁도(Lamotte제 model 2000 탁도계 사용) 등을 측정하였다. 알칼리도는 산 중화적정법에 의하여 현장에서 측정 후, 실험실에 돌아와 그 랜 적정법을 통하여 검증하였다. 탁도는 부유 입자에 의해 빛

Table 2. Characteristics of groundwater wells in the study area

Well no.	Well depth (m)	Pumping rate (m ³ /day)	Depth of fracture zone(m)
Pjd-1	207	114	21, 163
Pjd-3	302	40	14~17, 80~100
Pjd-4	407	136	55~57, 175~180, 261~280, 365~380

이 산란되는 양으로 측정하였으며(단위는 NTU), 참고로 국내 먹는 물 수질 기준은 1 NTU이다.

화학 분석

주요 용존 이온의 화학 분석은 고려대학교 전략광물자원 연구센터의 '지하수 및 토양 환경 분석 연구실'에서 수행하였다. 양이온은 ICP-AES(Perkin Elmer제 model XL3000)로, 음이온은 IC(Dionex제 model 120)로 분석하였다. 분석된 양이온과 음이온은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Li, Al, Si, Cr, Cu, Mn, Pb, Zn, Cd 및 Cl, SO₄, NO₃, PO₄, F이다. 보고되는 이온 함량 자료는 측정값의 정확성·재현성과 최저 측정 한계를 고려한 QA/QC 하에서 분석된 자료이다. 용존 철의 존재 형태 및 산화 속도 해석을 위한 Fe(II)의 분석은 페날트롤린법(EPA method 315B)을 이용하여 UV-visible Spectrophotometer(Shimadzu제 model 180)로 이루어졌다(Fresenius *et al.*, 1988; APHA *et al.*, 1992; Keith, 1996; Viollier *et al.*, 2000). 모든 분석치는 전하균형(C.B.) 계산을 통하여 신뢰성을 검증하였다.

부유/침전물의 동정

PJd-1 및 PJd-3 관정 케이싱의 내부(시료 PJP-1) 및 외부(시료 PJP-2)에서 부유 침전물을 채취하고, 이에 대하여 XRD(MAC Science제 model MXP3A-HF) 및 SEM-EDS(JEOL제 model JSM-5310LV 및 RONTEC제 EDWIN M1)를 이용한 정성·반정량 분석을 수행하였다. 아울러 용존 철의 기원을 알아보고자, 대수층을 형성하는 단층대 물질(cataclasite)을 채취하여 왕수로 완전 용해한 후 화학 분석을 수행하는 한편, 합철 자성 광물을 분리하여 XRD 분석을 실시하였다. XRD 분석은 기초과학지원연구센터 서울 분소 및 전략광물자원 연구센터에서, SEM-EDS 분석은 전략광물자원 연구센터에서 수행하였다.

침전물 생성에 관한 반응 속도 분석

부유/침전 물질의 생성 반응을 속도론적 관점에서 고찰하기 위하여, 99년 9월 채수된 시료를 대상으로 양수 후 각각 0, 1, 6, 24, 48 시간이 경과하면서 UV-Spectrophotometer를 이용한 Fe(II) 정량 분석을 실시하였다. 이와 동시에 pH, Eh, DO, 알칼리도, 탁도 등의 시간별 변화도 측정하였다.

부유/침전물의 입도 분석

부유/침전물의 입도 분포를 알아보기 위하여, 99년 12월 9일에 채수한 PJd-4 시료를 대상으로 채수 후 약 150시간이 경과한 후에 순차 여과(Lead *et al.*, 1997)를 실시하였다. 즉, 여러 공극 크기를 갖는 여과지(6, 4, 1 μm 공극 크기의 Avante filter paper, 0.45 μm 공극 크기의 Whatman cellulose nitrate membrane filter, 0.2 μm 공극 크기의 Gelman Sulpor membrane filter)를 사용하여 순차 여과를 실시한 후, 각 공극 크기별로 여과된 침전물에 대한 칭량(weighing; 측정 한계 0.1 mg)을 수행하였다. 한편, 부유/침전물의 입자 수를 정량적으로 계산하기 위하여 SEM 영상 분석을 실시하였다. 기존

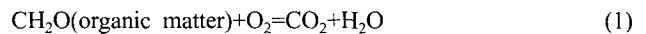
연구들(Laxen and Chandler, 1982; Riga *et al.*, 1989; Atteia and Kozel, 1997)에 의하면, 단계별 여과와 SEM 영상 분석을 이용한 입도 분포 해석은 레이저를 이용한 입도 분석 정도의 신뢰도를 갖는 것으로 알려져 있다.

물리화학 분석 결과 및 해석

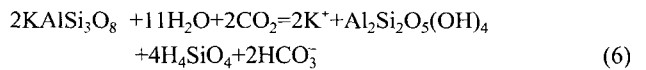
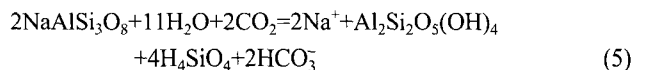
용존 이온의 분포 및 거동 특성

물리화학 분석 결과를 국내 먹는 물 수질 기준과 더불어 Table 3에 정리하였다. Cr, Cu, Pb, Cd 등 극미량 원소는 대부분 검출 한계에 접근하는 낮은 함량을 보인다. 심층 암반 지하수(PJd-1, PJd-3, PJd-4)의 경우에는 탁도, 용존 철, F 및 Zn 함량에 있어 음용수 수질 기준을 다소 초과하고 있다. 특히, 용존 철의 함량 범위는 16~962 ppb(수질 기준: 300 ppb)로서 매우 높으며, Zn의 함량도 186~1062 ppb(수질 기준: 1000 ppb)로서 비교적 높다. 양이온의 절대 함량은 Ca>Na>Mg>K 순이며, 음이온은 HCO₃이 대부분을 차지하고 있다. 한편, NO₃ 함량은 1 mg/l 이하로 나타나, 주변 환경이 시사하는 바와 같이 인위적인 지표 오염원은 존재하지 않는 것으로 판단된다.

한편, 수질 유형을 분류하면 모두 Ca-HCO₃ 유형에 속한다(Fig. 3). 토양 유기물의 산화 식(1)에 의해 유래된 이산화탄소가 물에 용해되면 수소이온을 생성하게 되며 식(2)와 (3), 수소이온은 물/암석 반응을 일으키는 중요한 매개체로 작용하게 된다. 이에 따라, 토양층 및 단층 파쇄암에 존재하는 방해석의 용해가 촉진되어 Ca-HCO₃ 유형의 지하수가 생성된다 식(4).



한편, 모암 내 규산염 광물의 용해 식 (5)와 (6)는 방해석의 용해에 비하여 느리게 일어나므로, 양이온 I 및 II족 원소(Na, K, Ca, Mg)와 규산(H₄SiO₄)의 함량 증가는 그리 크지 않다.



부유/침전물의 동정 및 생성 반응에 관한 평형 열역학적 해석 조사 지역 지하수의 가장 큰 문제점인 탁도 증가의 기작(mechanism)을 밝히기 위하여 우선 탁도를 증가시키는 부유/침전물의 동정을 실시하였다. PJd-3 관정 케이싱의 외부에서 채취한 침전물(PJP-2)에 대한 XRD 분석 결과는 SiO₂ 외에 뚜렷한 peak를 보이지 않아 비정질 물질임을 시사한다(Fig. 4A). 이에 SEM-EDS 분석을 통하여 정성 분석을 수행한 결과, Fe, O, Si의 함량이 높게 검출되었다(Fig. 4B, C). 그러므로 XRD 및 SEM-EDS 분석 결과를 종합하여 보면, 탁도를 증가시키

Table 3. Physicochemical data of groundwaters in the study area

Sample no.	PJw-1		PJd-1		PJd-3		PJd-4		Drinking Water Standard
Sampling date	09/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	23/12/98	10/09/99	
Drilling depth (m)	80	207		302		407			
Temp. (°C)	11.9	12.3	13.8	11.9	14.1	13.9	14.7	21.8	
pH	7.5	6.3	6.7	6.1	6.7	7.0	7.2	7.3	5.8-8.5
Eh (mV)	181.1	248.3	232.3	251.8	225.9	206.4	200.1	273.8	
DO (mg/l)	5.3	1.3	2.4	5.4	7.0	9.2	7.1	6.1	
DO (%)	47.5	14.1	22.6	43.0	69.7	90.9	63.4	67.7	
EC (µS/cm)	180	210	221	140	205	263	271	314	
TDS (mg/l)	202.5	237.6	236.8	194.7	207.7	284.2	314.4	279.0	
Hardness	57.1	102.5	115.4	86.0	102.3	124.4	156.6	140.0	300.0
Turbidity (NTU)	N.D.	N.D.	2.7	N.D.	9.1	N.D.	0.7	1.6	1.0
Major constituents (mg/l)									
Na	30.2	17.1	8.2	11.8	7.7	19.1	12.0	15.9	
K	1.2	1.8	1.9	2.0	2.2	8.3	1.7	2.0	
Mg	3.7	5.1	5.7	2.4	3.0	5.3	6.3	6.1	
Ca	17.1	33.3	37.5	31.0	36.6	41.9	53.3	46.0	
SiO ₂	16.5	21.8	20.3	18.7	19.2	21.1	22.5	22.3	
Cl	4.5	10.8	4.3	2.0	2.2	7.3	6.1	5.6	250.0
SO ₄	8.4	18.0	30.2	27.6	50.6	9.2	11.1	18.9	200.0
HCO ₃	117.4	127.3	126.6	96.8	84.6	167.8	198.3	169.3	
NO ₃	0.0	0.2	0.1	0.0	0.1	0.9	0.5	1.9	44.3
F	2.7	0.7	0.2	1.0	0.4	1.6	0.4	0.6	1.5
Trace constituents (µg/l)									
Al	30	22	10	15	10	12	7	9	200
Ba	13	32	77	18	39	129	162	110	
Cr	0	0	n.d.	1	n.d.	0	0	0	50
Cu	1	0	0	1	0	2	0	0	1000
Fe	37	644	962	561	108	16	n.d.	26	300
Li	2	2	2	1	1	2	2	N.D.	
Mn	16	193	200	115	107	110	158	N.D.	300
Pb	2	2	8	3	11	n.d.	10	0	50
Sr	677	297	383	505	423	758	1020	751	
Zn	10	352	177	186	321	853	983	1062	1000

n.d.=not detected; N.D.=not determined

는 부유/침전물은 결정질 SiO₂를 피복하는 형태로 존재하는 비정질의 합철 산화물 또는 수산화물임을 알 수 있다.

이 물질의 생성을 평형열역학적으로 예측하기 위하여, WATEQ4F(Ball and Nordstrom, 1991) 및 PHREEQC(Parkhurst, 1995) 프로그램을 이용하여 철을 함유하는 2차 생성 광물에 대한 포화지수(S.I.)를 계산하여 보았다(Table 4). 그 결과, 본 지역 지하수에서 철의 침전 거동을 지배할 것으로 보여지는 주요 광물로는 침철석(goethite) 또는 준안정 상태(metastable)의 비정질 철수산화물임을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여, 용존 철 이온(Fe(II) 및 Fe(III))과 합철 광물 간의 평형관계 (Ball and Nordstrom, 1982; Davis *et al.*, 1988; Stumm and Morgan, 1996; Langmuir, 1997; Drever, 1998)를 pH-Eh도에 도시하여 보았다(Fig. 5). 본 지역 지하수는 모두 침철석의 안정 영역 내에서 특히 준안정 상태의 철 수산화물과의 경계부에 도시된다. 결국, 용존 철(II)은 비정질 철 수산화물 생성

단계를 거쳐 궁극적으로는 침철석으로 침전할 것으로 예상된다.

한편, 측정된 DO 값으로부터 WATEQ4F 프로그램을 이용하여 환산한 Eh 값(Table 5)은 실제 측정된 Eh 값에 비해 매우 높다(Fig. 5). 이러한 차이는 본 지역 지하수 내의 용존 철계(system)가 Eh에 대하여 아직 평형 조건에 도달하지 않았음을 시사한다. 실제로, 유동하는 지하수가 취수 관정에 도달하기 이전에 용존 산소가 유입되면 산소와 철 사이의 비평형이 존재하게 되며, 이 경우에는 후술하는 바와 같이 산소가 물에 도달하는 시간에 의존하여 철(II)의 산화 반응이 진행된다. 한편, 전극을 이용해 측정된 Eh 값은 지하수 내에 존재하는 모든 산화/환원쌍 간의 평형 전위를 복합적으로 나타내며, 따라서 측정된 Eh 값만으로 철의 산화/환원 반응을 논하기는 어렵다(Lindberg and Runnel, 1984). 따라서 용존 철의 speciation(II 및 III)에 대한 정량 분석이 요구된다. 이에, 1999년 9월에 채수된 시료에 대하여 페널트론법(EPA method

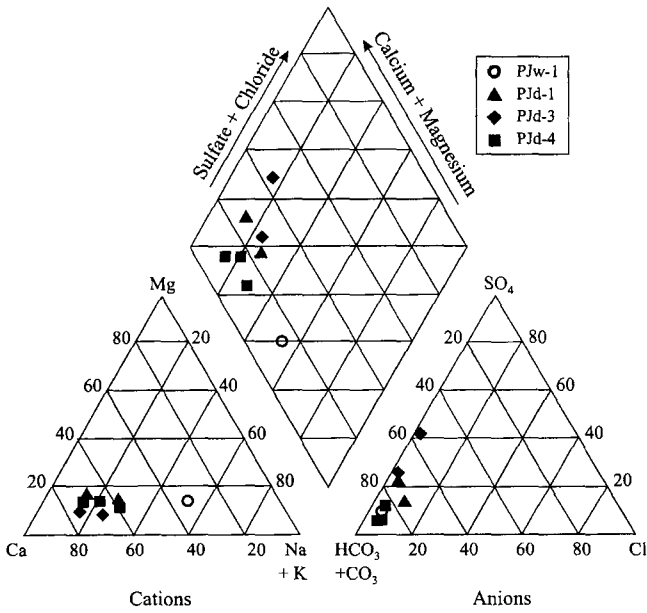


Figure 3. Piper's diagram showing the chemical compositions of groundwaters in the study area.

315B)을 이용하여 Fe(II)를 정량하였으며, 이 자료를 이용하여 WATEQ4F 프로그램을 이용하여 Eh 값을 구해 보았다. 그 결과, 철의 speciation을 이용하여 계산된 Eh 값은 221 mV로서 실제 측정치와 큰 차이를 나타내지 않았다. 실제로, Fe가 주도하는 산화/환원 반응의 경우에 pH가 3.2 이상이면 전극에 의한 Eh 측정값과 Fe(III)/Fe(II) 분석에 의한 Eh 계산값 사이에는 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 알려져 있다(Davis *et al.*, 1988). 요약하면, 본 조사 지역 지하수에서는 산소의 유입에 따라 용존 철(II)이 철(III)으로 산화되고 있으며, 이에 따라 준안정 상태의 비정질 철 수산화물을 거쳐 최종적으로는 안정 상태의 침철석으로 변할 것으로 해석된다.

지하수 유동 통로로 판단되는 단층대의 파쇄암을 채취하여 완전 용해한 후 화학 분석한 결과 철 함량은 30,046 mg/kg으로서 다량의 철을 함유하고 있음을 확인하였다. 또한, 자성 광물을 분리하여 XRD 분석을 수행한 결과 함철 녹니석인 clinocllore가 확인되었다(Fig. 4D). 이 광물이 과연 지하수 내에서 용해가 가능한지를 PHREEQC를 이용한 포화지수 계산을 통하여 알아본 결과 본 지역의 지하수는 녹니석에 대하여 용해 조건에 있음이 확인된다(Table 4). 따라서, 본 지역 지하수 내의 용존 철의 기원 물질로는 단층 파쇄암 내의 녹니

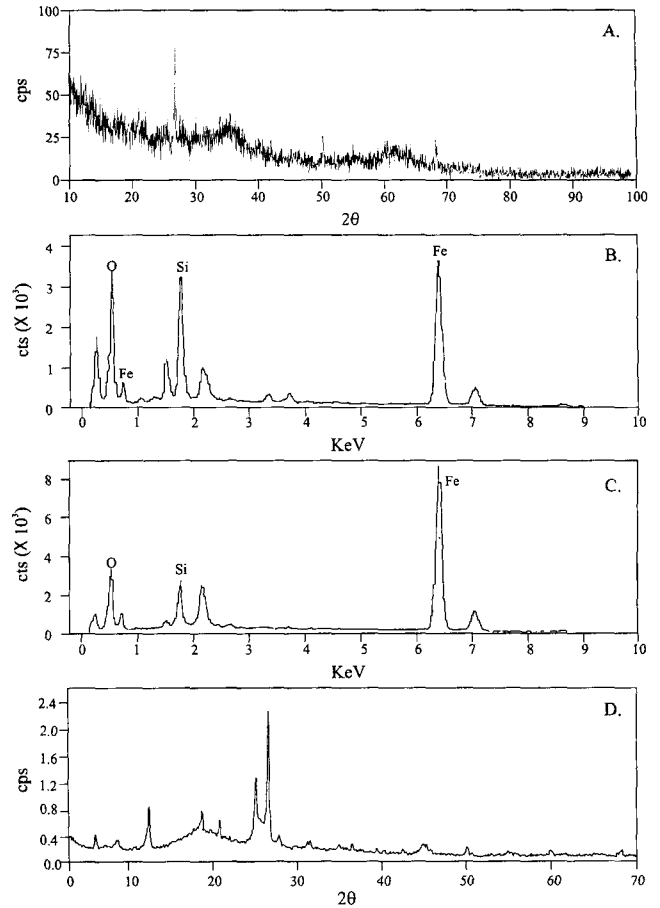


Figure 4. Results of XRD and SEM-EDS analyses. (A) XRD pattern of encrustations in the well PJp-2. (B and C) SEM-EDS data of encrustations in the wells PJp-1 (in B) and PJp-2 (in C). (D) XRD pattern of magnetic materials separated from cataclasite, matching with that of clinocllore.

석을 위시한 함철 광물임을 알 수 있다. 또한, 철을 공급하는 물질이 양적으로 풍부하다는 사실은 부유 침전물의 생성 현상이 향후에도 지속적으로 일어날 수 있음을 시사한다.

부유/침전물의 생성 반응에 대한 반응속도론적 해석

양수 후 시간에 따른 수질 특성 변화 및 탁도 증가는 조사 지역 지하수의 가장 큰 특징이다. 이러한 경우, 탁도 및 용존 철의 효율적인 처리 방안을 마련하는데 있어서는 부유/침전물의 생성 반응 속도를 아는 것이 매우 중요하다.

99년 9월에 채수한 PJd-4 지하수에 대하여 양수 후 시간

Table 4. Calculated saturation indices of some Fe-bearing minerals

Sample no.	PJw-1		PJd-1		PJd-3		PJd-4	
Sampling date	09/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	10/09/99	10/09/99
Siderite	-1.27	-1.53	-1.02	-1.92	-2.06	-2.36	-	-1.97
Chlorite	-7.46	-21.75	-14.74	-28.11	-15.92	-12.56	-9.12	-7.65
amorp. Fe(OH) ₃	1.77	-0.05	0.88	-0.68	0.02	-0.36	-	0.83
Goethite	7.06	5.84	6.77	5.21	5.91	5.53	-	6.72

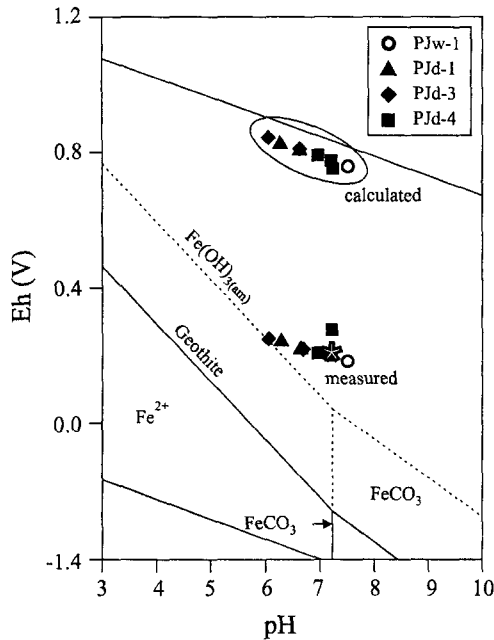


Figure 5. pH-Eh diagram for the system Fe-O₂-CO₂-H₂O under 14.3°C, mΣFe=0.34 mg/l, and mHCO₃=136 mg/l. The Eh values for encircled data sets were calculated by Nernst equation for O₂-H₂O redox couple. Similarly, the Eh value of open star was calculated based on the Nernst equation on Fe(II)/Fe(III) redox couple (see text).

경과에 따른 pH, Eh, DO, 알칼리도와 탁도의 변화를 측정하였다(Table 6). 측정 범위 내에서 크게 변화하지는 않지만, 시간 경과와 더불어 pH, DO, 알칼리도, Eh는 대체로 감소하는 경향을 나타낸다(Fig. 6). 탁도는 증가 후 감소하는 경향을 나타내는데(Fig. 6D), 이러한 탁도 감소는 탁도 측정시 충분한 교반을 시키지 않아 침전물이 밀도 차이에 의해 가라앉기 때문이다(실제 육안으로도 적색 침전물의 침전을 확인할 수 있다). 참고로, 탁도 측정시 충분한 교반을 하지 않은 이유는 다른 물리화학적 변수의 인위적 변화 및 침전물의 재용해를 방지하기 위함이다.

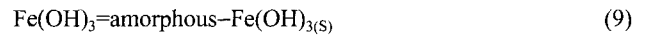
Table 5. Eh values (unit: mV) calculated by redox couples

Sample no.	PJw-1		PJd-1		PJd-3		PJd-4	
Sampling date	09/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	23/12/98	09/12/98	10/09/99	10/09/99
O ₂ /H ₂ O couple	759	820	800	841	803	789	771	753
Fe ²⁺ /Fe ³⁺ couple	-	-	-	-	-	-	-	221

Table 6. Physicochemical data of well PJd-4, showing the temporal variation of water quality with time elapsed after pumping-out

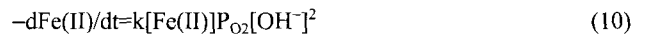
Elapsed time (hr)	pH	DO (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	Turbidity (NTU)	Eh (mV)	Total Fe (ppb)
0	7.25	6.11	169.28	1.64	273.8	18.1
1	7.33	6.13	166.99	1.57	256.1	22.1
7	7.45	5.51	165.46	1.68	241.6	2.6
24	7.31	4.72	166.23	1.59	182.6	1.0
48	7.31	3.32	166.23	1.37	233.0	1.5
144	7.31	4.14	167.75	1.02	194.4	<1.0

철 수산화물의 생성 반응은 다음과 같이 3단계로 진행된다.



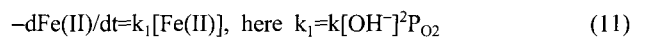
식(7)과 (8)의 반응은 중성의 pH 조건에서 매우 빠르게 일어나는 반면, 식(9)의 반응은 핵화(nucleation)의 과정을 포함하고 있어 비교적 느리게 진행된다. 따라서, 식(9)는 침전 반응의 반응 속도 결정 단계(rate limiting step)로 작용한다.

용존 산소의 유입과 더불어 발생하는 철(II)의 산화 속도 반응식은 식(10)과 같다(Tamura *et al.*, 1976; Sung and Morgan, 1980; Davidson and Seed, 1983; Millero *et al.*, 1987; Stumm and Morgan, 1996; Appello and Postma, 1994).



여기에서 k는 반응 상수(단위: M⁻²atm⁻¹min⁻¹)이며, Fe(II)는 2가 철의 농도, P_{O₂}는 산소의 부분압, [OH⁻]는 수산화이온의 농도이다. 여러 연구자들에 의해 결정된 반응 상수(k)의 log 값은 일반적으로 13~13.7 M⁻²atm⁻¹min⁻¹의 범위이며, Davison and Seed(1983)는 여러 기존 자료를 이용하여 pH 6.5~7.4 범위의 자연수 조건에서는 평균 13.3 M⁻²atm⁻¹min⁻¹의 log k 값을 갖는다고 제안하였다.

한편, 위 반응은 속도론적으로 2차(second-order) 반응이므로 실험적으로 속도 상수를 구하는 것이 어렵다. 따라서, pH와 P_{O₂}를 일정하게 유지하는 가운데 실험을 수행하게 되면 k[OH⁻]²P_{O₂}는 k₁의 상수로 고정되어 1차 반응 속도식 식(11)으로 표현할 수 있다.



식(11)을 시간(t)에 대하여 0부터 t까지 적분하면, 시간에 따른 용존 철(II)의 농도 변화를 표현하는 식(12)를 얻을 수 있다.

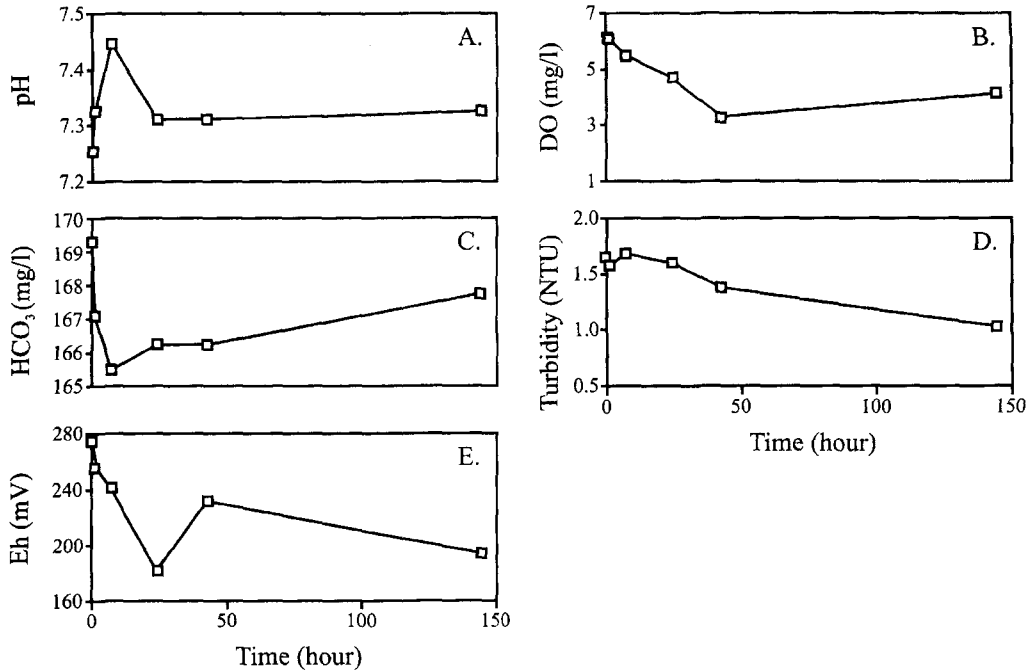


Figure 6. Temporal changes of some parameters (pH, DO, HCO₃⁻, turbidity, Eh) for the groundwater sample Pjd-4 with the elapsed time after pumping-out.

$$Fe(II)=[Fe(II)]_0 \cdot \exp(-k_1t) \quad (12)$$

본 연구의 실험 결과를 보면, 분석된 용존 철(II)의 함량은 양수 후 시간이 경과함에 따라 지수적으로 뚜렷히 감소하고 있다(Fig. 7A). 특히, Fe(II)의 함량은 6시간 이후 급격히 감소하고 있으며, 이는 육안으로 부유/침전물의 생성이 관찰되기 시작하는 시간(약 7시간)과도 잘 일치한다. Tamura *et al.*(1976)은 Fe(II)의 급격한 감소를 Fe(OH)₃의 침전에 수반된 Fe(II)의 흡착 또는 Fe(OH)₃에 의한 자기 촉매 현상(autocatalytic effect)으로 설명하였다. 뿐만 아니라, 본 실험 결과는 양수 후 약 150시간 정도가 경과하면 철 산화 반응이 종결됨을(즉, 평형에 도달하여 용존 철이 제거됨을) 보여준다.

시간 경과에 따른 용존 철(II)의 농도 감소(Fig. 7A)는 식(13)의 회귀식으로 표현된다.

$$Fe(II)=10.1 \exp(-0.0009t), r=0.754 \quad (13)$$

이 식으로 표현되는 철의 초기 함량([Fe(II)]₀)이 실제 분석 값과 다소의 차이가 있는 것은 회귀 분석 및 시료 균질화에 있어서의 다소의 오차의 결과로 판단된다. 본 실험 연구에 의해 도출된 반응상수(k)의 log 값은 11.2로서, 기존 연구자들이 보고한 값(평균 13.3)과 다소의 차이를 나타내었으나 실제 자연수를 대상으로 한 실험 결과로서는 매우 만족할 만한 수준으로 생각된다. 이러한 차이는, 첫째 기존 연구자들과는 달리 화학적으로 복잡한 자연수를 실험 대상으로 사용한 점, 둘째 자연수(Pjd-4 시료)를 직접적인 실험 대상으로 하였기 때문에 용존 철(II)의 초기 농도가 비교적 낮았던 점에 기인한 것으로 판단된다. 그러나, 본 지역 개발 대상 지하수의 탁도

제거를 위한 정수 처리 공정을 수립하는데 있어서는 본 실험에 의해 도출된 결과를 활용함이 타당할 것이다. 한편, 본 조사지역 관정 지하수 중에서 용존 철의 농도가 비교적 낮은 Pjd-4 시료를 실험 대상으로 선택한 이유는 Pjd-4 지하수공의 개발 용량(수량)이 비교적 풍부할 뿐 아니라 부유/침전물의 생성이 비교적 잘 관찰되었기 때문이다(참고적으로 Pjd-1과 Pjd-3은 근래 폐공되었음).

이와 같은 반응의 속도 크기는 일반적으로 반감기(t_{1/2})를 이용하여 나타낼 수 있다. 철 산화 반응의 반감기는 식(14)를 이용하여 구할 수 있다.

$$t_{1/2}=0.693/(kP_{O_2} [OH]^{-2}) \quad (14)$$

다양한 pH 조건 하에서 P_{O2}에 대한 반감기 변화를 Fig. 7B에 도시하였다. 반감기는 [OH]⁻²와 반비례 관계에 있으므로, pH가 1단위 증가함에 따라 제곱 단위로 감소함을 알 수 있다. 따라서, O₂의 첨가(즉, 폭기)에 의해서도 산화 속도가 크게 증가되며, 따라서 본 지역 지하수의 탁도 감소를 위해서는 폭기 공정을 수행함이 효과적일 것으로 판단된다. 한편, 폭기에 수반하여 용존 이산화탄소의 탈기(degassing)가 수반된다면 pH의 증가가 수반되어 철(II)의 산화 속도는 더욱 증가될 것이다.

본 실험 결과를 종합하여 보면, 조사 지역 지하수의 정수 처리(즉, 철 침전물의 제거)를 위해서는 여과(filtration)가 필수적이며, 이 때 여과 효율을 높이기 위해서는 상당 시간(최소 6시간 이상; steady한 상태에서 용존 철의 완전한 제거를 위해서는 150시간 정도)의 저류(storage)를 통하여 산화(침전) 반응을 유도함이 선행되어야 할 것이다. 또한, 2차 오염을

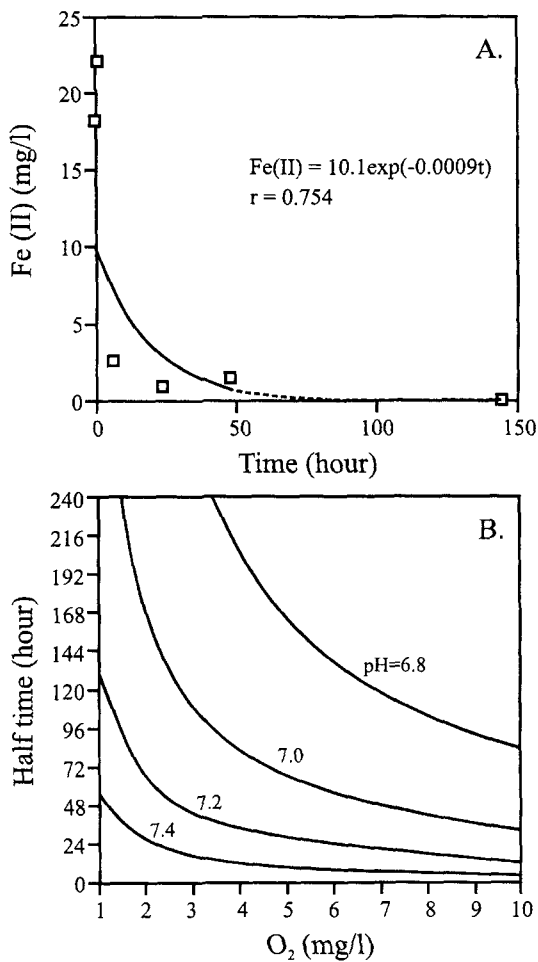


Figure 7. (A) Temporal change of Fe(II) concentration in the groundwater sample Pjd-4 with the elapsed time after pumping-out. Regression equation is also shown. (B) Calculated half times (hour) for the oxidation of Fe(II) as a function of dissolved O_2 concentration (mg/l) under pH conditions of 6.8 to 7.4.

일으키지 않으면서 비용 경제적이려면 물의 pH를 높이거나 용존 산소량을 증가시키기 위한 추가적인 공정(특히, 폭기)을 수행함으로써 탱크 내의 저류 시간을 크게 단축할 수 있을 것이다.

부유/침전물의 입도 분석 결과 및 응용

탁도를 유발하는 부유 침전물의 입도 분포는 부유물 제거

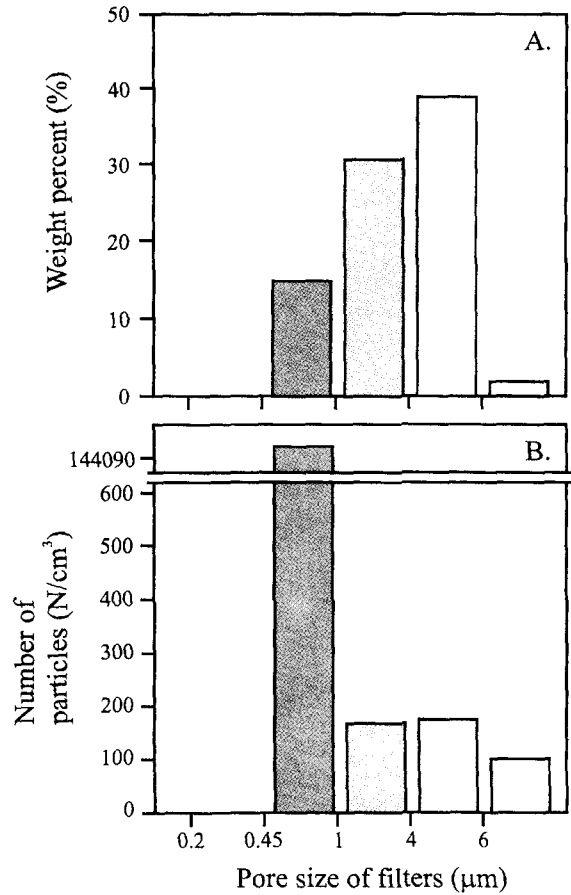


Figure 9. Histograms showing the size distribution of precipitates at the elapsed time of 150 hours for the groundwater sample Pjd-4. (A) Weight distribution. (B) Distribution of the number of particles in unit volume of sample.

방안 수립에 있어 매우 중요하다. 따라서, 침전물이 충분히 생성된 것으로 판단되는 약 150시간 경과 후에 6, 4, 1, 0.45 및 0.2 μm 공극 크기를 갖는 여과지를 이용한 순차 여과를 수행함으로써, 입도 분포를 조사하였다. 육안 확인을 통해서도 0.45 μm 공극 여과지의 색이 가장 진하여 1~0.45 μm 크기의 입자가 가장 많음을 알 수 있다(Fig. 8).

여과된 부유/침전물에 대하여 입도별 질량 분포를 측정하여 보면, 대부분 0.45 μm 이상의 입도를 가지고 있으며, 특히 회수된 질량(85.8%)의 약 81%가 1~6 μm 사이에 분포하고 있음을 알 수 있다(Fig. 9A). 그러나, 이러한 측정 방법은 상

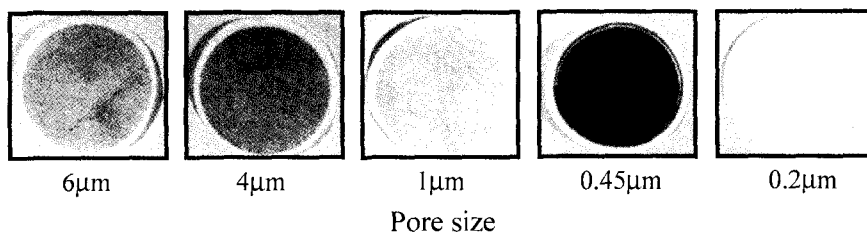


Figure 8. Photographs showing the size distribution of precipitates at the elapsed time of 150 hours for the groundwater sample Pjd-4.

당한 오차(약 15% 정도)를 발생시킬 수 있으므로, 보다 정확한 입도 분석을 위하여 SEM image를 이용한 정밀 계측을 시도하였다. 순차 여과 이후의 SEM image 분석은 중급속과 핵종의 흡착 및 공침에 의한 부유물 이동 연구에 효과적으로 응용되고 있다(Laxen and Chandler, 1982; Deguedre *et al.*, 1989; Atteia *et al.*, 1998). 부유/침전물이 여과지 표면에 고르게 분포함을 가정하고 1,000 내지 3,500배율 하에서 종이 여과지(depth filter)와 막 여과지(membrane filter)의 표면에 덮힌 부유/침전물의 개수를 확인한 결과, 0.45~1 µm 사이의 크기를 갖는 입자의 수가 대부분임을 확인하였다(Fig. 9B).

이러한 입도 분석 결과를 보면, 부유/침전물의 제거를 위한 여과법을 효과적으로 적용하기 위해서는 여과지의 공극은 가급적 최소 크기(1 µm 이하)를 가져야 함을 알 수 있다. 그러나, 0.45~1 µm 공극 여과 장치는 매우 고가이고 정기적인 교체가 필요하므로, 단순 여과법을 적용하는 것은 비용적 측면에서 부담이 될 것으로 예상된다. 따라서, 여과 과정 이전에 부유/침전물의 크기를 인위적으로 증가시키기 위한 공정이 도입되어야 할 것으로 판단된다. 이러한 방법에는 다단계 여과, 정온한 저류 환경의 조성 및 충분한 저류 시간 확보 등이 포함되어야 하며, 2차 오염을 유발하지 않는다면 응집제 활용도 검토해 볼 수 있다. 결국, 앞 절에서 기술한 반응 속도론적 고찰 결과와 결부하여 보면, 본 지역 지하수의 효과적인 여과 정수를 위해서는 상당 시간의 저류 과정(침전물 제거 효율에 따라 최소 6시간 내지 최대 약 150시간)을 통한 입도 증가가 필요할 것이다. 이 경우, 예상되는 1일 양수량을 고려하여 저류 탱크의 규모(저류 능력)를 결정하여야 한다.

개발 관정의 스케일링 발생 가능성과 감소 방안

앞서 제시한 철의 산화 반응식에 비추어 보면, 양수된 지하수는 이미 철 산화 반응의 반감기(PJd-4 관정수의 경우에 pH=7.3, DO=6.1 mg/l로 가정했을 때 약 13시간)를 지나 상당한 정도로 산화되어 철 침전이 진행될 수 있음을 예상할 수 있다. 또한 용존철(total Fe)이 모두 소모(침전)되는 약 150시간 정도 양수를 중단하는 경우, 관정 내부에서는 철 침전물이 생성되어 스케일링의 문제를 야기할 수 있다. 실제로, 물 시료의 채수를 위한 양수 당시 초기에는 탁도가 매우 높은 적색의 지하수가 산출되며 양수의 진행과 더불어 점차 맑아지는 것을 관찰할 수 있다.

그러므로, 지하수 관정 내에서 철 산화반응이 진행되는 것을 방지할 필요가 있다. 이를 위해서는 최소한 반감기에 도달하기 이전에 관정 지하수가 양수되도록 양수량을 조절할 필요가 있다. 또한, 적은 수량이라도 지속적으로 양수함이 효과적인데, 이때의 양수량은 다음과 같이 구할 수 있다.

관정 내에서의 지하수의 체류 시간(residence time)은 양수량과 반비례 관계에 있으며, 관정 내에 존재하는 물의 전체 부피(V)를 양수량(Q)으로 나눔으로써 계산할 수 있다. 즉,

$$\text{Residence time (hour)} = 24V/Q \text{ (m}^3\text{/m}^3\text{/day)} \quad (15)$$

18 m 수위와 406 m의 깊이를 갖는 반경 8인치(10.2 cm)인 관정 PJd-4 내에는 약 12.7 m³(ton)의 지하수가 함유된다. 따라서 이 관정의 경우, 약 136 m³/day의 양수속도로 양수하게 되면 관정 내에서 지하수는 약 2시간 동안 체류하게 되며, 약 23 m³/day의 속도로 양수하면 철 산화반응의 반감기인 약 13시간 동안 체류하게 된다. 따라서, 철의 산화가 상당히 진행되기 이전(즉, 반감기 이전)에 지하수를 양수함으로써 관정 내에서의 스케일링을 효과적으로 차단하기 위해서는 적어도 23 m³/day의 양수 속도를 유지하면서 지속적으로 양수함이 효과적일 것이다. 그러나, 스케일링의 문제는 용존 철의 산화 반응 속도 및 양수 속도와 관련하여 불가피하게 발생할 것으로 보여진다.

따라서, 철 산화물의 생성에 의한 스케일링 문제를 최소화하기 위한 방법으로서 다음과 같은 양수 기법을 제안할 수 있다. 첫째, 면밀한 수문 수지 조사를 통하여 적정 양수량을 산정하고, 현저한 수위 저하가 일어나지 않도록(즉, 용존 산소의 급격한 공내 유입이 발생하지 않도록) 적정 양수량을 유지하여 지속적으로 취수하며, 특히 계절별로 과잉 양수에 의한 수위 저하를 방지해야 할 것이다. 둘째, 산화 상태에 있는 불포화대를 따라 설치한 케이싱의 설치 심도와 구경을 최대한 확대함으로써, 천층에서 대수되는 용존 산소가 풍부한 지하수의 유입을 최대한 방지하여야 한다. 셋째, 가능하다면, 양수량이 비교적 많은 심부 지하수 관정 주위에 별도의 천층 지하수 관정을 추가 설치하여 천층 지하수를 별도로 개발(양수)함으로써, 천층 구간에서 대수(함양)되는 DO가 높은 천부 지하수를 심부 지하수의 순환계와 격리하여 상호 혼합되지 않도록 할 수도 있다(Fig. 10B).

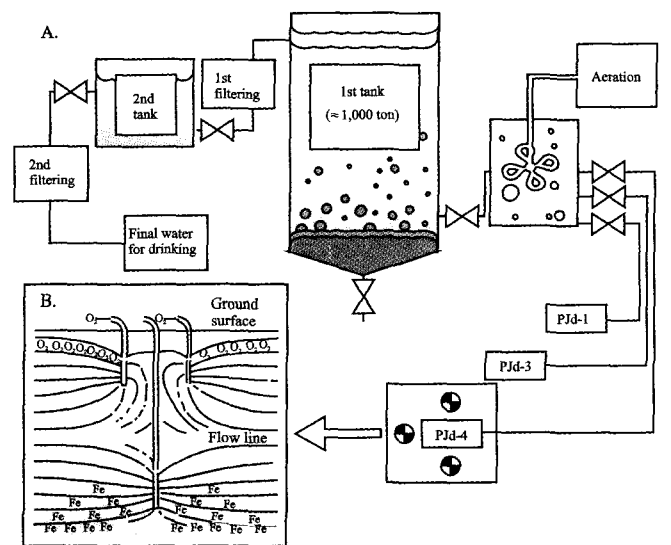


Figure 10. A schematic diagram showing an optimistic procedure for the treatment of groundwaters from the study area. Figure B shows the simultaneous pumping (abstraction) of groundwaters at different depths of an aquifer system. This technique may lead to the isolation of surficial water bodies from deep water bodies, resulting in prohibition of scaling problem in the groundwater well.

아울러, 본 지역 심층 암반 지하수의 효과적이고 장기적인 개발·이용을 위해서는 공내 스케일링을 최소화하여 취수 관정의 폐공을 막아야 한다. 이를 위해서는 양수 과정의 지속적인 모니터링(특히, 양수 속도에 따른 지하수의 취수정내 체류 시간, pH 및 용존산소 변화를 면밀히 고찰)을 통하여 철 산화물 형성의 반감기를 지속적으로 비교·고찰하여야 할 것이다.

효율적인 정수 기법에 대한 제안

연구 대상 지역 심층 지하수의 개발·이용에 있어 문제가 될 수 있는 수질 항목으로는 용존 철, 탁도, 색도 등임이 밝혀졌다. 이들 항목은 양수 속도 및 이와 관련된 이화학 특성의 변화에 따라 크게 변화한다. 특히, DO 및 pH 등의 물리화학적 환경은 양수 조건에 따라 크게 변화하며, 결국 이들 환경의 변화는 지하수 내 철과 망간의 용존 함량과 거동(침전)은 물론 침전량을 지배하게 된다. 본 지역 심층 지하수에 용존된 높은 함량의 철은 산화/환원 반응의 속도식에 지배되어 양수 과정 및 양수 이후에 관정 내외부에서 불용성 침전물로 변화되고 있으며, 특히 양수가 중단된 관정 내부에서는 다량의 철침전물이 생성되어 스케일링은 물론 탁도의 급격한 증가를 유발하게 된다. 그러므로, 효과적인 정수 처리 기법을 수립하기 위해서는 이들 물리화학적 특성 변수를 반드시 고려하여야 한다.

폭기조의 효율과 설계

용존 철의 제거를 위해서는 폭기(aeration)가 반드시 필요하다. 본 연구 지역의 철 침전물은 크게 지하수에 부유된 상태, 1 μm 이상의 커다란 입자, 그리고 관정 벽면의 스케일로 존재한다. 앞서 설명한 바와 같이, 적정 양수량 조건 하에서 채수한 지하수 시료에 대하여 정온한 지표 상태에서 산화 반응의 시간 의존성을 고찰한 결과, 양수 후 약 7시간이 경과하면서 부유 침전물이 형성되기 시작하였으며 약 150시간이 경과된 후에는 용존 철은 거의 모두 침전되었다. 이러한 침전 속도를 고려하면 상대적으로 너무 큰 용량의 1차 저장 탱크가 필요하다. 따라서, 용존 산소의 증가는 물론 이산화탄소의 탈기에 의한 pH 상승을 빠르게 유도하기 위해 폭기조를 운용함으로써 철의 빠른 침전을 유도할 수 있으며 결국 저장 탱크의 용량을 줄일 수 있다. 심상준(1998)에 의하면, pH를 인위적으로 상승시키기 위해 폭기조 내에 석회석 칼럼의 설치를 권하고 있으나, 이는 경도를 증가시킬 수 있는 단점이 있다.

이러한 폭기 과정 이후에는 응집제를 활용한 부유 물질의 효과적인 제거가 필요하리라 판단된다. 왜냐하면, 150시간 경과 이후 철 침전물의 크기가 1~0.45 μm 정도로 미세하기 때문이다. 0.45 μm 정도 크기의 여과는 비용이 높고 또한 고가의 유지비가 소요될 것이다. 따라서, 2차 오염을 유발하지 않는 응집제를 활용함으로써 콜로이드 상태의 부유 물질을 보다 크게 유도할 필요가 있다. 이 단계에서 침전되는 물질은 탱크 하부의 배수구를 통하여 제거할 수 있다.

2차 저장 탱크의 효율과 설계

폭기조를 거친 후에는 물을 저류할 수 있는 2차 저장 탱크가 필요하리라 판단된다. 즉, 1차 저장 탱크에서의 폭기와 응집을 통하여 빠르게 침전된 보다 큰 입도의 응결물을 제거한 후에는 2차 저장 탱크로 보내 많은 시간을 저류하게 한다. 2차 저장 탱크에서는 잉여의 부유 물질을 최대한 제거하고 3차 저장 탱크로 보냄으로써 차후의 여과 효율을 높이도록 함이 중요하다. 이 경우에는 수두 압력차를 이용하여 침전물을 제거함이 효과적일 것으로 판단된다.

여과 공정의 필요성과 설계

물을 최종 공급하는 단계에서는 여과 장치를 설치하여 부유 물질을 최대한 제거하여야 한다. 이를 통하여, 철 산화물에 기인한 탁도를 적절히 제거할 수 있고 아울러 색도와 맛의 문제를 함께 해결할 수 있다.

위에 제시한 내용들을 정리하여 Fig. 10에 나타내었다.

결 론

파주 지역 암반 지하수의 수질 특성을 규명하고 특히 부유/침전물에 대하여 종류, 물리화학적 특성, 생성 원인과 동적 변화 과정을 파악함으로써, 적정 정수 및 양수 기법을 제안하고자 본 연구를 수행하였다. 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 연구 지역의 심층 암반 지하수는 강우로부터 충전되어 토양층을 거쳐 단층 파쇄대를 따라 유동하면서 충분한 정도의 수/압 반응을 거친 것으로 판단된다. 주요 용존 이온의 분포는 물-방해석 및 물-사장석의 반응에 의해 주로 조절되고 있으며, Ca-HCO₃ 수질 유형에 속한다. 특징적으로 용존 철, 탁도, 색도 등의 항목이 음용수 수질 기준을 초과하고 있다. 특히, 본 지역의 심층 지하수 내에는 환원 조건과 관련하여 용존 철(II)의 함량이 높는데, 이 성분은 단층대 cataclasite 내의 함철 녹니석(clinoclone)의 용해에 기원하는 것으로 판단된다. 평형열역학적 계산 및 XRD/SEM-EDS 분석 결과, 철(II)이 침철석으로 산화되는 반응에 의해 갈색의 부유/침전물이 생성됨을 확인하였다.

2) 본 지역의 심층 지하수는 양수 이후의 시간 경과와 더불어 현저한 수질 특성 변화를 보인다. pH, DO, 알칼리도는 시간 경과와 더불어 점차 감소되며, 탁도는 증가하다가 일정 시간이 경과한 후 감소되는 경향을 나타내었다. 갈색 부유/침전물의 생성 속도는 주로 양수 이후의 DO와 pH의 변화에 의존한다. 본 지역 심층 지하수의 경우, 용존 철(II)의 농도 반응식은 $\text{Fe(II)}=10.1\exp(-0.0009t)$ 로 표현되었다. 이러한 산화 반응 속도로 미루어 볼 때, 본 지역에 정수(용존 철 및 탁도 제거) 시설을 설계할 때에는 상당한 저류시간(최소 6시간 이상; 완전한 제거 효율을 위해서는 약 150시간) 이후의 여과가 필요한 것으로 사료된다. 아울러, pH 및 용존 산소를 증가시키기 위한 폭기 과정이 저류 시간의 단축을 위해 필요할 것이다.

3) 양수 후 약 150시간이 경과된 물 속의 부유 침전물(철

산화물)의 질량 분포를 알아본 결과, 1~6 μm 입도에서 약 81%의 질량 분포를 갖고 있었고, 개수 분포로는 대부분 0.45~1 μm 사이였다. 이는, 단순 여과를 통한 부유물 제거를 위하여 적어도 0.45 μm 정도의 미세 공극을 갖는 여과지가 필요함을 시사한다. 따라서 비용 측면을 고려하면, 여과 이전에 응집제와 2차 저류 탱크의 활용을 통하여 침전물의 입도를 인위적으로 증가시키는 공정이 필요한 것으로 판단된다.

4) 본 지역에서는 양수에 따른 자연적인 수위 저하에 수반되어 철(II)이 풍부한 환원 조건의 심층 지하수와 용존 산소가 비교적 풍부한 천층 지하수가 서로 혼합되면서 철 산화물의 다량 침전이 유도되고 있음을 알 수 있다. 따라서, 개발 관정의 벽면에는 스케일링이 발생할 것으로 보여진다. 스케일링의 형성을 줄일 수 있는 방법으로는 적정 취수량 내에서의 지속적인 취수, 심부 지하수 관정 주변의 천층 지하수를 양수하기 위한 관정의 추가 개발 및 운용, 천층수 함양 구간 케이싱의 구경 확대 및 심부화 등을 제안한다.

5) 상기 연구 결과를 종합하여, 폭기와 응집이 가능한 1차 저류 탱크, 다단계 저류 탱크, 다단계 여과 등으로 구성되는 효율적인 정수 처리(탁도 제거) 공정을 제안하였다. 2000년 7월 현재 제안된 공정에 기초한 정수 시설을 완공하여 가동 중에 있다. 향후에도 양수 조건의 변화에 따른 수질 변화 및 스케일링의 가능성 등에 대하여 지속적인 모니터링이 필요할 것이다.

사 사

본 연구는 부분적으로 과학재단 특정기초 연구비(과제번호: 1999-2-131-001-3)와 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 수행되었다. 현장 조사에 적극 협조해주신 현장 관계자들에게 깊은 감사를 드린다.

참고문헌

- 농어촌진흥공사, 1998, 감사원 교육원 부지 지하수 탐사 결과.
- 심상준, 1998, 지하수 철분 제거 공정. 수자원환경(한국수자원신문사), p. 54-56.
- 오민수, 1978, 파주 산성화성암체의 암석학적 연구. 광산지질, 11, p. 1-10.
- 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용, 1998, 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성 연구. 지하수환경, 5, p. 177-191.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997a, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구 화학적 특성. 지하수 환경, 4, p. 199-211.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997b, 대수층 지질 및 온도에 따른 국내 지하수의 지구화학적 특징- 화강암질암내 지하수와 비교 연구 -. 지하수환경, 4, p. 212-222.
- 전효택, 이희근, 김수진, 이대혁, 류동우, 오석영, 1997, 동해신광산 터널 굴착공사와 관련된 지표수 및 지하수의 유동변화에 대한 조사 연구 (II) - 수리지구화학적 고찰. 지하수환경, 4, p. 27-40.
- 한국자원연구소, 1996, 철원-마전리 지질도폭. 31p.
- APHA, AWWA and WEF, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater(18th ed.). APHA Pub., Washington D.C.
- Appello, C.A.J. and Postma, D., 1994, Geochemistry, Groundwater and Pollution. A. A. Balkema, Rotterdam. 536 p.
- Appline, K. R. and Zhao, N., 1989, The kinetics of Fe(II) oxidation and well screen encrustation. Ground water, 27, p. 168-174.
- Atteia, O., Perret, D., Adatte, T., Kozel, R. and Rossi, P., 1998, Characterization of natural colloids from a river and spring in a karstic basin. Environ. Geol., 34, p. 257-269.
- Ball, J. W. and Nordstrom, D. K., 1982, Major and trace-element analysis of acid mine waters in the Leviathan mine drainage basin, California/Nevada - October 1981 to October 1982. USGS water resources investigations report 85-4169, Menlo Park, CA.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K., 1991, 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. Geological Survey Open-File Report 91-183.
- Davidson, W and Seed, G., 1983, The kinetics of the oxidation of ferrous iron in synthetic and natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 67-79.
- Davis, A., Chappelle, R. and Roger, O., 1988, The Use and Abuse of Eh Measurements: Are They Meaningful In Natural Waters?. Ground Water Geochemistry Conference, February 16-18, p. 199-216.
- Degueldre, C., Baeyens, B., Goerlich, W., Riga, J., Verbist J. and Stadelman, P., 1989, Colloid in water from a subsurface in granitic rock, Grimsel Test Site, Switzerland. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, p. 603-610.
- Drever, J.I., 1998, The Geochemistry of Natural Waters (3rd ed.). Prentice Hall, 436 p.
- Fresenius, W., Quentzin, K.E. and Schneider, W., 1988, Water analysis. Springer-Verlag, 804 p.
- Keith, L.H., 1996, Compilation of EPA's sampling and analysis method(2nd ed.). Lewis Publisher, 1696 p.
- Kim, J.N, 1999, Structural evolution of the north western margin of the Gyeonggy massif, South Korea: It's tectonic implication. Unpub. Ms. thesis, Korea Univ., 62 p.
- Kim, S.R., Yun, S.T. and Chae, G.T., 1998, Hydrogeochemical characteristics of groundwater from the Youngcheon diversion tunnel: preliminary results. Proceedings of Symp. Korea Inst. Mineral & Energy Resour. Eng., April 1998, p. 38-43.
- Langmuir, D., 1997, Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, p. 431-485.
- Laxen, D.P.H. and Chandler, I.M., 1982, Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. Anal. Chem., 54, p. 1350-1355.
- Lead, J.R., Davison, W., Hamilton-Taylor, J. and Buffle, J., 1997, Characterizing colloidal material in natural waters. Aquatic Geochem., 3, p. 213-232.
- Lindberg, R.D. and Runnells, D.D., 1984, Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. Science, 225, p. 925-927.
- Millero, F.J., Sotolongo, S. and Izaguirre, M., 1987, The oxidation kinetics of Fe(II) in seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, p. 793-801.
- Parkhurst, D.L., 1995, Users Guide to PHREEQC - A Computer Program for Speciation, Reaction-path, Advective-transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geol. Survey Water Resources Inv. Rept. 95-4227.

- Riga, J., Verbist, J. and Stadelmann, P., 1989, Colloids in water from subsurface fracture in gneissic rock, Grimsel test site, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 603-610.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rate in natural waters*. John Wiley & Sons, New York, p. 148-206.
- Sung, W. and Morgan, J.J., 1980, Kinetics and product of ferrous iron oxygenation in aqueous systems. *Environ. Sci. Tech.*, 14, p. 561-568.
- Tamura, H., Goto, K. and Nagayama, M., 1976, The effect of ferric hydroxide on the oxygenation of ferrous ions in neutral solution. *Corrosion Sci.*, 16, p. 197-207.
- Yun, S.T., Koh, Y.K., Choi, H.S., Youm, S.T. and So, C.S., 1998a, Geochemistry of geothermal waters in Korea: environmental isotope and hydrochemical characteristics II. Jungwon and Munkyeong areas. *Econ. Environ. Geol.(Korea)*, 31, p. 201-213.
- Yun, S.T., Koh, Y.K., Kim, C.S. and So, C.S., 1998b, Geochemistry of geothermal waters in Korea: environmental isotope and hydrochemical characteristics I. Bugok area. *Econ. Environ. Geol. (Korea)*, 31, p. 185-199.
- Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N. and Cappellen, P., 2000, The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochem.*, 15, p. 785-790.