

금산-완주지역 형석광화대내 석회암 및 화강암지역 지하수의 불소분포 특성 및 저감방안

황 정*

대전대학교 지구시스템공학과

Fluorine Distribution and Attenuation of Groundwater within Limestone and Granite from Keumsan-Wanju Fluorite Mineralized Zone

Jeong Hwang*

Department of Geosystem Engineering, The University of Daejeon, Daejeon, 300-716, Korea

The characteristics of hydrogeochemistry and fluorine distribution in drinking groundwater from limestone and granite were studied in the Keumsan-Wanju area, where major important fluorite-deposits are distributed. The hydrochemical properties of groundwater from studied area are commonly characterized as Ca-HCO₃ water type. However, some of the groundwater samples collected from Jurassic and Cretaceous granites belong to Ca-Na-HCO₃ and Na-HCO₃ type, respectively. The contamination of drinking groundwater by mineral water from the nearby fluorite deposits is not found yet. However, groundwater having high F contents up to 11.4 mg/l, which is higher than the drinking water limit, is found from the wells located in Cretaceous granite. The fluorine contents in groundwater generally increase with increasing well depth. The concentrations of F in the groundwater show a positive relationship with the values of Na, HCO₃, Cl, SiO₂, pH, whereas a negative relationship with Ca. The positive correlation of F-concentrations to major elements (SiO₂, Na, Cl) and trace elements (Li, B, Rb) may suggest that the groundwater come from the decomposition of fluoride-bearing silicate minerals within highly differentiated granitic rocks. Therefore, wells for drinking water should not be developed or should be drilled within shallow level in the Cretaceous granite region to reduce the F contents in the groundwater.

Key words : fluorite deposits, groundwater, fluorine, Cretaceous granite

금산-완주지역 형석광화대내 석회암 및 화강암지역 지하수의 수문지화학 및 불소분포 특성을 연구하였다. 연구 지역의 지하수는 공통적으로 Ca-HCO₃ 유형이며, 쥐라기 및 백악기 화강암지역의 일부 지하수는 각각 Ca-Na-HCO₃ 및 Na-HCO₃ 유형이다. 형석광화대의 광산폐수에 의한 음용지하수의 오염은 발견되지 않으나, 불소의 음용수 기준치를 초과하는 지하수가 백악기 화강암지역에서 집중적으로 발견된다. 백악기 화강암지역 지하수에는 불소가 최대 11.4 mg/l 포함되어 있으며, 불소함량은 관정의 심도가 증가함에 따라 증가한다. 불소 지하수는 F함량에 대해 Na, HCO₃, Cl, SiO₂, pH 등은 양의 상관관계를, Ca는 음의 상관관계를 보인다. 지하수내 SiO₂, Na, Cl 등의 주성분과 Li, B, Rb 등의 미량성분이 F함량과 양의 상관관계를 보이는 것은 지하수내 불소가 주로 분화지수가 매우 높은 화강암류내 함불소 규산염광물의 용해에 기원한 것임을 시사한다. 연구지역 지하수내 불소의 저감방안으로는 백악기 화강암지역에서의 음용수용 관정개발을 지양하고, 불가피한 경우에는 수질이 허용하는 범위 내에서 관정의 깊이를 가능한 얕게하는 것이다.

주요어 : 형석광상, 지하수, 불소, 백악기 화강암

*Corresponding author: jeongha@dragon.taejon.ac.kr

1. 서 언

사람의 뼈와 치아의 건강을 위해서는 적정량의 불소 섭취가 필수적이며, 섭취량이 과다하거나 기준에 미달되면 건강에 유해한 것으로 알려져 있다. 성인의 경우 약 1~1.5 mg/l 이상의 불소를 장기간 섭취할 경우 뼈가 약해지고 치아이상이나 나타나는 부작용이 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 어린이의 경우 0.75 mg/l 이상인 불소함유 식품이나 약품에도 장기간 노출되면 건강에 위해하다는 연구결과도 있어(Bjorvatn *et al.*, 1992), 불소 초과섭취에 따른 우려가 확산되고 있다.

일반적으로 불소는 F광물의 용해, 화산 및 온천활동, 산업적 방출 등에서 기원한다. 인위적 오염이나 화산 및 온천활동이 없는 지역에서의 자연수내 불소오염은 F광물의 용해에 주로 기인된다. 불소를 함유한 광물은 100여종에 달하나 이중 중요한 불소기원 광물은 형석, 인회석, 전기석, 운모 등과 같은 불산함유광물들이다. 따라서 화강암류 분포지역이나 형석광화대는 가장 중요한 자연적 기원의 불소 공급원일 것으로 예상된다. 우리나라의 3대 형석광화대의 하나인 금산-완주 지역에는 석회질암을 모암으로 하는 열수교대광상과 중생대 화강암류를 모암으로 하는 맥상광상이 밀집 분포한다(박회인, 1976).

이들 광상은 과거 수많은 광산으로 개발되었던 곳이므로 불소에 의한 지하수 오염이 가장 우려되는 지역 중의 하나이다. 지금까지 국내 휴·폐광산과 관련된 대부분의 연구는 주로 산성 광산폐수에 의한 토양, 하천수 및 하상퇴적물에 대한 중금속 오염에 집중되고 있는 실정이며, 음이온 유해원소 오염에 관한 연구는 극

히 부족한 실정에 있다. 최근에는 외부로부터의 오염원이 없는 지역에서 생활용 암반 지하수 개발시 불소 함량이 음용수 수질 기준치를 초과하여 폐공처리되는 사례가 우리나라 각 지역에서 흔하게 보고되고 있어(이기철 등, 1998), 고불소 지하수의 분포와 지화학적 특성에 대한 연구가 시급한 실정에 있다.

이 연구의 목적은 금산-완주지역 형석광화대에서 화강암과 석회암지역 지하수의 불소 분포특성을 밝히고 음용수 기준치를 초과하는 고불소 지하수의 지화학적 특성과 불소의 기원을 규명하여, 연구지역 음용지하수내 불소의 저감방안을 고찰하는데 있다. 이 연구결과는 국내 타지역 형석광화대나 화강암류 분포지역에서 지하수의 불소 분포특성과 그 저감방안 수립을 위한 기초자료로도 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 지질개요

연구지역의 지질은 주로 육천누층군으로 알려진 변성퇴적암류와 이를 관입한 중생대 화강암류로 구성되어 있다(Fig. 1). 이 지역의 지질에 관하여는 1:5만 금산도폭과 1:25만 대전도폭이 발간되어 있다. 변성퇴적암류는 주로 규암과 천매암, 그리고 소규모의 석회암으로 구성되며, 본역의 서측에 발달한다.

규암과 천매암은 두 암종이 밀접한 호층을 이루는 규암대와 천매암대로만 구성된 천매암대로 구분된다. 석회암은 흑색의 천매암층에 협재되어 발달한다. 이들은 주로 결정질석회암으로 구성되며 곳에 따라서는 화강암과의 접촉부 부근에서 접촉변성작용에 의해 생성

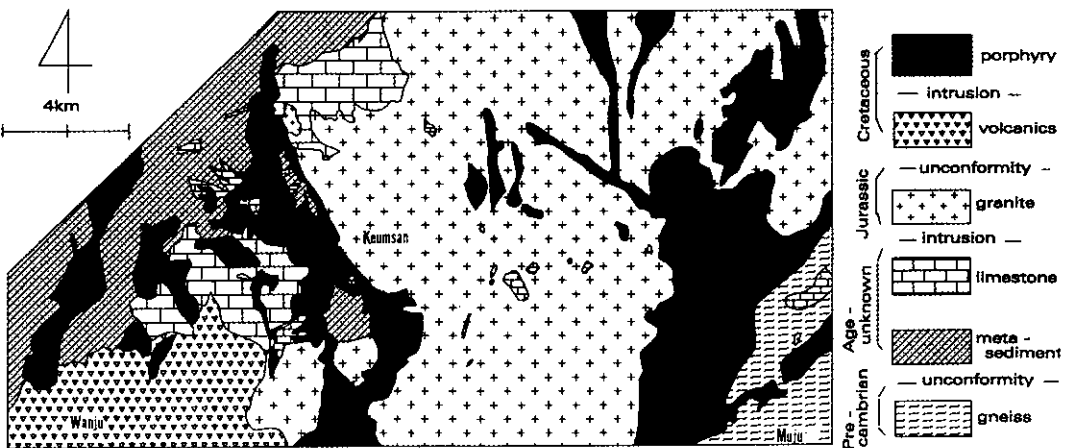


Fig. 1. Geological map of the Keumsan-Wanju area.

된 석회규산암암이 분포하기도 한다. 옥천대에서의 층서와 지질에 대해서는 아직 통일된 견해가 없어, 이 지역 옥천층군은 하부의 창리층과 상부의 문주리층으로 구분된 바 있으나(홍승호와 최위찬, 1978), 현재는 하부의 문주리층과 상부의 창리층으로 구분된다(이병주 등, 1996). 창리층과 문주리층은 불규칙한 지질경계를 이룬다.

중생대 쥬라기의 화강암류는 신캄브리아 시대의 변성암류와 옥천대의 변성퇴적암류를 관입하였다. 이들은 주로 편상 화강암, 흑운모 화강암, 복운모 화강암으로 구성되며 연구지역 중앙부에 광범위하게 발달한다. 백악기의 화강암류들은 주로 반암류로 구성되며 상기의 암석들을 모두 관입한다. 반암류들은 남북 혹은 N10°W 관입방향을 갖는 유백색 혹은 담홍색의 암석이다. 암상은 주로 석영반정이 뚜렷한 것이 많으나 지역에 따라 변화가 심하여 규모가 작은 암맥에서는 석영반정이 뚜렷하지 않은 규장질인 것도 있다. 홍색의 장석이 반정상으로 산출되기도 하고, 반정이 뚜렷하지 못한 알칼리 화강암도 분포한다. 이 암석들은 석영반암과 서로 점이적인 관계를 가지며, 암질이 부분적으로 몹시 유사하기 때문에 여기서는 반암류로 함께 묶어서 취급하였다. 이들 반암류의 관입시기는 피선트랙법의 저어콘과 인회석 연령에 의해 약 66 Ma에서 75 Ma로 보고된 바 있다(진명식 등, 1994).

연구지역내 형석광상은 동일 열극을 따라 발달하는데 석회암에서는 고대광상이 발달하고 비석회암질암에는 맥상광상이 발달한다. 이들 광상은 총 34개의 광산으로 개발되었는데 이중 석회암이 모암인 광산은 18개, 화강암류가 모암인 광산은 11개이며, 기타 변성암 및 경상계 퇴적암이 모암인 광산은 5개이다. 이들 광상은 백악기의 반암류 또는 이와 점이적인 관계를 갖거나 또는 후기에 관입한 화강암류에 의해서 생성된 것으로 보고된 바 있다(지정만, 1975).

3. 시료채취 및 분석방법

이 연구를 위해 1999년 4월에서 8월에 걸쳐 총 44개의 음용지하수를 채취하였다. 지하수 수질과 지질특성, 지하수내 불소의 분포특성 연구를 위해 석회암지역에서 11개, 쥬라기 화강암 지역에서 9개, 백악기 화강암 지역에서 24개의 지하수 시료를 채취하였다. 채취된 시료는 현장에서 수동 진공펌프를 이용하여 0.45 μm 공극을 갖는 cellulose membrane filter로 물속에 존재하는 부유물질을 제거하였다.

채취된 시료는 현장에서 수소이온농도(pH), 산화-환원전위(Eh), 온도, 전기전도도(EC), 중탄산이온(HCO_3^-) 농도, 용존산소량 등의 물리적 성질이 측정되었다. 중탄산이온은 메틸오렌지 지시약을 이용하여 염산으로 적정하여 계산하였다. 현장에서 물시료에 대한 pH는 Orion 290A 모델의 휴대용 pH 측정기, Eh는 동종의 기기로 백금전극을 이용하여 측정하였다. 전기전도도는 Orion model 142, 용존산소량은 Orion model 835 모델의 측정기로 각각 측정하였다.

시간경과에 따라 시료용기 벽면에 양이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 양이온 분석용 시료에는 농질산을 가해 pH를 2 이하로 조절하였다. 시료채취과정과 현장분석전처리 등은 Greenberg *et al.*(1992)의 방법을 참조하였다. 지하수의 화학성분 중 Na, Mg, Al, Si, Fe 성분은 유도결합쌍 프라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES)로, 그리고 그의 양이온 성분은 유도결합쌍 프라즈마 질량분석기(ICP-MS)로 분석하였다. 음이온은 이온크로마토그래피(IC)로 분석하였다. 지하수 시료의 화학분석은 기초과학 지원연구소에서 수행되었다.

4. 지하수 수질특성

연구지역 지하수의 특성을 반영하는 물리적 성질과 대표적 양이온과 음이온에 대한 통계결과는 Table 1과 같다. 금산-원주지역의 석회암과 화강암을 대수층으로 하는 지하수의 중요한 물리적 성질 및 지구화학적 특성을 살펴보면 다음과 같다.

4.1. 물리적 특성

pH: 각 암종별 지하수의 평균 pH는 석회암지역에서는 7.2(범위 : 5.7-8.2), 쥬라기 화강암지역에서는 7.0(범위 : 5.7~8.2), 백악기 화강암지역에서는 7.5(범위 : 6.3~8.7)이다. 백악기 화강암 지하수의 pH가 석회암이나 쥬라기 화강암 지하수에서 보다 약간 높지만, 전체적으로는 중성의 지하수들이다. 연구지역 지하수의 pH는 국내심부지하수(평균 pH: 8.6) 보다는 훨씬 낮고, 백악기 화강암지역 지하수(평균 pH: 7.9) 보다도 낮다(홍영국 등, 1993). 일반적으로 지하수의 pH는 천부지하수, 중간지하수, 심부지하수로 가면서 증가하는데(이종운 등, 1997), 연구지역 지하수의 pH는 천부-중간지하수 특성에 해당된다.

Eh: 각 암종별 지하수의 평균 Eh는 석회암지역에서는 226 mV(범위 : 155~356 mV), 쥬라기 화강암지역에서는 262 mV(범위 : 187~333 mV), 백악기 화강암지역

에서는 227 mV(범위 : 180~367 mV)로서 암종별 차이는 뚜렷하지 않다. 연구지역 지하수 시료에서 측정된 Eh는 비교적 높은 값을 보여주고 있는데, 이는 지표수의 혼입이나 측정시 대기중 노출에 의한 산화반응의 영향에 기인할 것으로 추정된다. Eh는 대기에 노출된 상태로 측정되었고, 대기와 접한후 짧은 시간 내 변화하는 Eh에 대한 보정이 수행되지 하지 않았으므로 연구지역 지하수의 Eh 측정값이 실제 지하수의 Eh를 정확하게 표현한다고 보기는 어렵다(Nordstrom, Jenne, 1977). 그러나 측정된 암종별 Eh값의 범위가 유사한 것으로 보아 연구지역 지하수는 암종에 관계없이 유사한 산화-환원환경하에 있을 것으로 추정된다.

EC : 각 암종별 지하수의 평균 전기전도도는 석회암 지역에서 327 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (범위 : 133~599 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 쥐라기 화강암 지역에서 215 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (범위 : 142~316 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 백악기 화강암 지역에서 235 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (범위 : 97~464 $\mu\text{S}/\text{cm}$)로서 쥐라기와 백악기 화강암에서는 서로 유사하며, 석회암에서는 이보다 높다. 이는 반응성이 높은 탄산염광물과 반응한 물에 용존물질의 함량이 높은 특성에 기인한다.

4.2. 주성분 지구화학

양이온 성분 : 각 암종별 지하수의 양이온과 SiO_2 성분비는 석회암의 경우는 $\text{Ca} >> \text{SiO}_2 > \text{Na} > \text{Mg} > \text{K}$ 순이며, 쥐라기 및 백악기 화강암에서는 $\text{Ca} \geq \text{SiO}_2 > \text{Na} >$

$\text{Mg} > \text{K}$ 순으로 부화되어 있다. 각 양이온과 SiO_2 성분의 부화순서는 암종에 관계없이 유사하지만, 석회암내 지하수에 비해 화강암류의 지하수에서는 SiO_2 와 Na^+ 성분의 부화가 상대적으로 현저하다. 화강암내 지하수의 K^+ 함량이 Ca^{2+} 와 Na^+ 함량에 비해 매우 낮은 값을 보이는 이유는 K-장석보다는 사장석의 용해가 더 용이하기 때문이다(Nesbitt, Young, 1984). Ca^{2+} 는 주로 방해석의 조화용해나 Ca^{2+} 를 포함하는 규산염광물의 비조화용해에 기원한다. 일반적으로 방해석은 다른 광물보다 용해 및 침전속도가 빠르므로 방해석의 존재는 물속의 Ca^{2+} 거동을 조절하는 주요 요인이 된다(Fritz *et al.*, 1989).

음이온 성분 : 각 암종별 지하수의 음이온 성분비는 모두 유사하며 HCO_3^- 가 가장 우세하다. HCO_3^- 는 규산염 및 탄산염 광물의 탄산에 의한 용해로 생성되는데, pH가 약 10.3 이상에서는 CO_3^{2-} 형태로 주로 존재한다. 연구지역 지하수의 pH조건으로 보아 탄산이온은 주로 HCO_3^- 형태로 존재할 것으로 보인다. 국내 화강암 지하수중 HCO_3^- 의 평균 농도는 천부지하수(심도 100 m이하), 중간지하수(심도 100~300 m)에서 각각 45.56 mg/l, 68.6 mg/l로서 심도 증가에 따라 증가하는 것으로 보고된 바 있다(이종운 등, 1997). 연구지역의 쥐라기와 백악기 화강암지역 지하수내 HCO_3^- 의 평균 농도는 각각 75.60 mg/l, 94.83 mg/l로서 (Table 1) 국내 화강암 지역 지하수의 평균 농도보다

Table 1. Results of descriptive statistics of physical and chemical analyses for groundwater samples in different aquifer geology.

Rock-type	Statistics	Temp (°C)	pH	Eh (mV)	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	SiO_2 (mg/l)	Na (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	F (mg/l)	Cl (mg/l)	SO_4 (mg/l)	NO_3 (mg/l)
Limestone	Average.	15.1	7.2	226	327	16.42	9.96	51.47	5.43	2.69	122.26	0.18	15.79	15.91	15.29
	St.Dev.	3.4	0.9	55	157	4.35	8.41	26.83	3.03	3.35	67.67	0.31	18.31	8.82	12.73
	Min.	9.8	5.7	155	132	10.85	3.03	20.90	1.40	0.47	39.70	N.D.	3.08	7.49	1.80
	Max.	19.5	8.2	356	599	21.61	27.50	95.70	9.85	11.90	232.79	0.74	53.44	34.41	37.93
	Frequency	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	7	11	11	11
Jurassic granite	Average.	16.8	7	262	215	24.03	14.42	24.91	3.62	0.71	75.60	0.72	14.29	12.15	12.17
	St.Dev.	2.5	0.9	54	60	6.53	6.83	10.44	1.73	0.37	27.82	1.47	12.33	7.58	8.50
	Min.	11.6	5.7	187	142	16.26	4.73	13.60	1.14	0.04	47.29	N.D.	3.36	1.44	0.00
	Max.	8.2	8.2	333	316	32.53	25.10	46.60	6.24	1.26	129.97	3.99	41.63	24.39	26.36
	Frequency	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	7	9	9	9
Cretaceous granite	Average.	18.1	7.5	227	235	19.07	23.44	23.45	2.66	1.37	94.83	3.03	9.91	11.86	6.63
	St.Dev.	5.1	0.9	47	89	5.55	24.70	11.13	2.27	2.70	38.27	3.23	9.51	6.39	6.88
	Min.	8.1	6.3	180	97	12.11	3.47	5.50	0.05	0.03	36.92	N.D.	3.17	3.57	N.D.
	Max.	25.4	8.7	367	464	34.67	98.70	50.50	9.12	13.50	197.30	11.41	36.53	29.43	20.35
	Frequency	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	20	24	24	24

N.D.: not detected

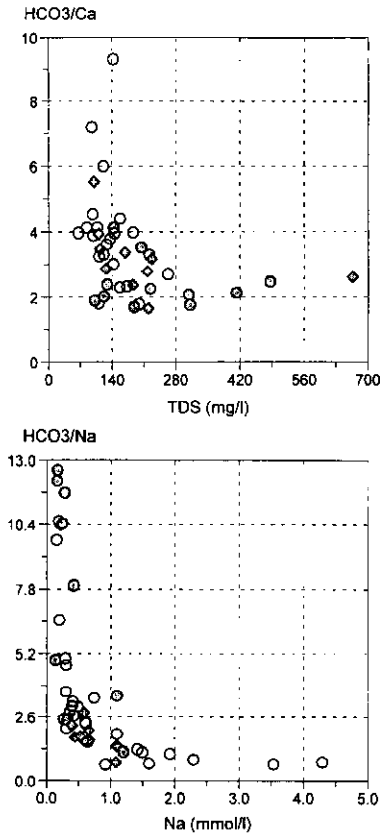


Fig. 2. The ratio of bicarbonate to calcium and sodium concentration plotted against TDS and sodium contents for the groundwater samples within limestone and granite region. Abbreviations : ● ; limestone, ○ ; Cretaceous granite, ◆ ; Jurassic granite

조금 높다.

석회암 지하수내 Ca^{2+} 및 HCO_3^- 이온이 방해석의 용해 및 침전에 의해서만 규제된다면 식 (1)의 관계에 의하여 HCO_3^-/Ca^{2+} 몰비가 2로 유지될 것이다.

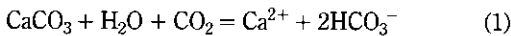


Fig. 2의 TDS- HCO_3^-/Ca^{2+} 관계도에서 보는 바와 같이, 석회암 지하수의 HCO_3^-/Ca^{2+} 비가 2에 가까운 것으로 보아 석회암 지하수의 Ca^{2+} 와 HCO_3^- 는 방해석의 용해에 의해 조절되는 것으로 추정된다. 화강암지역 지하수에서 사장석의 용해에 의해서 Na^+ 와 HCO_3^- 이온이 조절된다면, 사장석이 카올리나이트 (kaolinite) 또는 스멕타이트(smectite)로 변환 때 물 속으로 공급되는 HCO_3^-/Na^+ 몰비는 식 (2)와 식 (3)에 의해서 어느 경우나 1이 되어야 할 것이다(이종운 등, 1997).

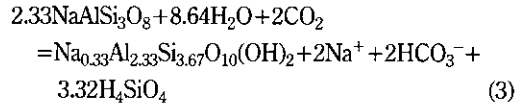
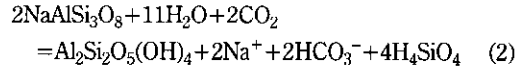


Fig. 2의 Na^+ - HCO_3^-/Na^+ 관계도에서 화강암 지하수의 HCO_3^-/Na^+ 몰비는 Na^+ 가 낮은 함량의 지하수에서는 매우 높은 값을 보이는데, 이는 얕은 심도에서 물 속으로 공급되는 HCO_3^- 의 기원이 사장석의 용해보다는 주로 방해석의 용해에 기인하기 때문이다. 그러나 Na^+ 성분이 높은 백악기 화강암 지하수에서는 식 (2), (3)의 결과와 동일하게 HCO_3^-/Na^+ 몰비가 1 내외의 값을 보이고 있다. 이는 방해석이 침전되거나 활발히 용해되지 않는 환경에서는 CO_2 가 사장석을 용해시킴으로써 HCO_3^- 를 공급하고 있음을 시사한다. 따라서, HCO_3^-/Na^+ 몰비가 1내외인 화강암지역 지하수는 상대적으로 심부환경에 있는 지하수들로 추정된다. 이상에서 석회암지역 지하수의 높은 Ca^{2+} 함량은 방해석-물의 반응결과이며, 화강암지역 지하수의 높은 Na^+ 함량은 주로 사장석-물의 반응결과로 해석된다.

5. 지하수 유형과 불소분포 특성

연구지역 지하수의 유형과 변화경향을 알아보기 위해 대표적인 양이온과 음이온을 선택하여 파이퍼도(Piper, 1944)에 표시하였다(Fig. 3). 그 결과 석회암 지하수의 양이온과 음이온 조성은 $Ca-HCO_3$ 유형에 해당되며, 주라기 화강암 지하수의 것은 $Ca-HCO_3$ 에서 $Ca-Na-HCO_3$ 유형에 해당된다. 그리고 백악기 화강암 지하수의 것은 $Ca-HCO_3$ 에서 $Na-HCO_3$ 유형에 해당된다. 연구지역 내에는 과거 금·은·형석 광산으로 개발되었던 폐광산이 많이 분포한다. 이들 형석광산에서 채취된 광산폐수의 분석자료(황 정, 1997)들도 함께 Fig. 3의 파이퍼도에 표시하여 보았다. 그 결과 광산폐수의 양이온과 음이온의 조성은 $Ca-SO_4$ 유형에 해당되며, 그 이온조성이 광산주변의 음용 지하수와는 뚜렷이 구별된다. 따라서 연구지역 음용 지하수에는 주변 광산폐수에 의한 심각한 오염은 아직 없는 것으로 판단된다.

연구지역 광산폐수와 지하수의 수질오염현황을 요약하면 Table 2와 같다. 광산폐수의 경우 Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Zn, F, SO_4^{2-} 함량이 매우 높으며, 낮은 pH값과 높은 EC값을 갖는다. 특히 형석광산 갯내 낙

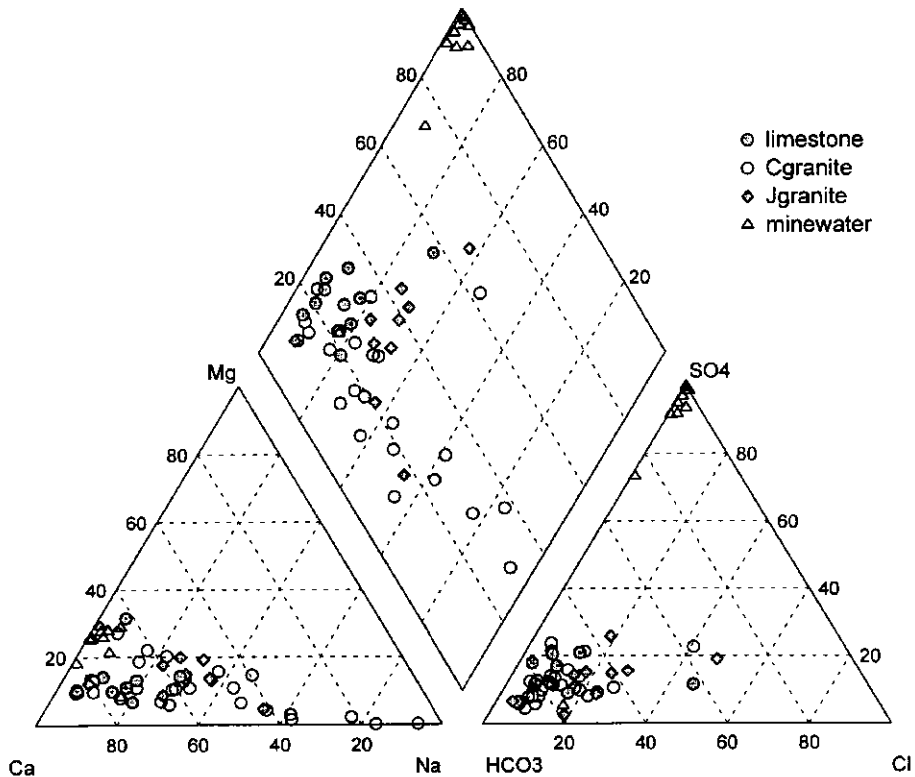


Fig. 3. Piper plot showing the major ion concentrations of groundwater within limestone and granite region. Abbreviations: Cgranite; Cretaceous granite, Jgranite; Jurassic granite

Table 2. Summary on contamination from the hydrochemical data of groundwater and minewater

	recommend value (ppm)	max. accept value	minewater	<10>	limestone	<11>	Jurassic granite	<9>	Cretaceous granite	<24>
Na	<20	150	2.8-17.6		3.03-27.5		4.73-25.1		3.47-98.7	
K	<10	12	0.9-6.4		0.47-11.9		0.04-1.26		0.03-13.5	*1
Ca	<15-25		38-396		20.9-95.7		13.6-46.6		5.5-50.5	
Mg		20	9.7-81.6	*8	1.4-9.85		1.14-6.24		0.05-9.12	
F		1.5	5.9-260	*11	N.D.-0.74		N.D.-3.99	*1	0.03-11.4	*10
Cl	<25	150	2.4-4.0		3.08-53.44		3.36-41.63		3.17-36.53	
SO ₄	<25	200	140-1760	*8	7.49-34.41		1.14-24.39		3.57-29.43	
NO ₃		44.5	N.D.-5.2		1.8-37.93		N.D.-26.36		N.D.-20.3	
Fe	<50 ppb	30 ppb	21-27380	*5	N.D.		N.D.		2-190	
Mn	<20 ppb	30 ppb	62-27150	*9	N.D.-8		N.D.-9		N.D.-363	*1
Al	<50 ppb	20 ppb	25-143930	*10	1-10		N.D.-6		N.D.-16	
Pb		50 ppb	0.15-22		N.D.-4		N.D.-1		N.D.-2	
Cu		1000 ppb	2.1-488		1-110		1-7		N.D.-13	
Zn		1000 ppb	10-10980	*3	13-179		4-723		3-806	
As		50 ppb	0.5-58	*1	N.D.-8		N.D.-5		N.D.-11	
pH	5.8-8.5		3.54-8.10	*5	5.69-8.22	*1	5.7-8.15	*1	6.32-8.7	*1
EC	<400 (μs/cm)		347-2300	*9	132-599	*4	142-316		97-464	*2

< >; number of samples, *; number of samples exceeding maximum acceptable value for drinking water

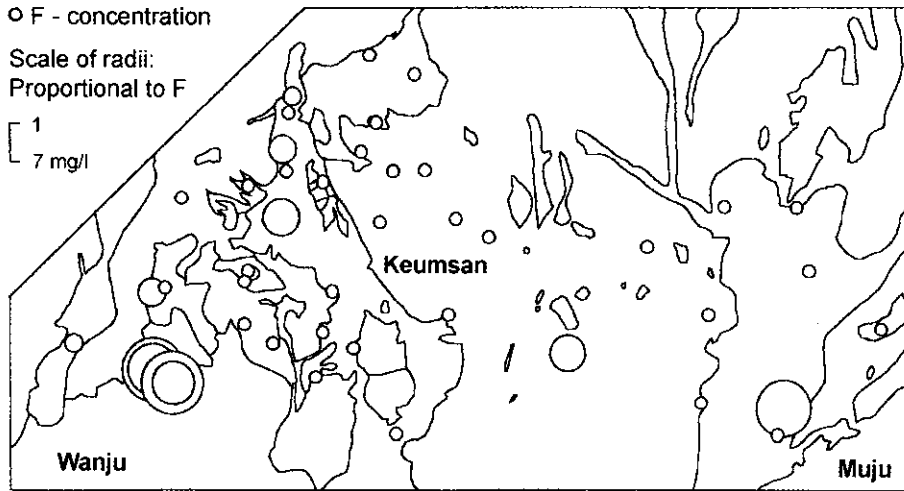


Fig. 4. Spatial distribution of fluoride groundwater overlain on geology in Keumsan-Wanju fluorite mineralized province (Fig. 1). High fluoride groundwaters are confined mainly to the Cretaceous granite region.

수(drip water)의 경우 F 함량이 최대 260 mg/l에 달하는 경우도 있다. 지하수는 광산폐수에 비해 주원소의 Na, K 함량이 높고 Ca, Mg 함량은 낮으며, Fe, Mn, Al, Zn 함량은 극히 낮다.

Fig. 4는 석회암, 쥐라기화강암, 백악기화강암 지역에서 채취된 총 44개 지하수 시료에서 분석된 불소함량을 분석지에 비례하는 원의 크기로 표시한 것이다. 원의 크기는 표현의 편의상 불소함량이 1.0 mg/l 이하인 경우는 동일한 최소반경을 그리고 불소함량이 7.0 mg/l 이상인 경우는 동일한 최대반경을 적용하였다. Fig. 4에서 보면 음용수 불소기준치인 1.5 mg/l(WHO, 1994)를 초과하는 지하수 시료는 형석광상이 가장 밀집 분포하는 석회암지역에서는 발견되지 않았으며, 1개는 쥐라기 화강암지역에서, 그리고 나머지 10개는 백악기 화강암지역에서 발견된다. 또한 백악기 화강암지역 지하수에는 불소가 최고 11.4 mg/l 이르기까지 고농도로 포함되어 있어(Table 3), 이 지역 주민들의 불소에 의한 식수오염이 우려된다.

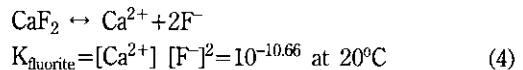
이번 연구는 비교적 소규모 지역에서 주민들이 일반적으로 사용하는 비교적 유사한 심도의 음용지하수를 대상으로 쥐라기 및 백악기 화강암지역에서 각각 9개와 24개의 지하수 시료를 대상으로 수행되었다. 이 중 불소 기준치를 초과하는 지하수가 백악기화강암 지역에 집중되는 원인으로서는 두 지역간 채수심도, 불소함유 구성광물, 지하수 유동환경 등의 차이에 기인할 가능성이 있어 이에 대한 연구가 필요하다고 사료된다.

6. 불소 지하수의 특성과 기원

6.1. 불소 지하수 지구화학

불소함량이 음용수 기준치를 초과하는 지하수가 많은 백악기 화강암지역 지하수 중 F가 검출한계인 0.3 mg/l 이하인 시료를 제외한 수질자료는 Table 3과 같다. 이들 자료로부터 고불소 지하수의 특성에 대하여 고찰하면 다음과 같다.

형석으로부터 불소의 용해과정을 보면 형석의 용해반응 관계는 식 (4)와 같다(Nordstrom, Jenne, 1977).



형석과 용액사이에 평형관계로부터 연구지역 백악기 화강암내 지하수의 분석치로부터 해당 지하수의 형석에 대한 포화여부를 계산해 보았다(Fig. 5). 연구지역 불소 지하수에서는 형석에 거의 포화되어 있거나 약간 과포화되어 있으며, 그 이외의 지하수에서는 형석이 용해성 환경에 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5는 Ca^{2+} , F^- 농도 이외의 다른 이온은 포함하지 않아 이온강도가 매우 낮아 Ca^{2+} , F^- 의 활동도가 1에 가까운 용액에서 형석의 단순한 용해도 관계이다. 여러 이온의 존재에 따른 비교적 높은 이온강도를 갖는 용액에서는 형석 용해도가 달라진다. 실제로 10 mmol/l NaCl 용액인 전해질 환경에서는 용액의 이온강도 변화와 그에 따른 Ca^{2+} , F^- 활성계수의 감소에 따라 형석의 용해도는 약 2배 증가하는 것으로 계산된다 (Appelo, Postma, 1994). 연구

Table 3. Representative hydrochemical data of fluoride groundwater within Cretaceous granite region.

Sample no.	A04	A06	A07	A18	B1	B13	B14	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	L06	L11	L13	L14
pH	7.05	6.85	7.79	7.81	7.38	7.22	7.36	7.96	7.93	7.32	8.1	8.7	8.36	8.36	7.98	8.33	7.25	7.46	6.78
Eh (mV)	207	248.5	221.8	196.5	202	367.3	321.3	181.1	180	255.2	208	182.9	284.7	213.7	282.3	209.3	234	232.1	209.9
T (°C)	18.7	16.8	16.9	16.2	21.7	22	25.4	23.8	21.4	24.3	17.5	21.9	19.9	24.5	24.5	8.1	10.6	11.1	11.5
EC (µs/cm)	125.8	153.6	272.9	218.2	194	185	148	322	236	190	197	464	310	435	234	338.5	252.5	192.6	173.2
Depth (m)	30	150	215	300	-	90	-	-	100	-	100	270	150	-	70	280	150	30	30
Na (mg/l)	11.1	14.8	44.2	36.7	6.62	9.71	9.37	17	6.91	13.8	14.1	98.7	52.7	81.2	34.4	25.2	32.6	4.5	6.81
K (mg/l)	0.45	1.27	0.63	0.43	1.07	1.05	0.32	0.79	0.37	0.58	0.31	0.49	0.79	0.74	0.43	1.6	0.35	0.03	0.11
Mg (mg/l)	2.49	1.97	1.84	0.94	4.05	1.88	1.23	8.18	1.7	2.45	1.48	0.09	0.81	0.05	0.43	4.84	2.34	2.49	4.75
Ca (mg/l)	12.3	13.7	29.1	18.8	23.2	17.5	19.5	38.4	26.7	21	26.3	5.5	12.8	13.9	17.6	47.2	27.8	33.9	21.9
Cl (mg/l)	4.76	4.69	5.07	9.65	7.06	4.7	3.17	16.27	3.33	5.95	3.62	35.71	18.49	36.53	8.89	6.53	5.51	3.92	5.75
F (mg/l)	1.09	0.66	6.22	3.43	0.57	0.91	1.04	2.03	1.37	1.21	1.97	11.41	5.64	10.33	4.75	3.08	4.11	0.4	0.71
SO ₄ (mg/l)	3.57	7.79	6.75	10.72	10.53	5.3	4.78	18.15	10.29	8.44	22.74	18.04	12.96	19.48	14.81	29.43	12.52	5.73	7.77
HCO ₃ (mg/l)	88.48	62.24	128.14	68	87.87	68.04	80.55	152.86	86.65	86.95	86.95	197.3	119.3	146.14	105.56	127.53	110.14	78.11	65.9
NO ₃ (mg/l)	2.61	17.15	0	3.61	14.4	4.74	0	0	3.54	4.78	0.71	0.75	4.07	0	0	3.9	3.12	13.26	12.89
SiO ₂ (mg/l)	34.67	12.48	18.62	20.05	29.96	24.82	15.47	18.3	19.37	17.25	21.31	23.33	21.61	23.33	21.4	12.6	17.36	14.87	15.81
Fe (mg/l)	0.19	0.02	0.13	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.0002	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mn (µg/l)	2.4	93.6	363	1.8	<100	0.22	8.14	1.36	<0.1	0.85	29.8	1.39	0.72	19.1	<0.1	9.26	0.77	0.79	1.31
Zn (µg/l)	55.2	806	26.8	57.9	24.2	168	10.3	83.8	17.9	64.9	5.07	10.6	20.1	26.4	5.85	57.4	38.9	3.26	85.6
Sr (µg/l)	360	1100	1080	230	70	60	190	810	80	50	110	90	90	120	80	790	110	50	70
Cu (µg/l)	3	1.4	1.5	0.9	3.9	7.25	0.89	2.83	0.72	1.4	0.41	0.94	0.41	0.32	0.49	1.87	1.63	1.74	5.49
U (µg/l)	1.5	0.9	15.1	2.8	0.69	1.27	6.73	5.87	1.66	1.29	1.45	0.91	0.92	0.16	1.77	8.91	1.49	0.15	4.71
Al (µg/l)	3.3	10.2	4.6	1.9	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	3.87	<0.1	8.82	16.2	<0.1	<0.1	<1.9	<0.2	<35	<1.13
Cd (µg/l)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24	<0.1	<0.1	<0.1
Cr (µg/l)	0.5	0.4	1.4	0.8	0.63	<0.1	0.19	0.35	0.34	0.33	0.26	0.59	3.28	0.61	0.32	1.02	0.8	0.71	0.43
As (µg/l)	0.6	<0.2	0.3	1.1	1.05	<0.2	<0.2	0.53	1.16	1.05	3.59	1.32	10.84	0.75	2.16	0.47	0.29	0.25	0.34
Se (µg/l)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0.56	<0.2	<0.2	<0.2
Pb (µg/l)	0.8	0.3	0.7	0.9	<0.1	0.22	<0.1	<0.1	<0.1	0.21	<0.1	0.25	1.27	<0.1	<0.1	0.6	0.25	0.16	0.52
B (µg/l)	-	-	-	-	-	4.51	<0.1	5.89	3.85	8.01	4.74	159	69.1	974	23.8	-	-	-	-
Be (µg/l)	-	-	-	-	-	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.22	<0.1	-	-	-	-
Li (µg/l)	-	-	-	-	3.16	8.2	6.05	9.98	3	8.77	10.3	137	60.7	119	45.1	-	-	-	-
Cs (µg/l)	-	-	-	-	-	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.33	0.16	0.65	0.4	0.52	<0.1	-	-	-	-
Rb (µg/l)	-	-	-	-	-	0.61	0.95	2.92	1	1.73	0.9	2.82	2.96	3.66	1.13	-	-	-	-

지역 불소 지하수의 Na^+ , Cl^- 의 최대함량은 각각 4.0, 1.0 mmol/l 내외이므로(Table 3), 지하수에서의 실제 형석의 용해도는 이보다 높을 것으로 추정된다. 따라서 형석에 과포화된 지하수에서 불소함량이 높은 것은 지하수내 불소함량이 형석의 침전에 의해 조절되지 않는 것이라기 보다는 연구지역 지하수내 형석의 용해도가 Fig. 5에서 제시된 형석의 단순용해도 보다 훨씬 높을 것임을 시사한다.

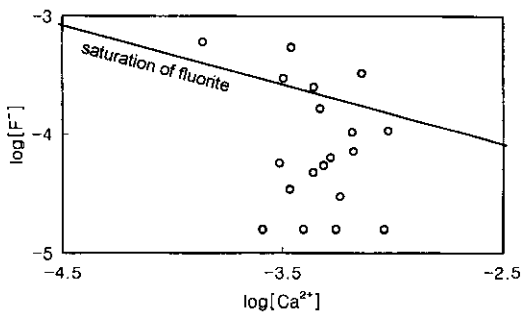


Fig. 5. Ca versus F diagram showing the saturation state of groundwater with respect to fluorite in Cretaceous granite region.

Table 3의 자료로부터 F에 대한 주요 성분들과 pH의 상관관계를 도시하면 Fig. 6과 같다. 고불소 지하수들은 F함량에 대하여 Na, HCO_3^- , Cl^- , SiO_2 , pH 등은 양의 상관관계를 보이며, Ca는 음의 상관관계를 보인다. Fig. 7은 관정의 심도가 확인되었거나 추정가능한 지하수의 F함량과 심도관계를 도시한 것이다. Fig. 7에서 관정의 심도가 증가할수록 지하수내 불소함량도 증가하며, 대

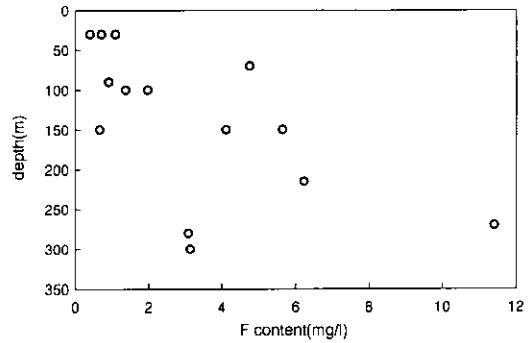


Fig. 7. Scatter plots of fluoride versus well depth of groundwaters within Cretaceous granite region. The diagram shows that the fluoride concentrations increase with increasing well depth.

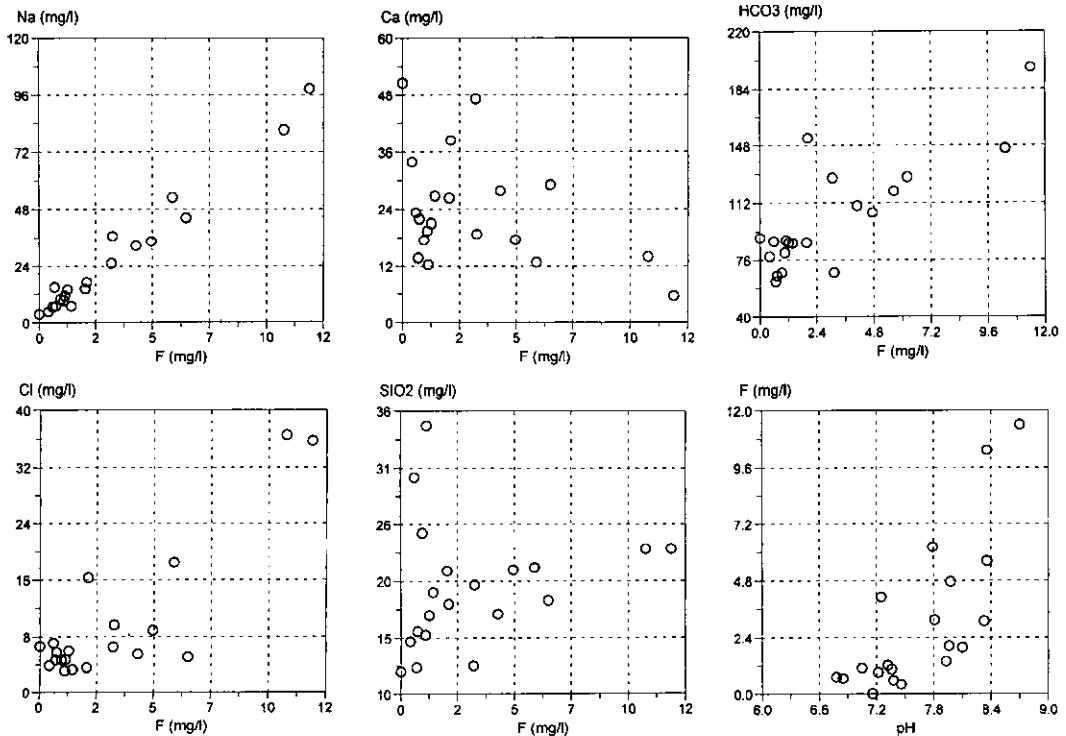


Fig. 6. Fluoride versus Na, Ca, HCO_3 , Cl, SiO_2 , pH diagrams for groundwater within Cretaceous granite region. The diagrams except for Ca exhibit a positive correlation with fluoride.

체로 관정심도가 약 100 m 이상인 지하수에서 불소기 준치를 초과하는 경향을 보인다. 따라서 지하수내 불소 함량 증가는 지하수 심도 증가와 깊은 관련이 있다.

일반적으로 지하 천부는 투수성이 높고 방해석이 불포화되어 있는데 반해 심부로 갈수록 투수성이 낮고 방해석이 포화 혹은 과포화되어 있으며, 규산염 광물의 가수분해 반응은 수소이온을 소모하면서 pH를 증가시킨다. 따라서 지하 심부로 가면서 pH는 증가하는 반면 방해석의 침전에 따라 Ca 성분은 감소한다. 지하수내 Ca 이온의 부족은 CaF_2 의 침전을 억제시켜 불소가 풍부한 물을 생성시킬 것으로 추정된다. 연구지역 불소 지하수의 F 함량에 대해 Ca 이온은 음의 상관관계를 그리고 pH와는 양의 상관관계를 보이는데 이는 화강암지역에서 심부지하수일수록 Ca 이온의 농도가 감소하고 pH가 증가하는 경향과 일치한다.

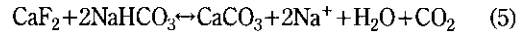
연구지역 지하수는 방해석 용해 및 침전반응이 일어나는 경계조건으로서 '석회암경계'라고 불리는(Krumbein and Garrels, 1952) pH 7.8을 기준으로 이 이상의 조건에서 불소 함량이 높아지는 지하수 특성을 보인다 (Fig. 6). 이는 지하수내 F의 방출은 pH가 7.5 이상이거나 4이하인 환경에서 최대이며, pH가 6근처에서 최소라는 기존의 연구결과와 일치한다(Hounslow, 1995). 따라서 지하수에서 불소의 부화와 농집은 지하수 유동과 관련하여서는 비교적 심부와 같은 정체된 유체환경과 pH가 약 8 내외의 지화학적 환경에서 잘 일어나는 것으로 추정된다.

이상에서 F 함량의 증가에 따라 Na, HCO_3^- , Cl, SiO_2 , pH 등은 증가하며, Ca는 감소하는 지화학적 특성은 화강암지역내 지하수 심도의 증가에 따른 물-암석 반응의 결과로 해석된다. 특히 F와 SiO_2 의 양의 상관관계 경향은, 뒤에서 고찰하는 바와 같이, 불소의 기원인 규산염광물의 용해와 깊은 관련이 있음을 시사한다. 이는 중국(Fuhong and Shuqin, 1988), 케냐(Garciri and Davies, 1993), 인도(Rao, 1997), 가나(Apambire *et al.*, 1997) 등 세계각지의 고불소 지하수에서 나타나는 지구화학적 특성과 유사하다.

6.2. 불소의 기원

연구지역 백악기 화강암에는 상당량의 F가 함유되어 있으며(진호일, 1996), 주변 광상의 석영맥과 백악기 화강암내에는 많은 형석이 산출되고 있다. 따라서 연구지역 백악기 화강암내 고불소 지하수의 F 기원이 형석의 용해에 의한 것일 가능성이 있다. Rao *et al.* (1993)은 형석의 용해실험에서 1M NaHCO_3 용액에서

30일 동안 용해된 F의 농도가 각각 580 ppm에 달하며, 부유물에 대한 X-선 분석결과는 식 (5)와 같은 반응에 의해 방해석이 생성되었음을 확인해 주었다.



이러한 결과는 암석과 접촉한 일칼리 함량이 높은 물은 방해석의 침전과 함께 형석의 용해가 가능함을 시사한다. 특히 연구지역 고불소 지하수들은 Na와 HCO_3^- 가 상대적으로 풍부하여 Rao *et al.*(1993)의 연구결과와 잘 일치한다.

그러나, 일반적으로 형석의 용해도는 매우 낮기 때문에 F의 기원으로는 형석 이외의 함불소 광물의 용해도 고려해야 할 것으로 판단된다. 불소는 일반적으로 흑운모, 각섬석, 인회석의 OH⁻를 치환하는 F⁻의 용해로부터 기원할 수 있다(Savage *et al.*, 1987; Nordstrom *et al.*, 1989). Tsue *et al.*(1981)은 국내 쥬라기 화강암과 백악기 화강암의 인회석, 흑운모, 각섬석에서 다소 높은 불소함량 경향을 보고하였다. 그러나 전효택, 민경원(1989)은 황강리 형석 광화대와 성인적으로 밀접한 관련이 있는 흑운모 화강암에 대하여 흑운모 함량과 불소함량간에는 뚜렷한 상관관계가 없음을 보고하고, 이는 화강암의 불소 이상 함량이 암석내 조암광물로 존재하는 형석의 존재여부에 관계 있을 것으로 추정하였다.

연구지역 고불소 지하수에서 F-Cl은 양의 상관관계를 갖는다(Fig. 6). 일반적으로 천부 지하수에서 Cl 함량이 높은 것은 자연적인 물-암석의 반응결과라기 보다는 인위적 오염의 결과이다. 반면 심부지하수 일수록 Cl 함량이 높은 것으로 보고되고 있는데 그 기원은 흑운모, 각섬석, 인회석 등 규산염 광물의 수화반응 결과이거나 유체포유물로 부터의 유출에 따른 것으로 보고되고 있다(Nordstrom *et al.*, 1989). Tsue *et al.*(1981)에 의하면 국내 쥬라기 화강암의 인회석, 흑운모, 각섬석은 Cl을 거의 포함하지 않는 반면, 백악기 화강암의 것에서는 상당량의 Cl이 포함되어 있다고 한다.

김규한, 정해란(1999)은 국내 금속광상산 유체포유물의 조성에서 Na와 Cl은 직선에 가까운 상관성을 보이는데 이는 유체포유물의 염농도 특성과 관련이 깊음을 시사한다고 보고하였다. 또한 연구지역내 전주일광산의 석영 유체포유물에서는 국내 타금속광상산 유체포유물 분석에서는 드물게 검출되는 불소가 검출(2.09 ppm)되었으며 Na함량(10 ppm이하)은 Cl에 비해 매우 낮은 것으로 보고하였다. 그러나 연구지역 지하수내 Cl은 Na에 비해 상대적으로 훨씬 낮은 함량특성을 보이고 있어

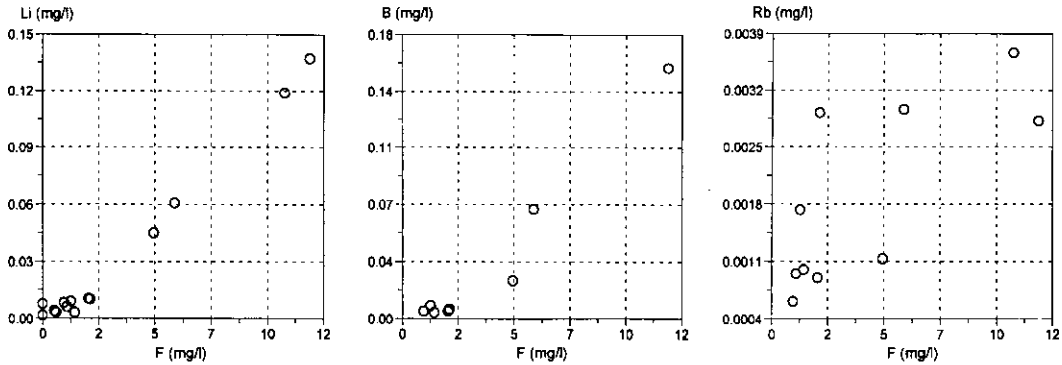


Fig. 8. Fluoride versus trace elements such as Li, B, Rb diagrams show a moderately positive correlation.

(Table 3), Na와 Cl은 광화작용과 관련된 유체포유물 기원보다는 사장석, 인회석, 흑운모, 각섬석 등의 규산염광물 용해가 그 주요한 기원일 것으로 추정된다.

연구지역 불소 지하수는 F함량이 증가함에 따라 Li, B, Rb 등의 미량원소 성분이 증가하는 경향이 있다 (Fig. 8). 이들 원소들은 불호정(incompatible) 원소로서 분화도가 높은 마그마로부터 생성된 암석에 주로 부화되는 원소이다(Boyle, 1974). 따라서 불소 지하수에 부화된 Li, B, Rb 등의 미량원소 성분은 페그마타이트질 화강암류와 성인적 관련이 매우 높을 것으로 추정된다. 특히 Li, Rb가 페그마타이트의 운모류에 부화되는 경향을 고려할 때, 불소 지하수내 F와 Li, Rb의 특히 강한 상관관계는 F가 운모광물에 기원할 가능성이 매우 높음을 시사한다. 실제로 전효택과 민경원(1989)은 국내 주요 형석광상의 분포지인 황강리지역 일대에 형석광상 생성과 성인적으로 밀접한 관련이 있는 백악기의 율악산, 수산, 무암사 화강암류에서 F는 K, Be, Rb, Li과 전반적으로 양의 상관관계를 보이며, 정상화강암에 비해 이들 원소들의 평균함량이 높은 특성을 보인다고 보고한 바 있다.

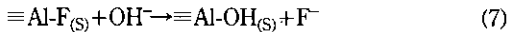
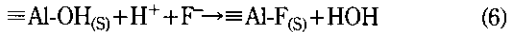
이상에서 백악기 화강암류에 집중 분포하는 불소 지하수내 F가 규산염광물의 용해에 기인하는 Na, Cl, SiO₂ 성분과 양의 상관관계를 보이며(Fig. 6), 페그마타이트에 부화되는 원소인 Li, B, Rb와 양의 상관관계를 갖는(Fig. 8) 특성을 보인다. 이는 지하수의 불소가 분화지수가 매우 높은 화강암류와 성인적 관련이 깊은 함불소 규산염광물의 용해에 주로 기원한 것임을 시사한다.

7. 불소 저감방안 고찰

불소는 미량일 경우는 충치예방에 효과가 있지만, 기

준치 이상의 불소를 장기간 섭취할 경우 인체에 유해한 물질로 오래전부터 알려져 왔다. 음용수내 불소의 최대허용기준은 각국의 식생활형태와 기후조건에 따라 1.2~2.4 mg/l 범위로(US EPA, 1976) 다양하다. 우리나라의 경우 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙이 1996년 개정되면서 음용수내 불소의 기준치가 과거 1.0 mg/l에서 1.5 mg/l로 완화된 실정에 있다. 인체에 치명적인 영향을 미치는 불소농도는 5~10 mg/l로 알려져 있으며, 1~2 mg/l의 불소 지하수도 장기음용시 불소병의 징후를 보일 수 있다고 한다(Jacks *et al.*, 1993; Wang, 1999). 따라서 연구지역 고불소 지하수를 음용수로 장기간 이용하면 인체에 매우 유해할 것으로 예상되므로 이 지역 지하수의 불소저감방안 마련이 매우 시급한 실정에 있다.

지하수내 불소 제거방법으로는 산화알루미늄, 활성산화알루미늄 등을 불소함량이 높은 물속에 넣고 섞어 콜로이드 분자중의 OH가 불소이온에 의하여 치환되어 솜모양의 물질로 응결하여 침전·제거시킨다(최석원과 김역수, 1996). 또한 고불소 지하수내 용해도가 높은 석고 혹은 방해석을 투입하여 형석의 침전을 유도하고 침전된 형석은 규조토에 흡착한 후 여과함으로써 음용수내 불소를 제거할 수도 있다(Handa, 1975). 그러나 이러한 화학적 방법들은 음용수내 약품성분의 잔류를 유발할 가능성이 높아, 음용수의 불소제거 방안으로는 효과적이지 않다. 낮은 농도의 불소를 제거하는데에는 이온교환수지를 이용하는 방법이 가장 일반적이며, 주로 사용되는 이온교환수지의 종류에 따라 여러 가지 제거 공정이 있다. 이 중 식 (6)과 같이 알루미늄이나 수지 표면에 불소를 흡착하여 제거하고, 식 (7)과 불소가 흡착된 수지를 재생하는 이온교환방법이 있다.



이러한 불소제거방법은 pH 5.5~6.0 조건에서 28×48 mesh 크기의 알루미늄아 흡착제를 이용하면 3~6 mg/l 범위의 불소를 효과적으로 제거할 수 있다고 한다(Clifford, 1990). 이온교환수지를 이용한 불소제거방법은 수지의 종류에 따라 여러 공정이 도입·적용될 수 있으며, 각 공정마다 장단점이 있으므로 불소제거 시설의 유지 및 관리에 대한 기술인력과 경제적 상황, 지역적 특성 등을 고려하여 적절한 방법을 채택하여야 한다.

이온교환수지를 이용한 불소제거방법은 음용수내 소량의 불소를 효과적으로 제거할 수 있는 장점이 있으나, 조작이 비교적 번거롭고 여과재료를 갈아내거나 누워 활성화하여야 하기 때문에 높은 유지경비가 소요되며, 기술인력에 의한 지속적인 관리가 필요한 단점이 있다. 이러한 불소제거 기술을 각 마을 혹은 개인 단위의 지하수 관정에 적용하기에는 여러 가지 현실적인 난관이 많다. 따라서 불소 지하수의 분포와 지하화학적 특성에 근거한 효과적인 불소 저감방안이 모색되어야 할 것이다.

연구지역 지하수의 불소저감 방안은 백악기 화강암 지역에서의 음용지하수 관정의 설치를 지양하고, 이러한 선정이 불가피한 경우 지하수 관정의 설치 깊이를 지하수 수질이 허용하는 범위내에서는 가능한 최대로 알게하는 것이다. 또한 동일지역 혹은 동일관정 내에서도 대수층의 지질구조와 지하수 채수심도에 따라 불소함량이 매우 달라서 수평적·수직적 불소함량의 변화가 매우 심한 경우도 많으므로 불소오염 우려지역 지하수에 대한 정밀한 지구화학적 불소이상 분포도의 작성과 이에 따른 음용지하수 개발지침 마련이 필요하다.

8. 결 론

1. 연구지역내 석회암 분포지역의 지하수 조성은 Ca-HCO₃ 유형이며, 류리기 화강암 지역은 Ca-HCO₃ 유형에서 Ca-Na-HCO₃ 유형에 해당된다. 백악기 화강암 분포지역의 지하수는 Ca-HCO₃ 및 Na-HCO₃ 유형에 해당된다.

2. 연구지역 형석광화대내 광산폐수에 의한 음용지하수의 오염은 발견되지 않았으나, 백악기 화강암 지역에는 불소 함량이 음용수 기준치를 훨씬 초과하는 지하수가 많아 이 지역 주민들의 식수오염이 우려된다.

3. 지하수의 불소함량은 심도가 증가함에 따라 증가하며, 고불소 지하수는 F함량에 대해 pH, Na, HCO₃⁻, Cl⁻, SiO₂, Li, B, Rb 등은 양의 상관관계를, Ca는 음의 상관관계를 갖는 지구화학적 특성을 보인다.

4. 지하수내 불소는 주로 분화지수가 매우 높은 화강암류내 함불소 규산염광물의 용해와 성인적 관련이 깊은 것으로 해석된다.

5. 불소의 저감방안으로는 백악기 화강암 지역에서 음용수용 관정개발을 지양하고, 불가피한 경우에는 수질이 허용하는 범위내에서 관정의 깊이를 가능한 얇게 하는 것이다.

사 사

이 연구는 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비(관리번호; 003-D00220) 지원으로 수행되었으며, 이 기관에 사의를 표한다.

참고문헌

- 김규한, 정해관 (1999) 남한의 주요 금속광산 산석영내의 유체포유물의 가스성 분과 용존성분의 화학조성. 지원환경지질, 32권, p. 421-434.
- 박희인 (1976) 우리나라 형석광상의 유체포유물 연구. 광산지질, 9권, p. 27-44.
- 이기철, 송성호, 이주영 (1998) 농어촌생활용 암반지하수의 수질과 분포암석과의 관계 연구 (II). 농어촌진흥공사 보고서, 98-05-29, p. 139-143.
- 이병주, 김동학, 최현일, 기원서, 박기화 (1996) 한국의 25만 지질도. 대전도폭 및 설명서, 한국자원연구소.
- 이종운, 전효택, 전용영 (1997) 국내 화강암질내 심부지하수의 지구화학적 특성. 지하수환경학회지, 4권, p. 199-211.
- 전효택, 민경원 (1989) 국내 불소광화작용과 관련된 화강암류에서의 불소분포 특성과 지시원소로서의 응용연구. 한국자원공학회지, 26권, p. 342-353.
- 지정만 (1975) 남한의 형석광상 성인에 관한연구. 지질학회지, 8권, p. 25-56.
- 진명식, 신성천, 김성재, 주승환, 지세정 (1994) 옥천습곡대 중서부지역 화강암과 반심성암의 동위원소연대와 화성활동사. 한국자원연구소 동위원소지질연구, KR-93-IG-2, 54p.
- 진효일 (1996) 금산지역 형석광화대내 분포하는 화강암질 복합체에 대한 지구화학적 연구. 서울대학교 대학원 공학박사학위논문.
- 최석원, 김익수 (1996) 의화환경 지구화학. 춘광출판사, 265p.
- 홍승호, 최위찬 (1978) 한국의 5만 지질도. 금산도폭 및 설명서, 한국자원연구소.
- 홍영국, 박중권, 전효택, 문희정, 김성재, 지세정, 성익환, 김통권, 박희영 (1993) 지질 환경에서 유해원소들의 지구화학적 분산연구(I). 과학기술처, KR-96(T)-10, 464p.
- 황 정 (1997) 원주지역 금, 은, 형석 광산의 광산폐수에

- 대한 환경지화학적 연구. 대전대학교 산업기술연구소 논문집, 8권, p. 121-232.
- Apambire, W.B., Boyle, D.R. and Michel, F.A. (1997) Geochemistry, genesis and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology*, v. 33, p. 13-23.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D. (1994) *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, 536p.
- Bjorvatn K., Thorkildsen, A.H., Raadal, M. and Selvig, K.A. (1992) Fluoride contents of Norwegian drinking waters. Water from deep hardrock well can create healthproblems; in Norwegian Nor Tannlegeforen Tidsskr 102, 86-89.
- Boyle, R.W. (1974) Elemental associations in mineral deposits and indicator elements of interest in geochemical prospecting (revised); *Geol. Survey Can. Paper* 74-75, 40p.
- Clifford, D.A. (1990) Ion Exchange and Inorganic Adsorption. In *Water Quality and Treatment*. American Water Works Association fourth edition, p. 561-638.
- Fritz, P., Fontes, J.C., Frapce, S. K., Louvat, D., Michelot, J.L. and Balderer, W. (1989) The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 1765-1775.
- Fuhong, R. and Shuqin, J. (1988) Distribution and formation of high-fluorine groundwater in China. *Environ. Geol. Water Sci.*, v. 12, p. 3-10.
- Garciri, S.J. and Davies T.C. (1993) The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *J. Hydrology*, 143, p. 395-412.
- Greengerg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.D. (1992) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed., American Public Health Association, Washington DC, 1010p.
- Handa, B.K. (1975) Geochemistry and genesis of fluoride-containing groundwaters in India. *Ground Water*, 13, p. 275-281.
- Hounslow, A.W. (1995) *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Lewis Pub., Boca Raton. 397p.
- Jacks, G., Rajagopalan, K., Alveteg, T. and Jonsson M., (1993) Genesis of high-F groundwaters, southern India. *Applied Geochemistry Suppl. Issue No. 2*, p. 241-244.
- Krumbein, W.C. and Garrels R.M. (1952) Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, v. 60, 1-33.
- Nesbitt, H.W. and Young, G.M. (1984) Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 48, p. 1523-1534.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Nonahoe, R.J. and Whittemore, D. (1989) Groundwater chemistry and water rock interactions at Stripa. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, v. 8, p. 153-160.
- Nordstrom, D.K. and Jenne, E.A. (1977) Fluoride solubility equilibria in selected geothermal waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 41, p. 175-188.
- Piper, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *American Geophysical Union, Transaction*, v. 5, p. 914-923.
- Rao, N.V.R. (1997) The Occurrence and behaviour of fluoride in the groundwater of the Lower Vamsadhara River basin, India. *Hydrological Sciences*, v. 42, p. 877-892.
- Rao, N.V.R., Rao, N., Rao, K.S.P. and Schuiling, R.D. (1993) Fluoride distribution in waters of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, v. 21, p. 84-89.
- Savage, D., Cave, M.R., Milodowski, A.E. and George, I. (1987) Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid; an example from the Carnmenllis granite, United Kingdom. *Contr. Miner. Petrol.*, v. 96, p. 391-405.
- Tsusue, A., Mizuta, T., Watanabe, M. and Min, K.G. (1981) Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea. *Mining Geology*, v. 31, p. 261-280.
- U.S. Environmental Protection Agency (1976). *Water programs; national interim primary drinking water regulations*. Federal Register, v. 40, no. 248.
- Wang, X. (1999) Fluoride removal from waters using geomaterials. *Wat on Earth*, Waterloo University, Ontario, Canada, v. 12, no. 2.
- World Health Organization (1994) *Fluorides and oral health*. World Health Organization, Tech Rep Ser 846, Geneva.