

국내 심부 암반지하수에서의 고농도 불소 산출과 관련된 수리지구화학 진화

김경호¹ · 윤성택^{1*} · 채기탁¹ · 김성용² · 권장순¹ · 고용권³

¹고려대학교 지구환경과학과 및 천부지권환경연구실, ²한국지질자원연구원, ³한국원자력연구소

Hydrogeochemical Evolution Related to High Fluoride Concentrations in Deep Bedrock Groundwaters, Korea

Kyoung-Ho Kim¹, Seong-Taek Yun^{1*}, Gi-Tak Chae¹, Seong-Yong Kim²,
Jang-Soon Kwon¹ and Yong-Kwon Koh³

¹Department of Earth and Environmental Sciences and the Environmental Geosphere Research Lab (EGRL),
Korea University, Seoul 136-701, Korea

²Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

³Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

To understand the geologic and hydrogeochemical controls on the occurrence of high fluoride concentrations in bedrock groundwaters of South Korea, we examined a total of 367 hydrochemistry data obtained from deep groundwater wells (avg. depth=600 m) that were drilled for exploitation of hot springs. The fluoride concentrations were generally very high (avg. 5.65 mg/L) and exceeded the Drinking Water Standard (1.5 mg/L) in 72% of the samples. A significant geologic control of fluoride concentrations was observed: the highest concentrations occur in the areas of granitoids and granitic gneiss, while the lowest concentrations in the areas of volcanic and sedimentary rocks. In relation to the hydrochemical facies, alkaline Na-HCO₃ type waters had remarkably higher F concentrations than circum-neutral to slightly alkaline Ca-HCO₃ type waters. The prolonged water-rock interaction occurring during the deep circulation of groundwater in the areas of granitoids and granitic gneiss is considered most important for the generation of high F concentrations. Under such condition, fluoride-rich groundwaters are likely formed through hydrogeochemical processes consisting of the removal of Ca from groundwater via calcite precipitation and/or cation exchange and the successive dissolution of plagioclase and F-bearing hydroxyl minerals (esp. biotite). Thus, groundwaters with high pH and very high Na/Ca ratio within granitoids and granitic gneiss are likely most vulnerable to the water supply problem related to enriched fluorine.

Key words : fluoride, deep bedrock groundwater, hydrogeochemical evolution, water-rock interaction

국내 심부 암반지하수에서의 고농도 불소의 산출을 지배하는 지질 및 수리지구화학적 환경을 이해하고자, 온천 개발 목적으로 착정한 심부지하수 관정(평균 심도 약 600 m)에서 취득된 총 367개의 지하수 분석 자료에 대하여 지구 화학적 고찰을 수행하였다. 이들 지하수에서의 불소 농도는 매우 높아 평균 5.65 mg/L에 이르며, 특히 연구 대상 지하수 중 72%에서 먹는물 수질기준(1.5 mg/L)을 초과하였다. 불소 함량은 일차적으로 지질 조건의 지배를 강하게 나타냄을 확인하였는데, 가장 높은 농도는 화강암류 및 화강편마암 지역에서 산출되는 반면 화산암 및 퇴적암 지역에서는 가장 낮았다. 지하수의 수리지구화학상과 관련하여 보면, 중성 내지 약알칼리성인 Ca-HCO₃형 지하수에 비하여 알칼리성의 Na-HCO₃형 지하수가 현저히 높은 불소 함량을 나타내었다. 화강암류 및 화강편마암 지역에서 지하수의 심부 순환에 수반되는 장기간의 물-암석 반응이 고농도 불소 산출의 가장 중요한 이유로 생각된다. 방해석 침전 또는 양이온교환에 의한 Ca 이온의 감소, 그리고 뒤따라 발생하는 사장석과 불소 함유 수산화광물(특히 흑운모)의 용해로 특징되는 일련의 수리지구화학 반응이 이러한 환경 하에서의 고불소 지하수 생성의 원인으로 해석된다. 따라서 불소 과다에 의한 물 공급 문제의 발생 가능성은 높은 pH 및 매우 높은 Na/Ca 농도비를 나타내는 화강암류 및 화강편마암 지역의 지하수에서 가장 높다고 볼 수 있다.

주요어 : 불소, 심부 암반지하수, 수리지구화학 진화, 물-암석 반응

*Corresponding author: styun@korea.ac.kr

1. 서 언

불소(fluorine)는 비금속성으로서 전기적으로 음성을 띠는 대표적인 지각 원소로서 여러 암석들과 규산염광물 중에 비교적 적지마는 보편적으로 널리 분포한다. 지각 전체의 평균 불소 함량은 0.05%-0.1%(500-1000 mg/kg)로서 지각 구성 원소 중 13번째로 많다(Turekian and Wedepohl, 1961; Adriano, 1986). 불소는 특히 마그마의 분별작용(differentiation) 중에 정출작용 후기의 잔류 마그마 또는 가스상에 주로 부화되며, 따라서 실리카(SiO_2)의 함량이 높은 화강암류의 암석과 열수광상 중에 다양한 일차 광물의 형태로 존재한다(Hopkins, 1977). 한편, 대부분이 암석 기원인 자연수 내의 불소는 대개 단순 음이온(F^-)의 형태로 지하수를 통해 이동한다. 인간에게 불소는 건강상 필수 원소로서 먹는물 내에 적당량 함유되면 좋지만, 과량으로 존재하면 치아 불소증(dental fluorosis)이나 골불소증(skeletal fluorosis)을 유발하는 등 대표적인 자연 기원(natural) 오염물질로 알려져 있다(Manahan, 1994; Apambire *et al.*, 1997).

지하수의 불소 농도는 일차적으로 대수층 암석의 불소 함량 및 지하수 순환 중의 물-암석 반응의 정도에 의하여 결정된다(Nordstrom *et al.*, 1989; Gizaw, 1996; Banks *et al.*, 1995; Dowgiallo, 2000; Frengstad *et al.*, 2001; Carrillo-Rivera *et al.*, 2002). 즉, 불소는 암석 내의 불소 함유 일차광물의 풍화에 의해 생성되어 물 순환의 증가와 더불어 지하수에 점차 부화되는 경향을 나타낸다. 그러나 지하수 내의 불소 농도는 시간과 공간에 따라 변화가 크고 지질 특성 뿐 아니라 기후와 지형 등에 의해서도 영향을 받기 때문에(Cabrera *et al.*, 2001), 지하수계의 불소 산출 특성을 일반화하는 일은 쉽지가 않다. 또한, 지하수 내 불소의 농도는 다른 용존 성분들과도 복잡한 연관성을 나타낸다. 용존 이온의 함량이 낮은 지하수의 경우, 불소 농도는 대체로 다른 성분이나 수질 특성에 대하여 비교적 독립적인 상관성을 보여주기 때문에(Lahermo *et al.*, 1990) 지하수 내 불소의 거동과 관련된 지시자를 도출하거나 다른 이온들과의 상관성을 도출하는 일은 쉽지 않다. 그러나 용존이온의 함량이 높은 지하수에서는, 불소 농도는 특정 성분들과 지구화학적으로 상호 연관되어 서로 간에 뚜렷한 상관성을 나타내는 경우가 있다. 화강암류와 화강암질편마암 지역의 불소가 규산(SiO_2)과 양(+)의 상관성을 보임이 보고되기도 했으며(Koritnig, 1972), 인위적인 오염물질로 여겨지는 질산염과 좋은 반비례 관계를 보여주는 사례도 보고되

었다(Pertti and Birgitta, 1995; Kim and Jeong, 2005).

국내 암반대수층 지하수에서는 불소가 허용기준(1.5 mg/L; WHO, 1994)을 초과하여 검출되는 사례가 자주 보고되었으며(김규환과 최현정, 1998; 염병우와 김용제, 1999; 김건영 외, 2000; 정기영 외, 2003; Kim and Jeong, 2004), 그 분포가 매우 넓고 불규칙하여 음용수를 목적으로 하는 암반지하수의 개발 이용에 가장 큰 장애 요인이 되고 있다. 특히, 온천수나 심부지하수에서 높게 검출되는 경향을 나타낸다. 그렇지만, 국내 부존 지하수 내에서의 불소의 기원에 대한 연구는 충분히 수행되지 못하였다. 황정(2001; 2002)은 형석광화대 부근 지하수에서의 고농도 불소 산출이 백악기 화강암류의 분포와 밀접하게 관련됨을 보고하였다. Chae *et al.* (2005a)은 중생대 화강암 시료를 이용하여 화강암 및 흑운모 분말에 대한 배치(batch) 용해평형실험을 체계적으로 수행하여 '함불소 흑운모의 용해가 고농도 불소 산출의 일차적인 원인이 됨'을 제안하였다. 그렇지만, 실제 지하수계를 모사 또는 재현한 물-암석 반응을 수행하여 불소의 기원과 거동을 정확하게 해석한 연구는 전무한 실정이다.

이에 본 논문에서는 그동안 국내 온천 개발 과정에서 취득된 총 367개의 지하수화학 분석자료를 종합적으로 해석함으로써, 국내 심부 암반지하수 내에서의 불소 산출 특성을 일반화하고, 지하수의 수리지구화학적 진화, 즉 물-암석 반응과 관련하여 고농도 불소의 산출 원인을 해석코자 하였다. 특히, 지질특성과 관련하여 심부지하수의 수리지구화학적상(hydrogeochemical facies) 변화를 해석하고 이를 불소 농도의 변화 경향과 관련하여 고찰함으로써, 고농도 불소의 산출을 지시할 수 있는 지구화학적 파라미터를 도출하고자 하였다. 본 연구결과는 국내 심부 암반지하수의 개발 이용에 있어 불소 농도의 수준과 지하학적 거동을 예측하는데 도움이 될 것이며, 나아가서는 용수 이용 극대화와 관련하여 효과적인 불소 제거기법을 수립하는데도 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구 방법

본 연구를 위하여, 그동안 국내에서 온천 개발을 목적으로 시공한 심부지하수 관정의 조사 자료를 광범위하게 수집 정리하였다. 심부지하수는 대부분 인위적인 오염원과 격리되어 있으므로, 심부지하수의 화학성은 지질환경의 지구화학적 상태를 효과적으로 반영해 줄

수 있다. 특히, 온천수를 개발목적으로 하는 지하수공은 일반적으로 적정 온도(25°C 이상)를 유지하기 위하여 상당한 심도까지 개발되며, 또한 천부지하수 또는 지표수의 혼입을 최소화하기 위하여 깊은 심도까지 케이싱 처리를 한다. 또한 이들은 먹는물을 개발할 목적이 아니므로 불소의 함량이 초과되는 경우에도 폐공되는 일이 적다. 결국, 온천공 토출 지하수에는 심부에서의 수질 특성이 비교적 잘 보존되므로, 국내 심부 암반지하수의 지구화학적 특성을 대표할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서 활용한 수집 자료는 1982년부터 1998년 사이에 한국지질자원연구원, 고려대학교 지구화학연구소, 한국수자원공사에서 부정기적으로 보고한 자료들로서 총 367개소의 지하수 시료에 대한 지하수화학, 대수층 지질, 관정 심도 등의 자료이다. 본 논문에는 지면관계상 방대한 자료를 모두 수록하지 못하며, 자료가 필요하면 교신저자에게 문의하길 바란다.

본 논문에서 사용한 분석 항목은 온도, pH 및 전기전도도(EC)와 함께 주요 양이온(Na, K, Ca, Mg), 음이온(Cl, SO₄, HCO₃, CO₃, F) 및 용존실리카(SiO₂)의 농도 자료이다. 불소를 포함한 음이온 및 양이온의 분석을 위하여 한국지질자원연구원에서는 원자흡광분석기(AA)와 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS)를 이용하였고, 고려대학교에서는 이온크로마토그래피(IC)와

유도결합플라즈마분광분석기(ICP-AES)를 이용하였다. 한편, 최초 수집한 자료들에 대하여 전하균형(C.B.)을 계산하고, 그 값이 오차범위 10% 범위에 들지 못하는 부적절한 시료들(총 419개 시료 중 52개 시료)은 본 연구에서 사용치 않았다. 아울러, Al 등 미량원소의 함량에 대해서는(특히, 지질자원연구원 자료) 분석의 신뢰도를 확인하지 못하여 본 논문에서는 규산염광물의 포화지수 계산 등 정밀한 해석을 수행하지 않았다.

각각의 심부지하수 자료를 대수층의 지질에 근거하여 화강암류, 화강편마암, 화산암, 변성퇴적암, 퇴적암 및 여러 지질이 혼재된 혼합층의 6개 지질 집단으로 분류하였다. 지질 특성별로 연구 대상 시료들의 공간적인 분포를 살펴보면, 남한 전 지역에 고루 분포하고 있다(Fig. 1). 연구 대상 지하수 관정의 평균 심도는 626 m이며, 평균 온도는 32.2°C였다. 또한 평균 pH는 8.6로서 높은 알칼리성을 띄며, 전기전도도(EC)는 100-30,000 μS/cm로서 매우 넓은 범위를 나타내었다. 이러한 특성 자료들은 심부 암반지하수의 지구화학적 특성을 비교적 잘 반영하고 있다.

3. 지질 특성별 불소 농도의 변화 경향

조사된 심부지하수 367개 시료의 평균 불소 농도는

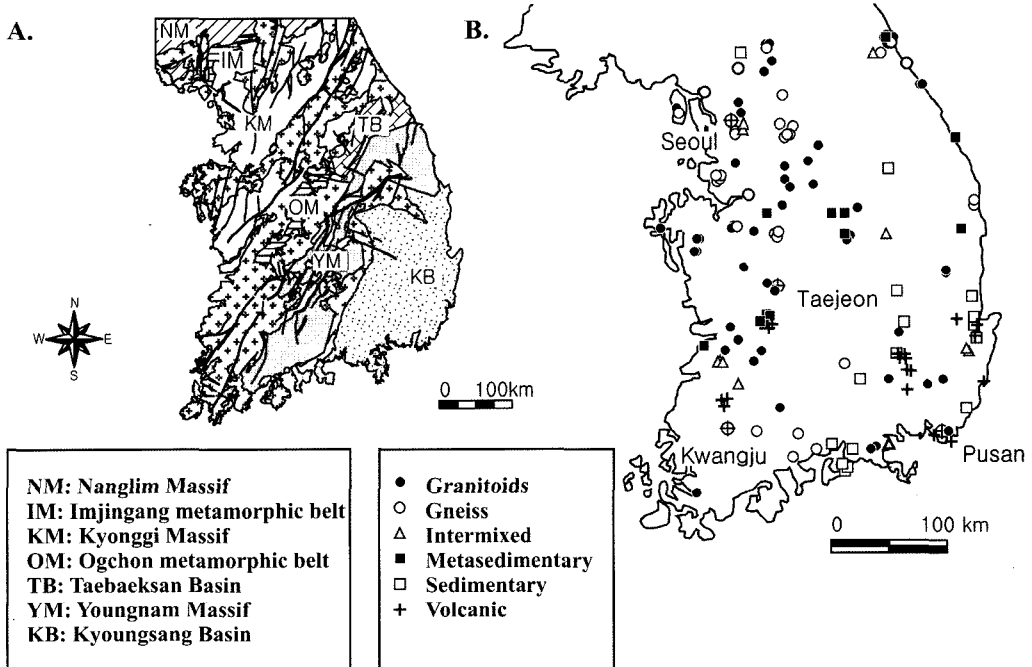


Fig. 1. A) A simplified tectonic map of South Korea (after Chough *et al.*, 2002). B) Locations of the studied deep groundwaters in relation to geologic setting.

5.65 mg/L(표준편차 5.56 mg/L)로서 매우 높은 값을 나타내었으며, 특히 전체 중 72%에서 국내 먹는물 수질기준(1.5 mg/L)을 초과하였다. 이와 같이 국내 심부 지하수의 불소 농도가 매우 높은 것은 남한 전 지역에 걸쳐 화강암류와 화강암질 편마암이 넓게 분포하는 것과 유관한 것으로 판단된다. 남한에는 경상분지와 태백산 분지를 제외한 대부분의 지역에서 선캠브리아기

변성암이 넓게 분포하며, 이들을 중생대 쥬라기와 백악기의 화강암이 폭넓게 관입하고 있다(Chough *et al.*, 2002; Fig. 1).

심부지하수 시료를 대수층 지질(화강암류, 화강편마암, 화산암, 변성퇴적암, 퇴적암, 여러 지질이 혼재된 혼합층의 6개 집단)에 따라 분류하고, 각 집단 내의 평균 불소 함량을 고찰하여 보았다. 그 결과, 불소의

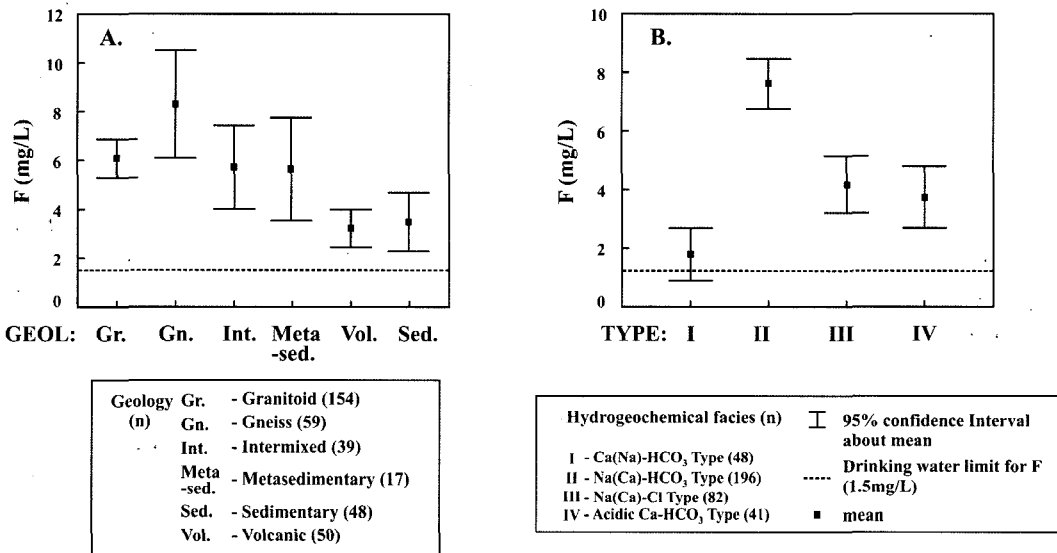


Fig. 2. Concentrations of fluoride in deep groundwaters in relation to the geology (A) and hydrogeochemical facies (B). The range of bars shows the 95% confidence interval with a mean concentration.

Table 1. Results of t-test on the statistical differences of fluoride concentrations, in terms of geology (in A) and hydrogeochemical facies (in B).

A.

Geology	F (mg/L)				p-value					
	N	Mean	SD	Range	Granitoids	Gneiss	Intermixed	Sedimentary	Volcanic	Metased.
Granitoids	154	6.08	4.94	0.0-23.0	-	0.592	1.000	0.007	0.000	1.000
Gneiss	59	8.31	8.45	0.0-40.8	0.592	-	0.623	0.003	0.001	0.678
Intermixed	39	5.73	5.25	0.0-21.0	1.000	0.623	-	0.376	0.123	1.000
Sedimentary	48	3.48	4.12	0.0-14.1	0.007	0.003	0.376	-	1.000	0.619
Volcanic	50	3.22	2.70	0.0-10.6	0.000	0.001	0.123	1.000	-	0.351
Metasedimentaries	17	5.65	4.09	0.3-16.3	1.000	0.678	1.000	0.619	0.351	-
Total	367	5.65	5.56	0.0-40.8						

B.

Hydrogeochemical facies	F (mg/L)				p-value			
	N	Mean	SD	Range	Ca(Na)-HCO ₃	Na(Ca)-HCO ₃	Na(Ca)-Cl	Acidic Ca-HCO ₃
Ca(Na)-HCO ₃	48	1.79	3.07	0.0-18.4	-	0.000	0.002	0.034
Na(Ca)-HCO ₃	196	7.62	6.01	0.0-40.8	0.000	-	0.000	0.000
Na(Ca)-Cl	82	4.18	4.38	0.0-23.0	0.002	0.000	-	0.999
Acidic Ca-HCO ₃	41	3.74	3.36	0.0-15.7	0.034	0.000	0.990	-

SD=standard deviation

평균값은 지질 집단별로 의미있는 차이를 보여주었다. 특히, 화강편마암지역(평균 8.31 mg/L)과 화강암류 분포지역(평균 6.08 mg/L)에서 가장 높은 불소 함량을 나타내었으며, 평균 불소 함량이 낮아지는 순서는 화강편마암, 화강암류, 화강암과 편마암의 혼합층, 변성 퇴적암, 퇴적암, 화산암의 순이었다(Fig. 2A).

6개 지질 집단별로 불소의 농도가 유의하게 차이가 나는지를 재확인하기 위하여, 그룹들간 평균값의 유의한 차이를 분석코자 t-test를 수행하였다(Table 1A). 표에서 유의수준을 나타내는 p값(p-value)이 0.05 이하이면 두 그룹 간에 차이가 유의함을 나타낸다. 그 결과, 화강암류, 화강편마암, 화강암-편마암 혼합층 및 변성퇴적암 지역에서의 불소 농도가 화산암 및 퇴적암 지역에서의 농도에 비해 유의하게 높음을 확인하였다. 즉, 화강암류 분포 지역 및 화강편마암을 위주로 하는 변성암 분포 지역의 심부지하수 내에서 불소 함량이 가장 높음을 알 수 있다. 암석 유형별 불소 함량에 관한 문헌 자료에서도 화강암에서는 0.05-0.14%로서 다른 화성암들(0.01-0.05%)에 비해 뚜렷이 높음이 확인된다(Perti and Birgitta, 1995). 한편, 퇴적암 및 화산암 분포 지역의 일부 심부 지하수에서도 예외적으로 수질기준을 초과하는 고농도의 불소가 산출되기도 하는데, 이러한 지역에서는 심부 암층 중에 잠두된 화강암체가 관입하고 있을 가능성이 고려된다. 이와 관련하여 Correns (1956)는 화강암체로부터 기원하는 불소 함량이 높은 가스 성분이 주변의 퇴적암류에 영향을 줄 수 있다고 보고하였다.

지하수 내의 불소는 물-암석 반응 중 광물로부터의 용탈(용해)에 의해 생성되며, 따라서 대수층 암석의 광물 조성은 지하수 내 불소 함량의 차이를 나타내는 일차적인 요인이 된다. 암석 내의 불소는 일차적으로 형석(CaF₂; fluorite)의 형태로 존재하지만, 불소이온(F⁻)은 후기 마그마의 정출작용 중에 운모류, 각섬석류, 녹니석, 전기석 등 수산기(OH)를 포함하는 광물 중에 이를 치환하여 들어갈 수 있다(Rankama and Sahama, 1950). 두 이온 간 치환의 용이성은 이온반경의 유사성(F⁻=1.23-1.36Å, OH⁻=1.37-1.40Å) 때문이다(Evans, 1995; Brownlow, 1996). 물론, 수산화기가 없는 주요 조암광물 중 석영, K-장석, 사장석의 격자 중에도 극소량의 불소가 함유되기도 한다. 화강암 중 흑운모와 각섬석 내의 고농도 불소 함량은 여러 지역의 암석 연구에서 보고된 바 있다. 예를 들어, Kanisiwa (1979)는 일본 북동부 Mt. Kitakami 지역 화강암 내의 흑운모와 각섬석에서 높은 불소 함량을 보고한 바 있으며, Li *et al.* (2003)은 남극 동부 Sør Rondane Mountains 지역의 초기 고생대 화강암류를 대상으로 세계 여러 지역의 화강암류와의 암석화학적 비교 연구를 수행하여 '고농도의 불소 함량을 보이는 흑운모는 조면암질 내지 화강섬록암질 지각이 부분용융될 때 생성되는 소위 'A형' 화강암류와 성인적 관련성이 큼'을 보고하였다.

결국, 국내 심부 암반지하수 내의 불소 함량은 기본적으로 대수층의 지질 특성에 의해 조절됨을 확인하였다. 특히, 화강암류 및 화강편마암류가 분포하는 지역에서 매우 높은 농도를 나타내었다. Fig. 3에는 남한의 심부지하수 내에서의 불소의 농도 분포를 공간적으로 도시하였다. 중생대 쥐라기-백악기 화강암류의 관입체가 분포하는 지역에서 고농도 불소가 산출되는 경향이 잘 나타난다.

4. 수리지구화학상(hydrogeochemical facies)과 불소 농도와의 관련성

연구 대상 심부지하수의 수질은 크게 4가지 수리지구화학상(hydrogeochemical facies), 즉 Ca(Na)-HCO₃ 유형, Na(Ca)-HCO₃ 유형, Na(Ca)-Cl 유형 및 산성(acidic)의 Ca-HCO₃ 유형으로 분류되었다(Fig. 2B; Fig. 4). 한편, 이들 상(相)은 모든 대수층 지질에서 나타났는데, 이는 국내 심부 암반지하수의 수리지구화학적 진화경로, 즉 지하수의 수질을 좌우하는 중요한 물-암석 반응들이 크게 보면 지질특성에 상관없이 유사함을 지시해준다.

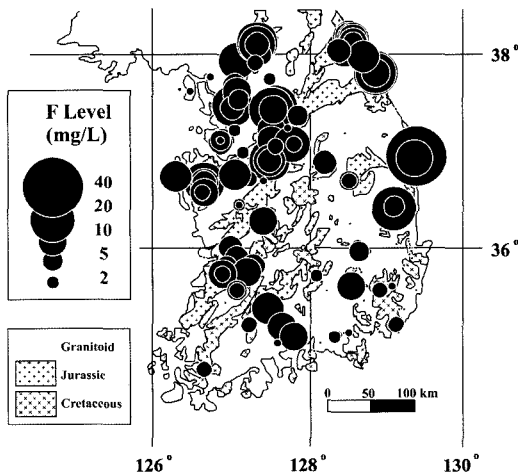


Fig. 3. Distribution of the fluoride concentrations in deep bedrock groundwaters, South Korea. Outcrops of Jurassic and Cretaceous granitoids are also shown.

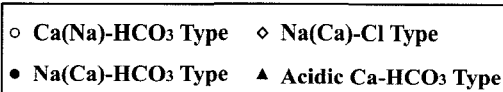
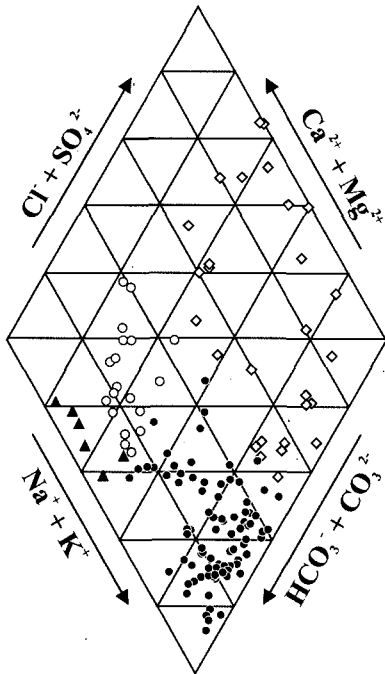


Fig. 4. Piper plots of the major ion compositions of deep groundwaters occurring in granitoid area.

심부지하수의 수리지구화학 유형에 따른 불소의 평균 농도의 분포를 보면(Fig. 2B), 수질유형에 따라 불소의 평균 농도가 뚜렷한 차이를 나타냄을 알 수 있다. 특히, Na(Ca)-HCO₃ 유형과 Ca(Na)-HCO₃ 유형간의 차이가 가장 뚜렷하였는데, 총 367개 중 196개 시료에서 인지된 Na(Ca)-HCO₃ 유형에서 불소의 평균 농도가 7.62 mg/L로서 가장 높았으며, 48개 시료가 속한 Ca(Na)-HCO₃ 유형에서는 가장 낮은 평균 농도(1.79 mg/L)을 나타내었다. 수질 유형에 따라 불소의 평균 농도가 유의한 차이를 가지는지를 평가하기 위한 분산분석(t-test)의 결과를 보면(Table 1B), Na(Ca)-Cl 유형과 산성의 Ca-HCO₃ 유형 간에는 유의수준(p-value)이 0.05 이상으로서 불소의 평균농도의 차이가 통계적으로 유의하지 않으나 나머지 유형들 간에는 평균 농도의 차이가 매우 유의함(p값<0.05)을 지시하였다.

기존 연구결과를 종합하면, 우리나라 암반지하수의 수리지구화학 진화 경향은 다음과 같이 일반화하여 설명할 수 있다(윤성택 외, 1998; Chae et al., 2005b).

일부 심부지하수는 용존이온의 농도(즉, TDS)가 낮으며 중성 내지 약알칼리성(pH 7-8)을 띄는데, 이들은 Ca(Na)-HCO₃ 유형에 해당된다. 물-암석 반응이 점차 증가하면서 이들은 강알칼리성(pH 9 이상)을 띄는 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 지하수로 변화한다. 이와 같은 지하수의 유형 변화에 대하여 많은 연구자들은 대수층을 구성하는 광물들의 순차적인 용해 반응의 결과로 설명하였다(Gascoyne and Kamineni, 1994). 즉, 용해 속도가 빠른 방해석의 용해반응이 지배적일 경우에는 지하수의 화학성이 Ca(Na)-HCO₃ 유형을 띄게 되고, 점차 사장석의 용해 반응이 지배적으로 변화하면서 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 지하수로 변화하게 된다. 한편, 우리나라 일부 지역의 심부지하수는 TDS 값이 매우 높은 Na(Ca)-Cl 유형이나 산성을 나타내는(acidic) Ca-HCO₃ 유형으로 진화하는 것으로 판단된다. Na(Ca)-Cl 유형의 심부지하수는 강화, 부산, 포항, 군산, 여수 등 해안 지방에서 특징적으로 나타나고 있어 해수침투(seawater intrusion)의 영향을 강하게 받기 때문으로 이해된다(Park et al., 2005). 또한, 산성을 띄는 Ca-HCO₃ 유형의 심부지하수는 충북 중원, 경북 문경 등 일부 지역에 국한되어 산출되고 있는데, 이들은 심부 기원 CO₂ 기체의 혼입의 영향을 받은 지하수로 해석되고 있다(Choi, 2002; Choi et al., 2005).

화강암류 분포지역의 심부지하수 만을 대상으로 그 수질 특성을 파이퍼다이아그램 상에 도시한 결과를 보아도 Ca(Na)-HCO₃ 유형에서 Na(Ca)-HCO₃ 유형으로 진화하는 경향이 뚜렷하다(Fig. 4). 또한 화강암류 분포 지역 심부지하수의 불소 농도를 수리지구화학 유형별로 비교하여 보면, 역시 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 지하수에서 뚜렷하게 높은 불소 함량(평균 약 7.5 mg/L)을 나타내며, 높은 TDS 값을 지니는 Na(Ca)-Cl 유형이나 산성의 Ca-HCO₃ 유형에서는 불소 농도의 증가가 확인되지 않았다(Fig. 5). 이와 같이 수리지구화학상 간에 불소의 농도 차이가 뚜렷함은 수리지구화학상을 조절하는 물의 진화과정(즉, 물-암석 반응)에 따라 불소의 발생과 거동이 달라짐을 의미한다. 즉, 국내 심부 암반지하수에서의 고농도 불소의 산출은 지질 요인에 따라 일차적으로 결정되지만, 동일한 지질 분포 내에서도 지하수의 심부 순환에 수반되는 물-암석 반응의 정도, 즉 지하수의 수리지구화학적 진화 경로에 더욱 좌우됨을 지시한다. 결국, 화강암류 및 화강편마암이 분포하는 지역 중에서도 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 지하수를 생성할 수 있는 물-암석 반응이 진행되는 심부 대수층 환경에서 가장 높은 농도의 불소가 생성됨을 추론할 수 있다.

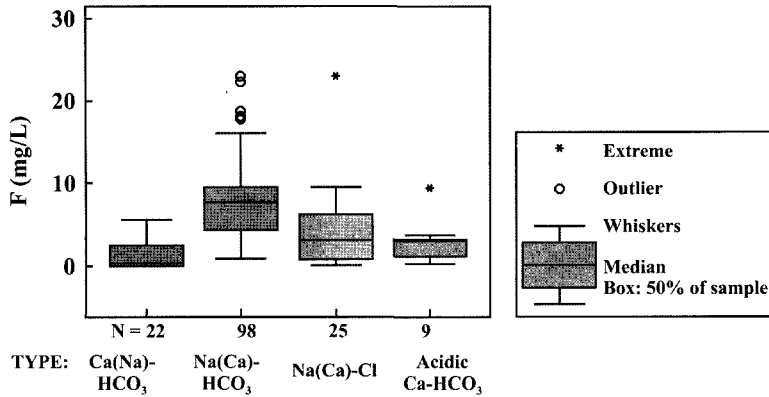


Fig. 5. Box plots of the fluoride concentrations in four hydrogeochemical types of deep groundwaters occurring in granitoid area.

5. 화강암류 분포지역 심부지하수의 수리지구 화학 진화와 관련된 불소의 생성 및 거동

앞서 살펴본 바와 같이, 국내 화강암류 분포지역의 심부지하수에서 고농도 불소의 산출 확률이 가장 높은 것으로 평가된다. 화강암은 구성 광물의 조성이 비교적 균질하다. 이에, 본 절에서는 화강암류 분포지역에서의 수리지구화학적 진화과정에 대한 고찰을 통하여 불소의 기원과 거동에 대하여 보다 구체적으로 검토하고자 한다. 왜냐하면, 심부지하수에서 불소 농도가 수리지구화학상의 진화에 따라 체계적으로 변화하는 양상을 보이는 것은, 지하수의 심부 순환에 수반되는 불-

-암석 반응의 증가와 더불어 불소를 포함하는 광물의 점진적인 용해가 일어남을 지시하기 때문이다. 또한, 화강암지역에서의 물-암석 반응에 따른 불소 농도의 변화와 수리지구화학 특성 자료 사이의 연관성을 세밀히 고찰함으로써, 불소의 농도 예측에 도움이 되는 지시인자(parameter)를 도출할 수 있을 것이다.

우선적으로, 화강암류 분포지역 지하수의 수질 양상을 상안정도(stability diagram)에 도시하여 물-암석(광물) 반응의 변화 양상을 해석하여 보았다(Fig. 6). Ca(Na)-HCO₃ 유형 지하수의 화학성은 대부분 카올리나이트 안정 영역에 머물러있지만(Fig. 6A), 사장석의 용해로 주도되는 물-암석 반응의 진행과 함께 Na(Ca)-

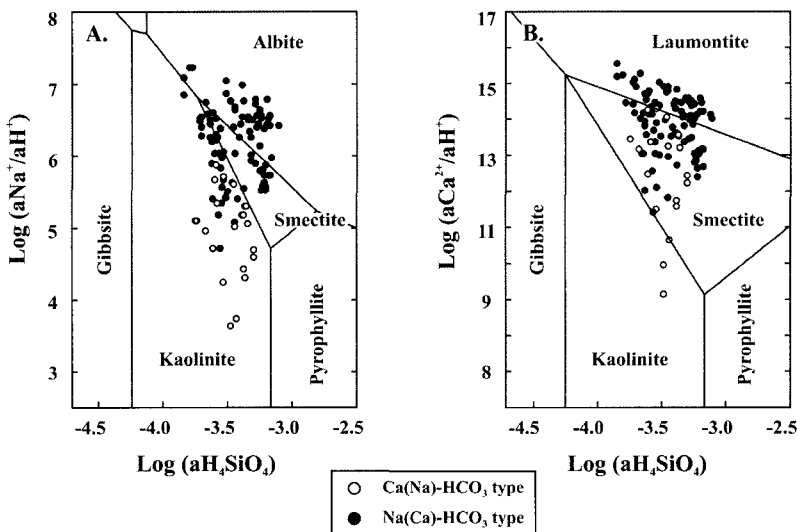


Fig. 6. Stability diagrams of the Na-Ca-Al-SiO₂-H₂O system at 25°C, showing the plots of the chemistry of deep groundwaters in granitoid area. ○=Ca(Na)-HCO₃ type water, ●=Na(Ca)-HCO₃ type water. Activities of the considered ions were calculated using a computer program PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999).

HCO₃ 유형으로 변화함에 따라 지하수의 화학성은 점차 스�멕타이트가 안정한 영역을 지나 조장석(albite)이나 로몬타이트(laumontite)의 영역으로 진화됨을 알 수 있다(Fig. 6B).

기존 연구에 의하면, Ca(Na)-HCO₃ 유형으로부터 Na(Ca)-HCO₃ 유형으로의 수리화학상의 변화를 유도하는 화강암지역의 물-암석 반응은 다음과 같이 요약된다(윤성택 외, 1998; Chae *et al.*, 2005b). 지하수의 유동이 시작되면서 가장 먼저 방해석(국내에서는 대부분 지표 근처의 토양이나 단열을 충전하여 산출됨)의 용해가 이루어지며, 이는 TDS 함량이 비교적 낮은 Ca(Na)-HCO₃ 유형의 지하수를 생성한다. 이후, 물의 심부 순환이 증가하면서 사장석의 가수분해반응이 일어나게 되면 Na 이온이 점차 공급되어 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 지하수를 형성하게 된다. 즉, 지구화학적 진화와 더불어 지하수의 TDS는 지속 증가하며, 이와 함께 Na 농도와 pH도 증가하게 된다. 한편, Ca 농도 및 pH의 지속적인 증가는 어느 단계에서 방해석의 침전을 야기함으로써 Ca의 농도 감소를 유발하기도 하며, Ca 이온은 2차구산염광물(점토광물)과의 양이온교환에

의해 제거되기도 한다. 이 정도의 진화 단계에서는 불소 농도도 꾸준히 증가하는 경향을 보여주는데, 이는 암석으로부터의 불소 성분의 용해가 사장석의 용해 단계에서 꾸준히 일어남을 지시한다.

실제로, 본 연구에서 수집된 화강암류 분포지역 심부지하수 내의 여러 용존 성분과 불소 농도와의 상관관계를 살펴보면(Fig. 7), 불소 농도는 Na 농도 및 pH와 양호한 양(+)의 상관관계를 나타내지만 Ca 농도와는 반비례하였다. 이러한 경향은 Na 농도 및 pH를 증가시키는 사장석의 풍화와 더불어 오히려 Ca를 제거시키는 기작이 발생하면서 불소의 농도는 증가함을 지시한다. 또한, 우리나라 심부지하수 내에서의 불소의 농도 및 거동을 설명하고 예측하는데 있어 Ca, Na, pH 등의 파라미터가 효과적인 지시자로 활용될 수 있음을 의미한다.

지하수 내에서 불소이온은 일반적으로 보존성이 매우 크지만, 흡착 및 착이온(complex)을 형성하거나 형석(CaF₂)으로 침전하기도 한다. 형석의 용해도곱상수(K_{sp})는 25°C에서 10^{-9.04}(Helgeson, 1969)에서 10^{-10.57}(Handa, 1975) 범위로서 비교적 낮아 Ca 성분의 농도

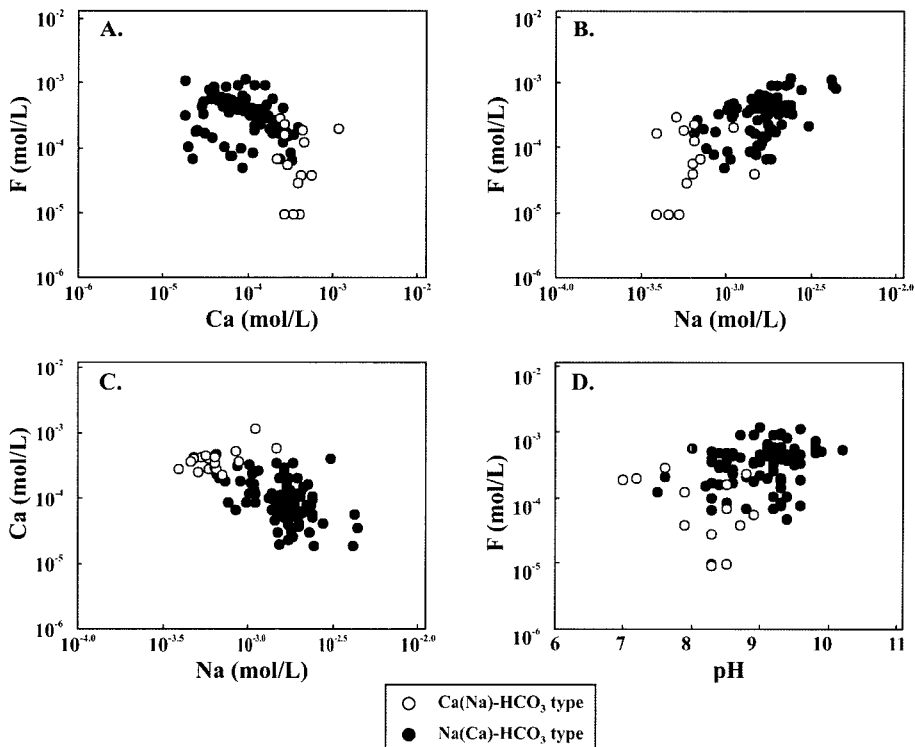


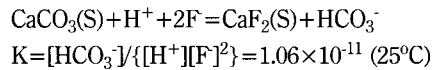
Fig. 7. Relationships among F concentrations and some related parameters such as pH, Ca, and Na concentrations in deep groundwaters in granitoid area.

증가와 더불어 용이하게 침전하며, 따라서 지하수 내에서의 불소의 거동을 정확히 설명하기 위해서는 칼슘이온의 변화도 세심히 함께 고려하여야 한다. 우리나라 화강암류 분포지역 심부지하수에 관한 자료를 종합적으로 살펴보면, Ca 이온의 함량이 높은 Ca-HCO₃ 유형의 지하수에서는 불소 함량이 높지 않지만, Ca 함량이 낮고 보다 진화된 Na-HCO₃ 유형에서는 불소 함량이 뚜렷이 증가하고 있다(Fig. 7A, B). 따라서 Ca 함량의 변화에 관련되는 지구화학 반응이 함불소 광물의 용해와 더불어 심부지하수 내에서 불소 농도를 조절함은 분명하다.

한편, 불소 함량이 두드러지게 높은 우리나라 Na(Ca)-HCO₃ 유형의 심부지하수에서는 Na 이온의 함량이 높지만 Ca 이온의 함량은 대체적으로 낮은(또는 낮은) 경향을 나타내었다(Fig. 7C). 이처럼 Ca 이온의 함량이 감소하고 불소의 함량이 증가하는 과정에 대해서는 다음과 같은 두 가지 지구화학적 설명이 가능하다(Apambire *et al.*, 1997; Chae *et al.*, 2005b).

첫 번째 설명은 방해석에 대하여 이미 포화상태에 도달한 지하수 환경에서 형석이 침전하는 경우이다. 즉, 어느 정도의 Ca 함량을 유지하던 지하수 내에서 흑운모 등 함불소 규산염광물의 용해가 일어나게 되면 불소 함량은 지속 증가하지만, 곧이어 용해도곱상수가 낮

은 형석은 쉽게 포화상태에 도달하여 침전하게 된다(염병우, 1993). 형석의 침전은 지하수 중의 Ca 함량을 오히려 감소시키게 된다. 그럼에도 불구하고 흑운모의 지속적인 용해는 불소 함량의 계속적인 증가를 유도하게 된다. 한편, 방해석과 형석이 공존하는 중성 내지 약알칼리성의 지하수계에 대해서는 아래 식을 적용하여 열역학적 평형 관계를 계산할 수 있다(Handa, 1975).



위 평형상수식을 보면, 방해석과 형석이 공존하는 지하수계의 경우에 지하수의 pH와 중탄산염(HCO₃⁻)의 농도가 높아질수록 형석의 용해가 촉진됨을 알 수 있다.

본 연구에서 수집한 화강암지역 심부지하수의 자료에 대하여 이러한 관계를 고찰해 보고자, 형석과 방해석의 포화지수(saturation index)를 계산하고 불소와 칼슘 이온 농도와의 상관성을 도시하여 보았다(Fig. 8). 이를 보면, 불소이온의 농도 증가와 더불어 형석은 점차 침전 조건에 도달하지만(Fig. 8A), 칼슘이온의 농도 변화는 형석의 포화지수(즉, 침전 가능성)와는 뚜렷한 관계를 나타내지 못하였다(Fig. 8C). 반면, 방해석은 불소 및 칼슘 이온의 농도에 관계없이 대부분의 지하수,

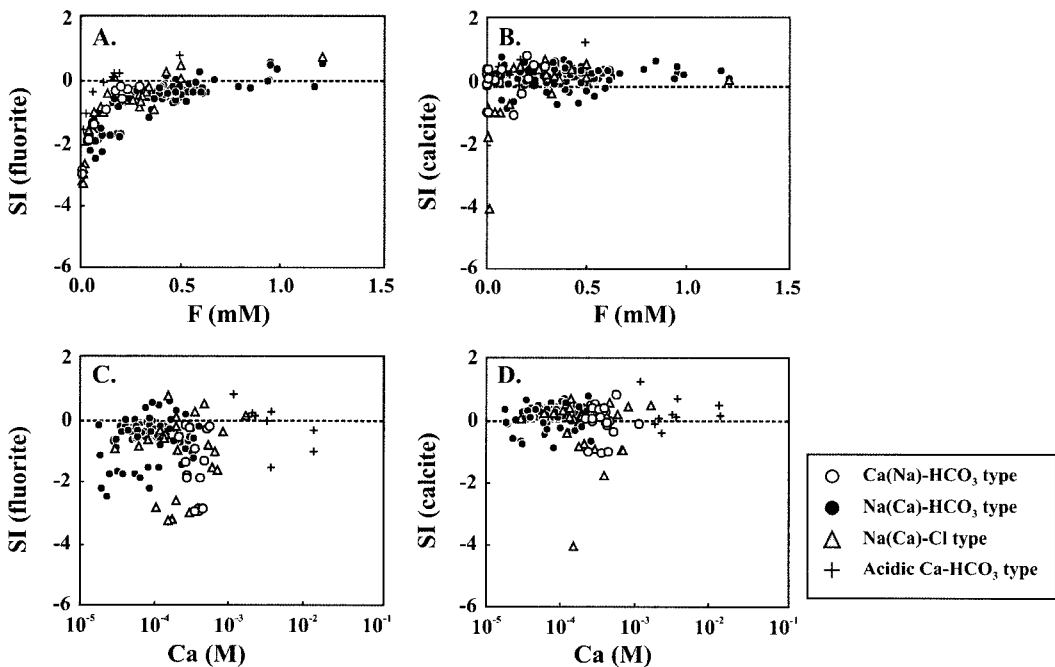


Fig. 8. Changes of the saturation indices (SI=logIAP/K_{sp}) of fluorite and calcite in deep groundwaters in granitoid area, as a function of F and Ca concentrations.

즉 $\text{Ca}(\text{Na})\text{-HCO}_3$ 유형 및 $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형 지하수의 대부분에서 이미 포화 상태에 도달하여 있음을 나타내었다(Fig. 8B, C). 따라서 화강암류 분포지역의 지하수가 $\text{Ca}(\text{Na})\text{-HCO}_3$ 유형에서 $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형으로 진화하는 단계에서 보면, 대부분의 지하수는 방해석에 대하여 이미 포화 상태(즉, 침전 조건)에 도달하여 있으며, 함불소 광물의 용해에 따른 불소의 농도 증가는 시간 및 거동 조절 기작(mechanism) 측면에서 방해석의 거동과는 다소 독립적으로 일어남을 시사한다. 아울러, 형석은 불소의 농도가 증가되어 매우 높게 나타나는 $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형의 지하수 중 일부에서만 포화 상태를 갖는 것으로 확인되었다(Fig. 8A).

그러므로 국내 화강암류 분포지역 심부지하수 환경에서는 형석과 방해석이 침전상으로 동시에 공존하면서 공통이온효과에 따라 서로의 용해도(및 특히 Ca의 농도)에 영향을 미치고 있다고 보기는 어렵다. 즉, 방해석의 침전은 지하수의 물-암석 반응이 덜 진행된 과정인 $\text{Ca}(\text{Na})\text{-HCO}_3$ 유형의 지하수 형성 단계에서 이미 발생하는 것으로 보인다. 반면, 불소를 함유하는 어떤 기원광물의 용해에 의한 고농도 불소의 발생은 $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형 지하수로의 진화가 일어난 이후에 활발하게 진행되는 것으로 판단된다.

$\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형 심부지하수에서의 Ca 함량 감소와 F 함량의 증가에 대한 두 번째 가능한 설명은 규산염광물의 가수분해에 의해 생성된 2차점토광물의 표면에서 Ca가 양이온교환하면서 제거되는 과정이다. 이 경우에는 Ca 함량의 감소로 인하여 형석은 포화상태에 도달하지 못하며, 따라서 불소의 농도는 흑운모 등 함불소 규산염광물의 용해와 더불어 지속 증가할 수 있다(Chae *et al.*, 2005b). Chae *et al.* (2005a)은 흑운모에 대한 배치(batch) 용해실험 결과를 해석하면서 이러한 과정을 제안하였다.

실제로 화강암류 지역의 심부지하수(또는 그 중에서도 $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형의 전형적인 심부 지하수)에서 전반적으로 인지되는 불소 농도의 변화 경향을 보면, 불소 농도는 Na 농도 및 pH와는 좋은 비례관계를 보이지만 Ca 농도와는 꾸준히 반비례함이 뚜렷하다(Fig. 7A, B). 이러한 경향은 사장석의 풍화와 함께 오히려 Ca를 제거시키는 기작이 발생하면서 동시에 불소를 함유하는 광물의 용해(즉, 농도의 지속적인 증가)도 함께 일어난다는 시나리오를 가정할 때 효과적으로 설명될 수 있다. 이러한 측면에서 보면, 불소의 농도 및 거동 조절에 있어 형석의 지속 침전을 강조하는 앞의 설명은 우리나라 심부지하수 전반에 대하여 성공적으로 적

용키 어렵다고 판단된다.

한편, 위의 여러 근거로부터 추론하면, 우리나라 화강암류 분포지역 심부지하수에서의 고농도 불소의 기원에 대해서는 형석의 용해보다는 제3의 광물의 용해를 생각함이 타당한 것으로 판단된다. 특히, 형석을 기원물질로 보게 되면, 형석의 포화 도달 이후에도 불소의 농도가 증가하는 경향에 대하여 효과적으로 설명할 수 없다. 화강암지역 심부지하수에서 산출되는 고농도 불소의 기원 광물로서는 수산기(OH)를 함유하는 흑운모와 소량의 각섬석류일 가능성이 높다. 그렇지만, 흑운모의 용해는 K와 Mg를 꾸준히 공급할 것임에도 불구하고, 이들의 농도는 불소 농도의 증가와 어떠한 상관성을 보여주지 못하였다. 이는, 사장석의 풍화로 대표되는 심부지하수 환경에서의 물-암석 반응 단계에서 매우 높은 pH가 조성됨으로써 다량의 흑운모가 효과적으로 용해되지 못하게 되거나, 또는 흑운모의 용해에 의해 생성된 K와 Mg가 이차규산염광물(카올리나이트나 일라이트 등)에 흡착 또는 교환하면서 제거되기 때문으로 생각할 수 있다(Chae *et al.*, 2005a). 이에 대해서는 추가적으로 보다 정밀한 광물학적 연구가 필요하다.

6. 요약

본 논문에서는 온천수 개발 목적의 지하수 관정(평균 심도 약 600 m)에서 획득된 국내 심부 암반지하수 총 367개 시료에 대하여 수리지구화학 연구를 수행함으로써, 심부 암반 지하수 환경에서의 불소의 기원 및 거동(특히, 지질 및 지구화학적 조절 요인)에 대하여 고찰하였다. 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 연구 대상 심부지하수 중의 불소의 평균 농도는 5.65 mg/L (표준편차 5.56 mg/L)로 매우 높으며, 특히 전체 시료의 72%에서 먹는물 수질기준(1.5 mg/L)을 초과하였다. 따라서 고농도 불소 산출은 우리나라 심부지하수의 일반적인 고도 중요한 특징이며, 또한 취수원으로 개발 이용할 때 가장 문제가 되는 항목임이 확인되었다.

2) 지질특성별로 불소의 농도 변화 추이를 살펴보면, 화강암류, 화강편마암, 그리고 이들의 혼합층 지역에서 뚜렷이 높음이 확인되었다. 반면 화산암 및 퇴적암 분포 지역에서는 대부분이 낮은 농도 수준을 나타내었다.

3) 심부지하수의 수리지구화학(수질) 유형은 크게 4가지 유형($\text{Ca}(\text{Na})\text{-HCO}_3$ 유형, $\text{Na}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 유형, $\text{Na}(\text{Ca})\text{-Cl}$ 유형, 산성(acidic)의 $\text{Ca}\text{-HCO}_3$ 유형)으로 분류

되었다. 국내 심부지하수에서는 두 번째 유형(Na(Ca)-HCO₃ 유형)이 가장 우세하였으며, 이 들은 그 다음으로 많은 Ca(Na)-HCO₃ 유형의 지하수에 비하면 물-암석반응에 의해 보다 진화된 지하수로 해석된다. 불소 함량은 Ca(Na)-HCO₃ 유형에 비하여 Na(Ca)-HCO₃ 유형에서 뚜렷이 증가하였다. 사장석의 용해에 의해 주도되는 점진적인 물-암석 반응에 따른 수리지구화학상의 진화가 불소의 용탈에 의한 농도 증가와 관련되어 동시에 발생한다고 판단된다.

4) 화강암류 지역 심부지하수의 불소 농도는 Na 농도 및 pH와는 정(+)의 상관관계를, Ca 농도와는 뚜렷한 부(-)의 관계를 보여주었다. 따라서 높은 pH 및 Na/Ca 비가 고농도 불소 산출의 효과적인 지시자라고 판단된다. 한편, Ca(Na)-HCO₃ 유형으로부터 Na(Ca)-HCO₃ 유형으로 진화하면서 불소와 Na의 농도는 지속 증가하지만 Ca의 농도는 뚜렷이 감소하는 경향이 나타나는데, 이러한 Ca의 경향은 지하화 반응(특히, 방해석의 침전이나 양이온교환)의 결과로 생각된다. 사장석의 용해로 주도되는 상당히 진화된 물-암석 반응의 단계에 와서 함불소 광물의 용해가 활발해지면서 Na(Ca)-HCO₃ 유형 지하수에서의 불소 농도의 증가를 가져오는 것으로 판단된다. 형석의 침전은 매우 진화된 일부 심부지하수에서만 제한적으로 일어나는 것으로 보여진다.

5) 여러 수리지구화학 자료의 경향을 종합하여 고찰하면, 우리나라 심부 암반지하수에서의 고농도 불소의 기원물질로는 형석보다는 수산기 중에 불소를 함유하는 광물들, 특히 흑운모의 가능성이 큰 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구지원사업(과제번호: 2003-041-C20288)의 연구비 지원에 의하여 수행되었기에 이에 감사한다. 연구대상 지하수 관정들의 현황자료를 수집함에 있어 협조해주신 지질자원연구원 연구원들께 감사를 표한다. 본 연구에 활용된 자료의 일부는 ‘천부지권환경연구실’의 지원으로 취득되었다. 아울러, 논문의 심사를 맡아 건설적인 비평을 해 주신 염병우 박사와 익명의 심사위원께 감사한다.

참고문헌

김건영, 고용권, 김천수, 배대석, 박맹언 (2000) 유성지역 지하수의 지구화학적 특성 연구. 지하수환경학회지, 7 권, p. 32-46.

김규한, 최현정 (1998) 남한의 온천지역의 열수와 지하수의 지구화학적 연구. 한국지구과학회지, 19권, p. 22-34.
 염병우 (1993) 화강암 내에 부존하는 지열수에 대한 환경 수리화학적 연구: 포천, 고성, 예산 및 중원지역을 중심으로. 서울대학교 대학원 박사학위논문, 251p.
 염병우, 김용제 (1999) 수안보 지역의 온천수위 변동과 수리지구화학에 관한 연구. 지하수환경학회지, 6권, p. 59-65.
 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용 (1998) 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위 원소 특성 연구. 지하수환경, 5권, p. 177-191.
 정기영, 김강주, 김종용, 박재형, 이도형, 박순길 (2003) 포항-경주지역 양산단층대 주변의 고불소 지하수 산출 특성. 지질학회지, 39권, p. 371-384.
 황정 (2001) 금주-원주 지역 형석광화대내 석회암 및 화강암 지역 지하수의 불소 분포특성 및 저감방안. 자원환경지질, 34권, p. 105-117.
 황정 (2002) 황강리 형석 광화대내 석회암 및 화강암 지역 지하수의 지구화학적 특성. 한국지구과학회지, 23권, p. 486-493.
 Adriano, D. C. (1986) Trace Elements in the Terrestrial Environments. Springer-Verlag, New York, 553p.
 Apambire, W. B., Boyle, D. R. and Michel, F. A. (1997) Geochemistry, genesis and health implication of fluoriferous groundwater in the upper regions Ghana. Environ. Geol., v. 33, p. 13-24.
 Banks, D., Reimann, C., Røyset, O., Skarphagen, H. and Sæther, O. M. (1995) Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters. Appl. Geochem., v. 10, p. 1-16.
 Brownslow, A. H. (1996). Geochemistry, Prentice Hall, New Jersey, 580p.
 Cabrera, A., Blarasin, M. and Villalba, G. (2001) Groundwater contaminated with arsenic and fluoride in the Argentine Pampean Plain. J. Environ. Hydrol., v. 9, p. 9.
 Carrillo-Rivera, J. J., Cardona, A. and Edmunds, W. M. (2002) Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi' basin, Mexico. Jour. Hydrol., v. 261, p. 24-47.
 Chae, G. T., Yun, S. T., Kwon, M. J., Kim, Y. S. and Bernhard, M. (2005a) Batch dissolution of granite and biotite in water: implication for fluorine geochemistry in groundwater. Geochem. Jour., in press.
 Chae, G.T., Yun, S.T., Kim, K. and Mayer, B. (2005b) Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water-rock interaction and hydrologic mixing. Jour. Hydrol., in press (doi:10.1016/j.jhydrol.2005.08.006).
 Choi, H. S. (2002) Hydrogeochemical and environmental isotope studies of CO₂-rich groundwaters in the Kangwon Province, Korea: Water-rock interaction, origin and evolution. Unpub. Ph. D. Thesis, Korea Univ., Seoul, 208p.
 Choi, H. S., Koh, Y. K., Bae, D. S., Park, S. S., Hutcheon I., Yun, S. T. (2005) Estimation of deep reservoir temperature of CO₂-rich springs in Kangwon district, South Korea. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., v. 141, p. 77-89.
 Chough, S. K., Kwon, S. T., Ree, J. H. and Choi, D. K. (2000) Tectonic and sedimentary evolution of the

- Korean peninsula: a review and new view. *Earth-Science Reviews*, v. 52, p. 175-235.
- Correns, C. W. (1956) The geochemistry of the halogens, In Ahrens, Pergamon Press, p. 181-233.
- Dowgiallo, J. (2000) Thermal water prospecting results at Jelenia Góra-Cieplice (Sudetes, Poland) versus geothermometric forecasts. *Environ. Geol.*, v. 39, p. 433-436.
- Evans, Jr., H. T. (1995) Ionic radii in crystals. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed., p. 1913-1995.
- Frengstad, B., Banks, D. and Siewers, U. (2001) The chemistry of Norwegian groundwaters: IV. The dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwaters. *Sci. Total Environ.*, v. 277, p. 101-117.
- Gascoyne, M. and Kamineni, D.C. (1994) The hydrogeochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian Shield. *Appl. Hydrogeol.*, v. 2, p. 43-49.
- Gizaw, B. (1996) The origin of high bicarbonate and fluoride concentration in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system. *J. Afr. Earth Sci.*, v. 22, p. 391-402.
- Handa, B. K. (1975) Geochemistry and genesis of fluoride containing groundwaters in India. *Ground Water*, v. 13(3), p. 275-281.
- Helgeson, H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, v. 267, p. 279-804.
- Hopkins, D. M. (1977) An improved ion-selective electrode method for the rapid determination of fluorine in rocks and soils. *US Geol. Surv. Jour. Res.*, 5(5), p. 589-593.
- Kanisiwa, S. (1979) Content and behavior of fluorine in granitic rocks, Kitakami Mounations, Northeast Japan. *Chem. Geol.*, v. 24, p. 57-67.
- Kim, K. and Jeong, G. Y. (2005) Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere*, v. 58, p. 1399-1408.
- Koritnig, S. (1972) *Handbook of Geochemistry* (v. II/1). Berlin, Springer-Verlag, 9B-90.
- Lahermo, P., Ilmasti, M., Juntunen, R. and Taka, M. (1990) The hydrogeochemical mapping of Finnish groundwaters. *The Geochemical Atlas of Finland, Part 1, Geol. Surv. Finland*, 66p.
- Li, Z., Tainosho, Y., Shiraishi, K., Owada, M. (2003) Chemical characteristics of fluorine-bearing biotite of early Paleozoic plutonic rocks from the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Geochem. J.*, v. 37, p. 145-161.
- Manahan, S. E. (1994) *Environmental Chemistry*, 6th ed., Lewis Publishers, Florida, USA, 811p.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J. and Whittemore, D. (1989) Groundwater chemistry and water-rock interaction at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 1727-1740.
- Park, S. C., Yun, S. T., Chae, G. T., Yoo, I. S., Shin, K. S., Heo, C. H., Lee, S. K. (2005) Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *Jour. Hydrol.*, v. 313, p. 182-194.
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1999) User's guide to phreeqc (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver, Colorado, 312p.
- Perti, L. and Birgitta, B. (1995) The occurrence and geochemistry of fluorides with special reference to natural waters in Finland. *Geol. Surv. Finland, Report of Investigation 128*.
- Rankama, K. and Sahama, Th. G. (1950) *Geochemistry*, The University of Chicago press, Chicago, Illinois, USA, 912p.
- Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 71(2), p. 175-191.
- WHO(World Health Organization) (1994) Fluorides and oral health. *World Health Organization Technical Report Series 846*, Geneva.