Jour. Korean Earth Science Society, v. 27, no. 3, p. 313-327, June 2006

담양 지역 음용 지하수에 형성된 망간 스케일에 대한 지구화학

박천영[1,*] · 김성구[2] · 신인현[3] · 안건상[3] · 김영인[1]

[1]조선대학교 자원공학과, 501-759 광주시 동구 서석동 375
[2]지오텍컨설탄트(주), 435-776 경기도 군포시 당정동 522번지 SK벤티움 102-804
[3]조선대학교 지구과학과, 501-759 광주시 동구 서석동 375

Geochemistry of Mn Scales Formed in Groundwater in the Damyang Area

Cheon-Young Park[1,*], Seoung-Ku Kim[2], In-Hyun Shin[3], Kun-Sang Ahan[3], and Young-In Kim[1]

[1]Department of Resource Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangiu 501-759, Korea
[2]Geotech Consultant Co., Ltd, SK Ventium 102-804, Dangjeong-dong, Gunpo-si, Gyeonggi 435-776, Korea
[3]Department of Earth Science, Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangiu 501-759, Korea

Abstract: This study investigated the geochemical characteristics of Mn scale formed in groundwater wells at the Damyang area. The composition of Mn scale consists mainly of MnO and SiO_2. The content of Mn ranges from 56.61wt.% to 68.69wt.%, and SiO_2 content ranges from 1.56wt.% to 10.45wt.%. The contents of Mo and Ba in Mn scale increased with increased depth; whereas, the content of Zn and Pb decreased with increased depth. Birnessite, quartz and feldspars were identified in Mn scales using x-ray powder diffraction studies. The IR absorption bands for Mn scales show major absorption band due to OH stretching, adsorbed molecular water, and birnessite stretching, respectively. In the SEM and EDS analysis, the Mn scale consists of botryoidal, spherical, spherulite, and empty straw structure. Those structure may be precipitated simply due to oversaturation with concentrated Mn content or may be formed through biogenic precipitation by Lepthothrix discophora. Under microanalysis using EDS on those structure surface of Mn scales, the Mn atomic percent range from 28 to 44, and such elements revealed the presence of Si, K, Na, Ca, Cl, Cu, Zn, and Ba.

Keywords: Mn scales, birnessite, groundwater

요 약: 담양 지역의 음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일의 지구화학적 특성을 규명하고자 하였다. 망간 스케일은 MnO 및 SiO_2로 구성되어 있고, MnO의 함량은 56.61wt.%에서 68.69wt.%, 그리고 SiO_2 함량은 1.56wt.%에서 10.45wt.%로 나타난다. 망간 스케일 중의 Ba와 Mo 함량은 지하수 심도가 증가할수록 증가하여 나타나고 Zn과 Pb는 심도가 증가할수록 감소한다. 망간 스케일을 x-선 회절 분석을 한 결과 birnessite, 석영 및 장석이 분석되었다. IR 분석에서 망간 스케일은 OH, H_2O 그리고 birnessite에 의한 흡수 밴드가 관찰된다. SEM 및 EDS 분석에서 망간 스케일은 포도송이 구조, 과립 구조, 구상 구조 및 속이 빈 straw 구조로 되어 있는 것이 관찰된다. 이들 구조들은 고농도의 망간 함량에 의해 단순히 과포화로 침전되었을 것으로 생각되며, 혹은 Lepthothrix discophora에 의해 미생물적으로 침전되었을 것으로 생각된다. 이들 구조들의 표면을 EDS로 분석한 결과 Mn의 원자(atomic) 퍼센트가 28에서 44범위로 나타나고 Si, K, Na, Ca, Cl, Cu, Zn 및 Ba 등이 검출된다.

주요어: 망간 스케일, birnessite, 지하수

*Corresponding author: cybpark@mail.chosun.ac.kr
Tel: 82-62-230-7119
Fax: 82-62-230-7110

서 론

망간(Mn)은 전이원소로서 자연 상태에서 +2, +3 및 +4가 상태로 잘 나타나며, 이중 +2가는 용액에서 자유이온으로 용해성의 무기 및 유기복합물을 잘 형성한다. +2가로 존재하는 망간은 환원환경에서 이동성과 용해성을 갖지만 산소에 의해 산화되어 +3가나 +4가로 되면서 비이동성과 불용성의 망간복합물을 형성한다. 이 망간복합물로는 oxide형태(psilomelane, birnessite, pyrolusite, vernadite, manganite, todoroldite 및 hausmannite), carbonate형태(rhodochrosite) 및 silicate 형태(rhodonite와 braunite)로 나타난다 (Ehrlich, 1990). +4가인 망간산화물이 피각물질(crust, encrustation)을 형성될 때 Fe와 함께 Co, Pb, Zn, Co, Ni 및 Ba 등이 공침되는데 이는 망간산화물의 표면이 고밀도음전하(high density negative charge)를 띄게 되어 양이온을 흡착하기 때문이다.

우리나라에서 망간이 단지 지하수에서 음용수 수질 기준을 초과한다는 연구(박천영 외, 1999; 우남칠 외, 1999; 김진삼 외, 2003; 김익수 외, 2004)가 알려져 있으나, 외국에서는 장기적(Thomas et al., 1994)이고 체계적(Moore, 1991; Mustoe, 1981)으로 망간이 지표환경으로부터 지하수로 유입(Von Gunten and Kull, 1986; Hoehn and Von Gunten, 1985)되어 망간 함량이 계절적으로 변화한다는 연구(Jacobs et al., 1988; Von Gunten et al., 1991)는 물론 망간산화물의 지구화학적(Tani et al., 2003; Mustoe, 1981) 및 광물학적(Buckley, 1989; Belzile et al., 1989; Mckenzie, 1989; Bilinski et al., 2002) 그리고 미생물학적 (Robbins et al., 1992; Ehrlich, 1990) 연구 등이 수행되고 있다.

본 연구의 목적은 농촌지역에서 간이상수도로 사용하고 있는 음용 지하수공에 형성된 망간 스케일(Mn scale)에 대하여 광물학적 및 지구화학적 특징을 규명하고자 하였으며, 망간 스케일이 특정한 지역의 지하수공에서만 국한되어 나타나므로, 이 지역의 지하수를 채취하여 망간 스케일과 지하수 수질과의 관련성을 밝혀, 농촌지역에서 개발하여 음용수로 사용하는 지하수가 장차 망간오염으로 영향을 받을 수 있는지를 판단할 수 있는 지구화학적 자료를 얻고자하였다.

지질 및 지형

연구지역의 지질은 선캠브리아기의 편마암복합체를 기저로 하는 화강편마암류, 이를 관입하는 중생대의 화강암류와 화산암류 그리고 신생대 제4기의 충적층으로 구성되어 있다. 선캠브리아기 화강편마암류는 가장 고기의 지층으로 주로 화강암질편마암으로 되어 있고, 석영, 사장석, 정장석, 흑운모, 백운모, 석류석, 저어콘, 인회석 등으로 구성되어있다. 중생대화강암류는 대보화강암에 대비되는 광주화강암으로 흑운모화강암이다. 화산암류는 안산암과 유문암으로 구성되어 있다. 충적층에는 넓은 평야가 발달되어 있고 증암천이 북서쪽으로, 오례천이 서쪽으로 흐르다가 영산강과 합류한다.

시료 채취 및 분석 방법

망간 스케일과 주변 지하수 시료채취

전남 담양지역의 음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일을 3지역에서 채취하였다(Fig. 1). 전남 담양군 봉산면 유산리 지하수공에 형성된 망간 스케일을 채취하였으며(DMS), 이 지하수는 지역 주민들의 음용수와 생활용수 목적으로 2002년부터 개발되어 사용

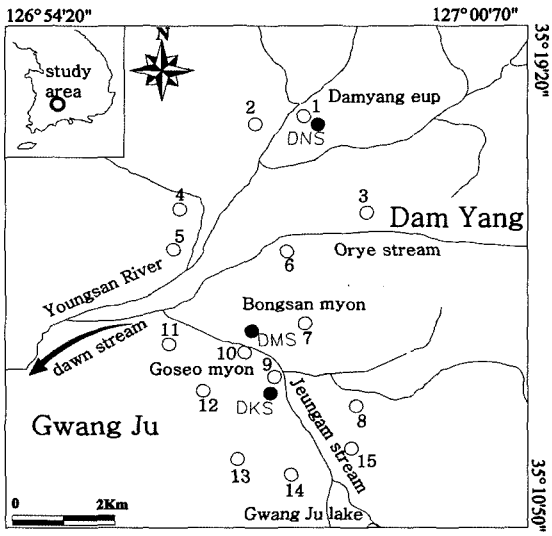

Fig. 1. Sampling site in the Damyang area (●: Mn scales, ○: groundwaters; Arrow indicates the direction stream flow).

Table 1. The chemical composition for Mn scales formed in groundwater

Sample NO.	Depth (m)	SiO_2 (wt.%)	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	LOI	Total-Sum
DMS1	6.00	1.56	0.05	1.17	67.01	1.28	0.24	0.16	0.15	0.31	-	26.83	98.75
DMS2	15.00	1.74	-	0.16	68.69	3.51	0.55	0.22	0.19	0.05	-	19.58	94.66
DMS3	20.00	5.59	0.77	0.32	66.56	3.46	0.57	0.51	0.23	0.05	0.02	18.65	96.72
DMS4	25.00	2.86	0.10	0.53	68.23	2.53	0.40	0.33	0.18	0.10	-	18.83	94.10
DMS5	35.00	10.45	1.66	0.66	56.51	0.89	0.24	0.63	0.39	0.15	0.04	19.05	90.68
DMS6	50.00	9.17	1.55	0.62	61.25	0.84	0.23	0.73	0.25	0.14	0.03	18.93	93.73
DMS7	70.00	4.31	0.84	1.91	63.89	0.58	0.19	0.29	0.22	0.32	0.02	22.32	94.88

Sample NO.	Depth (m)	Li (mg/kg)	Cr	Co	Zn	Ba	Pb	Cd	Sr	Sb	Mo	U
DMS1	6.00	-	14.70	144.50	659.90	23.87	66.40	6.48	28.77	-	105.10	-
DMS2	15.00	-	66.58	36.67	586.50	211.50	67.37	7.08	49.90	-	90.35	-
DMS3	20.00	-	47.99	28.30	606.10	179.90	47.80	8.03	47.04	-	109.70	-
DMS4	25.00	-	46.87	42.69	504.10	299.80	41.57	6.58	44.46	-	104.50	-
DMS5	35.00	-	160.20	61.25	480.60	442.00	48.83	5.87	18.96	-	120.60	-
DMS6	50.00	-	48.55	68.19	441.10	447.10	38.54	5.48	20.40	-	130.30	-
DMS7	70.00	-	58.00	120.50	445.40	469.00	46.71	4.79	18.48	-	155.00	-

-: not detected, LOI: loss on ignition.

되어 오다가 망간성분이 우리나라 먹는 물 기준 0.3 mg/l를 초과되여 2004년에 폐공 처리된 곳이다. 폐공 처리하는 과정에서 수중모터나 펌핑 파이프에(백관)에 형성되어 있는 검은 색의 끈적끈적한 망간 스케일을 지표에서부터 심도 70 m까지 약 10 m 간격으로 7개 시료를 채취하였다. 또한 파이프에 딱딱하게 퇴적되던 망간피각물질을 채취하였다. 이 망간피각물질 역시 검은색이고 강도가 약해 쉽게 부서지지만 약 5-7 mm 두께로 퇴적형태가 잘 유지하고 있었다. DMS 시료채취 지점에서 비교적 퇴적 구조가 잘 관찰되는 망간 피각 물질을 2개 선택하여 레진에 성형하여 EPMA분석 시료로 사용하였다(Table 2). 이 지하수공의 심도는 100 m, 3상 5마력 수중 모타 설치 심도는 70 m, 300 mm 직경의 casing설치 심도는 18 m이다.

전남 담양군 담양읍 남초등학교에 개설된 지하수공의 연결파이프에 형성된 소량의 망간 스케일을 채취하였으며(DNS), 이 지하수공 역시 폐공 처리되었다.

전남 담양군 고서면의 공동 간이상수도로 개설된 지하수공에서 지하수와 함께 배출되는 망간 스케일을 filter paper를 이용하여 채취하였으며, 현재 이 지하수는 생활용수로 사용하고 있다(DKS).

망간 스케일이 관찰되는 지하수 공 주변의 지질은 망간으로 오염되었거나 부화된 것으로 판단되어, 15개 지점의 지하수 시료를 채취하였다(Fig. 1). 지하수 시료는 현장에서 수소이온농도(pH), 온도, 산화환원전위(Eh), 전기전도도(EC), 전기비저항(ER), 용존산소량(DO) 및 총용존물질(TDS) 등을 측정하였고, pH meter(TOA HM-14P), ORP meter(TOA RM-12P), TDS meter(HACH COS50), EC meter(TOA CM-14P) 및 DO meter(YSI 95) 등을 이용하였다. 지하수 시료는 현장에서 수동펌프를 이용하여 pore size 0.45 μm cellulose membrane filter에 통과시켜 부유물질을 제거하고 채수병을 4번 이상 헹궈 낸 후 양이온 및 음이온 분석용 물 시료를 채수하였다. 양이온을 분석하고자 하는 물 시료는 filtering 시킨 후 진한 질산을 가해 pH 2 이하로 산 처리하였다. 음이온 대상 시료는 채수병에 채수 즉시 테이프로 밀봉하여 대기와의 접촉을 차단하였다. 채수 시료는 ice box에 4°C 이하로 냉장 보관하여 화학분석 하였다.

분석 방법

DMS 망간 스케일은 심도가 100 m이고 수중모터가 70 m에 설치되어 있는 지하수 공에서 수중모터와 백관 사이의 70 m 구간에서 채취하였다. 망간 스케일은 수중모터뿐만 아니라 수중모터로부터 지상까지 연결된 백관 파이프 내부와 외부에 두껍게 코팅되어 있었다. 검정색의 끈적끈적한 망간 스케일은 70 m 모든 구간에서 코팅되어 나타나지만, 지표면으로 갈수록 많은 양의 망간 스케일이 두껍게 코팅되어 있고 심도가 깊어질수록 코팅된 양이 적어지고 두께도 얇

Table 2. Selected electron-microprobe analyses of Mn scale formed in groundwater

Gr.		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	FeO	MnO	P_2O_5	BaO	Total
sA	#1	0.24	0.05	0.06	0.82	1.38	0.16	0.00	71.05	0.00	0.47	74.23
sA	#2	98.04	0.42	0.00	0.03	0.04	0.02	0.03	0.67	0.00	0.04	99.29
sA	#3	0.82	0.31	0.07	0.37	1.35	0.34	0.00	68.21	0.00	1.55	73.06
sA	#4	0.02	0.01	0.03	0.24	0.25	0.04	0.00	24.04	0.00	0.20	24.83
sA	#5	0.21	0.06	0.03	0.41	0.59	0.11	0.00	64.60	0.00	1.02	67.03
sA	#6	0.03	0.03	0.02	0.21	0.17	0.02	0.00	27.00	0.00	0.27	27.74
sA	#7	0.01	0.01	0.00	0.14	0.13	0.04	0.00	17.95	0.00	0.06	18.35
sA	#8	0.05	0.04	0.00	0.17	0.19	0.03	0.00	21.67	0.00	0.15	22.31
sA	#9	0.08	0.04	0.02	0.27	0.33	0.07	0.00	31.83	0.00	0.41	33.06
sA	#10	0.31	0.13	0.13	0.35	0.36	0.05	0.00	49.33	0.00	0.79	51.43
sA	#11	0.39	0.06	0.04	0.31	0.44	0.13	0.00	53.88	0.00	0.92	56.18
sA	#12	0.06	0.03	0.04	0.23	0.20	0.06	0.00	31.76	0.00	0.43	32.80
sB	#13	0.17	0.06	0.10	0.33	0.89	0.16	0.00	64.10	0.00	1.52	67.35
sB	#14	98.39	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	0.60	0.00	0.01	99.09
sB	#15	0.05	0.04	0.03	0.18	0.21	0.05	0.00	23.57	0.00	0.44	24.58
sB	#16	1.58	0.41	0.24	0.49	0.68	0.14	0.00	63.63	0.00	0.41	67.59
sB	#17	0.04	0.04	0.03	0.15	0.47	0.08	0.19	29.25	0.06	0.23	30.54
sB	#18	0.98	0.84	0.06	0.59	0.82	0.19	0.00	70.68	0.00	0.76	74.91
sB	#19	0.82	0.52	0.01	0.23	0.44	0.10	0.00	60.75	0.00	1.14	64.01
sB	#20	0.02	0.04	0.03	0.18	0.14	0.03	0.00	23.75	0.00	0.22	24.44
sB	#21	0.09	0.03	0.07	0.28	0.32	0.06	0.00	36.35	0.00	0.41	37.61

Compound %
Gr.: Grain number
#1~#21: Point number

아진다. 망간 스케일은 실험실에서 자연건조 시킨 후 자연건조시료와 200 mesh 미분쇄 시료를 준비하였다. 지하수에서 형성된 피각물질은 건조과정에서 가열온도에 의해서 변질될 우려가 있으므로 본 연구시료는 자연 건조시켰다. Houben(2003)은 지하수에서 형성된 피각물질 중 황화광물은 60°C에서 건조시키고 특히 망간산화물은 열에 매우 예민하므로 35°C 이하로 건조시켜 시료를 준비하였다. 망간 스케일의 광물고유형태를 관찰하기 위하여 자연건조 된 DMS, DNS 및 DKS 시료를 SEM 및 EDS(Japan, JEOL, JSM-840A)분석에 이용하였다. 이때 광물 고유의 모습을 유지하기 위하여 양면테이프에 망간 스케일을 고착시키고 gold 코팅하여 분석하였다. 200 mesh 이하로 미분쇄한 DMS 시료는 기초과학지원센타의 XRF(Philips PW2400)를 이용하여 주성분원소에 대하여, ICP (Perkin Eimer사 OPTIMA 4300 DV)를 이용하여 미량원소에 대하여 정량분석 하였다(Table 1). 또한 정성분석은 XRD(Rigaku, Geigerflex D/max rA)를 이용하였다. 망간 스케일의 열적특성을 알아 보기위하여 심도 6 m에서 채취한 DMS-1 시료를 전기로 (Bench top muffle Furnaces, Barnstead/Thermdyne, Model F47950-26, USA)에서 90, 100, 110, 200, 210, 220, 230 및 250°C에서 각각 1시간씩 가열한 후 XRD분석을 실시하였다. XRD(Rigaku, Geigerflex D/max rA) 분석조건은 Cu-Kα선을 사용하여 가속전압 35 kV, 전류 15mA, scanning speed 2°/min.으로 2-60°의 2θ 구간을 분석하였다. DMS 시료 채취 지점에서 퇴적형태가 비교적 잘 유지된 약 5-7 mm 두께의 망간 스케일들을 2개 선택하여 연마편을 제작하고, 망간피각상으로 발달된 퇴적단면에 대하여 기초과학지원센타의 EPMA(CAMEC 1500)를 이용하여 정량분석을 실시하였다(Table 2). 연마편으로 제작된 망간피각물질들의 단면은 강도가 약해 연마 과정에서 부분침식이 일어나서 침식부분을 레진으로 채우고 다시 연마하는 과정을 반복하여 표면을 1마이크로 이하로 하였다. DNS와 DKS 시료는 채취된 양이 너무 적어 SEM 및 EDS(Japan, JEOL, JSM-840A)분석만 실시하였다.

지하수 중의 22개 양이온 성분에 대한 화학분석은 한국기초과학지원연구소(대전)에 의뢰하여 분석하였다. 양이온 성분 중 Fe 함량은 GFAAS(GF90PLUS)를, K 함량은 AAS(UNICAM989)를, Na, Mg 및 Ca

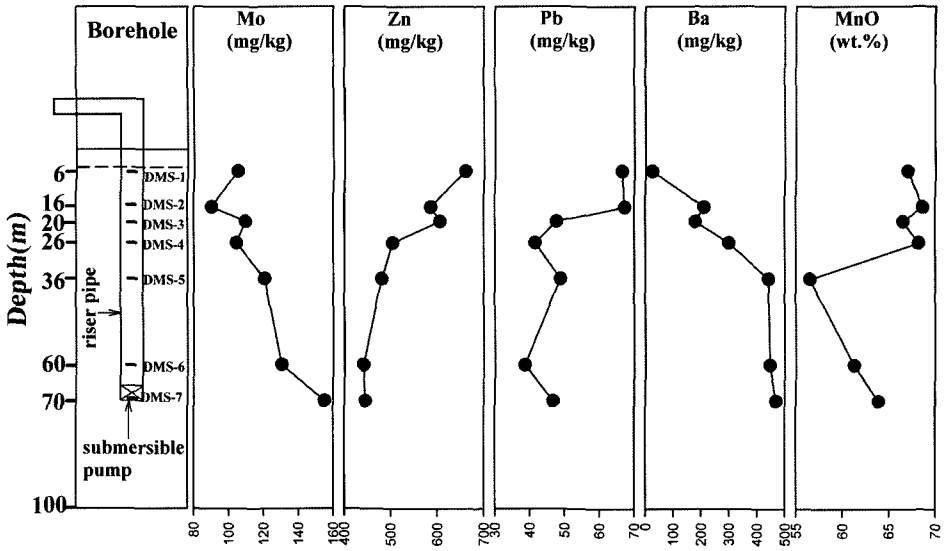

Fig. 2. Vertical distribution of Mo, Zn, Pb, Ba, and MnO content for Mn scale formed in groundwater.

함량은 ICP-AES(ICP1000-III, SHIMADZ)를, 그리고 Mn, Si, Sr, Li, Al, Cr, Cu, Zn, Ge, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb 및 U 함량은 ICP-MS(PQ3STE, FISONS)를 이용하여 분석하였다. 지하수의 음이온 성분중 F, Cl, NO_3, NO_2, Br, PO_4 및 SO_4 함량은 서울대학교 자원공학과의 IC(Dionex-II500)를 이용하여 분석하였다. Bicarbonate 이온 함량은 현장에서 페놀프탈레인(Phenolphthalein) 용액과 메틸레드-브롬크레졸그린(Methyl red-brom cresol green)과의 혼합용액을 사용하여 적정법(titration)으로 결정하였다. 이때 정확한 종말점을 알기 위하여 pH meter(TOA CM-14P)를 적정법에 병용하였다.

결과 및 고찰

심도 변화에 따른 망간 스케일의 함량 변화

음용 지하수에 형성된 망간 스케일(DMS)을 심도별로 7개 시료를 채취하여 주성분원소 및 미량성분을 분석하였다(Table 1). 망간 스케일을 형성하는 화학성분은 MnO이 주를 이루고 있고 소량으로 SiO_2와 CaO로 구성되어 있다. 망간 스케일의 MnO 함량이 56-68wt.% 범위로 나타나고 SiO_2는 1-10wt.% 범위로, CaO는 0.8-3wt.%로 나타난다. 수성기원의 망간산화물은 속성기원의 망간산화물에 비해 상대적으로 Fe/Mn 비가 높은 것이 일반적이다(Tani et al., 2003; Bilinski et al., 2002: Mustoe, 1981). 본 망간 스케일의 Fe 함량은 0.16-1.17wt.%로 매우 낮은 함량을 보이고 있다. 심도 6 m에서 25 m까지 지하수에 형성된 망간 스케일의 Mn 함량은 67wt.%에서 68wt.%로 일정하게 유지되어 오다가 심도 35 m 부근에서 56wt.%로 감소되었다가, 심도 50 m에서 70 m까지 망간 함량이 다시 61wt.%에서 63wt.%으로 유지된다(Fig. 2). 시료채취 과정에서 지표부근의 지하수에서 가장 많은 망간 스케일이 형성되어 있고 심도가 증가할수록 그 함량이 감소하여 형성되어 있는 것이 관찰되었다. 이와 같이 심부지하수에서 보다 지표부근의 지하수 일수록 형성되는 망간 스케일 양도 증가하고 또 MnO 함량도 증가하여 나타나는 이유는 심도가 깊은 지하수는 산소의 결핍으로 망간이 지하수중에 Mn^{+2} 이온으로 용해되어 있지만, 지표부근으로 갈 수 록 지표대기로부터 유입되는 용존산소량의 증가로 인하여 Mn^{+2} 이온이 Mn^{+3}가로 산화되어 망간 스케일로 형성되는 양이 많아지기 때문인 것으로 판단된다. Moore (1991)는 Mn이 지표수환경에서 산화작용-환원작용 순환으로 통제되는데, 즉 호수바닥은 퇴적물의 방해로 인하여 용존산소가 거의 없는 환경이 유지되고, 이때 퇴적물에 들어 있던 불용성의 Mn^{+4}은 환원되어 용해성의 Mn^{+2}로 되어 호수 위쪽으로 상승하게 된다. 호수표면으로부터 공급된 산소와 호수바닥으로부터 상승하는 Mn^{+2}이 산화되어 불용성의 Mn^{+4}를 형성하여 다시 호수바닥에 침전되는 순환과정을 설명하였다.

본 지하수공의 망간 스케일에 함유된 Zn의 함량은

심도 6 m 지점에서 659.9 mg/kg로서 가장 높은 함량을 보이지만 심도가 깊어지면서 서서히 감소하여 70 m에서는 445.4 mg/kg으로 나타나고 있다(Fig. 2).

망간 스케일 중의 Ba 함량은 지표부근에서 낮게 나타나고 심도가 깊어질수록 그 함량이 증가한다. 심도 70 m에서 망간 스케일 중에 Ba가 469 mg/kg으로 최대값을 보이지만 심도가 얕아질수록 감소하여 지표부근의 망간 스케일 중에서는 최저값인 23.87 mg/kg으로 나타나고 있다(Fig. 2).

망간 스케일 중의 Mo 함량은 Ba와 같이 지표부근에서 낮은 값을 보이지만 심도가 깊어질수록 Mo 함량이 증가하여 나타난다. 망간 스케일 중의 Mo 함량은 심도 70 m 지점에서 155 mg/kg으로 최대값을 보이다가 심도가 얕아질수록 그 함량이 감소하여 심도 15 m 지점에서 최저 값인 90.35 mg/kg으로 나타나고 있다(Table 1). 망간 스케일 중의 Pb 함량은 Zn과 유사하게 지표부근에서 높은 함양을 보이다가 심도가 깊어질수록 불규칙적이지만 그 함량이 감소한다. 망간 스케일 중의 Cd 함량은 최저 4.79 mg/kg에서 최고 8.03 mg/kg으로 검출되고 Pb 함량은 최저 38.54 mg/kg에서 최고 66.4 mg/kg으로 나타난다. 망간 스케일 중의 Co는 지표부근에서 최대 값인 144.5 mg/kg을 보이고 심도 20 m 부근에서 최저 값인 28.3 mg/kg을 보이고 있고, Cr은 지표부근에서 최소 값인 14.7 mg/kg을 보이고 심도 35 m 부근에서 최대 값인 160.2 mg/kg으로 나타나고 있다.

본 지하수공의 망간 스케일 중에는 Zn, Mo, Co, Cr, Ba, Sr, Pb 및 Cd 등의 원소가 고농도로 흡착되어 나타난다.

망간 스케일 단면에 대한 EPMA 분석

DMS 망간 스케일 채취 지점에서 퇴적형태가 비교적 잘 유지된 약 5-7 mm 두께의 망간 스케일들을 선택하여 2개의 연마편을 제작하고, 비교적 퇴적 단면이 발 발달된 퇴적단면에 대하여 EPMA 정량분석을 실시하였다(Table 2). 망간 스케일의 단면은 강도가 너무 취약하여 뚜렷한 퇴적 특징을 관찰할 수 없었다. 일반적으로 지표수에서 발달되는 망간산화물의 두께는 수 마이크로(Harriss and Troup, 1969)에서 수 밀리미터(Buckley, 1989; Tani et al., 2003; Belzile et al., 1989)로 제한되어 발달되지만 온천에서 형성되는 망간산화물의 두께는 20 cm(Usui and Mita, 1995)에서 1 m 이상(Mita et al., 1994)으로 매우 두껍게 발달되기도 한다. 지표수에 형성되는 망간산화물층의 두께는 지표수의 침식으로 비교적 얇게 발달되고 퇴적구조를 관찰 할 수 없는 것이 일반적인 특징인데 비하여, 본 지하수공에서 형성된 망간 스케일은 5-7 mm 두께로 발달되고 또한 퇴적형태가 비교적 잘 유지되는데 이는 정체된 지하수에서 형성되었기 때문으로 생각된다.

망간 스케일의 퇴적 단면에 대한 EPMA 정량분석 결과(Table 2)를 보면 MnO가 0.60에서 71.23로 다양한 범위로 나타나고 있지만 전체적인 분석자료를 상대적으로 비교해보면 대체적으로 본 망간 스케일은 주로 MnO로 이루어져있음을 알 수 있다. 본 망간 스케일 단면에 대해서 SiO_2의 함량범위는 0.01부터 98.39로 매우 다양하게 나타나지만, 대체적으로 매우 낮은 SiO_2 값을 보이고 있다. 그러나 SiO_2 함량이 98.04와 98.39로 매우 높은 값을 보이는 부분도 있는데 이는 망간 스케일 중에 포함된 석영의 입자로 생각되며, 이와 같은 석영 입자로 인하여 XRD분석에서 석영에 해당되는 x-선 회절값이 관찰되고 또 SEM 및 EDS분석에서 석영 입자의 관찰이 이루어졌던 것으로 생각된다. 망간 스케일의 단면에 대한 EPMA 정량분석 합계가 석영입자로 판단되는 99.29와 99.09를 제외하면 모두 75 이하로 매우 낮게 나타나 분석에 대한 신뢰도를 의심할 수 있지만, 석영입자로 판단되는 부분의 분석합계가 99.29와 99.09로 계산되는 것을 보면 매우 높은 신뢰도가 있음을 알 수 있다. 본 망간 스케일의 단면에 대한 EPMA 정량분석에서 분석합계가 낮게 나타나는 원인은 본 망간 스케일이 매우 낮은 밀도로 이루어져 있는 것이 가장 크겠으며, EPMA정량분석과정에서 연마표면에 조사되는 전자빔으로 인해서 탈수작용이 일어나는 원인, 또는 연마편을 연마하는 과정에서 취약한 망간 스케일이 침식이 일어나게 되고 이 침식된 부분을 레진으로 채워 연마하여 분석할 때 레진이 부분적으로 분석되기 때문이거나(Buckley, 1989), 분석 빔의 범위 내에 존재하는 다수의 공극 때문인 것으로 판단된다(이석훈과 김수진, 2002; Buckley, 1989). 이러한 공극들이 발달되어 다공상구조를 형성한 모습을 SEM 및 EDS분석에서 관찰된다. 망간 스케일의 퇴적 단면에 대한 EPMA 분석에서 MnO 함량과 MgO($r = 0.79$), K_2O($r = 0.84$), CaO($r = 0.85$) 및 BaO($r = 0.79$)함량 사이에 높은 상관계수가 나타난다(Fig. 3).

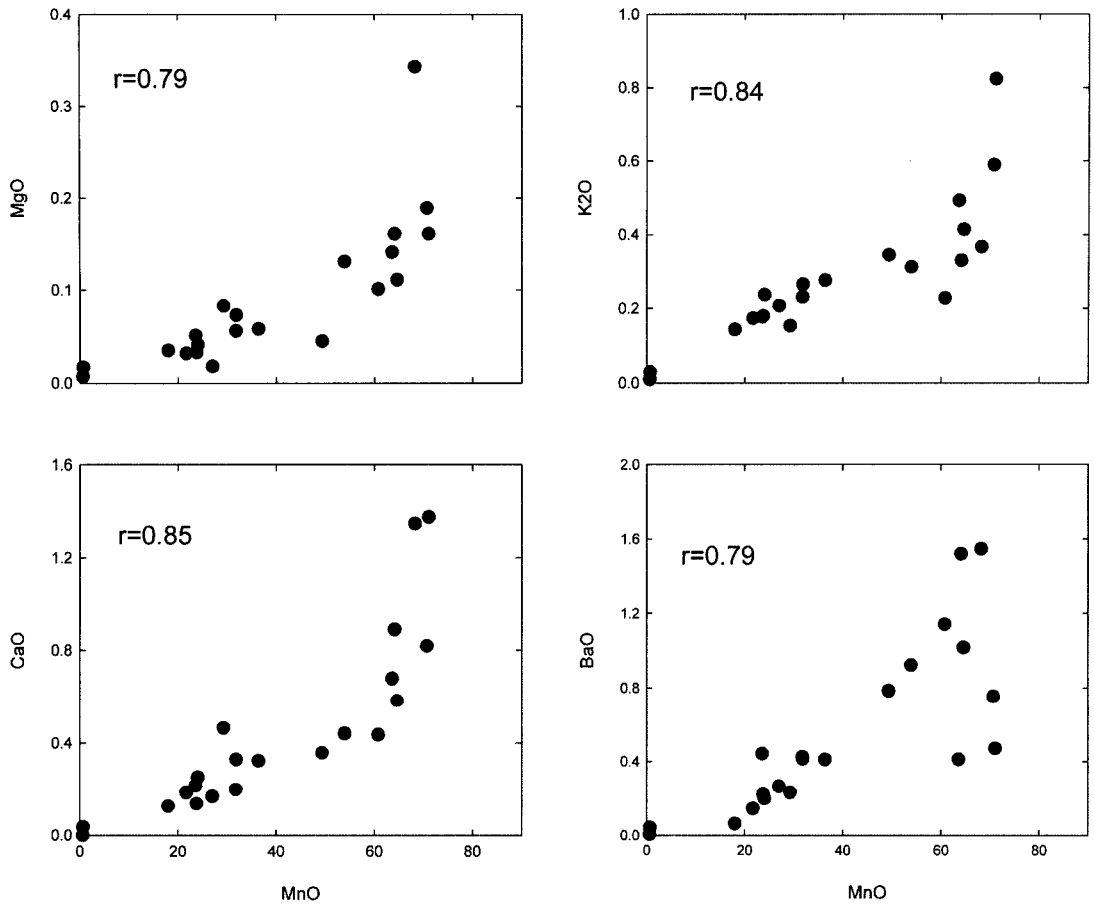

Fig. 3. Scatter diagrams for Mn scales formed in groundwater MnO vs MgO, K_2O, CaO, and BaO compound % by EPMA.

망간 스케일의 XRD 분석

음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일 시료를 심도별로 채취하여 XRD분석을 실시한 결과 birnessite (δ-MnO_2, JCPDS no. 18-802)에 해당되는 x-선 회절값을 얻었다(Fig. 4). Birnessite으로 판단되는 7.2, 3.58, 2.44Å의 x-선회절값이 전 시료에서 나타나고 1.81Å의 x-선 회절값은 DMS-3시료와 DMS-7시료에서 나타난다. Mckenzie(1989)에 의하면 birnessite는 전형적으로 4개의 x-선 회절값인 7.27, 3.60, 2.44 및 1.44Å 등이 관찰되고, Brown(1980)은 7.2, 3.6, 2.46 및 1.42Å의 회절값이 나타난다고 하였다. Bilinski et al.(2002)는 하천수의 하상퇴적물에 침전된 망간산화물에서 XRD 회절 값이 7.14, 3.57, 2.52, 2.43, 2.25, 2.15, 1.87 및 1.82Å로 나타나는 birnrssite를 관찰하였다.

3.34Å 부근의 x-선 회절 값들이 DMS-1을 제외한 모든 시료에서 관찰되는데 이는 EPMA분석에서 Si의 원자 퍼센트가 33.09 혹은 33.2로 높게 검출되는 결과라든지 SEM 및 EDS분석에서 석영 입자의 존재로부터 석영에 해당되는 x-선 회절값으로 해석된다. DMS-3시료에서 나타나는 4.25, 4.00, 3.30 및 3.17Å의 x-선 회절값은 장석으로 판단된다(Brown, 1980). 망간 스케일에 망간산화물인 birnessite, 석영 및 장석에 해당되는 x-선 회절 값이 나타나는데 이는 망간 스케일이 형성되는 과정에서 석영이나 장석이 포함되어 있기 때문인 것으로 해석된다.

망간 스케일의 열적 특성

일반적으로 망간산화물이나 망간수산화물은 온도를 가하면 원자가가 낮은 상태로 변화하고 구조변화와 물 손실에 의한 무게손실이 일어나는데, 예를 들면 Mn^{+4}인 pyrolusit($2MnO_2$)를 500°C나 600°C로 가열하면 Mn^{+3}인 Mn_2O_3로 변화하고 흡착수의 손실로 인하여 첫 번째 무게손실이 9.7%(분자량의 감소로 이론

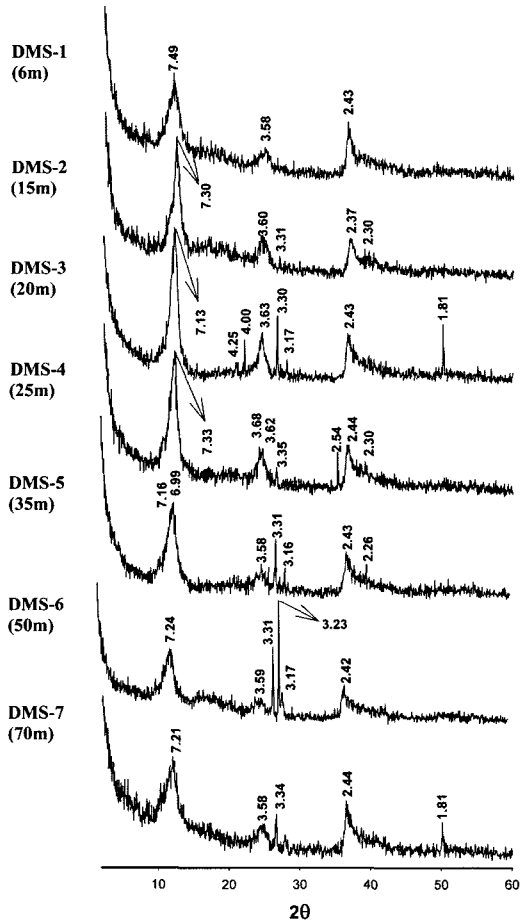

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for Mn scale formed in groundwater.

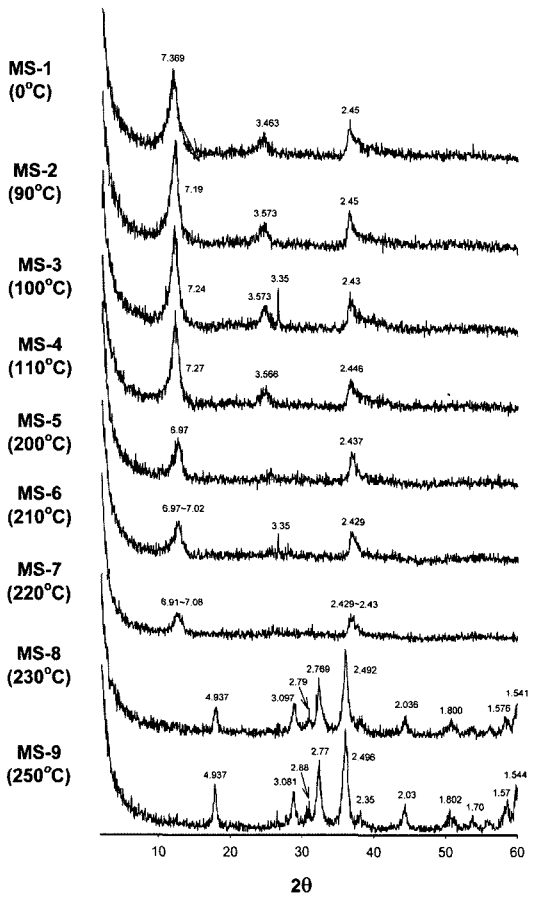

Fig. 5. X-ray diffraction pattern for Mn scale formed in groundwater. Mn scale formed in groundwater were heated at 90, 100, 110, 200, 210, 220, 230, and 250°C for 1 hour, respectively.

적 무게손실은 9.2%)로 일어나고, $3Mn_2O_3$를 750°C로 가열하면 $2Mn_3O_4$로 변화함과 동시에 두 번째 무게 손실이 2.5%(이론적 무게손실은 3.37%)로 발생하는 것으로 알려져 있다(Bish and Post, 1989). 망간 스케일의 열적특성을 알아보기 위하여 심도 6 m에서 채취한 DMS-1 시료(Fig. 4)를 전기로에서 90, 100, 110, 200, 210, 220, 230 및 250°C에서 각각 1시간씩 가열한 후 XRD분석을 실시하였다(Fig. 5). 자연건조(MS-1, 0°C)된 시료에서 birnessite(δ-MnO_2, JCPDS no. 18-802)에 해당되는 7.36, 3.46 및 2.45Å의 x-선 회절값이 관찰되며, 가열온도를 증가하여 220°C로 가열하는 동안 7.36Å peak의 강도는 서서히 감소하여 나타나다가 230°C에서 4.93Å으로 전이하고 있다. 자연 건조된 시료의 3.46Å peak의 크기는 가열온도가 증가하면서 서서히 감소하다가 가열온도 200°C에서는 나타나지 않는다. 자연 건조된 시료의 2.45Å peak는 가열온도를 220°C까지 증가해도 peak 크기와 선명도에 변화가 없다가 230°C 온도에서 선명하고 확실한 2.49Å의 x-선 회절값이 나타난다. 가열온도 230°C와 250°C의 XRD분석결과에서 완벽하게 γ-Mn_2O_3(gamma manganese oxide, JCPDS no. 18-803)와 일치하는 x-선회절값이 관찰된다. Mn^{+4}인 MnO2의 birnessite를 230°C 온도로 가열하여 Mn^{+3}가인 Mn_2O_3로 변화된 것을 XRD분석으로 확인하였다. 이때 MnO_2가 Mn_2O_3로 전이되는 과정에서 흡착수의 손실과 산소방출로 인하여 이론적 무게손실($2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + 0.5O_2$)은 9.2%가 발생 할 것으로 계산되며, 그리고 Mn_2O_3를 더 고온으로 가열한다면 Mn_3O_4로 변이되고 이론적 무게손실($3Mn_2O_3 \rightarrow 2Mn_3O_4 + 0.5O_2$)은 3.37%가 발생할 것으로 예상된다(Bish and Post, 1989).

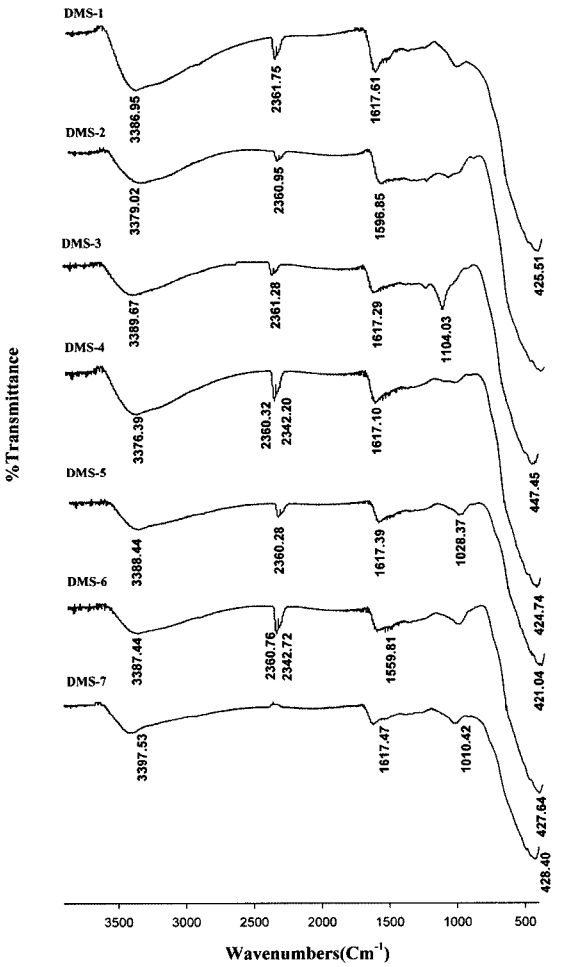

Fig. 6. Infrared spectra for Mn scale formed in groundwater.

망간 스케일의 IR분석

음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일에 대한 IR 분석을 실시한 결과(Fig. 6) 모든 시료에서 광범위한 흡수밴드가 3370-3390 cm^{-1} 부근에서 나타나고 작지만 예리한 대칭적 이중 흡수밴드가 2360 cm^{-1} 부근에서 그리고 424cm^{-1} 부근에서 흡수밴드가 관찰되고 있으며 1610 cm^{-1} 부근의 흡수밴드는 3개 시료에서 부분적으로 미약하게 나타나고 있다. 망간산화물의 3471 cm^{-1}과 1605 cm^{-1}의 흡수밴드는 H_2O의 흡수밴드(Potter and Rossman, 1979b)로 알려져 있다. Bilinski et al.(2002)는 하천퇴적물의 망간산화물에서 약 3400 cm^{-1} 부근의 폭넓은 흡수밴드는 수소결합(hydrogen bonding)을 지시해주고, 1000-1100 cm^{-1} 부근의 비대칭 흡수밴드는 SiO_2에 의한 흡수밴드로 해석하였다. Potter and Rossman(1979b)는 3400 cm^{-1} 부근의 흡수밴드와 1600 cm^{-1} 부근의 흡수밴드는 H_2O에 의한 흡수밴드로 해석하였고, birnessite를 정성적으로 구분하는 전형적인 흡수밴드는 500 cm^{-1} (Potter and Rossman, 1979a) 혹은 500 cm^{-1}과 450 cm^{-1} 사이의 broad한 흡수밴드, 특히 423 cm^{-1}의 흡수밴드(Julien et al., 2003)로 알려져 있는 것을 감안할 때, 421.04에서 428.40 cm^{-1} 범위로 나타나는 폭이 넓은 흡수밴드는 birnessite에 해당되는 것으로 판단된다.

망간 스케일의 SEM 및 EDS 분석

음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일의 광물학적 특성을 관찰하기 위하여 SEM 및 EDS분석을 실시하였다. 망간 스케일 중에 관찰되는 특징은 모든 표면조직이 다공질 망상구조로 이루어진 포도송이 구조(botryoidal structure), 구상(spherical), 구립(spherulite), 속이 빈 원통상(cylinder)의 구조들로 형성되어 있다. 속이 빈 원통상의 구조는 Robbins et al.(1992)이 습지에서 채취한 망간침전물에 대해서 SEM으로 관찰한 straw구조(drinking-straw-like structure)와 일치하고 있다. Robbins et al.(1992)는 습지에서 MnOx (Geesey et al., 2000)가 침전되는데 이때 Lepthothrix discophora가 Mn을 자신의 세포외벽에 침전시켜 속이 빈 막대모양(rod 혹은 pipe)의 sheath구조가 암석에 부착하여 성장한다 하였다. 이 sheath구조가 초기에 암석에 부착부분(holdfast)을 형성 할 때는 sheath 끝부분이 봉합되어 있고 점점 성장하여 속이 빈 straw구조를 이루는데 속이 빈 straw의 직경이 약 1 μm로 나타나는 특징이 있다고 하였다. 이들 구조들에 대한 EDS분석에서 Mn의 원자(atomic) 퍼센트가 28%에서 44% 범위로 나타나고 있어 주성분은 Mn이고 미량으로 Si, K, Na, Ca, Cl, Cu, Zn 및 Ba등이 검출된다. 지표부근의 지하수에 형성된 망간 스케일(DMS-1심도 6m)에 대한 SEM 및 EDS분석결과를 보면(Fig. 7A, 7B) 직경이 약 1 μm 정도의 straw구조가 길이는 수 mm의 filament들이 형성된 것이 관찰된다. Fig. 7B는 Fig 7A를 확대한 것으로서 straw구조가 절단되어 속이 비어있는 모습이 관찰되고 표면은 망상의 구물구조(Mustoe, 1981)가 발달되어 있는 것이 관찰된다. Fig. 7B에서 관찰되는 straw구조의 표면에 대한 EDS분석결과를 보면 Mn이 23.15 원자 퍼센트로 나타난다. 수심 16 m에서 채취한 망간 스케일(DMS-2)로서 straw구조에 구상(spherical) 혹은 구립(spherulite) 구조가 함께 Fig. 8A에 관찰된다. Fig.

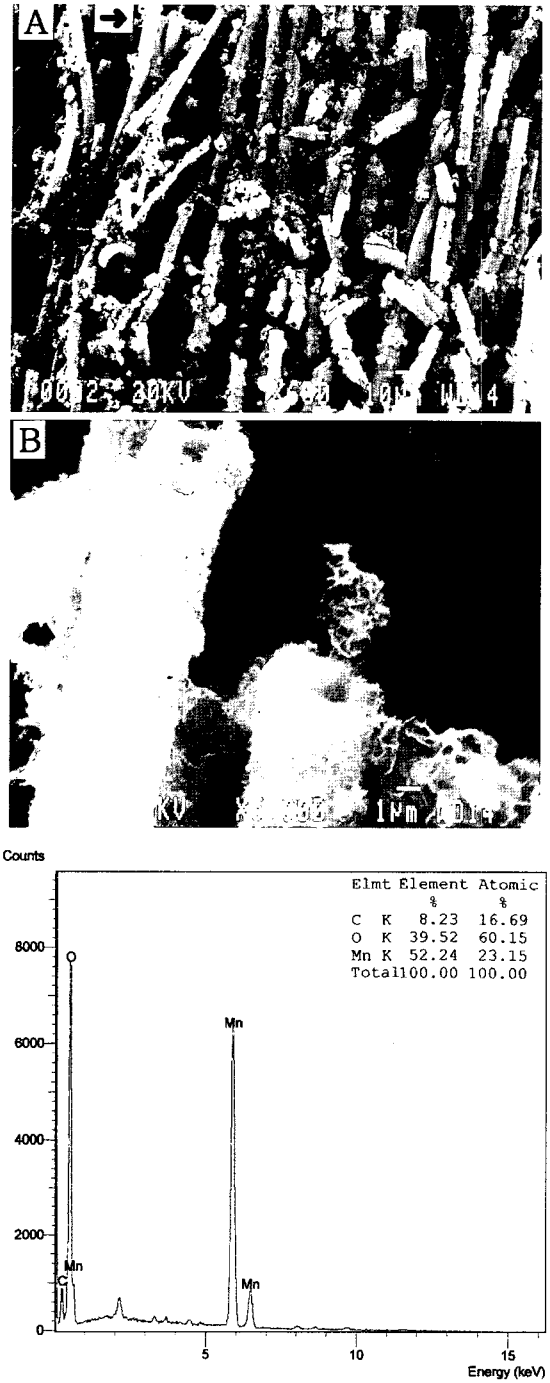

Fig. 7. SEM and EDS anaiysis of Mn scales. B: Enlargement of the left top portion of photo A.

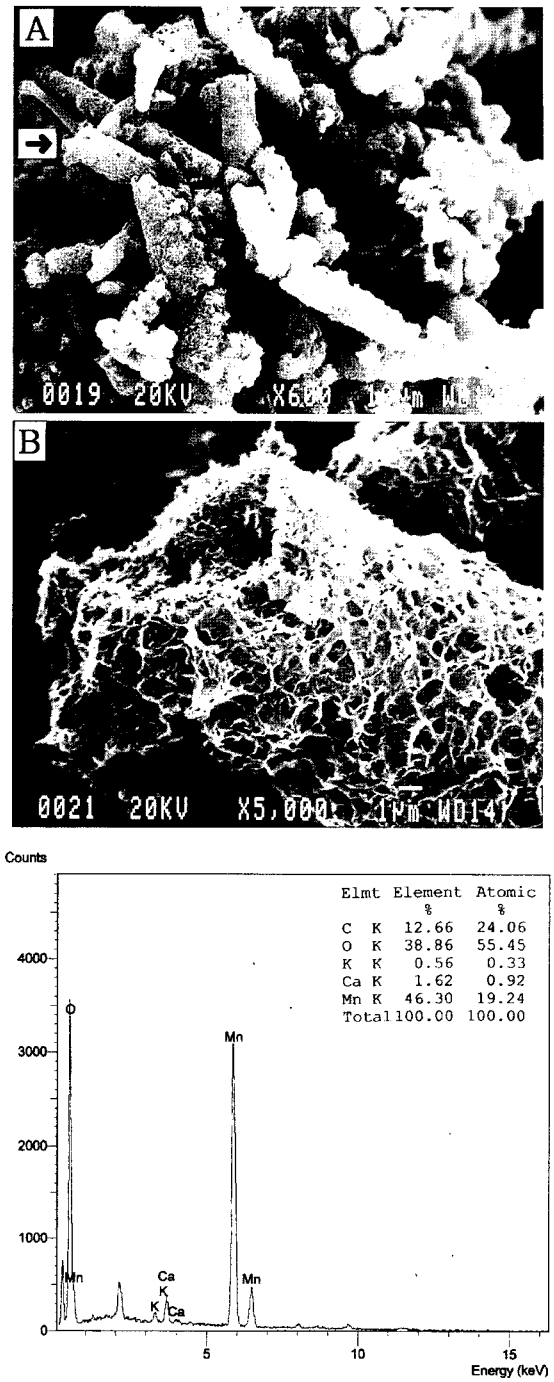

Fig. 8. SEM and EDS anaiysis of Mn scales. B: Enlargement of the left top portion of photo A.

8B는 Fig. 8A에 관찰되는 straw구조의 끝 부분을 확대한 그림으로 표면에 망상 혹은 구물구조가 발달되어 있다. Fig. 8B의 표면에 대한 EDS분석결과 원자 퍼센트로 K가 0.33, Ca가 0.92 그리고 Mn이 19.24 퍼센트로 나타난다. 수심 36 m에서 채취한 망간 스케일(DMS-5)로서 straw구조에 대한 단면(Fig. 9A)을 보면

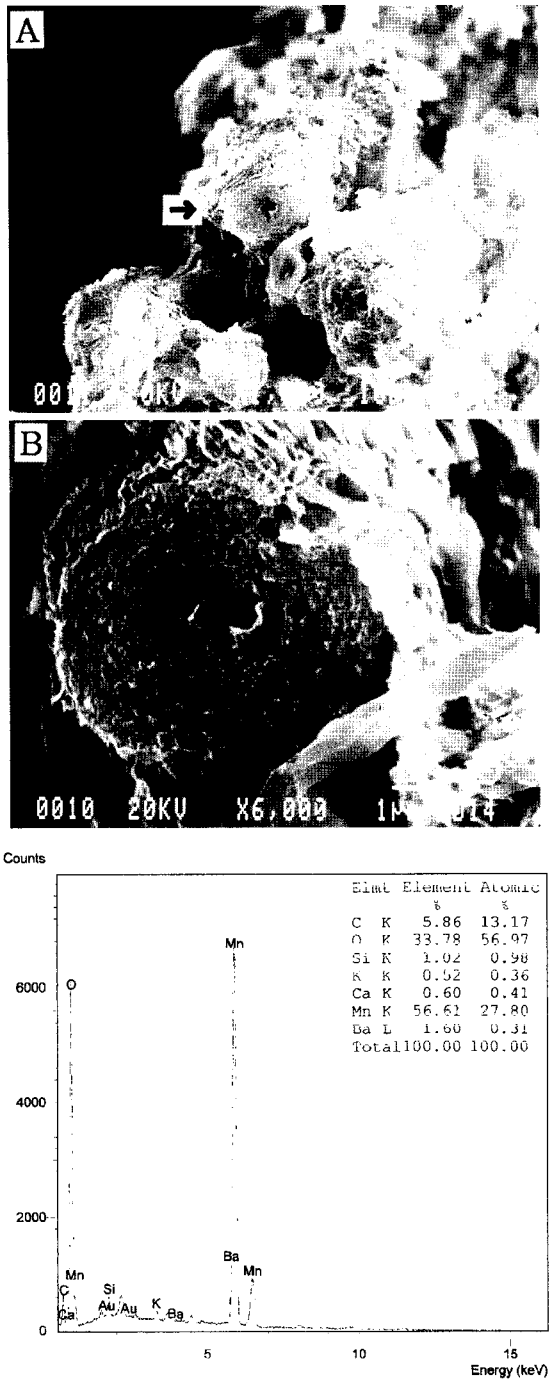

Fig. 9. SEM and EDS anaiysis of Mn scales. B: Enlargement of the central portion of photo A.

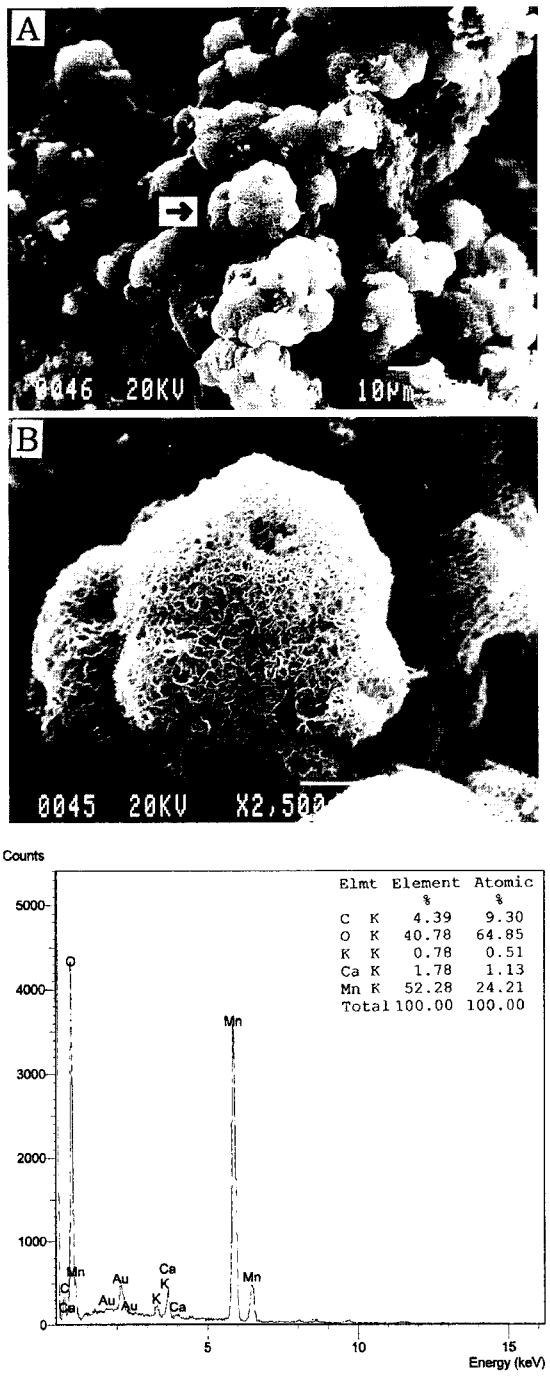

Fig. 10. SEM and EDS anaiysis of Mn scales. B: Enlargement of the central portion of photo A.

straw구조 외피가 두껍게 성장된 모습(Fig. 9B)이 관찰된다. 원통상의 단면(Fig. 9B)에 대한 EDS분석결과를 보면 원자 퍼센트로 Si가 0.98, K가 0.36, Ca가 0.41, Mn이 27.8 그리고 Ba가 0.31로 나타난다. 수심 26 m에서 채취한 망간 스케일(DMS-4)로서 포도송이 구조(botryoidal structure), 구상(spherical) 혹은 구립

(spherulite)구조(Fig. 10A)가 관찰되는데 역시 표면은 다공질 망상구조로 되어 있다(Fig. 10B). 다공상 망상구조의 표면(Fig. 10B)에 대한 EDS 분석결과를 보면 원자 퍼센트로 K가 0.51, Ca가 0.13 그리고 Mn이 24.21 퍼센트로 나타난다.

Bilinski et al.(2002)는 하상에 형성된 Mn oxide에 대한 SEM 분석에서 표면조직이 다공질 망상구조로 된 모습을 그리고 Mustoe(1981)는 박테리아 성장에 의해서 침전되어 형성된 망간산화물에서 다공질성 구조를 보고하였다. 지표환경에서 Mn은 망간-산화박테리아, 망간-환원박테리아에 의해서 혹은 균류(fungi)에 의해서 생물학적으로 형성될 수 있는 것으로 보고된바 있다(Ehrlich, 1990).

음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일은 망간의 과포화에 의해서 단순히 광물학적으로 침전된 것으로 생각할 수 있지만 SEM에서 관찰되는 여러 가지 구조들의 특징으로 미루어 보아 미생물작용(biomineralization)에 의해 형성된 것으로 생각된다. 특히 속이 비어있는 straw구조는 Lepthothrix discophora가 Mn을 자신의 세포외벽에 산화-침전시키고 자신은 분해되어 없어지고 결국 속이 빈 긴 막대모양의 sheath구조를 남긴 것으로 판단된다.

망간 스케일 주변의 지하수 수질

망간 스케일이 관찰되는 지하수 공 주변의 지질은 망간으로 오염되었거나 부화된 것으로 판단되어, 15개 지점의 지하수 시료를 채취하였다(Fig. 1) 지하수 시료 채취 지점 선정은 망간 스케일이 관찰되는 지하수 공 주변의 지하수를 대상으로 하였으며 분석자료는 Table 3에 정리하였다. 기대와는 달리 망간 스케일이 형성된 지하수 공과 주변 지하수 중의 망간 농도에 있어서 망간오염이나 망간부화 그리고 뚜렷한 공간적 분포는 나타나지 않고 있으며, 또한 망간농도와 타 이온농도 사이에 뚜렷한 상관성도 발견되지 않는다. 단지 3번 지하수 시료에서 망간의 농도가 0.24 mg/l로 가장 높게 나타날 뿐이다. 우리나라 먹는 물 기준치를 초과하는 지하수는 Fe 농도가 1.24 mg/l로 나타나는 7번지하수, F 성분이 각각 2.16과 1.04 mg/l로 나타나는 1번과 2번지하수, 그리고 NO_3^-이 62.34 mg/l로 나타나는 11번 지하수 이다. 비록 망간농도에 있어서 망간 스케일과 관련된 지하수 공의 공간적 분포는 발견되지 않고 있지만, 3, 4 및 7번 지하수는 망간농도가 비교적 높은 0.24 mg/l, 0.13 mg/l 및 0.165 mg/l로 각각 나타나 앞으로 망간 스케일이 형성될 가능성이 높은 것으로 생각된다.

토 의

망간 스케일이 지하수에서 형성된 원인은 다음과 같은 요인에 의한 결과로 판단된다. 본 지하수공이 설치된 지점은 화강암질편마암 지역이고 넓은 충적층이 발달되어 증암천과 오례천이 흐르고 있다. 증암천이나 오례천이 흐르는 넓은 충적층의 심부 퇴적층은 과거 지표수에 용해되었던 망간이 산화되어 망간산화물으로 침전되었거나 피복되어 있을 것이다. 지하수심도가 100 m나 되는 화강암질편마암의 암반대수층에는 증암천이나 오례천, 그리고 충적층의 물이 유입될 수 있는 지질구조가 발달되어 있어, 용존유기질탄소와 용존산소가 함유된 지표수(Von Gunten and Kull, 1986; Hoehn and Von Gunten, 1985)가 여름철의 수온 상승으로 미생물활동과 유기물분해로 용존산소가 소비되어 혐기성의 침투수가 되어 망간산화물이 피복된 심부퇴적층으로 유입된다. 혐기성 침투수(Jacobs et al., 1988; Von Gunten et al., 1991)는 망간산화물로부터 Mn^{+2} 이온을 용해시켜, 망간이 고농도로 용해된 지하수로 되어 화강암질편마암에 설치된 지하수 공에 도달하게 된다. 망간함량이 높은 이 지하수는 지하수공 상부로부터 유입되는 산소로 인하여 Mn^{+2}를 Mn^{+3}가로 산화시켜 망간산화물이나 망간수산화물로 침전되어 심부보다 지표 가까운 곳에 높은 함량의 Mn과 다량의 망간 스케일을 형성 할 수 있는 무기적 망간을 공급하였을 것이다. 이 무기적 망간은 층상구조인 birnessite을 형성하고 Zn, Mo, Co, Cr, Ba, Sr, Pb 및 Cd 등의 원소를 고농도로 흡착한다. 이들 망간 스케일은 망간의 무기적 과포화에 의해서 단순히 광물학적으로 침전된 것으로 생각할 수 있지만, 망간 스케일의 표면조직이 다공질 망상구조로 이루어진 포도송이 구조, 구상, 구립, 속이 빈 원통상의 구조들로 형성된 것으로 보아 미생물작용(biomineralization)에 의해서도 망간 스케일이 형성되었을 것으로 생각된다. 특히 속이 비어있는 straw구조가 형성되는 요인은 호기성 망간 박테리아인 Lepthothrix discophora가 Mn^{+2}이 Mn^{+3}로 산화되는 에너지를 이용하여 생존하고, 산화된 Mn을 자신의 세포외벽에 누적-침전시키고 자신은 분해되어 없어져, 결국 속이 빈 긴 막대모양의 sheath구조를 남긴 것으로 판단된다.

Table 3. Chemical and physical properties of groundwater in the study area.

Sample NO.	Tem. (°C)	pH	ER (Ωm)	Eh (mV)	EC (μS/cm)	Sal. (%)	TDS (mg/l)	DO	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Si	F	NO_3	SO_4	Cl
1	13.4	7.02	13.86	135	721	0.04	323	6.7	31	0.63	116	2.04	0.02	0.02	8.0	2.155	3.136	291.79	16.212
2	17.2	7.61	16.07	129	621	0.03	288	6.94	39.8	0.81	88.4	1.6	0.05	0.011	10.1	1.04	0.17	165.91	32.23
3	18.9	6.13	29.7	146	336	0.02	159	2.58	20.6	0.76	38.9	6.22	0.24	0.023	15.3	0.2	8.35	12.07	33.49
4	17.5	6.71	5.05	157	197.9	0.01	93	5.27	6.74	1.93	25.1	3.78	0.13	0.019	7.69	0.00	10.07	15.41	12.8
5	15.9	6.95	59.4	142	168.2	0.01	79	8.25	12.4	0.72	16.5	3.73	0.00	0.008	16.5	0.00	8.84	2.75	23.21
6	16.1	7.38	37	65	271	0.01	124	4.73	21.3	0.4	31.7	1.24	0.00	0.013	8.46	0.25	10.29	23.5	24.12
7	18.6	6.4	51	70	196	0.01	91	4.27	11.3	2.89	19.1	5.11	0.165	1.27	6.4	0.451	6.748	9.297	14.277
8	15.2	6.41	39.3	236	213	0.01	126	10.35	17.2	1.99	22.9	3.46	0.04	0.00	15.1	0.13	37.76	5.89	19.93
9	14.9	7.85	28.2	79	354	0.02	163	10.92	21.7	9.02	35.9	5.45	0.00	0.003	13.8	0.06	18.44	7.04	41.44
10	16.5	7.57	31	89	320	0.01	150	7.81	17.5	0.75	46.7	2.81	0.00	0.031	10.0	0.9	3.32	42.37	12.76
11	15.7	6.27	19.31	194	543	0.03	248	5.85	45.3	1.67	42	7.51	0.0025	0.09	15.8	0.282	62.341	28.596	63.155
12	16.7	6.38	42.3	192	236	0.01	109	9.71	15.4	0.91	28.4	4.3	0.0044	0.01	15.9	0.28	4.106	5.116	13.31
13	13.3	5.63	48.5	180	206	0.01	94	5.75	13.2	2.92	16.5	5.14	0.0043	0.02	5.7	0.25	14.87	9.279	26.554
14	15.3	6.52	65.4	224	153	0.01	72	7.47	10.1	0.67	19.1	2.32	0.00	0.002	10.5	0.00	1.04	7.05	8.7
15	15.5	6.35	30.7	250	325	0.02	153	8.02	18.4	0.76	38.3	6.44	0.02	0.00	12.9	0.00	39.02	22.88	30.03

Sample NO.	HCO_3 (mg/l)	Br	PO_4	Sr	Li (μg/l)	Al	Cr	Cu	Zn	Ge	As	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb	U
1	82.98	0.00	0.00	1.2	44.0	6.11	0.00	0.7	0.13	1.07	4.14	3.76	0.00	0.19	14.9	0.65	3.05
2	184.27	0.09	0.00	1.93	39.6	2.58	0.28	0.00547	0.0064	-	1.63	12.94	0.00	-	80.3	4.62	1.19
3	180.61	0.08	0.00	0.39	14.47	3.76	0.28	0.0348	0.123	-	0.00	0.37	0.00	-	3.6	0.72	2.88
4	111.66	0.00	0.00	0.12	0.22	15.22	0.25	0.00958	0.0267	-	0.00	0.12	0.00	0.1	58.8	15.97	0.1
5	106.78	0.00	0.00	0.18	4.44	1.1	0.00	0.0177	0.1217	-	0.00	0.17	0.00	-	3.6	3.22	0.18
6	136.68	0.00	0.00	0.48	60.88	5.04	0.00	0.00371	0.0075	-	4.31	71.62	0.00	0.32	2.1	0.14	56.92
7	80.54	0.00	0.00	0.18	0.2	0.00	0.00	0.002	0.02	-	0.00	0.26	0.00	0.02	20.1	0.09	0.04
8	58.7	0.00	0.00	0.18	8.46	1.95	0.29	0.00438	0.0182	-	4.75	2.96	0.00	0.23	6.0	0.00	0.75
9	173.29	0.05	0.00	0.25	18.08	2.15	0.39	0.0061	0.0214	-	0.00	0.26	0.00	0.13	6.0	0.09	4.24
10	204.29	0.00	0.00	0.5	38.82	1.15	0.00	0.00571	0.0126	-	0.00	4.74	0.00	-	3.8	2.85	8.75
11	119.60	0.26	0.00	0.59	21.3	0.00	0.27	0.03	0.03	-	0.00	0.12	0.00	-	2.4	0.23	0.54
12	114.71	0.00	0.00	0.22	10.2	0.00	0.00	0.04	0.02	-	0.00	0.11	0.00	-	13.5	0.04	0.51
13	43.933	0.00	0.00	0.15	0.3	0.00	0.00	0.03	0.07	-	0.00	0.07	0.00	-	34.1	0.22	0.01
14	114.71	0.00	0.00	0.15	10.98	2.42	0.00	0.016	0.0117	-	19.25	9.67	0.00	0.06	5.7	0.3	5.75
15	158.04	0.00	0.00	0.19	26.66	0.56	0.00	0.0437	0.0251	-	0.00	0.33	0.00	-	2.5	0.2	2.73

sal.: salinity
-: not detected

결 론

1. 음용 지하수 중에 형성된 망간 스케일에 대하여 주성분 및 미량성분을 화학분석한 결과 MnO(56.51 wt.%-68.69wt.%)와 SiO_2(1.74wt.%-10.45wt.%)으로 구성되어 있고, Mo와 Ba는 지표부근에서 낮은 함량을 보이지만 심도가 증가할수록 증가하여 나타나고 반대로 Zn과 Pb 함량은 지표부근에서 높은 함량을 보이다가 심도가 증가할수록 감소하여 나타난다.

2. 망간 스케일에 대한 XRD분석 결과 birnessite, 석영 및 장석에 해당되는 x-선 회절값을 얻었다.

3. 망간 스케일에 대한 IR분석 결과 OH, H_2O 그리고 birnessite에 의한 흡수밴드가 관찰된다.

4. 망간 스케일의 birnessite를 230°C와 250°C로 가열한 결과 γ-Mn_2O_3로 변화하였다.

5. SEM 및 EDS분석결과 망간 스케일은 심도와는 상관없이 표면이 다공질 망상구조로 이루어진 포도송이 구조, 구상, 구립 및 straw 구조들로 되어 있다. 이들 구조들은 망간의 과포화에 의해서 단순히 광물학적으로 침전된 구조일 수 있고, Lepthothrix discophora가 미생물작용(biomineralization)으로 산화 Mn을 자신의 세포외벽에 침전시켜 형성된 것으로 판단된다.

이들 구조들에 대한 EDS분석에서 Mn의 원자 퍼센트가 28%에서 44% 범위로 나타나고 미량으로 Si, K, Na, Ca, Cl, Cu, Zn 및 Ba 등이 검출된다.

6. 망간 스케일이 형성된 지하수 공 주변에 분포하는 지하수를 조사한 결과 망간의 오염이나 부화현상, 망간 스케일 형성과 관련된 뚜렷한 공간적 분포는 발견되지 않는다.

사 사

본 연구는 2004년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 연구되었으며 연구비를 지원해준 조선대학교에 감사한다.

참고문헌

김익수, 이재영, 최상일, 2004, 서울지역의 지하수 수질특성에 관한 연구. 지하수토양환경, 9(2), 54-63.

김진삼, 김주환, 정수은, 김형수, 윤성택, 2003, 충적층 지하수 활용 가능성 검토지역에 대한 철 · 망간 분포특성 고찰. 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표논문집, p. 279-282.

박천영, 신인현, 안건상, 이창신, 정연중, 최낙철, 1999, 광주광역시 지하수에 대한 환경오염 실태와 지구화학적 특성연구. 한국지구과학회지, 20(3), 266-276.

우남칠, 최미정, 정성옥, 이승구, 1999, 경기도 용인시 일대 천부 지하수의 수질특성 연구. 지하수환경, 6(2), 53-58.

이석훈, 김수진, 2002, 흑운모의 풍화작용에 의한 1:1 점토광물의 형성매카니즘. 한국광물학회지, 15(3), 221-230.

Belzile, N., De Vitre, R.R., and Tessier, A., 1989, In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments. Nature, 340, 376-377.

Bilinski, H., Giovannoli, R., Usui, A., and Hanzel, D., 2002, Characterization of Mn oxides in cemented crusts from Pinal Creek, Arizona, USA, and in hot-spring deposites from Yuno-Taki Falls, Hokkaido, Japan. American Mineralogist, 87, 580-591.

Bish, D.L. and Post, J.E., 1989, Thermal behavior of complex, tunnel-structure manganese oxides. American Mineralogist, 74, 177-186.

Brown, G., 1980, Associated minerals. In Brindley, G.W., and Brown, G. (ed.), Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification. Mineralogical Society, 361-410.

Buckley, A., 1989, An electron microprobe investigation of the chemistry of ferromanganese coating on freshwater sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53, 115-124.

Ehrlich, H.L., 1990, Geomicrobiology. Marcel Dekker, Inc., New York, 646 p.

Geesey, G.G, Beech, I., Bremer, P.J., Webster, B.J., and Wells, D.B., 2000, Biocorrosion. In Bryers, J.D. (ed.), Biofilms II. Wiley-Liss, New York, 281-325.

Harriss, R.C. and Troup, A.G., 1969, Freshwater ferromanganese concretions: chemistry and internal structure. Science, 166, 604-606.

Hoehn, E. and Von Gunten, H. R., 1985, Distribution of metal pollution in groundwater determined from sump sludges in wells. Water Science Technology, 1 (17), 115-132.

Houben, G.J., 2003, Iron oxide incrustation in wells. Part 1: genesis, mineralogy and geochemistry. Applied Geochemistry, 18, 927-939.

Jacobs, L.A., Von Gunten, H.R., Keil, R., and Kuslys, M., 1988, Geochemical changes along a river-groundwater infiltration flow path: Glattfelden, Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2693-2706.

Julien, C.M., Massot, M., and Poinsignon, C., 2003, Lattice vibrations of manganese oxides, Part 1. Periodic structures. Spectrochimica Acta Part A, 1-12.

Mckenzie, R.M., 1989, Manganese oxide and hydroxide. In Dixon, J,B. and Weed, S.B. (ed.), Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, WI, 439-465.

Mita, N., Maruyama, A., Usui, A., Higashihara, T., and Hariya, Y., 1994, A growing deposit of hydrous manganese oxide produced by microbial mediation at a hot spring Japan. Geochemical Journal, 28, 71-80.

Moore, J.W., 1991, Inorganic contamination of surface water. Springer-Verlag, NY, 178-192.

Mustoe, G.E., 1981, Bacterial oxidation of manganese and iron in a modern cold spring. Geological Society of America Bulletin Part 1, 92, 147-153.

Potter, R.M. and Rossman, G.R., 1979a, Mineralogy of manganese dendrites and coating. American Mineralogist, 64, 1219-1226.

Potter, R.M. and Rossman, G.R., 1979b, The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structure relationships by infrared spectroscopy. American Mineralogist, 64, 1199-1218.

Robbins, E.I., D'Agostino, J.P., Ostwald, J., Fanning, D.D., Carter, V., and Van Hoven, R.L., 1992, Manganese nodules and microbial oxidation of manganese in the Huntly Meadows wetland, Virginia, USA. In Skinner, H.C.W. and Fitzpatrick, R.W. (ed.), Biomineralization processes of iron and manganese: modern and ancient environments. Catena Supplement 21, 179-202.

Tani, Y., Miyata, N., Iwahori, K., Soma, M., Tokuda, S., Seyama, H., and Theng, B.K.G, 2003, Biogeochemistry of manganese oxide coating on pebble surface in the Kikawa river system, Shizuoka, Japan. Applied Geochemistry, 18, 1541-1554.

Thomas, N.E., Kan, K.T., Bray, D.I., and MacQuarrie, T.B., 1994, Temporal changes in manganese concentrations in water from the Fredericton aquifer, New Brunswick. Ground Water, 32 (4), 650-656.

Usui, A. and Mita, N., 1995, Geochemistry and mineralogy of a modern buserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan. Clays and Clay Minerals, 43 (1), 116-127.

Von Gunten, H.R. and Kull, T.P., 1986, Infiltration of inorganic compounds from the Glatt river, Switzerland, into a groundwater aquifer. Water, Air, Soil Pollution, 29, 333-346.

Von Gunten, H.R., Karametaxas, G., Krahenbuhl, U., Kuslys, M., Giovanoli, R., Hoehn, E., and Keil, R., 1991, Seasonal biogeochemical cycles in riverborne groundwater. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 3597-3609.

2006년 1월 18일 접수
2006년 4월 5일 수정원고 접수
2006년 5월 26일 원고 채택