

만경강 하천변 충적 지하수의 용존 Fe와 Mn 거동에 대한 산화-환원 과정과 용해 평형의 효과

최범규 · 고동찬* · 하규철 · 전수현

한국지질자원연구원 지하수지열연구부

Effect of Redox Processes and Solubility Equilibria on the Behavior of Dissolved Iron and Manganese in Groundwater from a Riverine Alluvial Aquifer

Beom-Kyu Choi, Dong-Chan Koh*, Kyoochul Ha and Su-Hyun Cheon

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Republic of Korea

Biogeochemical characteristics involving redox processes in groundwater from a riverine alluvial aquifer was investigated using multi-level monitoring wells (up to 30m in depth). Anaerobic conditions were predominant and high Fe (14~37 mg/L) and Mn (1~4 mg/L) concentrations were observed at 10 to 20 m in depth. Below 20 m depth, dissolved sulfide was detected. Presumably, these high Fe and Mn concentrations were derived from the reduction of Fe- and Mn-oxides because dissolved oxygen and nitrate were nearly absent and Fe and Mn contents were considerable in the sediments. The depth range of high Mn concentration is wider than that of high Fe concentration. Dissolved organics may be derived from the upper layers. Sulfate reduction is more active than Fe and Mn reduction below 20 m in depth. Disparity of calculated redox potential from the various redox couples indicates that redox states are in disequilibrium condition in groundwater. Carbonate minerals such as siderite and rhodochrosite may control the dissolved concentrations of Fe(II) and Mn(II), and iron sulfide minerals control for Fe(II) where sulfide is detected because these minerals are near saturation from the calculation of solubility equilibria.

Key words : redox processes, riverine alluvial aquifer, iron, manganese, solubility equilibria

전라북도 전주시 지역의 만경강 하천변 충적 대수층에 심도 30 m까지 설치된 다중 심도 관정을 이용하여 산화-환원 환경과 관련된 지하수의 생물지구화학적 특성을 조사하였다. 대체로 용존 산소(DO)가 1 mg/L이하의 혐기성 환경이 지배적이었으며, 10 - 20 m 구간에서는 높은 농도의 Fe(14~37 mg/L)와 Mn(1~4 mg/L)이 나타나고 그 하부에서는 S(-II) 이온이 검출되었다. 용존 Fe와 Mn이 높은 구간에서는 O₂, NO₃가 거의 없고, 퇴적물내의 Fe와 Mn의 함량은 심도에 따라 큰 차이 없이 분포하고 있어 전자수용체로서 이용된 Fe(III), Mn(IV)의 환원에 의해 지하수내의 용존 Fe와 Mn의 농도가 높아진 것으로 볼 수 있다. 용존 농도에서 Mn이 Fe에 비해 상대적으로 농도가 높게 나타나는 구간이 더 넓다. 환원 과정에서 전자공여체(electron donor)로 이용될 수 있는 유기 탄소(DOC) 농도가 지하수면 부근에서 급격히 감소하는 것으로 보아 지하수내 유기물은 상부에서 유입되는 것으로 보인다. 20 m 하부에서는 SO₄가 감소하고 S(-II) 이온이 검출되는 것으로 보아 상부 구간보다는 하부구간에서 SO₄ 환원작용이 활발함을 지시한다. 여러 산화-환원쌍으로부터 계산된 산화-환원 전위는 Fe를 포함하는 쌍들만을 제외하고는 모두 일치하지 않아 전체적으로 산화-환원쌍으로 비평형 상태에 있다고 볼 수 있다. 지하수면 부근을 제외하고는 siderite, rhodochrosite 등의 탄산염 광물의 포화지수가 -2에서 +1의 범위를 보여 이들 광물에 의해 각각 Fe(II), Mn(II) 이온의 농도가 지하수내에서 조절될 수 있음을 보여주며, 20 m 하부 심도 구간에서 S(-II) 이온이 검출되는 지점에서는 Fe(II)의 경우 FeS 광물에 의해서도 농도가 조절될 수 있다.

주요어 : 산화-환원 과정, 하천변 충적 대수층, 철, 망간, 용해 평형

*Corresponding author: chankoh@kigam.re.kr

1. 서 론

지하수계에서 용존 Fe와 Mn은 일반적인 pH 조건(4~9)에서 산화 환경이 우세한 대수층에서는 거의 검출되지 않으나, 환원 환경에서는 Fe(II) 이온 형태로 높은 농도를 가질 수 있으며(Langmuir, 1997), Mn은 하상 층적층내의 Mn 산화물이 환원 환경에서 Mn(II)로 용해되어 1 mg/L 이상의 농도로 나타날 수 있다(Hem, 1985). Mn의 환원은 유기물의 산화에 의한 Mn 산화물들의 미생물학적인 환원 또는 Fe(II)과 sulfide의 화학적인 산화에 의해 일어난다(Lovley, 1991; Lovley and Phillips, 1988a). Fe와 Mn의 지구화학적 거동에 영향을 주는 요인으로는 산화-환원 과정, 용해 평형, 착화합물 형성, 흡착 등이 있다. 산화-환원 과정은 산화-환원에 민감한 성분(redox-sensitive species)에 대해 용존 상태의 농도를 결정하는 가장 중요한 요인이 된다. 또한, 지하수내에서 높은 농도로 존재하는 Fe와 Mn의 농도는 산화광물, 탄산염 광물, 황화광물의 형성과 용해에 의해 용존 농도가 조절될 수 있다. Fe³⁺ 이온의 경우에는 주로 비정질의 Fe(OH)₃에 의해 용존 Fe³⁺ 농도가 결정되고, Fe²⁺ 이온의 경우에는 FeCO₃(s), FeS(s) 등에 의해 용존 농도가 결정될 수 있다(Amirbahman *et al.*, 2003). Mn의 경우에는 더 복잡한 산화 상태가 존재하지만, 알칼리도(alkalinity)가 높을 경우는 MnCO₃(s)에 의한 용해 평형에 의해 용존 Mn 농도가 결정될 수 있다(Massmann *et al.*, 2004).

산화 가능한 유기물이 높은 농도로 존재하는 지하수에서는 미생물의 활동에 의해 환원 환경으로 될 수 있으며, 유기물의 산화에 의해 발생하는 지구화학적 변화는 지하수의 수질과 밀접한 관계가 있다(Jacobs *et al.*, 1988). 이러한 변화는 다양한 탄산염, 황화 광물들의 침전과 용해, Fe와 Mn의(수)산화광물의 reductive dissolution, 용존 O₂, NO₃⁻, SO₄²⁻와 같은 전자수용체(electron acceptor)의 환원을 포함하며, 지하수의 Alkalinity와 pH는 이들의 변화로 바뀌게 된다(von Gunten *et al.*, 1994). 천부 지하수 환경에서 Fe와 Mn을 포함하는 산화-환원 과정에 대해서는 많은 연구가 이루어지고 있다. Massmann *et al.*(2004)은 강변 지역 대수층에서 나타나는 산화-환원 환경을 연구하였고, Tesoriero *et al.*(2004)은 천부 대수층에서의 전자수용체에 대한 연구를 통해 대수층의 오염 취약성을 평가하였다. Brown *et al.*(2000)은 층적 대수층에서 산화-환원에 영향을 받을 수 있는 원소들에 대해 지구화학적 모델링을 수행하였다. 유기물이 풍부한 매립지

침출수에 의해 영향을 받는 대수층에서의 혐기성 환경 특성에 대해서는 Lyngkilde and Christensen(1992), Ludvigsen *et al.*(1998)과 Christensen *et al.*(2000)에 의해 연구된 바 있다.

국내에서도 하천변 층적 대수층에 대해 지하수의 높은 용존 Fe와 Mn 농도는 지하수 수질 관점에서 최근에 많은 연구가 이루어졌다. Kim *et al.*(2003)은 경북 고령군 노곡리 지역의 낙동강변 층적 지하수에서 최고 2.6 mg/L의 Mn이 검출됨을 보고하였다. Hyun *et al.*(2006)에 의해 경남 창원시 지역의 낙동강 하류 지역에서 강변 여과를 통해 지하수를 채수하는 층적 대수층의 일부 조사 지점에서 높은 Fe(최고 13 mg/L)와 Mn 농도(최고 2.8 mg/L)를 보고하고 환원 환경에 의한 결과로 해석하였다. Chae *et al.*(2004)는 농업활동이 활발한 금강 유역의 층적 대수층 지하수에서 최고 54 mg/L의 Fe와 4.0 mg/L의 Mn이 존재함을 보였다.

이번 연구에서는 하천변 층적 대수층에 설치된 다중심도관정(multilevel monitoring well)을 이용하여 높은 농도의 Fe와 Mn이 나타나는 구간을 중심으로, Fe와 Mn의 용존 농도를 증가시키는 주요 요인으로서 산화-환원 과정을 산화-환원 관련 화학종과 현장 측정 항목을 이용하여 특성화하고, Fe와 Mn 농도를 조절하는 기작으로서 Fe와 Mn 광물의 용해 평형을 평가하였다.

2. 연구지역

연구지역은 전주시 덕진구 도덕동에 위치한 만경강 하천변 부지에 위치한 범람원 지역으로 논, 밭, 비닐 하우스 등 경작 활동이 활발하며 인근에 중소규모 축사가 존재한다(Fig. 1). 이 지역은 중생대 추라기 화강암이 기반암으로 광범위하게 분포하고 있다(Lee *et al.*, 1997). 그러나 조사 지역 인근에서는 지표에 드러난 노두가 거의 존재하지 않는다. 하천변 지역은 과거에 사행천이었다가 하천제방 공사를 하면서 하천을 곧게 만들고 양안으로 계방을 쌓아 현재의 모습이 되었다. 북쪽으로부터 익산천이 합류하고 있고, 연구지역에서 6km 하류에는 조석에 의한 해수의 침투를 막기 위해 갑문이 설치되어 있다. 갑문은 집중 호우시에는 개방하고, 평시에는 닫아 놓음으로써 유량조절 및 관개시설의 기능을 한다.

연구지역의 토양은 전체적으로 실트질 또는 점토질 층이 협재되어 있는 모래층이 지표에서부터 7m 구간에 분포하고 있으며, 모래층 또는 자갈 모래층이 7~15m 사이에 분포하고 있다. 자갈 모래층 하부에는

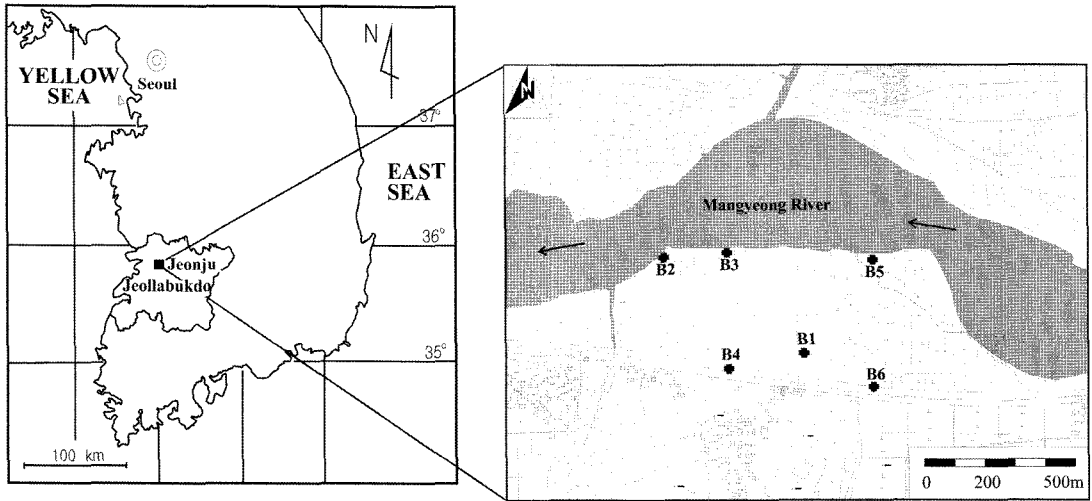


Fig. 1. Sample location of groundwater in the alluvial aquifer near the Mangyeong River.

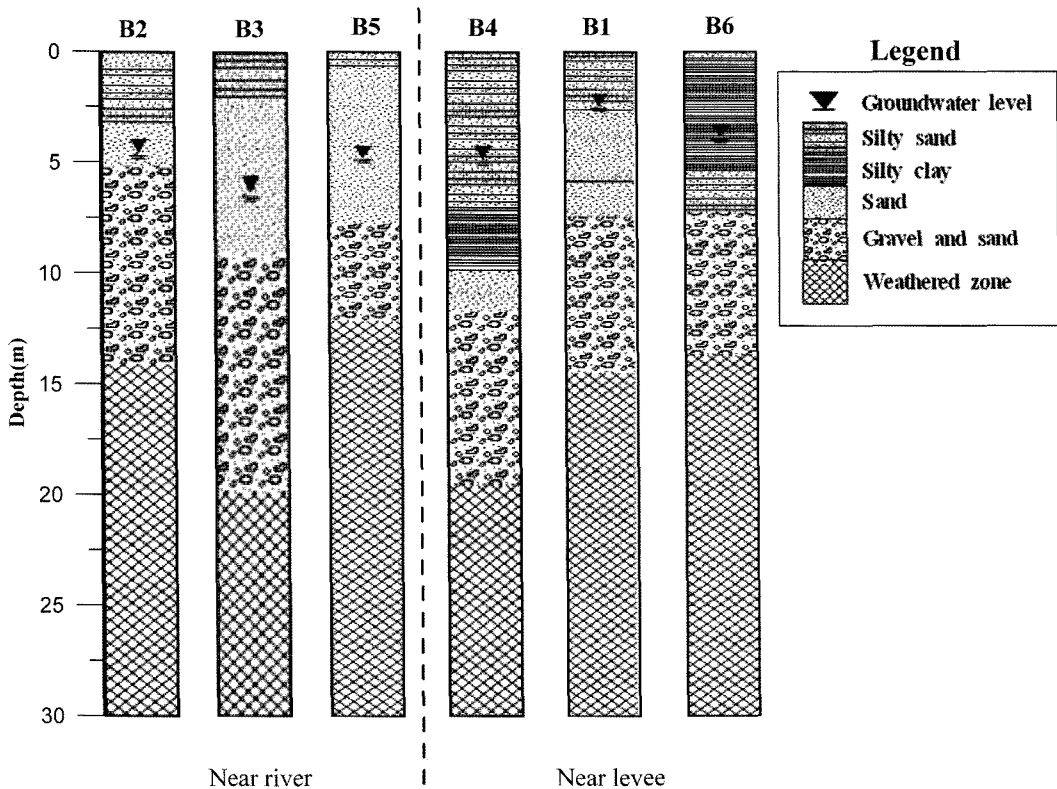


Fig. 2. Lithologic profiles of the alluvial aquifer.

이 지역의 기반암인 화강암의 풍화대가 존재한다. 실트질 또는 점토질 층들이 협재되어 있는 것으로 보아 유수에 의해 퇴적된 충적층으로 해석된다(Fig. 2).

조사 지역에서 충적 지하수계의 심도에 따른 수직적 변화와 하천과의 거리에 의한 수평적 변화 연구를 위해

6-7개 종류의 심도로 구성된 다중 심도 관측정(Multi-level monitoring well)을 30 m 심도까지, 하천변 10 m 이내에 3개소, 하천변으로부터 약 400 m 지점 제방 근처에 3개소를 설치하였다. 이 지역의 수리지질학적 특성에 대해서는 Ha *et al.*(2006)에 의해 연구된 바 있다.

3. 조사와 분석 방법

지하수 시료 채취는 2005년 3월 8일부터 11일까지 4일에 걸쳐 6개 다중 심도 관정에서 총 33개 지점에 대해 실시하였다. 다중 심도 관측정은 20-30 m 심도까지 설치되었으며 각각의 관측정은 25 mm 또는 6 mm 구경의 6개의 다중 심도 관정으로 구성되어 있다(Ha *et al.*, 2006). 하천수와 각 관정의 수위를 자동 수위 관측기(diver, Van Essen Instrument)를 이용하여 약 2개월간 관찰하였다. 연동펌프(peristaltic pump)를 이용하여 관정으로부터 지하수를 채수하였으며, 지하수 시료의 온도, pH, 전기전도도(EC, electrical conductivity), 용존 산소(DO, dissolved oxygen)를 flow-through cell을 이용하여 지하수가 흐르는 상태에서 현장에서 측정하였다. 현장 수질 항목으로 볼 때 양수 초기와 후기의 수질 변화는 크지 않았으며 대체로 5분 이내에 안정되었고, 과잉 채수로 인한 지하수 유동 변화를 막기 위해 수질이 안정된 후 즉시 시료를 채취하였다. 변화기 쉬운 산화-환원 민감 화학종에 대해서는 현장에서 휴대용 분광광도계(portable spectrophotometer, DR2400, HACH)를 이용하여 측정하였다. Fe(II) 이온에 대해서는 1,10 phenanthroline method를, S(-II) 이온에 대해서는 methylene blue method를 이용하였다(American Public Health Association, 1999). 채취한 시료는 0.2 μm 공극의 여과지로 여과하고, 여과된 시료는 분석목적에 맞게 산처리를 하였다.

지하수의 용존 성분 분석은 이온 크로마토그래피 시스템(ICS-1500, Dionex)을 이용하여 양이온과 음이온을 분석하였다. 음이온은 AS14 column과 Na_2CO_3 - NaHCO_3 eluent 용액을 사용하였다. 양이온은 CS12A column과 Methanesulfonic acid eluent를 이용하여 분석하였다. Fe(total)와 Mn은 한국지질자원연구원서 atomic absorption spectroscopy(AAS)(Perkins Elmer 3100)를 이용하여 분석하였다. Fe(III) 이온 농도는 Fe(total) 농도에서 현장에서 측정된 Fe(II) 이온 농도를 뺀 값으로 결정하였다. DOC(Dissolved Organic Carbon)은 Total Organic Carbon Analyzer(TOC-VCPH, Shimadzu)를 이용하여 분석하였으며, DOC 시료 채취용 bottle은 10% 황산으로 산처리 후 500°C에서 6시간동안 가열하여 불순물을 제거하였다. DOC을 측정하기 위해 사용되는 여과지(Glass fiber filter, GF/E, 0.7 μm , Whatman)는 400°C에서 6시간동안 알루미늄호일 안에서 가열하여 처리하였다(Wang *et al.*, 2004). 시료는 여과 후 진한 황산으로 산처리하여 보존하였다(Parks and Baker, 1997).

하천변 층적층에서 심도별로 채취된 퇴적물시료에 대해 Fe, Mn, 유기물 함량(Organic matter; OM)을 측정하였다. 퇴적물의 유기물은 Loss-On-Ignition Method를 이용하여 분석하였다(Ben-Dor and Banin, 1989). 퇴적물내에서 생물지구화학적으로 쉽게 이용될 수 있는 Fe와 Mn 함량을 추정하기 위해 상온에서 0.5 M HCl로 24시간동안 추출하는 방법을 이용하여

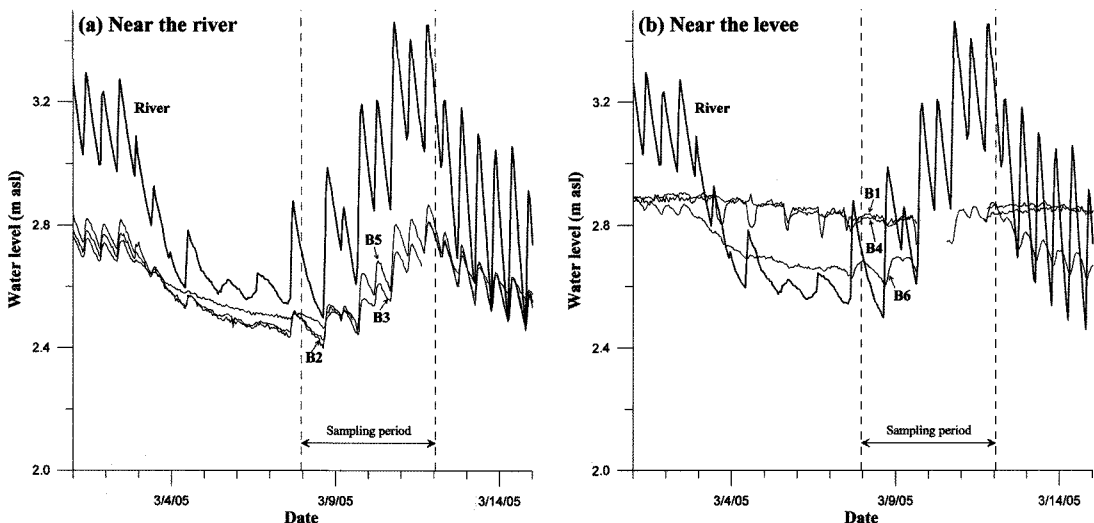


Fig. 3. Variation of groundwater levels for the wells (a) near the river, and (b) near the levee compared to the river water level. The groundwater levels were measured at the depths of 9, 9, 11, 14, 10, and 11 m for B1, B2, B3, B4, B5, and B6, respectively.

퇴적물을 처리하였고, 추출액을 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. Heron *et al.*(1994)은 이 방법을 퇴적물에 적용할 경우 FeS, siderite 내의 Fe(II) 일부와 ferrihydrite내의 Fe(III)를 추출할 수 있음을 보여주었다. 이번 연구에서는 퇴적물내의 Fe에 대해서는 Fe(II), Fe(III)를 구분하지 않고 총량으로 정량하였다.

측정된 지하수의 화학성분 농도를 바탕으로 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 1999)를 사용하여 지하수의 실제 화학종 농도와 광물의 포화도 (Saturation Index)를 계산하여 Fe와 Mn의 용해 평형

에 대하여 조사해 보았다. 산화-환원 상태의 평형을 평가하기 위해 측정된 산화-환원 쌍의 산화 환원 종들의 농도와 Nernst 방정식을 이용해서 각각의 산화-환원 쌍에 대한 평형상태에서의 산화-환원 전위를 계산하였다(Stumm and Morgan, 1996).

4. 결과와 토의

4.1. 수리지구화학적 특성

조사 지역은 하천변 층적층에 농경지가 발달해 있어

Table 1. Hydrogeochemical data of groundwater collected from multilevel monitoring wells in the study area

Well No.	Depth (m)	T(°C)	pH	DO (mg/L)	HCO ₃ ¹⁾ (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	Mn (mg/L)	Fe(II) (mg/L)	Fe(III) ²⁾ (mg/L)	S(-II) (µg/L)	DOC ³⁾ (mg/L)
B1	6	15.5	5.18	3.6	39.7	51.7	3.6	0.29	N.D.	0.03	11	2.2
	9	16.1	5.68	0.9	62.7	67.4	5.0	1.91	0.51	0.02	2	0.8
	12	15.5	6.34	0.8	157.8	18.0	0.1	3.29	29.62	2.28	5	3.5
	18	15.4	6.07	2.8	145.2	23.6	0.2	2.49	0.06	0.08	4	6.2
	22	15.3	7.39	4.9	326.8	9.73	0.1	0.23	0.10	0.01	3	5.1
	27	15.6	7.38	1.1	318.7	10.9	0.1	0.24	0.07	0.05	14	1.6
B2	7	14.3	6.08	2.4	116.1	80.2	0.1	2.78	25.63	1.98	5	1.4
	9	14.2	6.12	0.5	133.8	79.2	0.1	2.79	31.38	1.73	14	0.7
	13	14.2	6.61	1.6	194.0	46.5	0.2	4.59	18.63	1.88	27	6.5
	18	14.4	6.63	0.5	167.9	35.6	0.2	3.29	13.50	0.10	20	5.1
	22	14.4	6.96	0.2	202.8	24.0	0.1	0.72	6.63	N.D.	21	4.3
B3	8	14.9	5.49	0.4	28.4	60.5	32.1	0.54	0.02	N.D.	8	1.6
	11	13.9	5.59	0.3	42.5	59.7	10.2	1.24	0.04	N.D.	N.D.	0.4
	14	14.5	7.1	0.2	183.5	44.7	0.1	0.12	0.26	N.D.	8	5.5
	16	14.7	7.42	0.4	210.6	45.2	0.2	0.11	0.06	N.D.	7	6.6
	19	13.7	7.57	0.2	210.8	48.5	0.1	0.08	0.37	N.D.	34	2.4
B4	8	14.3	5.83	0.4	153.0	21.7	N.D.	0.99	7.63	N.D.	16	2.4
	9	15.6	5.83	0.3	150.4	67.0	0.1	1.43	18.88	N.D.	11	1.1
	14	15.2	6.02	0.3	110.5	87.2	0.1	2.00	20.13	N.D.	13	0.9
	19	14.0	6.13	0.2	129.9	81.5	0.3	1.91	14.75	N.D.	5	5.5
	24	15.2	6.67	0.8	163.8	26.1	0.4	0.14	0.45	N.D.	78	1.6
B5	6	16.7	5.19	1.7	23.2	60.1	5.0	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	0.2
	8	15.9	5.25	0.3	26.4	81.0	17.6	0.32	0.02	N.D.	2	0.9
	10	16.8	5.94	0.3	76.7	82.2	0.4	3.12	29.00	11.5	5	0.4
	17	15.6	6.01	0.2	92.3	83.2	0.2	0.46	0.97	0.09	2	5.8
	24	15.4	6.94	0.5	203.2	8.8	0.0	0.16	0.02	0.10	1	4.7
	30	16.4	6.67	0.2	205.2	7.8	N.D.	0.12	0.19	0.03	33	1.6
B6	5.5	14.2	5.83	6.1	86.4	5.3	0.2	0.56	2.75	1.32	12	1.0
	8.5	14.1	6.45	0.4	202.2	0.1	0.1	1.99	36.98	5.43	4	2.9
	11	14.6	6.52	0.5	158.6	0.2	0.1	2.39	32.98	2.13	14	1.5
	14	14.2	6.81	0.5	129.9	5.1	N.D.	0.60	1.58	0.22	2	2.2
	21	14.3	6.89	1.1	127.5	6.3	0.0	0.42	0.05	N.D.	1	2.9
	27	14.7	6.45	0.2	114.4	6.5	N.D.	0.04	0.17	N.D.	31	0.4

¹⁾Determined as total alkalinity.

²⁾Determined by subtraction of ferrous ion concentration from the total Fe concentration.

³⁾Dissolved Organic Carbon.

*N.D.: not detected.

하천에 의한 영향 이외에도 농업 활동에 따른 영향이 있을 것으로 기대된다. 충적층은 주로 모래 또는 실트 층으로 구성되어 있으며 7~15 m 심도 구간에 자갈과 모래층이 존재하여 주 대수층을 형성하고 있다(Fig. 2). 이 구간에 대해 시료 채취 기간 전후에 하천수위와 각 관정들의 지하수 수위를 비교하면, 하천쪽에 위치한 관정들의 지하수위는 하천수위보다 낮아 지하수 유동이 하천에서 관정 방향일 것으로 예상되지만, 제방쪽에 위치한 관정들의 지하수위는 시기에 따라 하천수위보다 높기도 하고 낮아지기도 하여 일정한 관계를 보여주지는 않는다(Fig. 3). 하천 수위 변동에 따른 지하수위 변

동 특성을 보면 하천쪽 관정들은 하천 변화에 반응하고 있지만 제방쪽 관정들은 상대적으로 반응성이 낮다. 지하수 관정간의 지하수위 관계를 보면 제방쪽 관정들이 하천쪽 관정보다 높은 수위를 보여주고 있다. 따라서 조사 지역에서의 만경강의 하천 형태는 단순한 이득 하천(gaining stream)과 손실 하천(losing stream)으로 규정하기는 어려우며, 지하수 유동 방향과 지하수에 대한 하천의 영향도 시간과 공간적으로 상당히 불균질하다고 할 수 있다. 조사 지역에서 이러한 하천수와 주변 지하수계의 상호 작용은 Ha *et al.*(2006)에 의해 수위 시계열 자료를 이용한 상관 분석을 통해 평가된 바 있다.

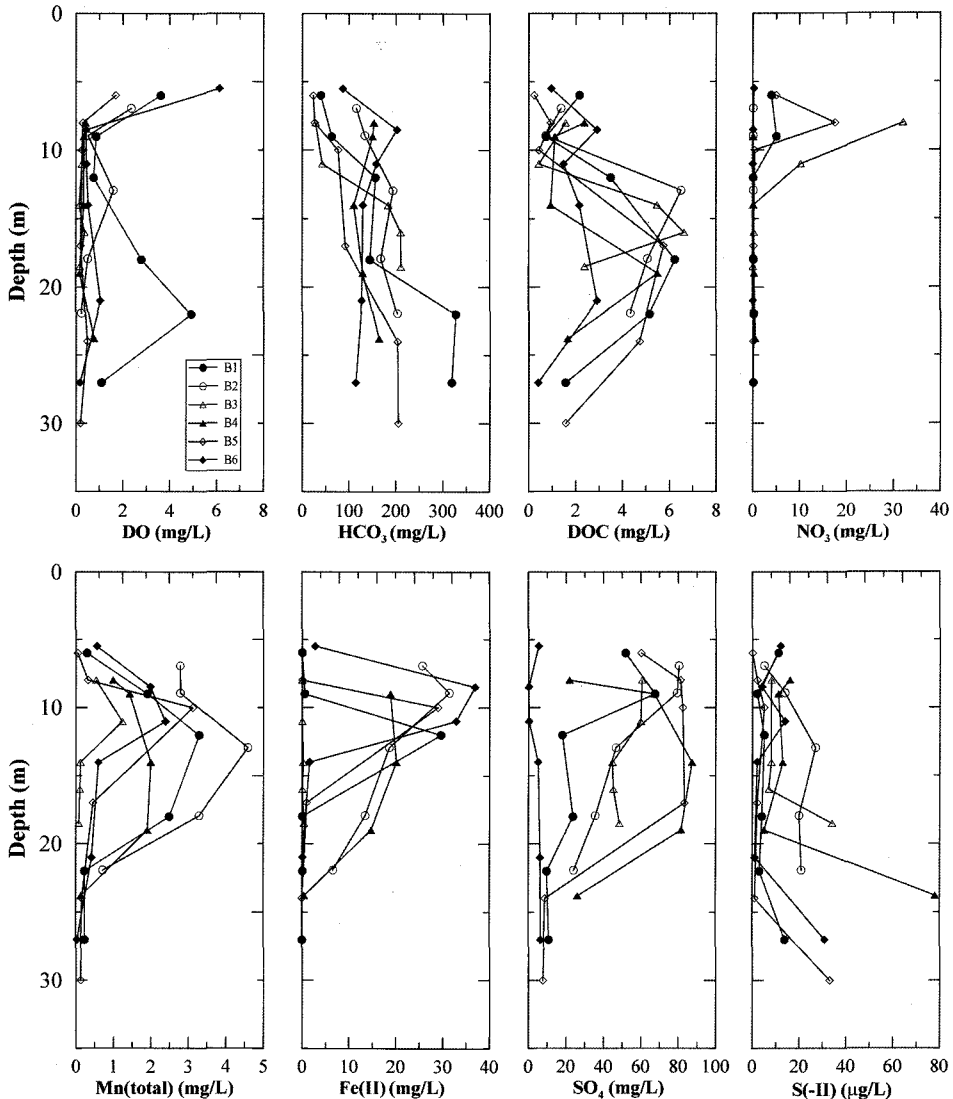


Fig. 4. Vertical distribution of redox-sensitive species in groundwater. Wells near the river were shown as open symbols (B2, B3, B5) and wells near the levee were shown as solid symbols (B4, B1, B6).

지하수의 지구화학적 특성은 현장수질과 용존 성분의 농도 모두에서 심도별로 큰 차이를 보인다(Table 1). Fig. 4는 산화-환원 작용에 의해 영향을 받을 수 있는 성분의 심도별 분포 특징을 보여준다. pH는 심도가 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 보인다. DO는 전체적으로 1mg/L이하이나 최상부층이나 일부관정 하부에서 높은 값을 보인다. 따라서 산화-환원 환경은 대체로 혐기성(anaerobic) 조건이 우세하다고 할 수 있다. HCO₃⁻는 전체적으로 심도에 따라 증가하는 경향을 보인다.

용존 Fe는 매우 특징적인 심도에 따른 변화를 보이고 있다(Fig. 4). 10~20 m 구간에서 상당히 높은 Fe(II) 농도를 보이며 10 m 부근에서 가장 높은 농도(14~37 mg/L)를 보인다. 하지만 그 외 구간에서는 1 mg/L이하의 농도로 나타난다. Mn의 경우 Fe(II)의 농도가 높은 10 m 부근에서 가장 높은 농도(1~4 mg/L)를 나타낸다. SO₄²⁻는 10~20 m 구간에서 높은 농도를 보이나 하부에서는 급격히 감소하는 반면 S(-II)는 하부에서 급격히 증가하여 관정 하부에서 SO₄ 환원 작용이 활발함을 지시한다(Christensen, *et al.*, 2000). S(-II)의 검출 농도가 수십 µg/L이내로 이 구간에서 상부구간에 비해 감소한 SO₄ 농도에 비해 월등히 작은 것은 S(-II) 농도가 Fe를 포함하는 황화광물들의 용해 평형에 의해 조절됨을 시사한다(Jakobsen and Postma, 1999). NO₃⁻는 지표에서의 농업 활동에 의해 상당량이 대수층으로 침투될 가능성이 크다. 그러나, 최상부 구간을 제외하고는 거의 검출되지 않아 탈질작용이 활발하게 일어날 가능성을 지시한다. 그러나 이의 직접적인 확인을 위해서는 NO₃⁻의 질소와 산소에 대한 동위원소 조성 연구가 수행되어야 한다.

일반적으로 하천이 손실 하천인 경우 하천변 대수층에 하천의 영향이 크게 미치게 되므로, 지하수의 수질은 하천에서의 거리에 따라 크게 변하게 된다(Jacobs *et al.*, 1988; Massmann *et al.*, 2004). 그러나 조사 지역에서 하천쪽과 제방쪽 관정들의 수질 특성을 비교하면 두 그룹간의 수질 특성이 차이는 뚜렷하지 않다. 이것은 하천수와 지하수의 상호 작용이 일정한 형태를 가지지 않고 시간적이나 공간적으로 불균질하여 하천으로부터의 거리에 따라 수질의 차이가 현저히 나타나지 않기 때문인 것으로 보인다.

4.2. 퇴적물내 유기물, Fe, Mn 함량

Table 2는 다중심도관정을 시추하면서 심도별로 채취한 퇴적물의 유기물(organic matter)과 Fe, Mn의

함량을 나타낸 것이다. 유기물은 지하수위를 기준으로 함량이 급격히 감소한다. 이것은 유기물의 근원이 상부 토양층임을 지시한다. 농업활동에 의해 경작지에 살포되는 유기질 비료나 하천수 범람에 따라 공급되는 유기물 등이 상부 토양층에 축적되었다가 하부로 이동하는 침투수(infiltration water)에 의해 하부 대수층으로 공급되는 것으로 보인다(Thurman, 1985).

Heron *et al.*(1994)에 의해 제시된 대수층에 나타날 수 있는 철 산화물의 종류와 색을 이용하여, 연구 지역의 퇴적물의 색을 분석하여 보면, B4를 제외하고 0~6 m 깊이의 퇴적물들은 노란색 내지 붉은 갈색을 띠고 있는 것으로 보아 Fe(III) 산화물이 존재하는 것을 알 수 있으며, 6~15 m 심도 구간의 퇴적물들은 녹색 내지 검은색으로 Fe(II)와 Fe(III)가 혼합되어 나타나는 것을 알 수 있다. Fe(II)와 Fe(III)의 산화물이 혼합되어 나타나는 6~15 m 심도 구간은 Fe 환원 작용에 의해 Fe(II) 산화물이 생성되는 것으로 보인다. 15 m 심도 하부 구간에서 다시 전반적으로 갈색 계통의 색이 나타나 Fe(III) 철산화물이 우세해지는 것으로 보인다. 따라서, 지하수의 Fe(II) 이온 농도와 비교해 볼 때(Fig. 4), 퇴적물내에서 전체적으로 Fe(III) 광물이 우세하지만, 10 m 부근 심도 구간에서는 Fe(III)의 환원에 의해 퇴적물 표면에 Fe(II) 광물의 침전이 일어나는 것으로 추정된다. 그러나 이러한 색에 의한 철산화물 평가는 정성적이고 특히 광물 단종이 아니라 환경 시료와 같이 복잡한 매질에서는 정확한 정보를 제공하지 못하므로 철산화물의 구체적인 광물상을 확인하기 위해서는 XRD, 전자현미경 등의 다양한 고체 특성화 연구가 수행되어야 한다.

이번 연구에서 사용한 퇴적물에 대한 추출은 Heron *et al.*(1994)에서와 같이 혐기 환경에서 실시되는 않았다. 따라서 Fe(II)와 Fe(III)를 구분하여 정량하지 않고 Fe(total)로서 정량하였다. 따라서 추출된 Fe가 미생물에 의해 전자수용체로 이용되는 Fe(III)의 양을 지시한다고 볼 수는 없다. 다만, 퇴적물내의 전반적인 Fe 함량을 추정하기 위한 자료로 이용하였다. 위의 퇴적물내의 철산화물 색에 의한 구분을 보면 Fe(III)가 대체로 Fe(II)에 비해 우세하므로 10m 부근을 제외하면 퇴적물에서 측정된 Fe(total)의 함량은 Fe(III)의 함량과 관련이 클 것으로 추정된다. 퇴적물내 Fe(total)의 함량 변화를 살펴보면, 지표에서 각 관정의 지하수면까지 농도가 감소하고 5~10 m 심도 구간에서 가장 낮은 값을 보이고 더 심부로 가면 약간 상승하는 경향을 보인다(Fig. 5). 지하수면 아래에서의 Fe(total)농도는 일부

Table 2. Continued.

Depth(m)	B4			B5			B6					
	Fe(mg/g)	Mn(mg/g)	OM(%)	Color	Fe(mg/g)	Mn(mg/g)	OM(%)	Color	Fe(mg/g)	Mn(mg/g)	OM(%)	Color
0.0	2.60	0.27	5.13	black	1.80	0.12	0.82	yellowish-brown	2.49	0.237	3.82	reddish-brown
1.5	3.36	0.20	2.15	black	1.99	0.10	0.96	yellowish-brown	2.29	0.131	2.61	reddish-brown
3.0	3.33	0.22	2.37	black	2.04	0.11	0.36	yellowish-brown	1.72	0.042	4.35	reddish-brown
4.5	3.03	0.18	2.21	black	1.05	0.04	0.69	yellowish-brown	10.8	0.726	1.46	reddish-brown
6.0	4.95	0.12	2.10	green	2.52	0.03	0.33	yellowish-brown	1.96	0.038	0.90	reddish-brown
7.5	5.31	0.11	0.25	green	0.85	0.01	0.31	yellowish-brown	0.91	0.008	0.30	green
9.0	0.97	0.06	1.79	reddish-brown	1.36	0.02	0.46	green	1.21	0.015	0.41	green
10.5	6.30	0.25	1.24	green	2.08	0.05	0.84	green	1.57	0.028	0.33	green
12.0	2.66	0.06	0.28	green	2.00	0.07	0.57	green	2.12	0.023	0.34	green
13.5	6.90	0.09	0.71	green	1.86	0.08	0.88	green	1.14	0.026	0.66	yellowish-brown
15.0	1.25	0.02	0.63	green	1.65	0.08	0.50	yellowish-brown	3.24	0.044	0.61	yellowish-brown
16.5	1.77	0.05	0.51	yellowish-brown	2.19	0.08	0.60	yellowish-brown	1.75	0.068	0.79	yellowish-brown
18.0	1.50	0.05	0.53	yellowish-brown	1.93	0.07	0.60	yellowish-brown	2.84	0.065	0.57	yellowish-brown
19.5	2.68	0.07	0.83	yellowish-brown	4.35	0.24	0.48	yellowish-brown	2.70	0.069	0.39	yellowish-brown
21.0	2.01	0.09	0.94	yellowish-brown	4.38	0.27	0.48	yellowish-brown	2.03	0.059	0.42	yellowish-brown
22.5	2.89	0.08	0.50	green	2.35	0.09	0.47	yellowish-brown	1.91	0.064	0.37	yellowish-brown
24.0	2.88	0.06	0.42	gray	2.83	0.13	0.66	yellowish-brown	2.07	0.077	0.44	yellowish-brown
25.5	-	-	-	-	2.14	0.08	0.43	yellowish-brown	2.29	0.088	0.44	yellowish-brown
27.0	-	-	-	-	2.23	0.10	0.40	yellowish-brown	2.68	0.107	0.42	yellowish-brown
28.5	-	-	-	-	1.83	0.09	0.33	yellowish-brown	-	-	-	-
30.0	-	-	-	-	1.76	0.09	0.31	yellowish-brown	-	-	-	-

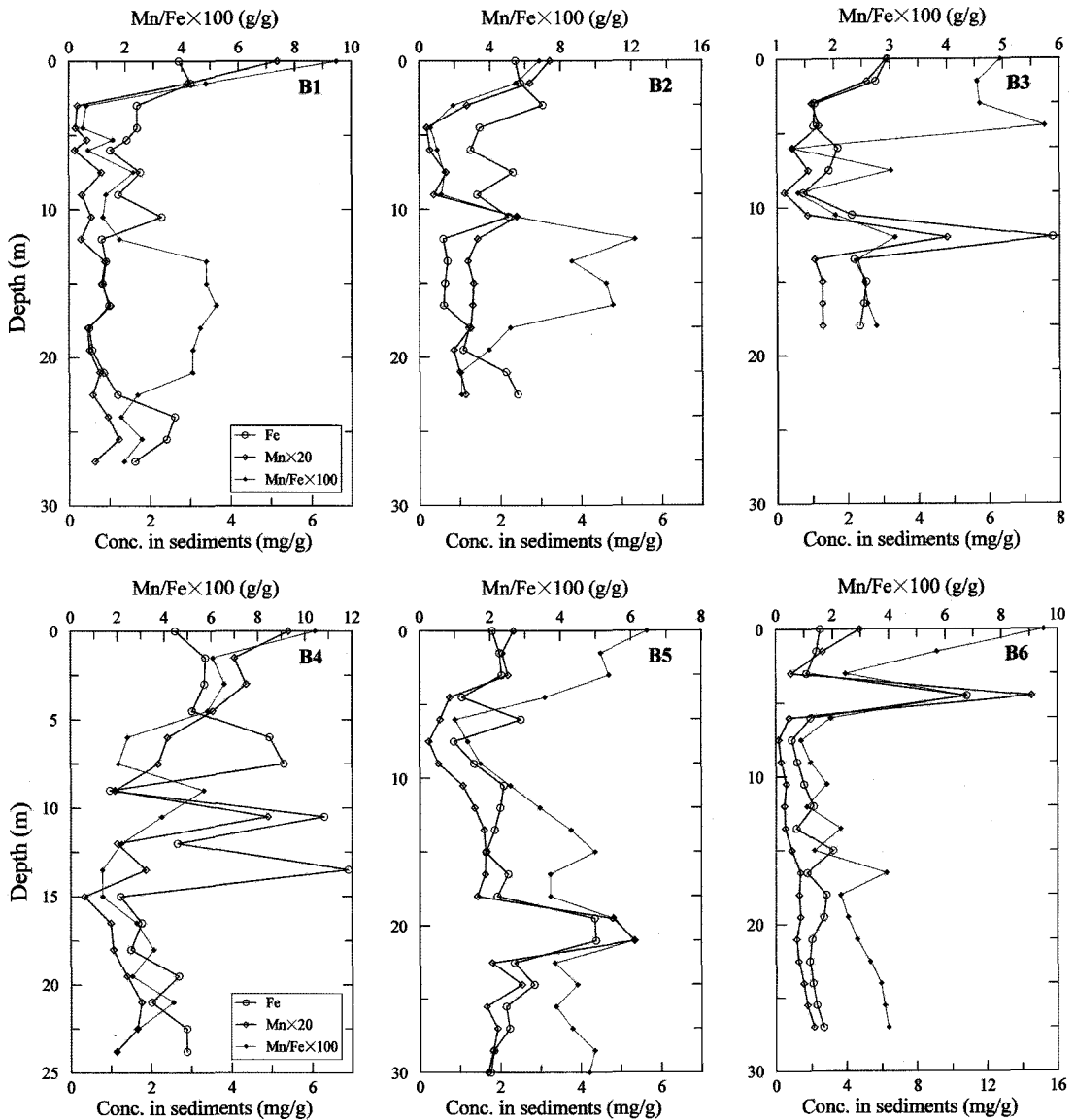


Fig. 5. Depth profiles of 0.5M HCl-extractable Fe, Mn in the sediments.

구간에서의 높은 함량을 제외하면 대체로 0.5~3 mg/g의 범위를 보인다. Mn은 심도에 따른 함량 변화가 Fe(total)와 유사한 경향을 보이며, 지하수면 아래에서 대체로 일부 높은 값을 제외하면 7~100 µg/g 범위를 보인다. 그러나, Mn은 지표에서 지하수면까지 감소하는 경향은 Fe보다 더 뚜렷하다(Fig. 5).

국내의 하천 퇴적물에 대해 본 연구에서의 추출법으로 조사된 사례가 없어 덴마크의 천부 사질 대수층에 대해 수행된 Albrechtsen *et al.*(1999)의 연구와 비교해 보면, 같은 추출 방법으로 측정된 퇴적물내의 Fe와

Mn은 각각 총농도기준으로 0.1~2 mg/g, 1~20 µg/g의 범위인 것으로 보고되어 만경강 지역의 퇴적물은 Albrechtsen *et al.*(1999)에서 연구된 사질 대수층보다는 높은 Fe와 Mn 함량이 높다고 할 수 있다. Fe와 Mn은 심도에 따른 변화 양상이 비슷하여 중량(g/g) 기준으로 Fe/Mn의 비는 지표에서 3m까지의 상부층에서는 10~20의 범위를 보이며, 3~10 m 구간에서는 30~200의 범위로 높은 수준을 보인다. 하부의 풍화대에서 Fe/Mn의 비는 20~50 범위이다. 전세계 평균 토양의 Fe/Mn 비인 약 42(Ure and Berrow, 1982)와

비교하면, 3~10 m 구간에서는 상대적으로 높아 일부 구간에서 Mn이 Fe에 비해 빈화되어 있음을 지시한다. Korfali and Davies(2004)는 하천 주변 범람원 지역에서 토양과 퇴적물의 Fe/Mn 비(중량 기준)를 조사하여, 토양에서는 70~280의 범위를 보이고 퇴적물에서는 96~240의 범위라고 보고하였는데, 만경강 지역은 3~10 m 구간이 이 지역과 유사한 Fe/Mn 비를 보이고 나머지 구간은 상대적으로 Fe/Mn 비가 낮다. 퇴적물내의 Fe와 Mn은 퇴적물의 입도에 따른 함량 차이를 관찰할 수 없으며, Fe의 농도가 Mn 보다 상당히 높게 나타난다. 조사 지역 대수층에서 Fe와 Mn 산화물은 퇴적층내에서 심도에 따라 상당량이 큰 변화 없이 분포하고 있어 지하수에서의 산화-환원 과정에서 Fe와 Mn 산화물의 가용성(availability)이 제한 요인(limiting factor)으로 작용할 가능성은 작다.

4.3. Fe, Mn과 관련된 산화-환원 화학종 분포

Fe와 Mn이 높은 농도로 나타나는 구간에서는 전자 수용체 역할을 할 수 있는 화학종들의 농도로부터 산화-환원 환경을 평가해 보면, DO는 1 mg/L이하로 혐기 또는 준혐기 환경이 우세하다. 이것은 범람이나 하천 수위 상승으로 인한 하천수 유입 등을 제외하고는 상부로부터 공급되는 DO량이 소비되는 DO량보다 작음을 지시한다고 할 수 있다. NO₃는 0.05~0.1 mg/L로 감소하는 경향을 보이고 있는데 상부 농경지로부터 상당량의 NO₃가 공급되는 점을 감안하면 탈질 작용이 Fe와 Mn이 높은 구간의 상부에서 활발하여 NO₃가 제거된 것으로 추정할 수 있다. 반면, SO₄는 하부에 비해 높고, S(-II) 이온이 검출되지 않는 것으로 보아, SO₄ 환원 작용은 활발하지 않은 것으로 보인다. 따라서 이 구간에서는 가장 우세한 산화-환원 과정은 Fe와 Mn 환원 과정이라고 할 수 있다.

미생물의 기질(substrate) 수준을 지시하는 DOC의 함량은 하부 구간에 비해 상대적으로 낮다. Groffman and Crossey(1999)는 하천변 충적층에서 대수층 상부 수m 범위에서 acetate, formate, oxalate등의 저분자 유기산의 함량이 더 높은 수직적 분포를 가짐을 조사하여, 상부 비포화대의 유기물의 풍부한 층에서 종속 영양 미생물들이 기질로 활용할 수 있는 유기산 형태로 유기물이 하부로 공급됨을 보여 주었다. 퇴적물내 유기물 함량 분포는 이러한 상부에서 하부로의 유기물의 이동 과정이 조사 지역에서도 우세함을 뒷받침한다(Fig. 5). 따라서, 이 구간에서는 주로 Fe(III) 산화물을 전자 수용체로 이용하여 Fe(II)를 생성하는 생물지구화학적

인 반응이 매우 활발하게 일어나 유기물을 소모하는 iron reduction 작용이 활발함을 의미한다. 이와 같이 특징적으로 높은 Fe(II) 농도가 나타나는 것은 Chappelle and Lovley(1992)에 의해 제시된 Fe(III) reducing bacteria의 활동 특성으로 설명될 수 있다. 즉, Fe(III)-reducing bacteria가 퇴적물의 Ferric oxyhydroxide를 전자수용체로 하여 활발히 활동함으로써, 용존 H₂, formate, acetate등의 농도를 낮추어 sulfate reducing bacteria의 활동을 막게 된다. 또한 하천 퇴적물(Lovely and Phillips, 1987)과 대수층 퇴적물(Chappelle and Lovley, 1992)의 연구에서 Fe reduction은 sulfate reduction과 methane 생산 과정을 방해하는 것으로 나타났다. 실제로 이번 조사에서도 Fe(II) 농도가 높은 구간에서는 SO₄ 농도가 높고, S(-II)는 검출되지 않아 SO₄ 환원 활동이 Fe(III) 환원에 비해 상대적으로 적은 것으로 보인다. 또한 formate와 acetate 등의 유기산이 대부분을 차지하는 DOC 함량도 이 구간에서 감소하게 된다. 이 구간 하부에서는 Fe(II) 농도는 감소하게 되고, DOC 함량은 증가한다(Fig. 4).

조사 지역에서 심도 10~20 m 부근에서만 Fe와 Mn의 환원 작용이 활발하게 일어나는 것은 열역학적으로 유리한 전자수용체의 가용성(availability)으로 설명될 수 있다. Stumm and Morgan(1996)이 제시한 미생물에 의해 매개되는 산화-환원 sequence상에서 우선적으로 사용될 수 있는 전자 수용체인 O₂와 NO₃는 지표로부터의 침투수로부터 공급될 수 있는데, 이들을 전자수용체로 하는 산화-환원 과정이 이 구간 상부에서 활발히 일어나 O₂와 NO₃가 소진되어 심도 10 m 부근 구간에서는 퇴적물내의 Fe(III) 산화물과 Mn(IV) 산화물을 전자 수용체로 이용하는 생물지구화학적인 환원 작용이 가능해지게 된다. 조사된 지하수의 NO₃의 농도는 대부분 낮지만, NO₃가 상당한 수준으로 나타나는 구간에서는 용존 Fe의 농도는 매우 낮으나, 동일한 관정에서 인접한 구간이라도 NO₃ 농도가 낮은 구간에서는 용존 Fe의 농도는 급격히 증가한다(Fig. 6a). 이것은 NO₃가 존재할 경우에는 NO₃가 선택적으로 먼저 전자수용체로 이용됨을 의미한다. 용존 Fe의 농도가 높은 구간에서 SO₄ 환원 작용은 열역학적으로 불리하고 또 DOC 농도가 Fe(III) 환원에 비해 더 많은 양이 요구되므로 일어나기 어렵다(Chappelle and Lovley, 1992). 따라서 Fe와 Mn 환원 과정은 별다른 제한 요인이 없이 진행되고, 환원 반응 생성물인 Fe(II)와 Mn(II)는 다음에 기술하게 될 Fe(II) 광물들과 Mn(II) 광물들의 용해 평형에 의해 조절될 수 있는 수준까지

농도가 높아지게 된 것으로 볼 수 있다.

용존 Fe(II)와 Mn의 분포를 비교해보면, 대체로 두 원소는 심도에 따라 유사한 농도 변화 양상을 보이고 있다. 그러나 Mn은 Fe가 거의 검출되지 않는 구간에서도 상당한 수준의 농도를 보인다(Fig. 6b). 특히 B3 관정의 경우는 용존 Fe는 전구간에서 농도가 낮지만 Mn은 10 m 부근에서 높은 농도를 보인다. 이것은 산화-환원 sequence상에서 Mn(IV) 산화물의 환원이 Fe(III) 산화물의 환원보다 열역학적으로 유리하여 산화물내의 Mn(IV)이 선택적으로 먼저 전자 수용체로 이

용되어 나타난 결과로 볼 수 있다. 이와 같은 Mn의 Fe에 대한 상대적인 특성은 퇴적물내의 원소 함량과의 비교에서도 나타난다. 퇴적물내의 Mn/Fe비는 특징적으로 다른 심도 구간에 비해 지하수면 부근에 해당되는 5-10 m 구간에서 상대적으로 낮은 값을 보인다(Fig. 5). 이것은 퇴적물내의 Mn이 Fe에 비해 선택적으로 환원되어 빈화된(depleted) 것으로 추정할 수 있다.

4.4. 산화-환원 평형

지하수내에서 일어나는 여러 산화-환원 반응의 평형

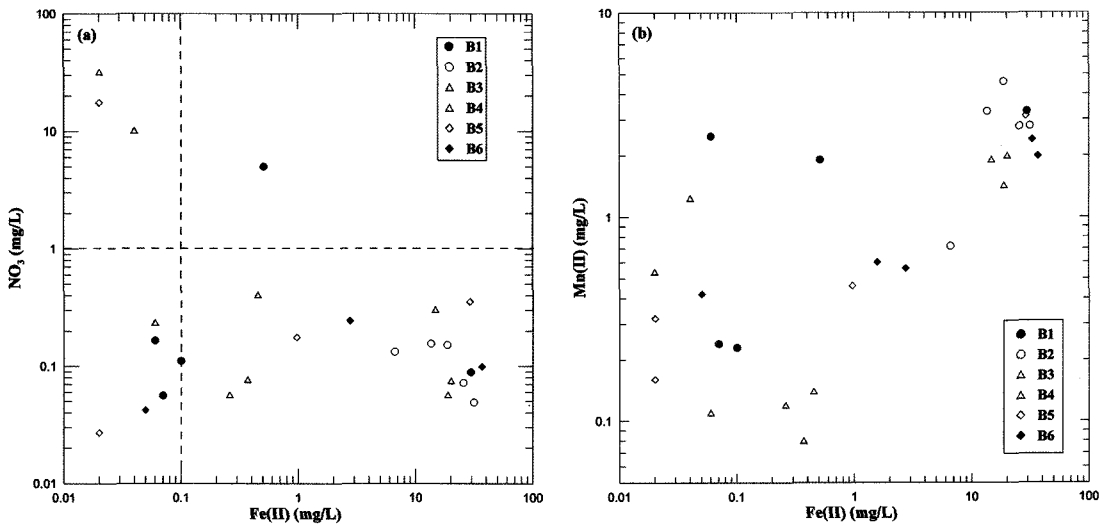


Fig. 6. Comparison of dissolved concentrations between redox sensitive species. (a) NO₃ versus Fe(II), (b) Mn versus Fe(II).

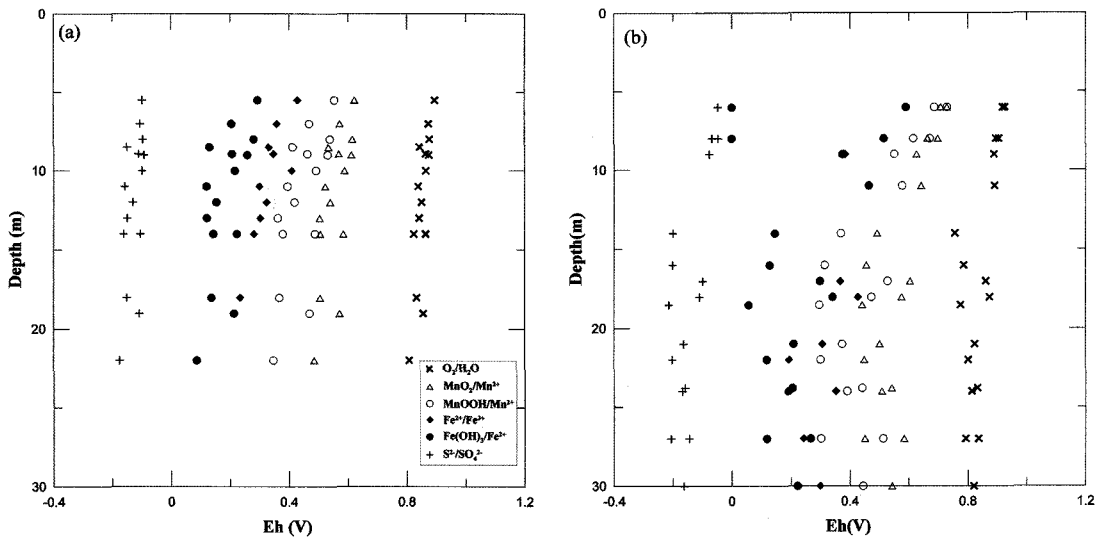


Fig. 7. Redox potentials (Eh) calculated from various redox couples for each monitoring wells along the depth. (a) high Fe zone, (b) low Fe zone.

상태를 평가하기 위해서 열역학자료는 WATEQ4F(Ball and Nordstrom, 1991) 데이터베이스를 이용하고, 모델링은 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 1999)를 이용하여 산화-환원 전위(Eh)를 지하수 환경내에서 가능한 산화-환원 쌍(redox couples)에 대해 계산하였다. Fe에 대해서는 Ferrogenic zone의 기준으로서 1.5 mg/L의 Fe(II) 이온 농도(Christensen *et al.*, 2000)로 high Fe zone과 low Fe zone으로 구분하여 표시하였다(Fig. 7). Mn에 대해서는 MnOOH/Mn²⁺, MnO₂/Mn²⁺의 산화-환원 쌍들에 대해 산화-환원 전위를 계산하였다(Bourg and Bertin, 1994). 예를 들어, Fe(OH)₃(a)/Fe²⁺ 산화-환원쌍에 대해 15°C에서의 Eh는 다음식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{Fe(OH)}_3(\text{a}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- &= \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{Eh} &= E_0 + 2.303\text{RT}/\text{F} \cdot \log \left(\frac{\alpha_{\text{H}^+}^3}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \\ &= E_0 - 2.303\text{RT}/\text{F} \cdot [3\text{pH} + \log a_{\text{Fe}^{2+}}] \\ &= 1.04 - 0.0572 \cdot [3\text{pH} + \log a_{\text{Fe}^{2+}}] \text{ at } 15^\circ\text{C} \end{aligned}$$

where, Eh=redox potential(V)
E₀=standard electrode potential(V)

측정된 Fe(II) 농도로부터 계산된 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 와 pH를 안다면 위 식으로부터 지하수에서 Fe(OH)₃(a)/Fe²⁺ 산화-환원쌍에 대한 Eh를 계산할 수 있다.

Fe(OH)₃/Fe²⁺와 Fe²⁺/Fe³⁺ 쌍을 이용하여 계산한 Eh는 서로 비슷한 값을 나타낸다. 특히, high Fe zone에서 Fe와 관련된 산화-환원쌍들로부터 계산된 전위가 low Fe zone에 비해 더 가깝게 일치하고 있다. Fe와 관련된 여러 산화-환원 쌍으로부터 계산된 Eh와 O₂/H₂O와 SO₄/S(-II)쌍으로부터 계산된 Eh가 큰 차이를 보이는 것은 각 산화-환원 쌍간에 비평형 상태가 유지되고 있음을 의미한다. Nicholson *et al.*(1983)은 매립지 침출수로 오염된 천부 대수층에서 Pt 전극으로 측정된 Eh와 Fe(OH)₃(a)/Fe²⁺쌍을 이용하여 계산한 Eh가 가장 유사하다고 보고하였다. 이것은 심부 지하수(Grenthe *et al.*, 1992)와 유기물로 오염된 사암 대수층(Thornton *et al.*, 2001)에서도 Fe농도가 높은 지하수에서 확인되었다. 이를 근거로 한다면, 10~20 m 심도의 높은 Fe 농도를 보이는 구간에서는 산화-환원 과정에 대해 지배적인 Fe(OH)₃/Fe²⁺쌍에 의해 계산된 전위가 Pt 전극으로 측정되는 Eh와 가장 유사할 것으로 추정된다. 따라서 O₂/H₂O와 SO₄/S(-II)쌍에 의한

Eh는 지하수의 전체(bulk) Eh와 비교할때 가장 큰 차이를 보여 가장 비평형 상태가 심하다고 할 수 있다. Mn²⁺/MnOOH(s)와 Mn²⁺/MnO₂(s)를 이용하여 계산한 산화-환원전위는 Fe가 포함된 산화-환원쌍에서 얻은 Eh보다 높다. 이것은 Mn을 포함하는 산화-환원쌍은 다른 산화-환원쌍과 비평형 상태에 있음을 의미한다. Bourg and Bertin(1994)의 연구에서도 하천변 층적 대수층에서 Pt 전극으로 측정된 Eh는 Mn 환원 작용에 의해 조절되지 않아 Mn은 산화-환원적으로 지하수 전체와 비평형 상태에 있음을 보였다.

4.5. Fe, Mn 광물에 의한 용해 평형

미생물에 의한 Fe(III)와 Mn(IV)을 포함하는 산화광물의 생물지구화학적 환원 과정을 통해 지하수내로 유입된 Fe(II) 이온과 Mn(II) 이온의 농도에 대한 광물들의 용해 평형의 효과를 알아보기 위해 PHREEQC를 이용하여 Fe와 Mn을 포함하는 산화광물, 탄산염광물, 황화광물을 포함하여 ferrihydrite(Fe(OH)₃(a)), siderite(FeCO₃), manganite(MnOOH), rhodochrosite(MnCO₃), mackinawite(FeS)에 대한 지하수의 포화도(Saturation Index; SI)를 계산하였다. 포화지수 계산을 위해 선정된 광물들은 기존의 하천변 층적 대수층 지하수와 관련된 참고 문헌에서 존재가 확인되거나 그 가능성이 크다고 평가된 광물들을 중심으로 선정하였으며 각각의 광물들에 대해서는 관련 연구를 제시하였다. 관측정에 따라 심도별로 도시하여 보면 대부분의 광물에서 불포화 상태가 우세하나 평형에 가깝거나 과포화인 구간도 존재한다(Fig. 8).

Fe(III)의 농도를 조절할 수 있는 Fe(OH)₃(a)는 대부분의 심도에서 과포화 상태에 있다. 이러한 과포화 상태가 나타나는 것은 Fe(OH)₃(a)의 결정도에 따라 달라질 수 있는 용해도(즉 초기 침전물과 ageing에 의해 결정도가 증가한 고체간), 유기물에 의한 Fe(III)의 착화합물 형성, Fe(OH)₃(a) 콜로이드 형성 등에 기인할 수 있다. 그러나 Fe(OH)₃(a)의 빠른 침전 속도를 고려하면, Fe(III) 이온은 대체로 Fe(OH)₃(a)에 의해 지하수내 농도가 결정된다고 할 수 있다(Stefansson *et al.*, 2005).

Siderite(FeCO₃)는 지하수 내에서 Fe(II)의 농도를 좌우할 수 있는 탄산염 광물이다(Amirbahman *et al.*, 2003). 연구 지역에서 siderite의 SI 값은 10~20 m 심도 구간에서 -2에서 +1의 범위로 평형 상태에 가깝고 하부에서 약간 감소하는 경향을 보여준다. 이것은 각 관정에서 측정된 Fe(II)의 농도분포와 일치하며

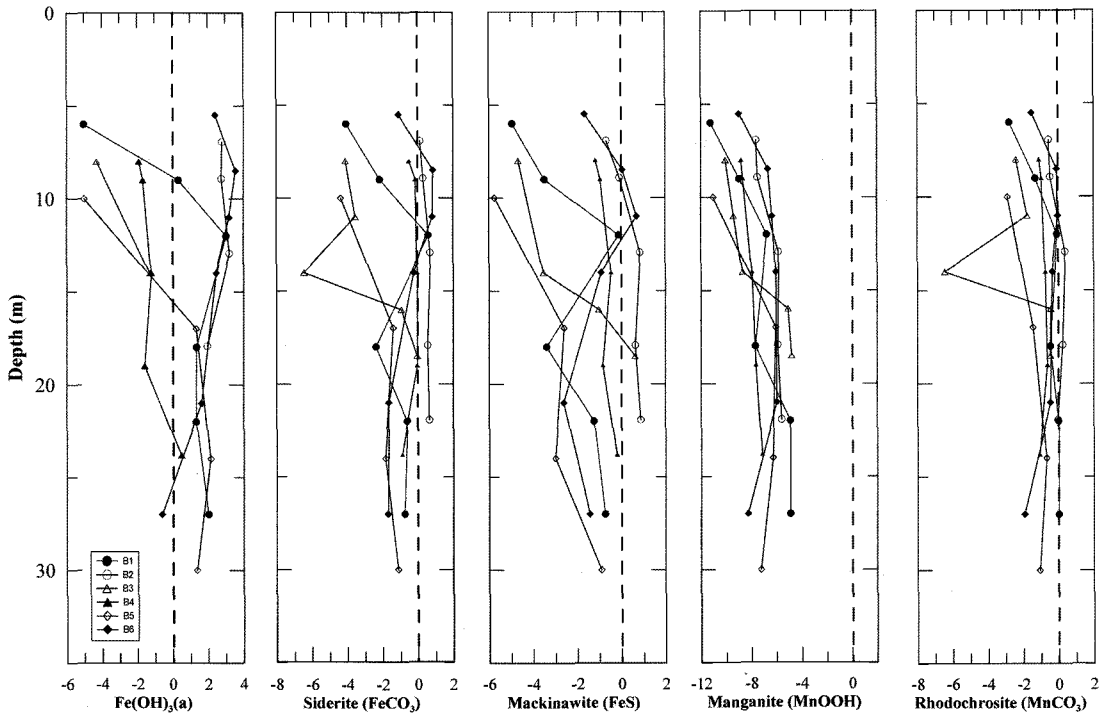


Fig. 8. Saturation states of groundwater with respect to Fe and Mn bearing minerals.

Fe(II)의 농도가 높은 10 m 부근에서는 SI가 포화 내지 과포화 상태를 나타낸다. Fe(II) 이온은 전술한 바와 같이 산화-환원 과정에서 대수층 퇴적물 입자를 피복하고 있는 ferric oxyhydroxide들의 환원과 용해에 의해 독립적으로 공급된다고 볼 수 있다. 이러한 작용에 의해 증가된 Fe(II) 이온에 의해 siderite의 과포화를 가능하게 할 것이다. 따라서 이것은 지하수내의 Fe(II) 이온 농도는 siderite에 의해 그 농도가 조절될 수 있음을 지시한다. Tesoriero *et al.*(2004)은 해안 평야 지역의 천부 대수층에서 Fe(II)가 siderite에 의해 조절될 수 있음을 보였다. Thornton *et al.*(2001)은 coal tar 처리시설의 침출수로 오염된 사암 대수층에서 지하수의 siderite의 포화지수가 ± 2 범위임을 제시하였고, 유기물과 Fe(II)이온의 착화합물 형성으로 인해 siderite의 과포화 상태가 가능할 것으로 추정하였다.

지하수의 FeS에 대한 포화정도는 대체로 불포화상태이나 일부 구간에서는 +1까지 과포화상태가 나타나며 특히, S(-II)의 함량이 전체적으로 높게 나타나는데 B2와 B4 관측점에서 다른 관측정보다 높다. 따라서 지하수에서 sulfide가 검출되는 경우 FeS의 용해도에 의해 Fe(II) 이온의 농도가 조절될 수 있음을 보여준다. Jakobsen and Postma(1999)는 Fe(III), SO₄ 등의 환

원이 일어나는 천부 사질 대수층내의 퇴적물에서 Fe-황화광물의 존재를 확인하였다. Thornton *et al.*(2001)은 지하수의 Mackinawite 포화지수가 -1~+2의 범위로 포화 또는 과포화가 우세함을 보였으며, 지하수내에서 콜로이드 형태의 침전물 형성으로 과포화 상태가 유지되는 것으로 추정하였다.

Rhodochrosite(MnCO₃)의 경우 지하수의 포화지수값은 10~20 m 심도 구간까지 증가하다 약간 감소하는 경향을 보이며 B1, B2, B6은 10~20 m 구간에서 평형상태에 근접하거나 과포화 상태를 보이다가 감소하는 경향을 보인다. 대체로 10 m 하부에서 -2에서 +1의 범위를 보여 지하수내의 Mn(II) 이온은 Rhodochrosite의 용해도에 의해 조절되는 것으로 볼 수 있다. Lovley and Phillips(1988b)는 하천 퇴적물내에서 Mn(IV)이 미생물에 의한 환원된 후에 생성된 Rhodochrosite를 확인하였다. Mn(III)의 농도에 영향을 줄 수 있는 Manganite의 포화도는 모든 관측점에서 상당히 불포화되어 있고, Mn(IV) 농도와 관련해서 자료가 제시되어 있지 않지만 MnO₂(s) 광물들에 대해서는 이보다 더 불포화 상태에 있다. 하지만 Mn의 경우 용존 Mn은 Mn(II)로 가정하고 측정된 Fe(II)와 Fe(III) 이온 농도에 의해 Mn(III), Mn(IV)가 계산되었으므로 포화지수의 신뢰성

은 크지 않다. 전술한 바와 같이 Mn을 포함하는 산화-환원 반응은 Fe를 포함하는 반응과 비평형상태에 있기 때문이다. Bourg and Bertin(1994)는 하천변 층적 대수층에서 Mn(II) 농도는 $MnO_2(s)$ 와 $MnOOH(s)$ 에 의해 조절되고, alkalinity가 높은 지하수에서는 $MnCO_3(s)$ 에 의해 조절됨을 보여주었다.

지하수 관정에서의 Fe, Mn 포함 광물들의 포화도를 비교해 보면 하천변의 B2와 제방변의 B6가 높은 수준을 보이고, 하천변의 B3와 B5 관정 지하수에서 상대적으로 낮은 수준을 보이고 있다. B3와 B5 관정 지하수의 포화정도가 낮은 것은 광물화정도가 낮은 하천수의 영향을 받기 때문인 것으로 보인다. 그러나 조사 지역 전체적으로 지하수계에 대한 하천수의 영향은 하천과의 거리와 크게 상관 없는 용존 성분의 분포 특성과 마찬가지로, 관정과 하천과의 거리만으로는 평가하기 어렵다.

대부분의 관정 조사 지점에서 10 m 하부 구간에서는 지하수가 대체로 Fe와 Mn을 포함하는 산화광물과 탄산염광물에 대해 포화 또는 과포화 상태를 보여, 이 구간에서 Fe와 Mn 산화물의 환원 작용에 의해 공급되는 Fe와 Mn은 이들 광물들에 의해 용존 농도가 조절된다고 추정할 수 있다. 일부 지점에서는 용존 S(-II)의 존재로 인해 Fe의 경우 매우 낮은 용해도를 가진 황화광물에 의한 농도 조절이 일어난다고 볼 수 있다.

5. 결 론

연구 지역의 지하수의 산화-환원 환경은 7~8 m 심도까지의 지하수면 부근을 제외하고 대체로 DO가 1 mg/L 이하인 혐기성(anaerobic) 조건이 우세하다. 자갈과 모래층이 존재하는 10~20 m 심도 구간에서는 용존 Fe 농도가 14~37 mg/L의 범위를 보이나 그 외 구간에서는 1 mg/L 이하의 농도로 나타난다. Mn의 경우 Fe의 농도가 높은 10~20 m 부근에서 가장 높은 농도(1~4 mg/L)를 나타내지만 높은 농도가 나타나는 구간은 Fe보다 넓다. 심도 20 m 하부 구간에서는 S(-II)가 검출되고 SO_4 농도는 급격히 감소한다. 이와 같은 산화-환원 관련 화학종의 분포는 지하수계에서 Fe(III), Mn(IV), SO_4 의 환원이 활발하게 일어나고 있음을 지시한다. 10-20 m 구간에서 특히 Fe와 Mn의 농도가 높게 나타나는 것은 이 구간에는 O_2 , NO_3 와 같은 전자수용체가 거의 존재하지 않아 Fe(III), Mn(IV)를 포함하는 산화물의 환원이 가능해지게 되기 때문으로 보인다. Fe와 Mn 산화물은 퇴적층내에서 심도에 따라 큰 변화 없이 상당량이 분포하고 있어 지하

수에서의 산화-환원 과정에서 Fe와 Mn 산화물의 가용성(availability)이 제한 요인(limiting factor)으로 작용할 가능성은 작다. 용존 Fe와 Mn을 비교하면 Mn이 Fe에 비해 상대적으로 농도가 높게 나타나는 구간이 더 넓다. 이것은 Mn과 Fe 산화물이 동시에 존재할 때, Mn(IV)이 Fe(III)보다 열역학적으로 환원이 더 쉽게 일어나기 때문인 것으로 보인다. 10~20 m 심도 구간에서 SO_4 환원 작용은 높은 DOC 농도와 하부 구간에 비해 높은 SO_4 농도로 보아 상대적으로 Fe, Mn 환원보다 제한되는 것으로 추정된다. 그러나 20 m 하부에서는 반대의 농도 분포 특성이 나타나 SO_4 의 환원이 더 우세해진다고 볼 수 있다. 퇴적물내의 유기물 함량이 심도가 깊어짐에 따라 지하수위를 기준으로 급격히 감소하는 것으로 보아, 이러한 산화-환원 과정에서 전자공여체로 이용되는 유기물의 근원은 상부 비포화대 충입을 지시한다.

산화-환원 반응의 평형 상태를 평가하기 위해 산화-환원 쌍을 이용하여 지하수의 산화-환원 전위를 결정하였다. $Fe(OH)_3(a)/Fe^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} , $Fe(OH)_3(a)/FeCO_3(s)$ 쌍으로부터 계산된 전위가 서로 유사하며, Mn을 포함하는 산화-환원쌍으로부터 결정된 전위가 이보다 높다. O_2/H_2O , $SO_4/S(-II)$ 쌍은 Fe를 포함하는 쌍의 전위와 가장 큰 차이를 보인다. 이와 같은 각 산화-환원쌍의 전위의 차이는 지하수내에서 이들이 산화-환원적으로 비평형상태에 있음을 지시한다.

Fe와 Mn의 농도가 높은 10~20 m 구간에서는 siderite, rhodochrosite 등의 탄산염 광물의 포화지수가 -2에서 +1의 범위를 보여 이들 광물에 의해 각각 Fe(II), Mn(II) 이온의 농도가 지하수내에서 조절될수 있음을 보여준다. 이것은 조사 지역이 천부 지하수 환경이더라도 지하수내의 HCO_3 가 100~300 mg/L의 범위로 비교적 높기 때문이다. 20 m 하부 심도 구간에서 S(-II)가 검출되는 지점에서는 Fe(II)의 경우 FeS 광물에 의해서도 농도가 조절될 수 있다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 기본연구사업인 ‘청정 대용량 지하수자원 확보 기술개발’ 연구(07-3211)의 일환으로 수행되었습니다. 조사 지역의 관측정 설치에 많은 도움을 주신 군산대학교 토목환경공학부 김강주 교수님과 현장 조사를 도와 주신 김현중 연구원에게 감사드립니다.

참고문헌

- Albrechtsen, H.-J., Bjerg, P.L., Ludvigsen, L., Ruge, K. and Christensen, T.H. (1999) An anaerobic field injection experiment in a landfill leachate plume, Grindsted, Denmark. 2. Deduction of anaerobic (methanogenic, sulfate-, and Fe(III)-reducing) redox conditions. *Water Resources Research*, v. 53, p. 1247-1256.
- American Public Health Association (1999) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed., 1325p.
- Amirbahman, A., Schonenberger, R., Furrer, G. and Zobrist, J. (2003) Experimental study and steady-state simulation of biogeochemical processes in laboratory columns with aquifer material. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 64, p. 169-190.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1991) *User's manual for WATEQ4f*, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geol. Surv. Open-File Rep. p. 91-183.
- Ben-Dor, E. and Banin, A. (1989) Determination of organic matter content in arid-zones soils using simple "loss-on-ignition" method. *Commun. Soils Sci. Plant Anal*, v. 20, p. 1675-1695.
- Bourg, A.C.M. and Bertin, C. (1994) Seasonal and spatial trends in manganese solubility in an alluvial aquifer. *Environmental Science & Technology*, v. 28, p. 868-876.
- Brown, C.J., Schoonen, M.A.A. and Candela, J.L. (2000) Geochemical modeling of iron, sulfur, oxygen and carbon in a coastal plain aquifer. *Journal of Hydrology*, v. 237, p. 147-168.
- Chae G.-T., Kim K., Yun S.-T., Kim K.-H., Kim S.-O., Choi B.-Y., Kim H.-S. and Rhee C.W. (2004) Hydrogeochemistry of alluvial groundwaters in an agricultural area: An implication for groundwater contamination susceptibility. *Chemosphere*, v. 55, p. 369-378.
- Chapelle, F.H. and Lovley, D.R. (1992) Competitive exclusion of sulfate reduction by Fe(III)-reducing bacteria; a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water*, v. 30, p. 29-36.
- Christensen, T.H., Bjerg, P.L., Banwart, S.A., Jakobsen, R., Heron, G. and Albrechtsen, H.-J., (2000) Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 45, p. 165-241.
- Grenthe, I., Stumm, W., Laaksuharju, M., Nilsson, A.C. and Wikberg, P. (1992) Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems. *Chemical geology*, v. 98, p. 131-150.
- Groffman, A.R. and Crosse, L.J. (1999) Transient redox regimes in a shallow alluvial aquifer. *Chemical Geology*, v. 161, p. 415-442.
- Ha, K., Ko, K.-S., Koh, D.-C., Yum, B.-W. and Lee, K.-K. (2006) Time series analysis of the responses of the groundwater levels at multi-depth wells according to the river stage fluctuations. *Econ. Environ. Geol.*, v. 39, p. 269-284.
- Hem, J.D. (1985) *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. US Geological Survey Water-Supply Paper, 2254, 264p.
- Heron G., Crouze C., Bourg A.C.M. and Christensen T.H. (1994) Speciation of Fe(II) and Fe(III) in contaminated aquifer sediments using chemical extraction techniques. *Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 1698-1705.
- Hyun, S-G, Woo, N-C, Shin, W. and Hamm, S-Y (2006) Characteristics of groundwater quality in a riverbank filtration area. *Econ. Environ. Geol.*, v. 39, p. 151-162.
- 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 Cosmochimica Acta*, v. 52, p. 2693-2706.
- Jakobsen, R. and Postma, D. (1999) Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 63, p. 137-151.
- Kim, G.-Y., Koh, Y.-K., Kim, C.-S., Kim, H.-S. and Kim, S.-Y. (2003) Geochemical study on the alluvial aquifer system of the Nakdong River for the estimation of river bank filtration. *The Journal of Engineering Geology*, v. 13, p. 83-105.
- Korfali, S.I. and Davies, B.E. (2004) The relationships of metals in river sediments (Nahr-Ibrahim, Lebanon) and adjacent floodplain soils. *Agricultural Engineering International: The CIGR Journal of Scientific Research and Development*. vol. VI, p. 1-22.
- Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 600p.
- Lee, B.-J., Kim, J.-C., Kim, Y.-B., Cho, D.-R., Choi, H.-I., Cheon, H.-Y. and Kim, B.-C. (1997) *The Gwangju Sheet (1:250,000)*. Korea Institute of Geology and Mineral Resources.
- Lovley, D.R. (1991) Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiology Review*, v. 55, p. 259-287.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1987) Competitive mechanism for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments. *Applied Environmental Microbiology*, v. 53, p. 2636-2641.
- Lovley, D.R. and Phillips, E.J.P. (1988a) Manganese inhibition of microbial iron reduction in anaerobic sediments. *Geomicrobiology Journal*, v. 6, p.145-155.
- Lovley, D.R. and Phillips E.J.P. (1988b) Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Applied & Environmental Microbiology*, v. 54, p. 1472-1480.
- Ludvigsen, L., Albrechtsen, H.-J., Heron, G., Bjerg, P.L. and Christensen, T.H. (1998) Anaerobic microbial redox processes in a landfill leachate contaminated aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 33, p. 273-291.
- Lyngkilde, J. and Christensen, T.H. (1992) Redox zones of a landfill leachate pollution plume (Vejen, Denmark). *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 10, p. 273-289.
- Massmann, G., Pekdeger, A. and Merz, C. (2004) Redox processes in the Oderbruch polder groundwater flow system in Germany. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 863-886.

- Nicholson, R.V., Cherry, J.A. and Reardon, E.J. (1983) Migration of contaminants in groundwater at a landfill: a case study, 6. Hydrogeochemistry (Borden landfill). *Journal of Hydrology*, v. 63, p. 131-176.
- 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. WRI 99-4259. U.S. Geological Survey, Denver, 312 p.
- Parks, S.J. and Baker, L.A. (1997) Sources and transport of organic carbon in an Arizona river-reservoir system. *Water Research*, v. 31, p. 1751-1759.
- Stefansson A., Arnorsson S. and Sveinbjornsdottir A.E. (2005) Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology*, v. 221, p. 289-311.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. Wiley, New York.
- Tesoriero, A.J., Spruill, T.B. and Eimers, J.L. (2004) Geochemistry of shallow ground water in coastal plain environments in the southeastern United States: Implications for aquifer susceptibility. *Applied Geochemistry*, v. 19, p. 1471-1482.
- Thornton, S.F., Quigley, S., Spence, M.J., Banwart, S.A., Bottrell, S. and Lerner, D.N. (2001) Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 53, p. 233-267.
- Thurman, E.M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht, Netherlands: Marinus Nijhoff.
- Ure, A.M. and Berrow, M.L. (1982) The elemental constituents of soils. In: *Environmental Chemistry Vol. 2*, Royal Society of Chemistry, p. 94-204.
- Von Gunten, H.R., Karametaxas, G., and Kell, R. (1994) Chemical processes in infiltrated riverbed sediments. *Environmental Science and Technology*, v. 28, p. 2087-2093.
- Wang, X., Chen, R.F. and Gardner, G.B. 2004. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* 89, p. 241-256.

2006년 8월 24일 원고접수, 2007년 1월 17일 게재승인.