

심부 탄산수의 유입에 의한 울산시 삼동면 지하수의 높은 페리하이드라이트 탁도

High Ferrihydrite Turbidity in Groundwater of Samdong-Myeon (Ulsan) by Carbonate-Water Inflow of Deep Origin

정기영(Gi Young Jeong)^{1,*} · 김석휘(Seok-Hwi Kim)² · 김강주(Kangjoo Kim)^{2,*} ·
전성천(Seong-Chun Jun)³ · 주정웅(Jeong-Woung Ju)³ ·
최미정(Mi-Jung Choi)³ · 천정용(Jeong-Yong Cheon)²

¹안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

²군산대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea)

³지오그린 21

(GeoGreen21 Co., Ltd., E&C Venture Dream Tower II, Seoul 152-719, Korea)

요약 : 울산시에 삼동면에 위치한 천부 관정 지하수들 중 일부는 탁도가 음용수 기준을 크게 초과한다. 광물학적 분석결과, 극미립 부유입자는 지름 0.5 μm 이하의 구상 페리하이드라이트(ferrihydrite), 페리하이드라이트로 교대된 나선형 철산화 박테리아 섬유, 그리고 이들의 집합체였다. 페리하이드라이트는 거의 비정질로서 2개의 전자회절환만 관찰되었고, Si와 P가 함유되어 있었다. 나선형 철산화 박테리아는 지하수의 용존 Fe^{2+} 의 산화뿐만 아니라 페리하이드라이트의 침전 장소를 제공하였다. 주변의 보통 지하수와 비교하여 pH와 Eh가 낮고, Ca 함량과 알칼리도가 높아서 한국 탄산약수의 일반적 수질 특징과 잘 부합되어, 용존철이 풍부한 심부 기원 탄산수의 유입이 추정된다. 따라서 높은 페리하이드라이트 탁도는 pH, Eh, 알칼리도 등의 수질인자와 함께 천부 지하수 관정을 이용한 심부 기원 탄산지하수 추적의 지시자로 활용될 가능성이 있다.

주요어 : 지하수, 탁도, 페리하이드라이트, 박테리아, 탄산수

ABSTRACT : The turbidity in several wells of Samdong-myeon, Ulsan, exceeded potable groundwater standard (1 NTU). Mineralogical analysis showed that the fine suspended particles are ferrihydrite spheres with a size of less than 0.5 μm and helical iron-oxidizing bacterial filaments, and their aggregates. Ferrihydrite was almost amorphous only showing two electron diffraction rings, and contained Si and P. Helical bacterial filaments were almost replaced by ferrihydrite. The helical bacteria have played an important role in the ferrihydrite formation by becoming the loci for ferrihydrite precipitation as well as oxidizing ferrous iron. The physicochemical conditions of low pH, low redox potential, high Ca concentration, and high alkalinity are consistent with the hydrogeochemical characteristics of carbonate

*교신저자: jearth@andong.ac.kr (GYJ), kangjoo@kunsan.ac.kr (KK)

groundwater, implicating that the inflow of deep ferriferous carbonate groundwater and its oxidation have caused the ferrihydrite turbidity in several wells of the study area.

Key words : Groundwater, turbidity, ferrihydrite, bacteria, carbonate water

서 언

페리하이드라이트(ferrihydrite)는 Fe^{2+} 가 다량 함유된 지하수가 지표로 유출될 때, Fe^{2+} 의 빠른 산화작용으로 흔히 생성된다(Cornell and Schwertmann, 2003). 그 외에도 페리하이드라이트는 토양(Schwertmann *et al.*, 1982), 해저망간단괴(Murad and Schwertmann, 1988), 원양퇴적물(Johnston and Glaby, 1982), 빙하호수 퇴적물(Schwertmann *et al.*, 1987), 산성광산배수(Yu *et al.*, 1999; 김정진과 김수진, 2003; Kim and Kim, 2003), 해저열수분출공(Pichler and Veizer, 1999), 국내 탄수약수침전물(추창오와 이진국, 2009), 논(Childs *et al.*, 1990) 등 광범한 지표환경에서 생성된다. 페리하이드라이트는 인이나 비소를 흡착하는 성질이 강하여 지하수의 오염을 방지하는 기능도 있다(Freese *et al.*, 1992; Langner and Inskeep, 2000; 정영일 외, 2008). 일반적으로 다른 산화/수산화철 광물에 비하여 페리하이드라이트는 결정도가 매우 낮고, 입자가 극히 작으며, 광물동정에 충분한 양이 산출되는 경우는 드물다. 그럼에도 페리하이드라이트는 저결정질 극미립 산화철 광물인 슈베르트마나이트에 비하여 높은 pH 환경에서 생성되므로 일반적인 수질 및 토양에서 보다 흔히 존재할 것으로 생각된다. 울산시 삼동면의 지하수 관정들의 일부는 탁도가 매우 높아서 음용수 수질기준을 초과한다. 광물학적 분석결과, 페리하이드라이트가 고탁도의 주요 원인 중의 하나임이 밝혀졌고, 그 원인으로 심부기원 탄산수의 유입 가능성이 제기되어 보고한다.

관정 및 수질

본 연구에서는 경남 울산시 삼동면 작동리 126-5(E35° 30' 48", N129° 11' 09")에 위치한 담작용 농업 관정(번호 JD-126-5)에서 높은 탁도가 나타나는 원인을 광물학적 및 수문지구화학적으로 고찰하였다. JD-126-5관정의 심도는 100 m이고 하루 100톤 정도 취수 가능하다. 연구지역 암반관정의 주대수 층은 백악기의 경상계 사질 퇴적암층이다. 지하수 수질 관측망 자료에 의하면, 당 관정은 관측을 시

작한 아래 지속적으로 탁도에 대한 먹는물 기준치(1 NTU)를 10배 이상 초과하는 것으로 나타났다. 본 연구를 위하여 2009년 6월에 JD-126-5관정 및 인근 관정에 대한 수질조사를 수행하였다(그림 1). 조사대상관정은 심도가 확인된 관정을 대상으로 볼 때 모두 100 m 이상으로 암반관정에 해당한다. 지하수 시료채취 및 분석은 표준방법 및 수질오염공정시험법을 따랐다. 현장 수질 및 주요이온 분석결과는 표 1과 같다. JD-126-5관정 지하수는 24.3 NTU의 탁도를 보여 가장 높았으며, 다른 어떤 조사관정보다 낮은 pH, ORP, DO값과 가장 높은 EC, 알칼리도(alkalinity), Ca농도를 보였다. JD-126-5관정을 제외한 조사관정 11개 중 먹는물 기준치를 초과한 관정은 8개로, 관찰된 탁도값은 0.28에서 3.3 NTU로 JD-126-5관정의 탁도에 비하여는 매우 낮았다.

시료 및 분석

물 시료 1 L를 셀룰로스 여지에 여과하여 부유물질을 분리하였다. 해부칼로 조심스럽게 여지 표면으로부터 긁어 낸 시료를 유리판 위에 적당한 크기로 펼친 후, 초순수를 가하고 바늘로 휘저어 균질화하였고, 상온에서 건조하여 X선회절분석(XRD) 용 시편을 준비하였다. 시추코어 암석 시료를 아게이트 유발에서 분말화한 후, XRD 분석을 시행하였다. XRD 분석은 단색화 장치가 부착된 Rigaku DMAX-2000 장비를 이용하였으며, 40 kV와 30 mA 조건에서 발생한 $\text{Cu K}\alpha$ 선을 이용하였다. 부유 입자를 관찰하기 위하여 필터 조각을 금으로 코팅한 후에 20 kV 가속전압의 JEOL JSM 6300 주사전자현미경(SEM)으로 이차전자(SE)상을 관찰하였다. SEM 관찰과 함께 에너지분산X선분광(EDS)기로 광물입자의 화학조성을 정성분석하였다. 투과전자현미경(TEM)분석을 위하여, 작은 크기로 자른 필터 조각들을 유리 바이알에 넣고, 초순수를 가한 후에 초음파로 5분간 처리하여 입자들을 분산시켰다. TEM 용 그리드를 바이알 내의 분산액에 조심스럽게 3~4차례 적신 후, 여지에 놓고 건조하여 TEM 분석용 시편을 준비하였다. 200 kV에서 작동하는 JEOL

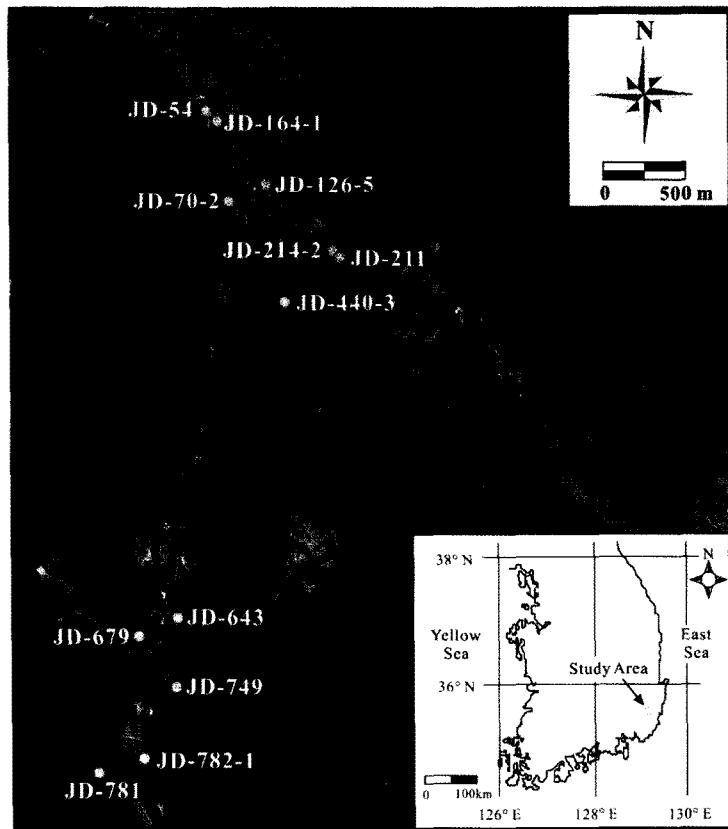


Fig. 1. Location of the study area and investigated wells.

JEM 2010 장비를 이용하여 입자형태를 관찰하였으며, Oxford EDS 분석기로 개별 입자의 화학조성을 분석하였다.

결과 및 토의

부유물질의 성상

필터에 걸려진 황갈색(10YR 7/4) 부유물질의 XRD 분석을 실시하였으나, 구별 가능한 광물의 회절 피크는 검출되지 않았다. 이는 여지에서 분리한 부유물질의 양이 너무 작을 뿐만 아니라, 입자들이 유기물 또는 저결정질 광물이기 때문이다. 여지의 SEM 관찰결과, 부유물질은 주로 수십 μm 길이의 섬유상 입자들이여, 여기에 1 μm 이하의 구상 입자 집합체들이 붙어 있다(그림 2). TEM 관찰 결과, 부유물질들은 마치 DNA처럼 나선형(helical)으로 꼬인 단일 섬유 또는 섬유쌍과 여기에 붙어 있는

0.5 μm 이하 크기의 구상 입자의 집합체들이었다(그림 3a, 3b). 그러나 고배율에서 관찰하면 나선형 섬유도 구상 또는 반구상 영역들로 구성되어 있다(그림 3c). EDS 분석에 의하면 나선형 섬유나 구상 입자 집합체 사이에 화학 조성의 차이는 없다. 이들 입자의 주성분은 Fe이며, 그 외 Si, P, Ca이 함유되어 있으며, S는 거의 함유되어 있지 않다(그림 3b). 구상 입자의 고배율-고분해 격자상 관찰을 시도하였으나, 어떤 측정 가능한 격자상도 관찰하지 못하였다(그림 3d). 그러나 전자회절에서는 2.5 Å 및 1.4 Å 위치에서 두 개의 희미한 회절환이 관찰되었다(그림 3b). 부유물질의 구상 및 섬유상 입자들은 모두 동일한 화학적 및 구조적 특성을 가지는 동일한 물질로 생각된다. 특히 구상 입자 형태와 2 개의 전자회절환으로 보아, 이들은 저결정질 산화/수산화철 침전물로서 2개의 회절선을 갖는 페리하이드라이트(2-line ferrihydrite)로 생각된다.

나선형 섬유들은 형태적으로 보아서, Fe^{2+} 의 산

Table 1. Aqueous geochemistry of the groundwaters around Jakdongri, Ulsan

| ID | Well depth | pH | EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | DO (mg/L) | ORP (mV) | Temp (°C) | Turb (NTU) | Alk (mN) | Ca^{2+} (mg/L) | Mg^{2+} (mg/L) | Na^+ (mg/L) |
|----------|--------------------------|---------------------------|--|---|--------------|--------------|---------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| JD-126-5 | 100 | 6.13 | 1763 | 1.4 | 46 | 19.1 | 24.3 | 17.5 | 261.3 | 41.4 | 41.8 |
| JD-164-1 | 110 | 6.94 | 1163 | 5.6 | 214 | 22.7 | 3.3 | 11.1 | 90.3 | 60.1 | 58.6 |
| JD-781 | 100 | 7.39 | 168 | 5.0 | 246 | 21.2 | 2.3 | 1.31 | 17.8 | 3.6 | 6.1 |
| JD-214-2 | No data | 7.32 | 460 | 2.6 | 177 | 18.4 | 2.1 | 3.39 | 43.7 | 14.9 | 14.8 |
| JD-679 | 110 | 7.27 | 271 | 5.8 | 235 | 17.3 | 1.8 | 1.69 | 22.1 | 8.4 | 9.0 |
| JD-54 | 120 | 6.64 | 239 | 5.2 | 231 | 16.5 | 1.6 | 1.33 | 20.4 | 5.3 | 9.6 |
| JD-782-1 | 110 | 7.59 | 213 | 3.5 | 164 | 17.9 | 1.4 | 1.40 | 22.1 | 3.7 | 7.5 |
| JD-70-2 | 120 | 6.77 | 351 | 3.9 | 80 | 21.9 | 1.3 | 2.02 | 35.7 | 6.7 | 12.4 |
| JD-440-3 | 150 | 7.1 | 301 | 5.7 | 194 | 18.3 | 1.2 | 2.02 | 34.6 | 5.8 | 8.0 |
| JD-749 | 120 | 7.52 | 287 | 4.0 | 212 | 17.1 | 0.9 | 1.95 | 31.5 | 5.9 | 7.6 |
| JD-211 | 200 | 7.24 | 453 | 4.2 | 158 | 23.2 | 0.6 | 3.38 | 41.9 | 10.9 | 25.6 |
| JD-643 | 200 | 7.53 | 244 | 4.3 | 212 | 19.4 | 0.3 | 1.39 | 14.7 | 0.7 | 29.5 |
| ID | K ⁺ (mg/L) | Cl ⁻ (mg/L) | NO ₃ ⁻ (mg/L) | SO ₄ ²⁻ (mg/L) | Al (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | Si (mg/L) | KMnO ₄ (mg/L) | pCO ₂ | SI _{calcite} |
| JD-126-5 | 3.34 | 12.9 | 0.0 | 24.9 | 0.025 | 4.04 | 2.27 | 19.5 | - | -0.19 | -0.13 |
| JD-164-1 | 3.37 | 9.5 | 0.0 | 32.9 | nd | nd | 0.064 | 9.7 | - | -1.16 | 0.14 |
| JD-781 | 0.52 | 3.2 | 0.4 | 2.7 | nd | nd | nd | 11.7 | 0.3 | -2.50 | -0.87 |
| JD-214-2 | 0.75 | 9.6 | 0.7 | 19.0 | nd | nd | nd | 8.1 | - | -2.05 | -0.26 |
| JD-679 | 0.68 | 11.5 | 3.3 | 6.4 | nd | nd | nd | 11.5 | - | -2.30 | -0.87 |
| JD-54 | 1.64 | 8.6 | 2.8 | 14.1 | 0.051 | 0.236 | nd | 5.2 | - | -1.78 | -1.64 |
| JD-782-1 | 0.55 | 7.9 | 1.1 | 4.9 | 0.025 | 0.073 | nd | 14.5 | - | -2.70 | -0.61 |
| JD-70-2 | 0.64 | 8.2 | 1.6 | 29.3 | 0.021 | nd | nd | 6.6 | - | -1.70 | -1.04 |
| JD-440-3 | 0.58 | 8.6 | 1.8 | 12.8 | nd | nd | nd | 6.4 | - | -2.05 | -0.77 |
| JD-749 | 0.68 | 7.1 | 1.6 | 10.8 | nd | nd | nd | 9.1 | - | -2.50 | -0.42 |
| JD-211 | 0.93 | 9.2 | 0.6 | 23.0 | nd | nd | nd | 7.0 | - | -1.94 | -0.29 |
| JD-643 | 0.38 | 6.8 | 0.2 | 24.1 | nd | nd | nd | 9.2 | - | -2.63 | -0.84 |

Temp temperature, Alk alkalinity, turb turbidity, KMnO₄ consumption of KMnO₄, pCO₂ = log CO₂-partial pressure in atm, SI_{calcite} = log (ion activity product/solubility product)

화와 철 이차침전물의 형성을 유도하는 박테리아인 *Gallionella Ferruginea*로 생각된다(Sogaard *et al.*, 2001; Cornell and Schwertmann, 2003). 철산화 박테리아는 지표 부근에서 지하수 내 Fe²⁺의 빠른 산화와 페리하이드라이트의 침전에 중요한 역할을 한 것으로 보인다. TEM 관찰에 의하면 나선형 박테리아들은 철의 산화뿐만 아니라 페리하이드라이트의 침전장소이다. 나선형 철산화 박테리아는 철의 산화를 촉진하는 동시에 페리하이드라이트가 침전하기에 적절한 장소를 제공하였다. 페리하이드라이트

와 공침된 Si와 P는 페리하이드라이트가 침철석 등의 보다 높은 결정도의 안정한 산화/수산화철로 변환되는 것을 자연시킨 것으로 보인다(Carlson and Schwertmann, 1981).

부유물질의 기원

실제로 탁도가 높았던 JD-126-5관정의 경우, 타 관정에 비하여 매우 높은 철농도를 보였으며, 이는 탁도가 높아진 원인이 지하수 내 용존된 철이 침전

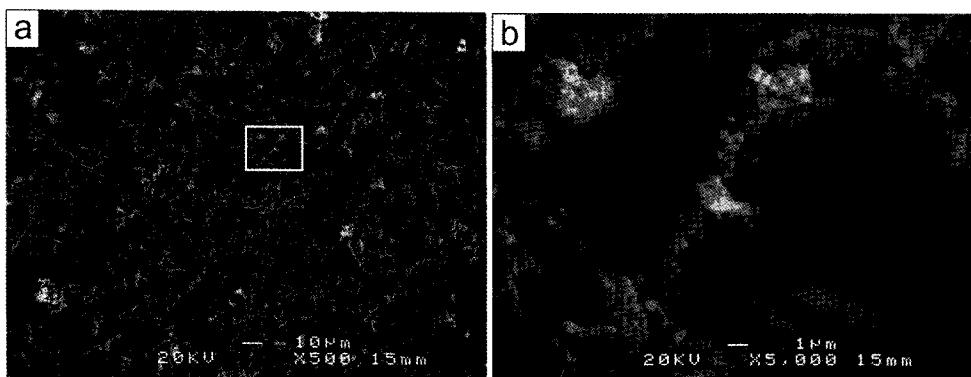


Fig. 2. SEM images of the bacterial filaments encrusted with ferrihydrite spheres.

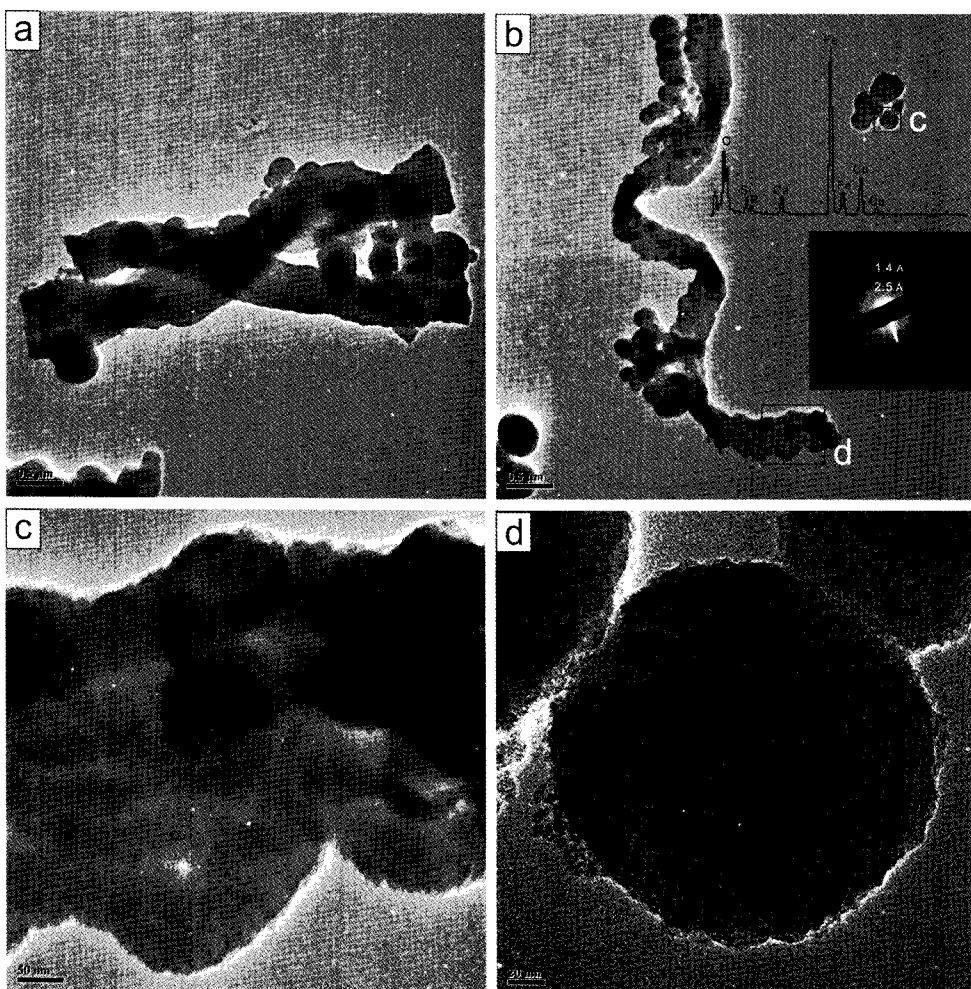


Fig. 3. TEM images of the bacterial filaments. (a) Double helics of the bacterial filaments encrusted with ferrihydrite spheres. (b) Helical bacterial filament and aggregates of spherical ferrihydrite. Electron diffraction of the spheres show two diffraction rings. EDS pattern shows a strong Fe peaks with weak Si, P, and Ca peaks. (c) The bacterial filament consisting of globular ferrihydrites. (d) Ferrihydrite spheres with no internal structures.

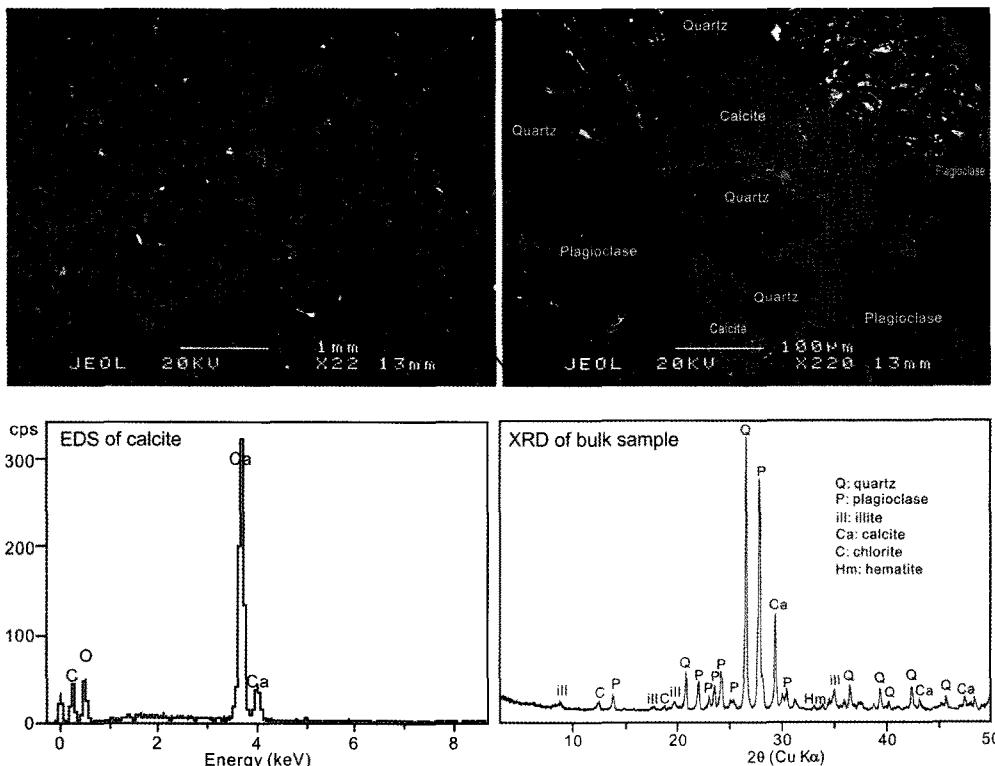


Fig. 4. BSE images of thin sections show fine arkosic sandstone which consists of quartz, plagioclase, and calcite. Calcite is free of Fe as shown in the EDS pattern. XRD pattern of buk sample shows fine minerals such as illite, chlorite, and hematite in addition to quartz, plagioclase, and calcite.

하여 나타났음을 잘 뒷받침한다. 지하수 중 철의 기원은 대수층 내 철광물들이 환원환경에서 용해되었거나, 철농도가 높은 심부기원의 물이 유입되는 것을 생각할 수 있다. 철광물의 환원적 용해는 유기물이 풍부한 충적대수층에서 흔하게 관찰되는 현상으로(Kim et al., 2008), 조사대상 관정들은 모두 심도 100 m 이상으로 유기물 함량이 거의 없는 사암대수층에 설치되어 있어, 연구지역의 지하수와는 상관이 없는 것으로 판단된다. 아울러, 용존유기물의 양을 지시하는 과망산산칼륨 소비량도 1개 관정에서만 유효한 값으로 검출되었으며, 탁도와는 상관이 없었다. 시추 쿄어의 XRD 분석에 의하면 작동 지역 경상계 퇴적암은 주로 석영, 사장석, 녹니석, 일라이트(견운모), 방해석으로 구성되어 있으며, SEM-BSE 관찰에 의하면 석영, 사장석, 암편사이를 녹니석과 일라이트(견운모) 등의 점토광물과 방해석이 충전한 장석질 사암 또는 실트암이다(그림 4). 암석 분석에서 황철석은 발견하지 못하였

으며 지하수의 황산염이온(SO_4^{2-}) 농도도 모두 33 mg/L 이하로 매우 낮았다(표 1). 따라서 지하수의 용존 철은 대수층의 황철석 등의 황화광물이 용해되어 나타난 것도 아니라고 볼 수 있다. 퇴적암 내 방해석이 용해되는 과정에서, 방해석에 함유된 소량의 철이 용출된 결과로 해석할 수도 있으나, 방해석의 EDS 분석에서도 철은 검출되지 않았다(그림 4).

산화철부유물의 기원을 규명하기 위하여 탁도가 높은 관정의 알칼리도가 높은 점에 주목하였으며, 각 수질항목들과 알칼리도와의 관계를 고찰하였다(그림 5). JD-126-5관정의 알칼리도는 17.5 mN로써 일반적인 지하수에서는 흔히 관찰되지 않는 값이다. 일반적인 암반지하수의 알칼리도는 보통 1 mN 이내이며, 2 mN을 초과하는 경우는 흔하지 않다. 질산성질소의 탈질이 왕성하게 일어나는 충적층 지하수에서는 다소 높은 알칼리도를 보이나, 이 경우에도 5 mN를 넘는 경우는 매우 드물다. 해수침투

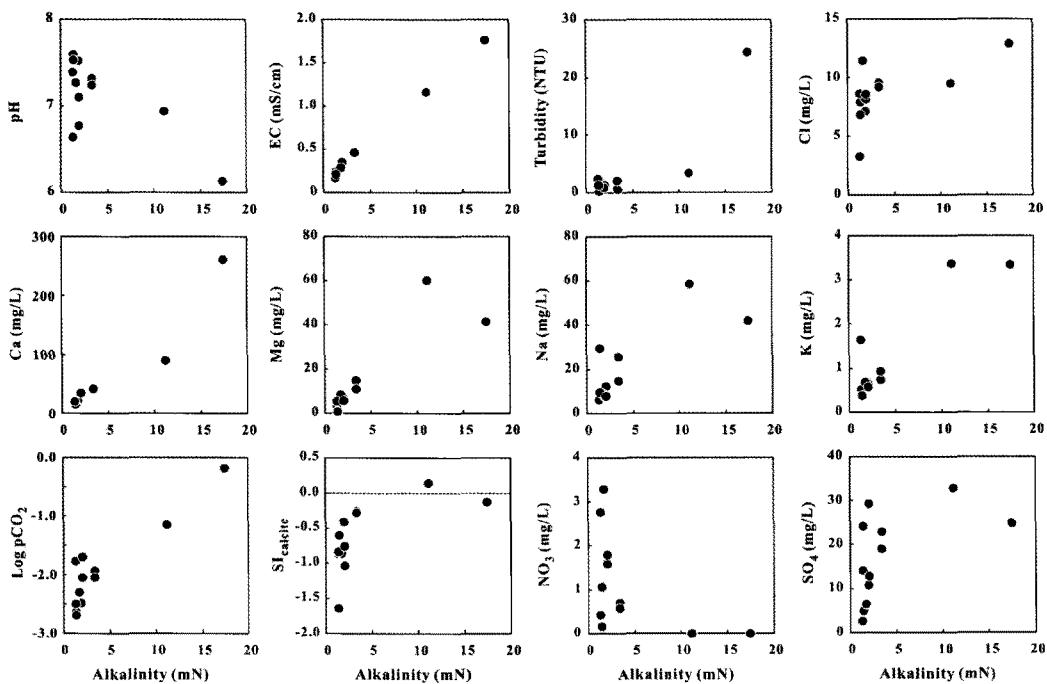


Fig. 5. Plots of various chemical parameters as a function of alkalinity.

에 영향을 받은 혐기성환경의 지하수에서는 황산염의 환원으로 10 mN의 알칼리도를 간혹 보이기는 하나, 내륙의 암반지하수에서 10 mN을 초과하는 알칼리도를 보이는 지하수는 탄산수 이외에는 보고된 바가 거의 없다(Choi *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2008a). 알칼리도는 유기물분해에 의한 암모니아생성, 탈질, 황산염의 환원, 산화철의 환원적 용해 등에 의하여도 증가되나(Stumm and Morgan, 1996), 이들은 유기물이 많은 충적대수층에서 주로 관찰되는 현상이고(Kim *et al.*, 2008b), 일반적으로는 주로 광물과의 반응에 의해 그 값이 높아진다(Kim, 2003; Kim *et al.*, 2008a). 암반대수층에서는 충적대수층에 비하여 유기물의 함량이 거의 없기 때문에, 암반대수층의 알칼리도가 높은 물은 오랜 기간 동안 광물과의 반응을 거친 물이라고 할 수 있다.

연구지역 지하수의 알칼리도는 탁도, EC, Ca, Mg, Na, K, $p\text{CO}_2$ ($\log \text{CO}_2$ 분압) 등의 값이 높고, pH, ORP, NO_3^- 가 낮을수록 낮은 값을 보였다(그림 5). 알칼리도와 탁도가 높은 지하수가 낮은 NO_3^- 값을 보인 것은 오랜 기간 대수층에 체류하여 물-광물반응을 거쳤음을 다시 확인시켜준다. 특이하게도, 고탁도 및 고알칼리도 지하수의 경우 높은 $p\text{CO}_2$ 값

을 보였다. 탁도가 가장 높았던 JD-126-5관정의 경우 $p\text{CO}_2$ 는 -0.19로 매우 높았으며, 그 다음으로 높았던 JE-164-1관정의 경우도 -1.16으로 타 관정에 비하여 훨씬 높았다. 이러한 수질 분석결과와 관정이 설치된 대수층의 조건을 고려할 때, 탁도가 높았던 관정의 높은 알칼리도는 탄산수의 유입에 의한 것으로 판단된다. 탄산수는 높은 $p\text{CO}_2$ 로 인하여 낮은 pH를 보이며, 이 때문에 주변 광물들을 용해할 수 있는 능력이 크다(Kim *et al.*, 2008a). 바로 이러한 이유로 탄산수가 오랜 기간 대수층의 암석과 반응하면 높은 알칼리도를 보이게 되는 것이 일반적이다. 현재까지 보고된 탄산지하수의 알칼리도는 0.16~110 mN의 넓은 범위를 가지나, 3~30 mN 정도가 가장 흔하게 나타난다(Choi *et al.*, 2005; Kim *et al.*, 2008a). 탄산수는 암석과의 반응으로 알칼리도가 높아지면서, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ 와 같은 주요 양이온들의 농도도 같이 증가하게 되며, 알칼리도의 상한은 대체로 방해석의 포화에 의해 결정된다(Kim *et al.*, 2008a). 실제로 연구지역의 알칼리도가 높은 지하수의 경우도 방해석에 대하여 포화되어 있는 것으로 나타났다(그림 5). 그러나, 지하수의 $p\text{CO}_2$ 가 낮거나 CO_2 의 공급이 제한적일

경우는 광물과의 반응으로 pH가 쉽게 증가되며, 이에 따라, 대부분의 광물들에 대하여 쉽게 포화되기 때문에, 오랜 기간 암석과 반응한다고 하더라도 탄산수와 같이 높은 알칼리도는 보여주지 않는다 (Kim et al., 2008a). 바로 이러한 이유로 일반 지하수의 알칼리도는 보통 2 mN를 넘지 않는다. 탄산지하수의 pH는 일반적으로 4~5.5의 범위를 보이나, 경우에 따라서는 8을 상회하는 값을 보이기도 한다. 이는 용존 이산화탄소가 지표에 노출되면서 탈기되어 pH가 높아진 결과이다. 이때, 방해석의 포화지수도 높아져 방해석이 같이 침전되며, 알칼리도는 낮아진다(Kim et al., 2008a). 또한 탄산수는 암반의 특정 파쇄대를 따라 상승하기 때문에 넓고 균질하게 나타나지는 않으며, 일반적으로 국지적으로 산재되어 나타나는 특징이 있다. 연구지역 내에서도 알칼리도가 높은 JD-126-5와 JD-164-1 관정에 바로 인근한 관정들은 높은 알칼리도를 보이지 않았다.

이와 같은 정보를 종합할 때, JD-126-5 관정의 높은 산화철 부유물질농도는 용존 철의 농도가 높은 지하수가 깊은 곳에서 상승하면서 산소가 풍부한 천부지하수와 혼합되면서 용존 철이 산화, 침전되어 나타난 현상으로 판단된다. 연구지역의 고탁도 지하수가 일반적인 탄산지하수보다 높은 pH값(JD-126-5의 경우 6.13)을 보인 것은 심부에서 올라온 탄산수가 수압이 낮아지면서, 또는 관정 내에서 대기와 접하게 되면서, 용존 CO_2 가 탈기되어 나타난 것으로 판단된다. 탄산수의 경우 심부기원이기 때문에, 본 연구지역의 고알칼리도/고탁도 지하수처럼 낮은 ORP값과 낮은 NO_3^- 농도를 보이고, 일반적으로 철의 농도도 매우 높다(그림 5, 표 1). 이 때문에 탄산약수터 주변에서는 산화철 침전물이 흔하게 관찰된다. 실제로 국내 탄산 약수의 침전물에서도, 우리가 본 연구에서 관찰했던 폐리하이드라이트와 철산화 박테리아(*Gallionella Ferruginea*)가 보고된 바 있다(추창오와 이진국, 2009).

결 론

본 연구에서는 울산시 삼동면 작동리 지역에서 높은 탁도를 보이는 지하수의 성인에 대하여 고찰하였다. 광물학적 연구를 통하여 탁도의 원인은 폐리하이드라이트의 침전에 의한 것으로 확인되었으며, 지하수 수질자료는 철이 풍부한 탄산수가 심부에서 천층부로 상승하면서 산소가 풍부한 천부지하

수와 혼합되거나 관정으로 유입되어 산화된 결과로 높은 탁도가 발생되었음을 강하게 지시하였다.

사 사

본 연구의 투파전자현미경 자료를 제외한 원자료는 환경관리공단의 “2009년 지하수 오염지역 현황조사” 과정에서 얻어졌고, 자료처리 및 해석은 한국연구재단 중견 연구과제의 부분적 지원으로 수행되었으며, 두 기관의 지원에 감사드린다. 미비한 원고의 개선점을 지적하여 주신 김건영 박사님과 익명의 심사위원께도 감사드린다.

참고문헌

- 김정진, 김수진 (2003) 동해탄광일대의 산성광산배수에서 침전된 폐리하이드라이트와 슈워트마나이트에 대한 광물학적 연구. *한국광물학회지*, 16, 191-198.
- 정영일, 이우춘, 조현구, 윤성택, 김순오 (2008) 비소의 Two-Line Ferrihydrite에 대한 흡착반응. *한국광물학회지*, 21, 227-237.
- 추창오, 이진국 (2009) 경북지역 주요 약수의 지화학과 침전물의 광물학적 특성. *한국광물학회지*, 22, 139-151.
- Carlson, L. and Schwertmann, U. (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 421-429.
- Childs, C.W., Matsue, N., and Yoshinaga, N. (1990) Ferrihydrite deposits in paddy races, Aso-Dani. *Clay Sci.*, 8, 9-15.
- Choi, H.S., Koh, Y.K., Bae, D.S., Park, S.S., Hutcheon, I., and Yun, S.T. (2005) Estimation of deep-reservoir temperature of CO_2 -rich springs in Kangwon district, South Korea. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 141, 77-89.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) The Iron Oxides-structure, properties, reactions, occurrences, and uses. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Freese, D., Van der Zee, S.E.A.T.M., and van Riemsdijk, W.H. (1992) Comparison of different models for phosphate adsorption as a function of the iron and aluminium oxides of soils. *J. Soil. Sci.*, 43, 729-738.
- Johnston, J.H. and Glaby, G.P. (1982) A moessbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the iron mineralogy of some sediments from the Southwestern Pacific Basin. *Marine Chem.*, 11, 437-438.
- Kim, J.J. and Kim, S.J. (2003) Mineralogy of ferrihydrite and schwertmannite from the acid mine drainage in the Donghae coal mine area. *J. Min. Soc. Korea*, 16, 191-198.
- Kim, K., Jeong, D.H., Kim, Y., Koh, Y.K., Kim, S.H.,

- and Park E. (2008a) The geochemical evolution of very dilute CO₂-rich water in Chungcheong Province, Korea: Processes and pathways. *Geofluids*, 8, 3-15.
- Kim, K., Kim, H.J., Choi, B.Y., Kim, S.H., Park, K.H., Park, E., Koh, D.C., and Yun, S.T. (2008b) Fe and Mn levels regulated by agricultural activities in alluvial groundwaters underneath a flooded paddy field. *Applied Geochemistry*, 23, 44-57.
- Langner, H.W. and Inskeep, W.P. (2000) Microbial reduction of arsenate in the presence of ferrihydrite. *Environ. Sci. Tech.*, 34, 3131-3136.
- Murad, E. and Schwertmann, U. (1988) Iron oxide mineralogy of some deep-sea ferromanganese crusts. *Am. Min.*, 73, 1395-1400.
- Pichler, T. and Veizer, J. (1999) Natural input of arsenic into a coral-reef ecosystem by hydrothermal fluids and its removal by Fe(III) oxyhydroxides. *Environ. Sci. Tech.*, 33, 1373-1378.
- Schwertmann, U., Carlson, L., and Murad, E. (1987) Properties of iron oxides in two Finnish lakes in relation to the environment of their formation. *Clays Clay Min.*, 35, 297-304.
- Schwertmann, U., Schulze, D.G., and Murad, E. (1982) Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential X-ray diffraction and moessbauer spectroscopy. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 46, 869-875.
- Sogaard, E.G., Aruna, R., Abraham-Peskir, J., and Koch, C.B. (2001) Conditions for biological precipitation of iron by Gallionella Ferruginea in a slightly polluted ground water. *Appl. Geochem.*, 16, 1129-1137.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1996) *Aquatic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 780p.
- Yu, J.-Y., Heo, B., Choi, I.-K., Cho, J.P., and Chang, H.W. (1999) Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3407-3416.

접수일(2011년 6월 8일), 수정일(1차 : 2011년 6월 23일),
제재확정일(2011년 6월 27일)