

2007年 2月  
碩士學位論文

담양지역 음용지하수 중에 함유 되어  
있는 *Mn* 함량의 계절적 변화와  
지구화학

朝鮮大學校 大學院

資源工學科

金 榮 寅

담양지역 음용지하수 중에 함유되어  
있는 *Mn* 함량의 계절적 변화와  
지구화학

The seasonal variation of Mn contents and geochemistry for  
groundwater in the Damyang area

2007年 2 月 23 日

朝鮮大學校 大學院

資源工學科

金 榮 寅

담양지역 음용지하수 중에 함유되어  
있는  $Mn$  함량의 계절적 변화와  
지구화학

指導教授 朴 天 永

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함

2006年 10 月 日

朝鮮大學校 大學院

資源工學科

金 榮 寅

金榮寅의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 朴 永 錫 印

委員 朝鮮大學校 教授 韓 五 炯 印

委員 朝鮮大學校 教授 朴 天 永 印

2006年 11 月 日

朝鮮大學校 大學院

## 목 차

List of Tables .....	III
List of Figures .....	IV
Appindix List .....	VII
Abstract .....	VIII
1.서론 .....	1
2.연구지역의 지형 및 지질 .....	3
2-1. 연구지역의 지형 .....	3
2-2. 연구지역의 지질개요 .....	3
3. 시료채취 및 분석 .....	7
3-1. 시료채취 .....	7
3-2. 시료처리 .....	12
3-3. 분석방법 .....	12
4. 결과 및 고찰 .....	15
4-1. 강우량에 따른 지하수의 지화학적 특징 .....	15
4-1-1. pH-Eh Diagram .....	18
4-1-2. 수질유형 .....	26
4-1-3. 음용지하수의 지표 .....	31
4-2. 월별 Mn 농도 함량 .....	35
4-3. 강우량과 지하수의 이온 성분의 특성 .....	37
4-3-1. 강우량과 지하수의 이온 성분 관계 .....	37
4-3-2. 강우량과 Mn 농도 함량 관계 .....	46
4-3-3. NO <sub>3</sub> 과 Mn의 특성 .....	49
4-4. 포화지수 .....	53
5. 결 론 .....	60

참고문헌 ..... 63  
Appendix ..... 68

*List of Table*

Table 1. Rainfall status a one-year in the study area. .... 16  
Table 1. Rainfall status a recently five-year for in the study area. .... 17

## *List of Figures*

Fig. 1. Geologic map of the study area. ....	6
Fig. 2. Location map of the groundwater sampling sites in the study area. ....	8
Fig. 3. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Goseo-myeon Dongun-ri(GS). ....	9
Fig. 4. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Bongsan-myeon Samji-ri(BS). ....	10
Fig. 5. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Mujeong-myeon Oryong-ri(MJ). ....	11
Fig. 6. Flow chart showing the procedure of preparation and analysis for groundwater in the study area. ....	14
Fig. 7. pH-Eh relationships of groundwater samples in the study area. ...	25
Fig. 8. Trilinear plot of groundwater on piper diagram showing typical water types in Goseo - myeon. ....	28
Fig. 9. Trilinear plot of groundwater on piper diagram showing typical water types in Bongsan-myeon ....	29
Fig. 10. Trilinear plot of groundwater on piper diagram showing typical water types in Mujeong-myeon. ....	30
Fig. 11. K and O index distribution of groundwater in the study area. ...	32
Fig. 12. K and O index distribution of groundwater in the study area. ...	33
Fig. 13. K and O index distribution of groundwater in the study area. ...	34
Fig. 14. Scatter diagrams showing the Mn concentration content of groundwater in the study area. ....	36
Fig. 15. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the	



Goseo-myeon. ....	39
Fig. 16. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Goseo-myeon. ....	40
Fig. 17. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the Bongsan-myeon. ....	41
Fig. 18. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Bongsan-myeon. ....	42
Fig. 19. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the Mujeong-myeon. ....	43
Fig. 20. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Mujeong-myeon. ....	44
Fig. 21. Line and scatter diagrams showing the Eh and U concentration content of groundwater in the study area. ....	45
Fig. 22. Line and scatter diagrams showing the Mn concentration content and rainfall of groundwater in the study area. ....	48
Fig. 23. Line and scatter diagrams showing the correlation between months, Mn and NO <sub>3</sub> in groundwater samples. ....	50
Fig. 24. Scatter diagrams showing the correlation between Mn and NO <sub>3</sub> in groundwater samples. ....	51
Fig. 25. Scatter diagrams showing the correlation between NO <sub>3</sub> and Mo, SO <sub>4</sub> in groundwater samples. ....	52

Fig. 26. Box plot of saturation indices(S.I) for groundwater in the study area. .... 56

Fig. 27. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral Mn of groundwater samples in the study area. .... 57

Fig. 28. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral Mn of groundwater samples in the study area. .... 58

Fig. 29. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral TDS of groundwater samples in the study area. .... 59

Fig. 30. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral TDS of groundwater samples in the study area. .... 60

*List of Appendix*

Appendix 1. Physical and chemical constituents for groundwater in the  
study area. .... 68

Appendix 2. Saturation index of groundwater in the Goseo, Bongsan and  
Mujeon-myeon. .... 71

## Abstract

The seasonal variation of Mn contents and geochemistry for groundwater in the Damyang area

By Kim, Young-In

Advisor : Prof. Park, Cheon-Young,

Department of Resource Engineering

Graduate School of Chosun University

The purpose of this study is to examine the level of manganese concentration by season in groundwater in which manganese concentration exceeds the permitted level in Damyang area.

Ground water was procured each month to document changes in ion content by season, piper diagram was used to determine the type of water, and the changes in Eh-pH diagram and saturation index were discovered to make the prediction of Mn sedimentation. Also, by analyzing changes in manganese content by season, change in water quality was documented and the reason for Mn incubation was identified.

To examine Mn concentration by month, Go-Seo Myeon area recorded 0.01mg/l in March and April showing increase to 0.08mg/l in October. Mujeong Myeon area recorded 5.12mg/l in November indicating higher concentration level of manganese than samples from other areas. Regarding correlation between manganese concentration and precipitation in Goseo and Mujeong area, the lower the precipitation was, the higher the manganese concentration level was. When precipitation is high, it oxidize the groundwater environment leading to lower level

of manganese and when precipitation is low, it sucks the air out of the groundwater environment leading to higher level of manganese.

When precipitation is high creating lots of air in the environment, high  $\text{NO}_3$  is observed, whereas Mn existing in the form of  $\text{Mn}^{+3}$  or  $\text{Mn}^{+4}$  produces low Mn concentration. When precipitation is low, however,  $\text{NO}_3^{-1}$  transforms into  $\text{N}_2$  through denitrification while consuming oxygen, leaving the environment short of oxygen. To this end, Mn dissolves into  $\text{Mn}^{+2}$  causing high concentration of Mn in the water.

# 1. 서론

현재 우리나라는 급속한 산업화에 따른 환경오염 문제가 많이 발생함에 따라 대중들이 환경오염 문제에 많은 관심을 갖기 시작하였다. 그 중에서도 지표수의 오염은 우리의 식생활에 많은 영향을 미친다. 지표수의 오염으로 대중들은 지하수자원에 대한 관심이 증가하였으나, 무분별한 지하수의 개발과 이용 그리고 체계적인 보전과 관리대책의 미흡으로 인해 안정적인 수자원으로 역할을 하지 못하고 있다.

지하수조사연보(2005년)에 의하면 우리나라의 연간 지하수 이용현황은 2004년 말 신고된 지하수공을 기준으로 약 1,234천 개소에 36.8억 m<sup>3</sup>/년을 상회하는 막대한 양의 지하수를 개발 이용하고 있다. 2003년 대비 약 6천여 개소가 증가하였다. 매년 지하수 개발이 증가되고 있는 상황에서 무분별한 지하수의 개발과 관리대책의 미흡으로 인해 폐공수도 늘어나고 있다. 지하수조사연보(2005년)에 의하면 2004년 말 기준 약 4만 2천 개소가 폐공되었고 약 2천 개소가 미처리 되었다. 그러나 아직 신고된지 않은 지하수까지 고려하면 더 많을 것이라고 사료된다.

지하수 오염은 지하수위 강하, 지반 침하, 해수 침입, 정화조에 의한 오염, 매립지에 의한 오염, 지하탱크에서의 누수와 화학물질 유출사고, 광산 활동, 농업 활동, 폐공 등 다양한 원인에 의해 일어 날수 있다.

기존 지하수가 개발되어 음용수로 사용되는 중에 지하수가 폐공되는 원인으로 지하수조사연보(2003년)에 따르면 수원고갈, 수질악화, 상수도 대체, 토지형질변경, 소유주 변경, 용도 변경, 사용 중지, 염분 증가 등에 따른다. 수질악화에 따른 폐공원인은 대부분 질산성질소, 철, 망간이 주로 먹는 샘물 기준치를 초과하기 때문이다.

우리나라에서 망간과 관련된 연구로는 담양 지역 음용지하수에 형성된 망간 스케일에 대한 지구화학(박천영, 2006), 하천변 충적 대수층에서의 Fe와 Mn의 거동과 용해 평형(최범규, 2006), 창원시 대산면 낙동강변 퇴적층과 지하수의 철·망간 분포 특성(이효민, 2006) 및 충적층 지하수 활용 가능성 검토지역에 대한 철·망간 분포특성 고

찰(김진삼, 2003)등이 있다. 외국에서는 장기적이고 체계적으로 망간이 지표환경으로부터 지하수로 유입 되어 망간 함량이 계절적으로 변화한다는 연구(Thomas et al., 1994; Moore, 1991; Mustoe, 1981; Von Gunten and Kull, 1986; Hoehn and Von Gunten, 1985; Jacobs et al., 1988; Von Gunten et al., 1991)가 있다. 지하수에 형성된 망간 스케일에 대한 연구(박천영, 2006)를 보면 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 망간 복합물을 형성한다. 망간 복합물로는 oxide형태(Psilomelane, birnessite, pyrolusite, vernabite, manganite, todoroldite 및 hausmannite), carbonate형태(rhodochrosite) 및 silicate 형태(rhodonite와 braunite)로 나타난다(Ehrlich, 1990).

본 연구 목적은 담양 지역에 Mn이 먹는 샘물 기준치를 초과하는 지하수공에 대하여 망간의 계절적 농도 변화 특성을 알아보려고 하였다. 따라서 지하수를 월별로 채취 분석하여 계절별 이온 함량 변화, piper diagram을 통한 수질유형, Eh-pH diagram을 통한 안정 영역, 포화지수(saturation index)의 변화를 통하여 Mn광물의 침전을 예측하고, 망간의 계절적 변화 특성을 분석하여, 주민들이 음용수로 사용하고 있는 지하수 수질변화를 계절적으로 해석하고, Mn의 부화 원인을 규명하여 주민들의 보건 건강 대책에 필요한 기초적인 자료를 얻는데 있다.

## 2. 연구지역의 지형 및 지질

### 2-1. 연구지역의 지형

본 연구지역은 담양군 남부지역이며 좌표상의 지도경계는 동경 126° 55′ 56″ ~ 127° 03′ 03″ 와 북위 35° 18′ 18″ ~ 35° 12′ 13″ 이다.

담양군 남부지역은 소백산맥의 서쪽 연변부에 속하는 지역으로 서남부 무등산(해발 1,187m)과 북서부의 추월산(해발 729m)이 연계되며 연구지역 일대 남서쪽으로 넓은 평야지대로 농경지등이 형성되어 있다. 수계로는 추월산 가마골에서 발원한 영산강은 영산강 상류에 오례천과 증암천의 유입을 받고 광주로 이어진다.

영산강은 우리나라 4대강의 하나로 하천연장 1,472km, 본류의 유로연장 136km로 담양군 용면 용연리 용추봉에서 발원하여 황룡강, 지식천, 고막원천 등 지류를 합쳐 광주광역시 북서부를 흐르면서 담양군과 경계를 이루고 북동쪽에서 남서쪽으로 흐른다. 연구지역인 오례천은 하천연장 22.5km로 대덕면 금산리에서 발원하여 봉산면 신학리에서 영산강 상류에 유입된다. 증암천은 한천연장 22.7km로 남면 지곡리에서 발원하여 봉산면 양지리에 영산강 상류에 유입된다.

### 2-2. 연구지역의 지질개요

본 연구지역의 지질은 선캄브리아기의 화강편마암, 중생대 쥐라기의 섬록암, 화강암, 엽리상 화강암류, 중생대 백악기의 사암과 이암, 신생대 제4기 충적층으로 구성되어 있다(Fig. 1).

선캄브리아기의 화강편마암은 중생대 화강암 및 화산암류에 의해서 관입당하며 일부 지역에서는 소편의 규암 또는 운모편암을 포함하고 있다. 이 암체의 서남부에서는 압쇄작용과 병행되는 단층작용에 의해서 각력 화되기도 하며, 광주광역시 광산구 양산동



에서 북동방향으로 장성군 동화면 구룡리를 지나는 지역에서는 N40°E/80°SE 방향의 잘 발달된 압쇄엽리구조가 관찰된다. 이 암석은 조립질 입상 변정질로 편마구조를 보여주기도 한다. 주 구성광물은 석영, 사장석, 정장석 및 흑운모이며 녹니석, 백운모, 저어콘 등이 부 구성광물로 수반된다(과학기술부, 1997).

엽리상 화강암류는 순창엽리상화강암, 삼오리엽리상화강암 및 장수엽리상화강암류로 구분된다. 본 연구지역은 순창엽리상화강암이며 조립질로서 장석 반정을 불 균질하게 포함한다. 암색은 연녹회색이며 전체 암체에 걸쳐 압쇄엽리를 보이는 것이 특징이다. 엽리는 N10° ~ 40°E의 주향과 55° ~ 65°SE의 경사를 갖는다. 주 구성광물은 석영, 사장석, 미사장석과 흑운모이며, 부 구성광물은 녹염석, 견운모, 스펀, 저어콘, 갈염석, 방해석이다(과학기술부, 1997).

섬록암은 지역에 따라 순창섬록암, 무등산섬록암, 교룡산섬록암 및 팔공산섬록암으로 구분된다. 본 연구지역은 순창섬록암으로 이 암체는 순창군 동계면 동심리, 담양군 창평면과 대덕면 일대에 암주상으로 산재한다. 이 암체는 동계면 동심리와 창평면 매산리 부근에서 순창엽리상화강암을 관입한다. 이 암석에 대한 절대연령은 측정된 바 없으나 쥐라기로 보고된 남원화강암의 암상과 매우 유사하다. 대부분의 경우 이들은 암체 연변부에서는 반려암상에 가깝고 중앙으로 갈수록 섬록암 상으로 점이적인 변화를 보이는 세립질내지 중립질 암이다. 암색은 흑색을 떠나 풍화면에서는 적갈색을 띤다. 창평면 외수리 지역에서는 각섬석이 우세하며, 변질작용에 의해 형성된 녹염석이 흔히 발견되고, 페그마타이트의 맥도 이들 암체를 관입한다. 주 구성광물은 각섬석, 사장석과, 흑운모이고 부 구성광물은 석영, 견운모, 방해석, 불투명광물 등으로 구성된다(과학기술부, 1997).

화강암류는 지역과 암상에 따라 육십령화강암, 남원화강암 및 광주화강암으로 구분된다. 본 연구지역은 광주화강암으로 화강암질편마암과 변성퇴적암류를 관입하고, 무등산안산암과 능주지역의 퇴적암류에 의해서 부정합으로 덮히며, 불국사화강암류에 의해 관입된다. 광주화강암은 주조성광물과 조직의 차에 의해 네 가지 암상, 즉 각섬석-흑

운모 화강섬록암, 반상화강암, 흑운모화강암 및 복운모화강암으로 구분된다(김용준, 1992). 광주화강암의 주 구성광물은 석영, 사장석, 흑운모와 미사장석이고 부 구성광물은 견운모, 녹염석, 스펀, 불투명광물, 저어콘 및 인회석 이다.

사암 및 이암은 광주도폭 지역 내에 분포하는 능주분지의 사암은 대부분이 화산쇄설물이 풍부한 저색의 응회암질 사암으로 구성되며, 곳곳에서 응회암과 교호하는 양상을 보여준다. 또한, 이들 사암과 세립질 응회암중에는 얇은 두께의 이암 층이 협제되기도 한다.

충적층은 자갈, 모래 등으로 구성되고 미고결 퇴적층인 충적층은 대개 수계를 따라 발달한다.

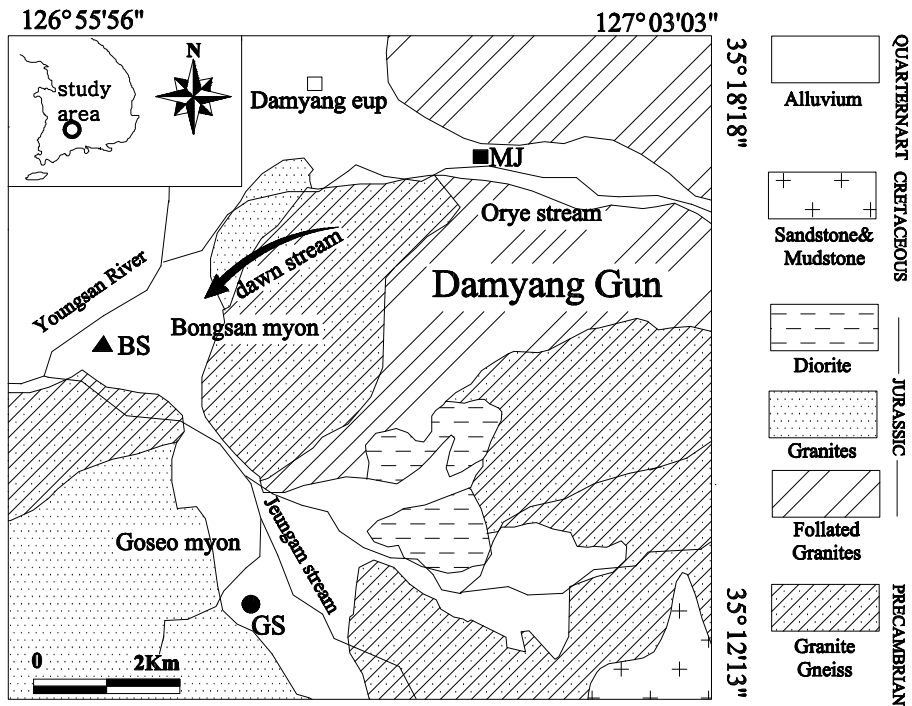


Fig. 1. Geological map of the study area.

- ; Goseo-myeon area groundwaters(GS)
- ▲ ; Bongsan-myeon area groundwaters(BS)
- ; Mujeong-myeon area groundwaters(MJ)

### 3. 시료채취 및 분석

#### 3-1. 시료채취

본 연구지역인 담양 지역에 Mn이 먹는 샘물 기준치를 초과하는 3개 지역 지하수공에서 월별로 총 31개의 지하수 시료를 채취하였다(Fig. 2). 이들 3개 지역 지하수공은 고서면 동운리, 봉산면 삼지리 그리고 무정면 오룡리 외당마을이다.

담양군 고서면 동운리(GS) 간이상수도로서 개발심도는 150m, 공경은 250mm이며, 177가구 475명이 음용수로 사용 중이며, 농경지에 개발되었고 파이프에서 바로 채취하였다(Fig. 3).

담양군 봉산면 삼지리(BS) 간이상수도로서 개발심도는 150m, 공경은 250mm이며, 85가구 265명이 음용수로 사용하고 있다. 지하수공은 마을 입구 농경지에 개발되었으며 지하수는 물탱크를 거쳐 채취하였다(Fig. 4).

담양군 무정면 오룡리 외당마을(MJ)은 간이상수도로서 개발심도는 80m, 공경은 250mm이며, 97가구 308명이 음용수로 사용하고 있다. 지하수공은 마을 안쪽에 개발되었고 주변으로는 축사가 있으며 지하수 채취는 파이프에 있는 수도꼭지에서 채취하였다(Fig. 5).

지하수 시료 채취는 6월부터 시작하였으며 약 30일 간격으로 시료를 채취 하였다. 고서면(GS)과 무정면(MJ) 지역의 시료는 지하수 토출 구에서 직접 채취할 수 있었으나, 봉산면(BS)지역은 지하수 토출구가 설치되어 있지 않아 시료를 직접채취하지 못하고 지상에 설치된 물탱크에 저장된 지하수를 채취하였다. 고서면(GS)과 봉산면(BS) 지역은 7월과 12월을 제외하고 나머지 월별 시료를 모두 채취하여 10개의 시료를 각각 채취하였고, 무정면(MJ)지역은 7월을 제외한 11개월 지하수 시료를 모두 채취하였다.

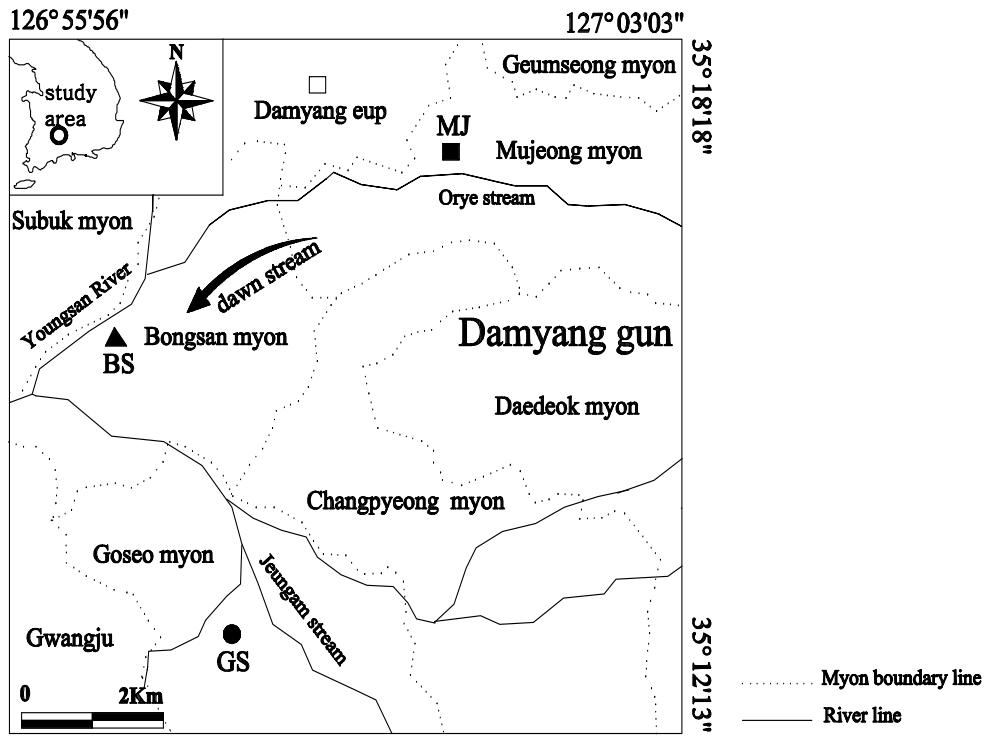


Fig. 2. Location map of the groundwater sampling sites in the study area.  
 Data symbol are same in Fig. 1.



Fig. 3. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Goseo-myeon Dongun-ri(GS).



Fig. 4. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Bongsan-myeon Samji-ri(BS).





Fig. 5. Photograph showing of the groundwater sampling sites in the Mujeong-myeon Oryong-ri(MJ).



### 3-2. 시료처리

지하수 시료의 경우 양이온 및 음이온 분석용 지하수 시료는 모두 수동진공펌프를 이용하여 pore size 0.45 $\mu$ m cellulose membrane filter를 이용하여 부유물질을 제거하고, 음이온 시료는 60ml 무균 샘플병에 채취한 후 대기와의 접촉을 차단하기 위해 시료 용기 입구를 테이프로 밀봉 하였다. 양이온 시료의 경우 60ml 무균 샘플병 용기 벽면에 양이온 성분들이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 진한 질산을 가하여 pH 2 이하로 유지하였다. 지하수 시료를 채취한 후 ice box를 이용하여 4 $^{\circ}$ C이하의 저온상태를 유지하였고, 실험실에서는 냉장고를 이용하여 4 $^{\circ}$ C이하 저온상태로 분석 전까지 유지하였다.

### 3-3 분석방법

담양 지역의 3개의 지하수 공에 대하여 계절적 변화를 알아보기 위하여 월별로 지하수 시료를 채취하였다. 지하수 시료는 채취 시 현장에서 수소이온농도(pH), 온도, 산화환원전위(Eh), 전기전도도(EC), 전기비저항(ER), 용존산소량(DO) 및 총용존물질(TDS) 등은 현장에서 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 이용하여 측정하였다.

채취한 지하수 시료에 대한 화학분석은 한국기초과학지원연구소와 광운 대학교 환경 제어시스템연구실에 양이온 분석과 음이온 분석을 의뢰 하였다. 양이온 성분중 Fe 함량은 GFAAS(GF90PLUS)를 이용하고, K 함량은 AAS(UNICAM989)를 Na, Mg 및 Ca 함량은 ICA-AES(ICP1000-III, SHIMADZ)를 그리고 Mn, Sr, Al, Cr, Cu, Zn, Ge, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Hg, Th, U 및 Pb 함량은 ICP-MS(PQ3STE, FISIONS)를 이용하여 분석하였다. 지하수 중의 음이온 성분은 이온크로마토그래피(IC: Ion Chromatography, Dionex DX-500)를 이용하여 F, Cl, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Br, PO<sub>4</sub> 및 SO<sub>4</sub>를 분

석하였다.  $\text{HCO}_3$ (bicarbonate)은 현장에서 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합 용액을 이용한 적정 법으로 alkalinity를 구한 후 계산하였다(Stednik, 1991; Greenberg et al., 1974). 정확한 종말점을 알기 위하여 pH meter(TOA HM-14P)를 적정법과 같이 사용하였다.

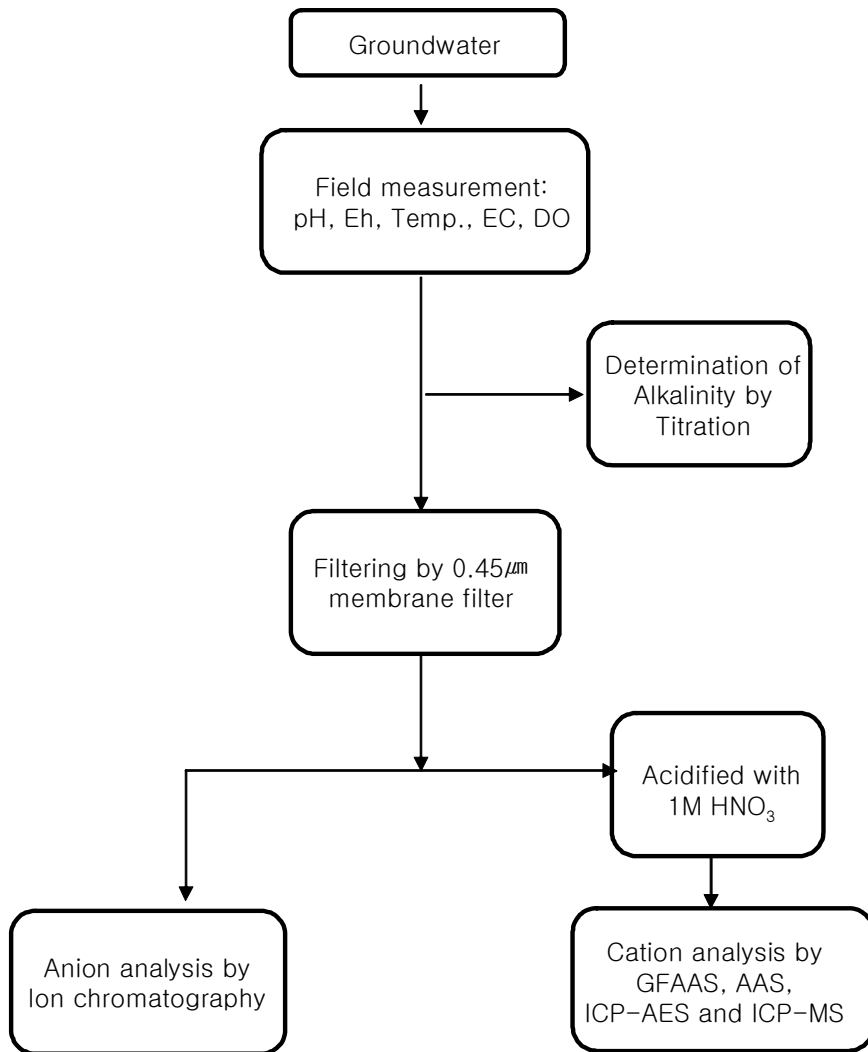


Fig. 6. Flow chart showing the procedure of preparation and analysis for groundwater in the study area.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1 강우량에 따른 지하수의 지화학적 특징

지하수의 수질은 지하수의 기원이 되는 강수와 하천수질, 대수층의 종류, 주변 환경 등에 의해서 좌우되지만 일반적으로 지하수가 통과하는 암석과 토양층간의 접촉시간과 접촉면적에 따라 수화학적 조성이 결정된다(Shindo, 1986).

본 연구논문은 월별 강우량의 변화에 의한 수화학적 조성의 변화를 알아보고자 한다.

우리나라의 과거 100년간 연강우량 추이를 보면 최저 754mm(1939년)와 최고치 1,792mm(2003년) 2.4배의 차이가 남을 알 수 있다. 도서지역을 포함한 우리나라의 연평균강우량은 1,245mm로, 과거 약 100년에 걸친 추세를 보면 연간 강우량은 대체로 증가추세에 있음을 알 수 있다(건설교통부, 2006).

담양군의 최근 5년간(2000~2004) 평균 강우량(담양군청 재해대책본부, Table 2)과 2005년 6월부터 2006년 5월까지의 강우량(담양군청 재해대책본부, Table 1)을 비교해 보면, 전체적으로 최근 5년간 강우량이 감소되었다. 월별로 비교해 보더라도 2, 5, 12월은 5년간 평균 강우량 보다 많이 측정되었고, 2, 5, 12월을 제외한 달은 5년간 평균 강우량 보다 적게 측정되었다.

우기와 건기시 유기물질 및 고형물질의 농도변화를 살펴보면 우기의 농도가 건기의 농도에 비해 대부분 낮게 나타난다. 우기시 강우의 영향과 상수 사용량의 증가에 따른 하수량의 증가에 기인한다고 판단된다(조용균, 2003).

월별로 채취한 31개의 지하수 시료의 물리적 성질 및 화학적 성질을 Appendix 1에 나타내었다.

Table 1. Rainfall status a one-year in the study area.

months	GS	BS	MJ	mean
	mm	mm	mm	mm
1	15	13	16	15.4
2	54	58	53	57.5
3	13	12	13	13.8
4	73	70	78	85.4
5	184	213	204	214
6	195	174	189	183
7	240	264	304	275
8	237	258	212	266
9	158	176	132	152
10	20	18	1	16.1
11	52	48	42	43.8
12	42	31	33	33.1
Rainfall	1,283	1,335	1,277	1,355

Table 2. Rainfall status a recently five-year for in the study area.

months	2000	2001	2002	2003	2004	mean
	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1	14.7	32.8	80.4	0.9	13.5	28.46
2	2.6	52.9	9.4	0.1	49.8	22.96
3	23.3	6.7	50	0.4	37.3	23.54
4	9.3	45.6	130.2	207	75.8	93.58
5	41.9	24.2	95.8	68.9	126	71.36
6	259.8	273.3	123.6	136	186	195.74
7	347.3	298.8	189.7	504	308	329.56
8	399.2	127.2	642	396	573	427.48
9	211	116.8	96.3	262	237	184.62
10	32.7	87.1	35.9	38.7	2	39.28
11	30.3	4.2	19.7	36.9	68.6	31.94
12	2.8	36.5	27.9	28.3	25.6	24.22
Rainfall	1,347	1,106	1,500	1,679	1,702	1,466.8

### 4-1-1 pH-Eh Diagram

1) pH : pH는 수소이온농도를 그 역수의 상용대수로서 나타내는 값이다. pH는 pH meter나 특정 pH값에 따라 색이 달라지는 지시용액으로 측정한다. pH meter는 보통 유리전극과 비교전극으로 된 pH meter를 사용하여 측정하는데 양 전극 간에 생성되는 기전력의 차를 이용하여 다음과 같은 식으로 정의 된다.

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s \pm \frac{F(E_x - E_s)}{2.303RT}$$

pH<sub>x</sub> : 시료의 pH 측정값

pH<sub>s</sub> : 표준용액의 pH(-log<sub>10</sub>[H<sup>+</sup>])

F : 패러데이(Faraday) 상수(9.649 × 10<sup>4</sup> coulomb/mole)

E<sub>x</sub> : 시료에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

E<sub>s</sub> : 표준액에서의 유리전극과 비교전극간의 전위차(mV)

R : 기체상수(8.314 joule/°K, mole)

T : 절대온도(°K)

일반적으로 pH는 호수의 밑바닥에서 일어나는 현상과 같이 산소를 소모하는 산화작용이 일어날 때 pH는 감소하고, NO<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>로 변화는 탈질작용이나 탄산염의 환원작용은 산소가 생성되므로 pH는 감소한다. 그리고 광물질을 함유하고 있는 물의 pH는 대체적으로 6~9의 범위에 있고 거의 일정한 값을 갖는다.

지하수의 오염에 있어서 pH는 중요한 인자 중에 하나이다. 생명체가 존재할 수 있는 pH의 범위는 대체적으로 6~9 이고, 수용성 상태로 존재할 수 있는 화학물질은 pH에 따라 결정된다. 일반적으로 지하수의 pH는 용해된 탄산염이나 탄산가스의 양에 의해서 결정된다. 지하수 내에 탄산가스가 용해되어 있으면 산성을 띠게 되나 증류수에 탄산이 소량 포함되면 pH값은 감소하게 된다. 그러나 알칼리염인 칼슘이나 마그네슘의 탄산염이 지하수 속에 용해되어 있을 때에는 용존 탄산가스 경우만큼은 pH는 감소되

지 않는다. 또한 압력이나 온도가 변하면 그 관계가 상당히 불안정해진다. 지하수 내에 압력이 급격히 감소되면 지하수 내에 존재하는 탄산가스가 가스 상태로 대기 중으로 증발 되어 버린다. 그래서 수질분석용 시료를 채취할 때는 가능한 양수기를 사용하지 않고 물 시료채취기를 넣어 시료를 직접 채취하는 것이 가장 좋다. 그러나 직접채취가 불가능한 경우는 시료 채취 즉시 샘플병을 잘 밀봉해야 한다. 이러한 이유로 인하여 지하수의 pH는 반드시 현장에서 직접 측정해야 한다.

연구지역의 pH는 고서면 이 6.30~7.60, 봉산면이 6.17~6.90, 무정면이 6.16~6.90이다. 3개 지역의 지하수들은 심도 100m 이내의 천부지하수로 수소이온농도 값이 중성을 나타내고 있다.

2) Eh : Eh는 전자가 한 이온으로부터 다른 이온으로 이동하는 화학반응(산화-환원 반응, redox반응)에서 수용액의 산화전위(oxidation potential)를 말한다. 물질이 반응할 때 전자를 서로 주고받는 것을 산화환원 반응 이라하고, 물질이 전자를 잃었을 경우 산화, 전자를 얻었을 경우를 환원이라고 한다. 산화환원전위는 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 강도를 나타내는 것이다.

산화전위는 Nernst 식에 의하면 다음과 같다.

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \times \ln K_{sp}$$

Eh : 수용액의 산화전위(oxidation potential)

$E^{\circ}$  : 25°C, 1기압에서의 표준전위(volt)

R : 기체상수(0.00199Kcal/(mol · K))

T : 절대온도(°K)

F : 패러데이(Faraday) 상수(23.06 Kcal/volt)

n : 반응에 관계된 전자의 수

$K_{sp}$  : 용해도곱

Eh는 수용액에서 전자의 활동도(즉, 산화환원도)를 볼트(volts)단위로 표현한 것이다.



산화전위는 특정이온의 전극으로 측정하며, 양(+)의 값은 용액이 산화되는 것이고, 음(-)의 값은 환원되는 것을 말한다. 일반적으로 높은 Eh값은 수중의 용존산소에 기인한다. 그리고 지하수가 대수층을 통과하면서 산소가 환원물질들과 접하게 되어 화학적으로 환원되면 결과적으로 Eh값은 낮아진다.

연구지역의 Eh 값을 살펴보면, 고서(GS)지역의 지하수가 8월에 최소치인 24mV로 나타나고 9월에 최댓값으로 255mV로 나타난다. 봉산(BS)지역 지하수는 10월에 최소 100mV로 나타나고 11월에 최대 193mV로 나타난다. 그리고 무정(MJ)지역 지하수는 6월에 최소 38mV, 1월에 최대 201mV로 나타난다. 고서(GS)지역과 무정(MJ)지역의 지하수는 Eh 값이 우기인 8월과 6월에 최소로 나타나고 Eh 값이 최대로 나타나는 시기는 각각 9월과 1월인 건기에 나타난다. 그러나 봉산(BS)지역의 지하수는 Eh 값이 최소(100mV)로 나타나는 시기가 우기가 아닌 10월로 나타나고 있다. 봉산(BS)지역의 지하수가 우기에 Eh 값이 최소로 나타나지 않고 건기에 나타나는 이유는 지하수가 지상에 설치된 물탱크에서 채취되었기 때문으로 판단된다. 즉 고서(GS)지역과 무정(MJ)지역의 지하수는 지하수 토출구에서 지하수 시료를 직접 채취하였으나 봉산(BS)지역의 지하수는 지상에 설치된 물탱크에 저장된 지하수를 채취하였기 때문인 것으로 생각된다. 지하에서 양수된 지하수가 지상에 설치된 물탱크에 일단 저장되면 대기 중의 산소와 접촉으로 인하여 이미 지표환경의 Eh 값으로 평형이 이루어졌을 것으로 생각된다.

3) pH-Eh : 용액은 두 가지로 특성화시킬 수 있다. pH는 물 속에 들어 있는  $H^+$  이온 수와 관련이 있으며, Eh는 물 속에 들어 있는 전자의 수와 관련이 있는 인자이다. Nernst식을 이용하여 pH와 Eh의 관계를 설정할 수 있다. 25°C, 1기압에서의 Nernst식은 다음과 같다.

$$Eh = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{(A)^a}{(B)^b} - 0.0592 \frac{m}{n} pH$$

$E^{\circ}$  : 25°C, 1기압에서의 표준전위(volt)

A : 반응물질

B : 생성물질

n : 방출된 전자의 수

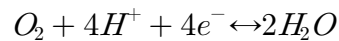
a : 반응물질의 mole수

b : 생성물질의 mole수

m : 수소이온의 mole수

Eh는 pH와 자연수성분의 산출상태와 농도 등에 중요한 영향을 준다. pH는 지표수가 접촉하게 되는 토양과 암석의 광물조성 및 화학조성의 영향을 많이 받고 Eh는 물의 공기와의 접촉조건, 즉 토양수인지 또는 지하수와 혼합수인지에 따라 많은 영향을 받게 된다(이재영 등, 1992). 같은 Eh값이라도 pH값이 높으면 자연수는 공기와의 접촉이 잘 되고 있음을 시사한다(Rose et al., 1979). 또한 pH는 자연수 중 무기염류의 용존량과 광물의 안정영역을 지배하는 중요한 요인이 되며 하천수 중 각종 금속이온인 탄산염, 수산화물, 황산염, 유화물 등의 화합물로 침전하느냐 또는 자연수 중에 용존해 있느냐 하는 것은 주로 pH-Eh의 요인에 의해 좌우된다(Xingfu and Gholamhoss, 1989).

표준상태에서의 물의 안정영역을 알아보면, 첫 번째로 물의 산화 과정은 다음과 같다.



또한 깁스의 자유에너지(Gibbs free energy)는 다음 식과 같다.

$$\Delta G_R^{\circ} = 2\Delta G_{H_2O}^{\circ} - (\Delta G_{O_2}^{\circ} + 4\Delta G_{H^+}^{\circ})$$

여기서  $\Delta G_R^o$  : 표준상태에서 화학반응에 대한 Gibbs free energy 변화.

위의 식에 각 물질의 표준 깁스의 자유에너지(Gibbs free energy) 값을 적용하면,

$$\Delta G_R^o = 2(56.69) - 0 - 4(0) = 113.38 Kcal$$

Nernst식은 다음과 같다.

$$Eh = E^o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[H_2O]^2}{[O_2][H^+]^4}$$

여기서 용존산소가스의 활동도  $[O_2]$ 는 부분압  $P_{O_2}$  이다. 표준상태의 1기압에서 물의 활동도  $[H_2O]=1$ 이다.

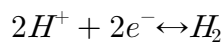
그리고  $E^o = \frac{\Delta G_R^o}{nF}$  이다. 여기서  $n=4$ ,  $F$ (패러데이상수)=23.06,  $\Delta G_R^o = 113.38 Kcal$

을 대입하면  $E^o = 1.229$ 가 된다.  $R$ 은 기체상수(0.00199Kcal/(mol · K))이고  $T$ 는 절대온도(°K) 이다. 이 값들을 위의 식에 적용해 풀어 보면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} Eh &= 1.229 - 2.303 \times \frac{0.00199 \times (273 + 25) \times 4}{4 \times 23.06} \log [H^+] \\ &= 1.229 - 0.0592pH \text{ 가 된다.} \end{aligned}$$

Eh의 절편이 1.229이며 기울기가 -0.0592인 직선이다. 즉 이 직선은 물에 대한 안정 영역의 최상위 경계조건으로서 이 경계선 상부구간에서는 물은 산화에 의해 분리 된다.

두 번째로 수소이온이 가스 상의 수소로 환원되는 과정은 다음과 같다.



와 같이 나타 낼 수 있다. 또한 깁스의 자유에너지 식은 다음과 같다.

$$\Delta G_R^o = \Delta G_{H_2}^o - 2\Delta G_{H^+}^o$$

위의 식에 각 물질의 표준 깁스의 자유에너지(Gibbs free energy) 값을 적용하면,

$$\Delta G_R^o = \Delta G_{H_2}^o - 2\Delta G_{H^+}^o = 0$$

따라서  $E^o = \frac{\Delta G_R^o}{nF} = 0$  이 된다.

Nernst식에 상기 값들을 대입하면,

$$Eh = E^o - 2.303 \times \frac{0.00199 \times 298}{2 \times 23.06} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

이다. 여기서 표준상태에서  $P_{H_2} = 1$  기압이고,  $E^o = 0$  이므로 Eh는 다음과 같다.

$$Eh = 0 - 0.0592pH$$

기울기가 -0.0592이며 절편이 0인 직선이다. 즉, 이 직선은 물의 최하위 안정영역의 경계선으로서 이 직선 하부구간에서는 물은 환원작용에 의해 분리된다.

연구지역의 3개의 지하수공에서 측정한 pH와 Eh값을 Garrels and Christ(1965)가 제안한 자연 환경에서 pH와 Eh의 영역에 도시하여 보면(Fig. 7) 지하수영역과 전이환경(transitional environments) 중간에 도시된다.

연구지역의 지하수가 지하수 영역에 이탈되어 전이환경(transitional environments) 중간에 도시되는 원인은 redox active element에 해당되는  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Mn^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $SO_4^{-2}$ ,  $HCO_3^-$  및  $N_2$  등의 화학종 들이 백금 전극표면에서 쉽게 산화되거나 환원되지 않기 때문에 일어나는 원인 혹은 백금 전극표면이 hydrogen sulfide나 다른 복합물로 피복되어 있어 이들 화학종 들이 비 평형으로 나타나는 원인 때문이다(Kehew, 2001). 현장에서 측정한 Eh값들과 redox active element들의 산화환원 반응으로 계산한 Eh값들( $O_2/H_2O$ ,  $NO_3^-/NH_4^+$ ,  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ,  $SO_4/H_2S$  및  $CO_2/CH_4$ ) 사이에 상관성이 결여 되고 단

지 수직적 그룹으로 도시된다는 연구(Lindberg and Runnells, 1984), 물 속에 용존 산소, 용존 황화물 및 용존 철 성분의 존재여부를 가지고 oxic, suboxic 및 reducing으로 구분한 대수층에서 측정된 Eh값과 redox couple들을 계산한 Eh 값들 사이에는 불일치로 인하여 측정에 의한 Eh 값들은 정량적으로 사용하기 어렵다는 연구(Barcelona et al., 1989)들이 있다.

지하수 입에도 불구하고 pH-Eh 그림(Fig. 7)에서 전이환경과 지하수 영역 중간에 도시되는 원인은 pH와 Eh 측정이 대기 중에 실시되었고, 온도보정이 이루어지지 않았기 때문으로 판단된다. 지하수 시료 채취 시 pH와 Eh 측정은 현장의 대기 중에서 측정한다. pH와 Eh 측정은 현장에서 지하수가 대기와 접촉되지 않는 flow-through cell에서 이루어져야 하고, 지하수의 온도에 대한 이론적 Eh 값으로 Zobell 용액을 통하여 보정해 주어야 한다(Kebew, 2001; Wood, 1976).

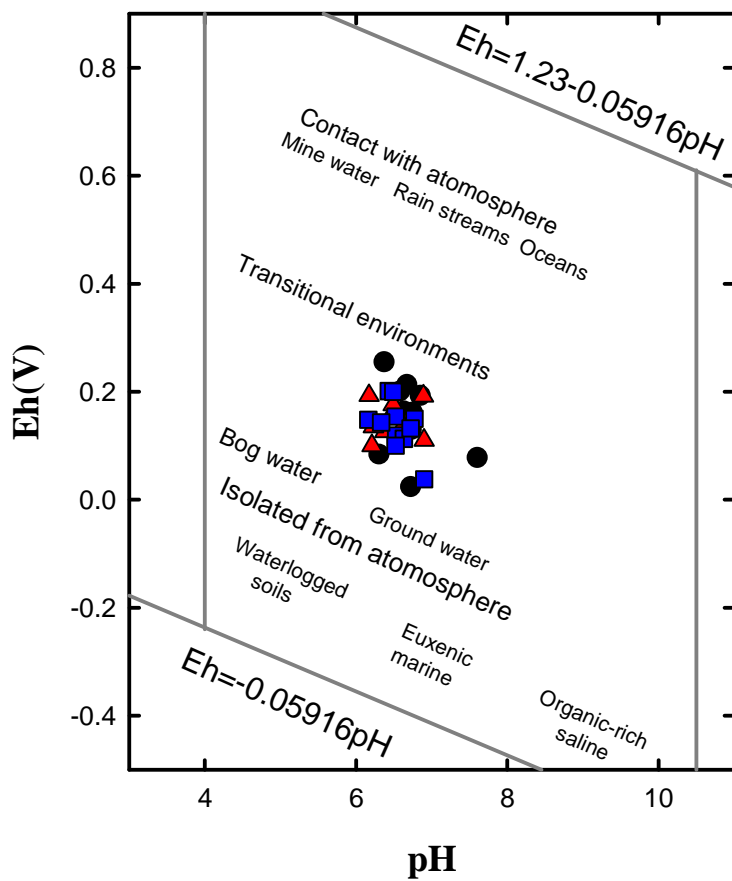


Fig. 7. pH-Eh relationships of groundwater samples in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.

## 4-1-2 수질유형

Piper diagram은 용존 성분 중 양이온인 Ca - Mg - (Na+K) 간의 상대적 당량 비를 백분율로 계산하여 하나의 삼각 diagram에 표시하고 음이온인 (CO<sub>3</sub>+HCO<sub>3</sub>) - SO<sub>4</sub> - Cl 간의 당량 비를 백분율로 계산하여 또 다른 삼각 diagram에 표시한 다음, 이 두 삼각 diagram을 나란히 놓아 공통으로 도시되는 다이아몬드 모양의 diagram을 가운데 놓아 지하수의 수질을 표시하는 그림이다.

고서(GS) 지역의 지하수는 양이온 영역에서 Ca<sup>2+</sup>가 우세한 경향을 보이고 있으며 음이온 영역에서는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 우세한 경향을 보이고 있다(Fig. 8). 고서 지역의 시료가 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 소량의 탄산염이나 중탄산염과 결합된 상태인 일시경도(temporary hardness = carbonate hardness)영역에 도시된다.

일시경도 영역에 도시된 지하수 시료는 열 등의 외부적인 힘을 가하면 탄산염이온이 CaCO<sub>3</sub>나 MgCO<sub>3</sub> 형태로 침전되므로 경수를 연수화 시킬 수 있다(한정상, 1998).

봉산(BS) 지역의 지하수는 양이온 영역에서 Ca<sup>2+</sup>가 우세한 경향을 보이고 있으며 음이온 영역에서는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 우세한 경향을 보이고 있으나 몇몇의 시료는 우세한 음이온 시료가 없음을 보이고 있다(Fig. 9). 봉산 지역의 시료가 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 소량의 탄산염이나 중탄산염과 결합된 상태인 일시경도(temporary hardness = carbonate hardness)영역에 도시되고 2개의 시료가 우세한 양이온, 음이온 시료가 없는 것으로 나타난다.

무정(MJ) 지역의 지하수는 양이온 영역에서 Ca<sup>2+</sup>가 우세한 경향을 보이고 있으나 몇개의 시료가 우세한 양이온이 없음을 보이고 있다. 그리고 음이온 영역에서는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 우세한 경향을 보이고 있다(Fig. 10). 무정 지역의 시료 또한 Ca<sup>2+</sup>와 Mg<sup>2+</sup>가 소량의 탄산염이나 중탄산염과 결합된 상태인 일시경도(temporary hardness = carbonate hardness)영역에 도시된다.

양이온에서 Ca<sup>2+</sup>가 우세하고 음이온에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 우세한 연구지역 지하수 수질유형

은 초기에 방해석의 용해에 의해 좌우되던 지하수의 화학적 특성이 방해석의 용해가 포화상태에 접근함에 따라 점차 사장석의 용해가 주도적으로 일어나기 때문임을 의미한다(이두호 등, 1997).

3개의 지하수 지역의 전체적인 수질의 유형 비는 Ca - HCO<sub>3</sub>이 우세한데 그 이유로는 장석류가 용해작용에 의하여 Ca<sup>2+</sup>를 방출하는데 주로 기인하는 것으로 보인다(조병욱 등, 1998).



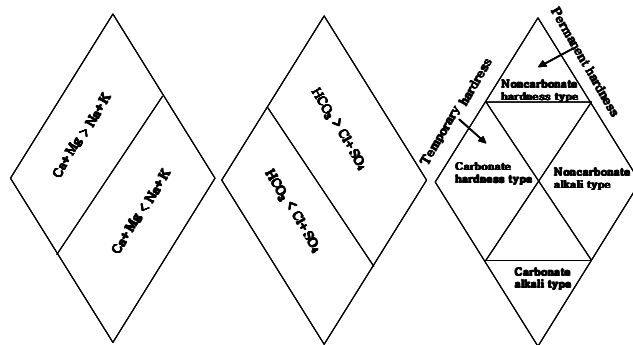
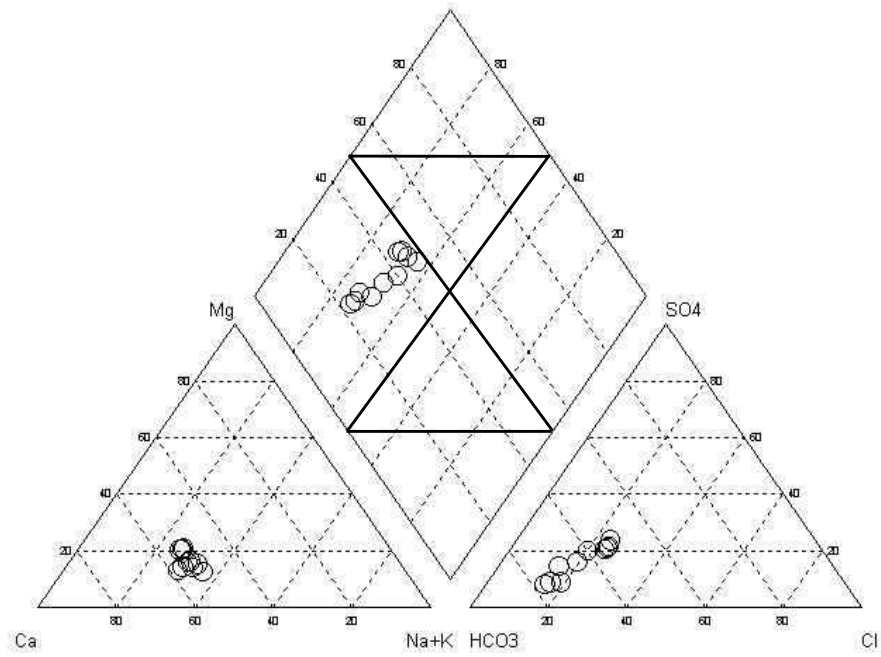


Fig. 8. Trilinear plot of groundwater on Piper diagram showing typical water types in Goseo - myeon.

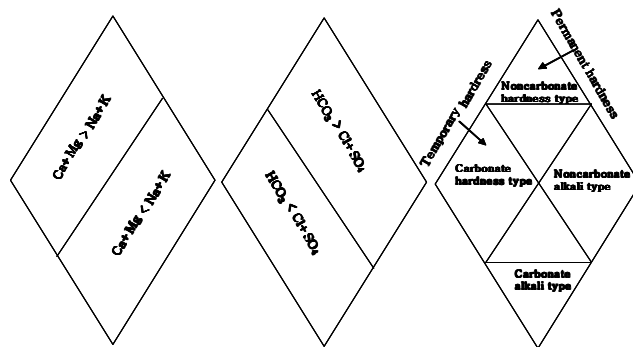
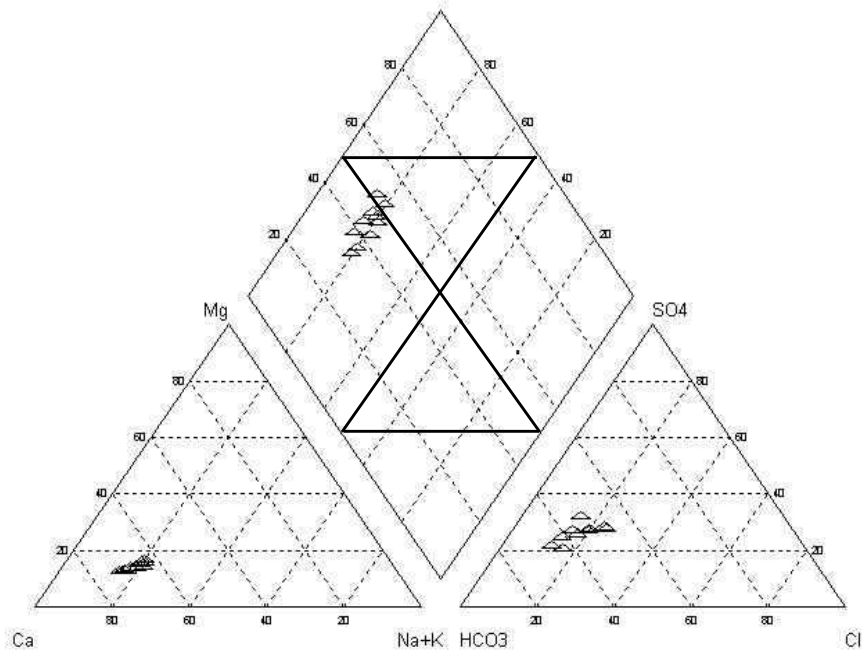


Fig. 9. Trilinear plot of groundwater on Piper diagram showing typical water types in Bongsan-myeon.

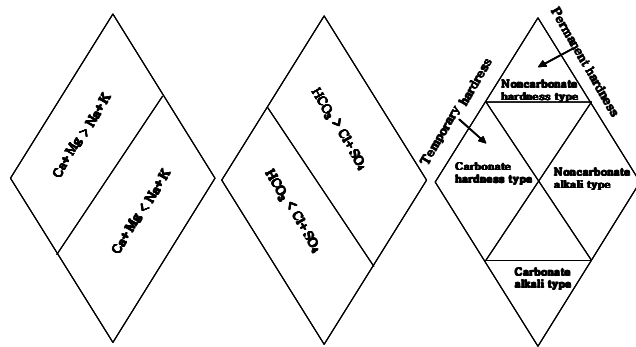
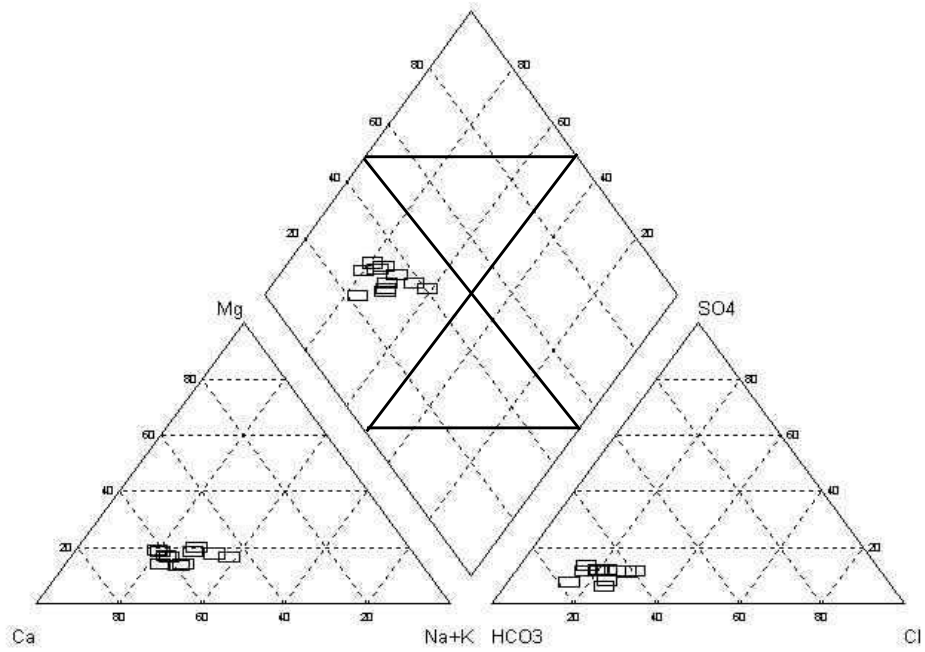


Fig. 10. Trilinear plot of groundwater on Piper diagram showing typical water types in Mujeong-myeon.

### 4-1-3 음용지하수의 지표

Hashimoto(1988)는 일본 전국의 지역별 뇌졸중 사망률과 그 지역의 물의 Na, K, Mg, Ca의 함량 및 성분비 사이에 상관관계가 인정되며 장수 지역과 단명 지역 물의 Na, K, Mg, Ca,의 함량 및 조성이 유의성이 인정 되는 점 그리고 Ca, K, SiO<sub>2</sub> 성분은 물의 맛을 좋게 하고 Mg, SO<sub>4</sub> 성분은 물의 맛을 나쁘게 하는 인자임을 이용하여 건강에 좋은 물의 지표인 K index(Ca-0.87Na)와 맛있는 물의 지표인 O index[(Ca+K+SiO<sub>2</sub>)/(Mg+SO<sub>4</sub>)]를 제시하였다. 이 두 가지 지표를 이용하여 건강에 좋고 맛있는 물(A 그룹), 건강에 좋은 물(B 그룹), 맛있는 물(C 그룹)과 어느 쪽에도 속하지 않는 물(D 그룹)이라고 분류하였다.

연구지역 3개의 지하수에서 채취한 31개의 시료를 대상으로 얻어진 분석 결과를 K index와 O index에 적용 하여 K index와 O index값에 의해 연구지역 지하수를 분류 하여 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11에서 K index와 O index값에 나타난 결과를 보면 시료의 약 90%인 28개의 시료가 건강에 좋은 물인 B 그룹에 나타났고, 약 3%인 1개의 시료가 건강에 좋고 맛있는 물인 A 그룹에 나타났다. 그리고 약 6%인 2개의 시료는 어느 쪽에도 속하지 않는 물인 D 그룹에 나타났다. 그러나 분석한 시료 중에 9개의 시료가 Mn 함량이 먹는 샘물 기준치를 초과한 시료들이 있어 Hashimoto(1988)가 제시한 맛있고 건강한 물의 지표를 나타내는 것은 다소 무리가 있다고 생각된다.

Hashimoto(1988)가 제시한 지표는 Na, K, Mg, Ca, SiO<sub>2</sub>, Mg 및 SO<sub>4</sub>성분만을 가지고 맛있고 건강한 물의 지표를 나타냈었다. 그래서 먹는 샘물 기준치를 초과하는 Mn 항목을 O index[(Ca+K+SiO<sub>2</sub>+Mn)/(Mg+SO<sub>4</sub>)] 분자 항에 넣고 O index값을 계산하여 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11과 Fig. 12를 보면 그렇게 큰 변화는 없어 보인다. 그러나 Fig. 12에 경계선을 그어 보면 먹는 샘물 기준치를 초과하는 시료(0.3mg/l)들이 한 쪽에 모여 있는 것을 확인 할 수 있다(Fig. 13).

가을에서 겨울에 주로 Mn이 먹는 샘플 기준치(0.3mg/l)를 초과하여 나타난다. 이로 인하여 가을에서 겨울사이에 지하수 관리가 철저히 이루어 져야 할 것이다.

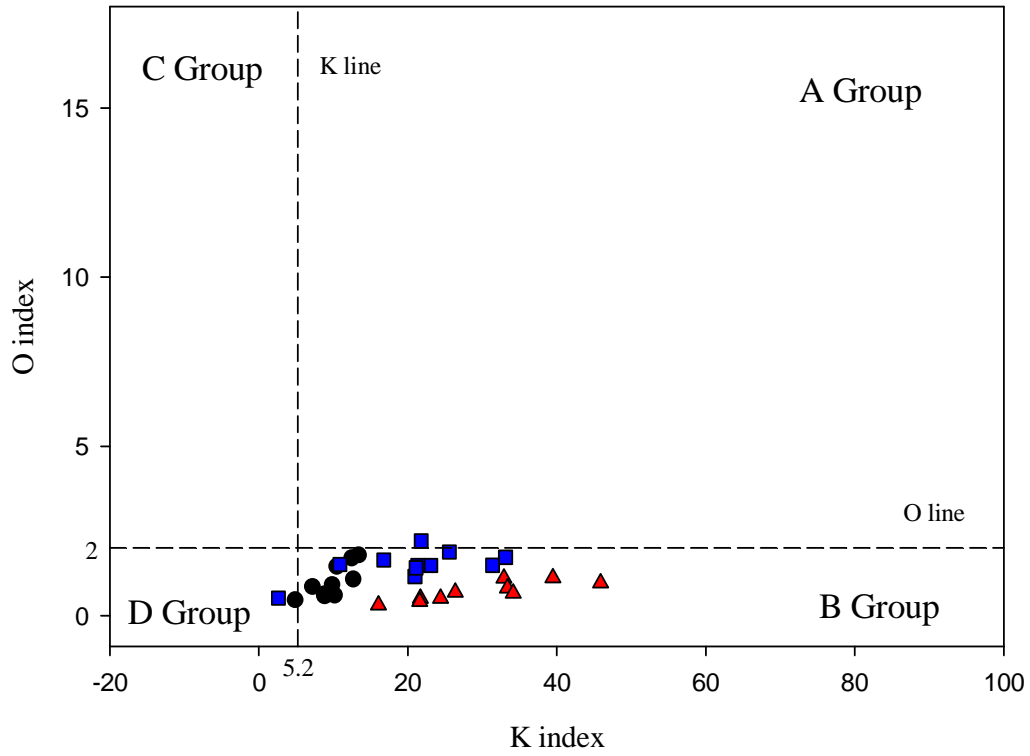


Fig. 11. K and O index distribution of groundwater in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.

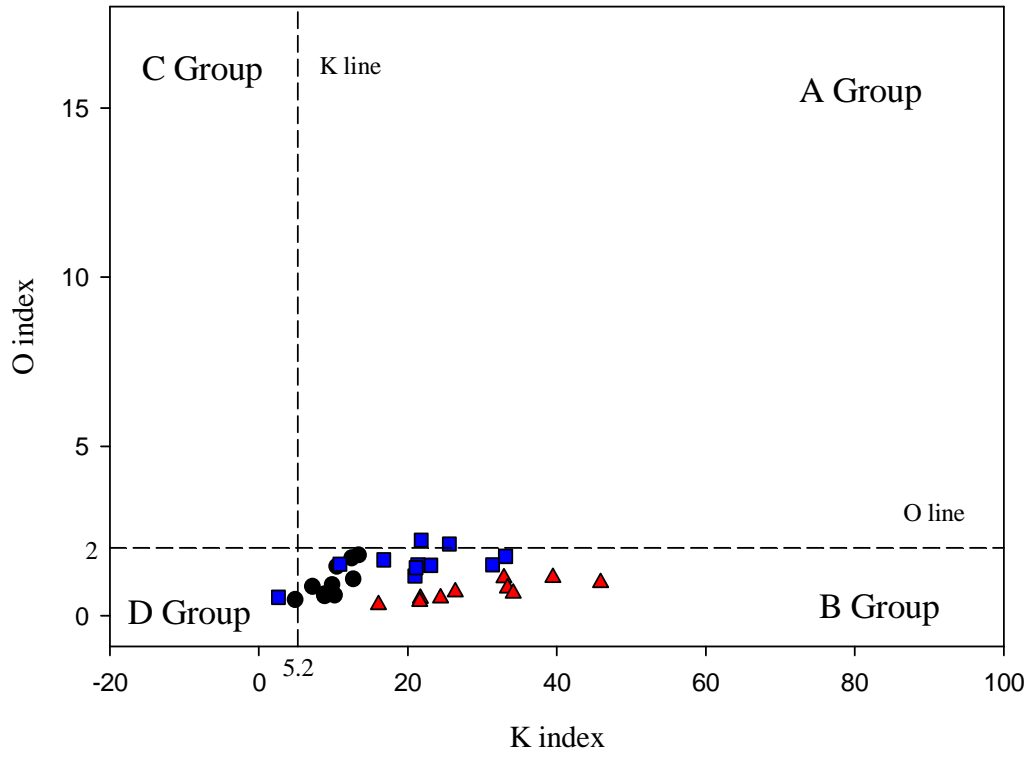


Fig. 12. Continued.

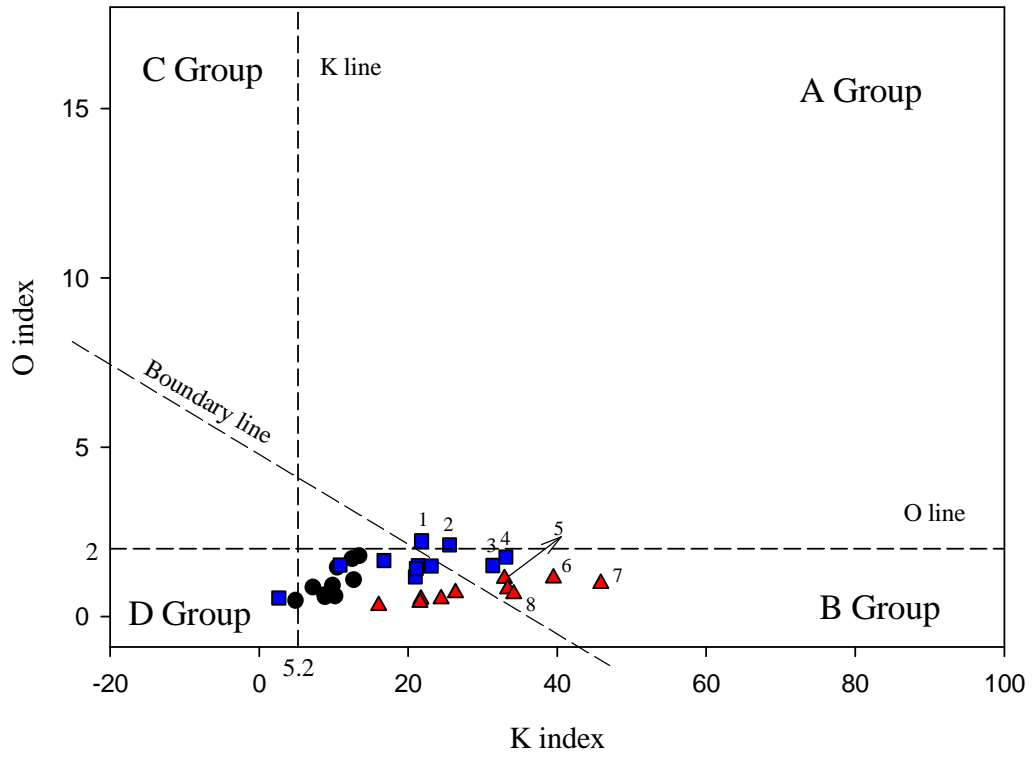


Fig. 13. Continued.

- 1 : MJ 8월 시료 0.56mg/l, 2 : MJ 11월 시료 5.12mg/l
- 3 : MJ 12월 시료 0.57mg/l, 4 : MJ 10월 시료 0.84mg/l
- 5 : BS 5월 시료 0.42mg/l, 6 : BS 1월 시료 0.54mg/l
- 7 : BS 8월 시료 0.52mg/l 8 : BS 11월 시료 0.39mg/l

## 4-2 월별 Mn 농도 함량

지하수 중에는 다양한 이온성분들이 용해되어 있다. 다양한 이온성분들 중에서 인체 건강에 유익한 이온과 생명의 필수적 미량원소인 Zn, Fe, Mn, Co, Li, Se 및 Mo 등을 가지고 있다. 그러나 생명에 필수적인 미량원소들은 극히 적은 농도를 가지고 있을 때 필수적이나, 농도가 너무 높아 먹는 샘물 기준치를 넘어 서는 이온들은 우리 인체에 심각한 질병을 야기 시킨다. 본 연구는 김성구(2006)의 연구에서 Mn이온이 먹는 샘물 기준치를 초과하는 3개의 지하수 공을 선택하여 1년 동안 월별로 시료를 채취하여 계절적으로 Mn 농도의 변화량을 알아보았다(Fig. 14).

고서(GS)는 Mn 농도가 상대적으로 봉산(BS), 무정(MJ) 보다는 적게 나왔지만, 강우량이 적은 10월 말에 측정된 시료가 상대적으로 높게 나왔다. 3월, 4월에 0.01mg/l을 보였으나, 10월에 0.08mg/l을 보였다. 이 지역은 상대적으로 먹는 샘물 기준치 0.3mg/l에 미치지 않는 미량을 보여 큰 영양을 주지는 않지만 무려 8배 차이의 농도 변화를 보인다.

봉산(BS) 지하수의 망간 농도는 0.09mg/l ~ 0.54mg/l의 범위를 보인다. 그러나 먹는 샘물 기준치 0.3mg/l을 넘는 수치가 1월 0.54mg/l, 5월 0.42mg/l, 8월 0.52mg/l 그리고 11월 0.39mg/l을 보이고 있다. 봉산(BS)지역의 지하수는 일정한 패턴을 보이고 있지는 않다.

무정(MJ) 지역의 지하수 망간 농도는 0.12mg/l ~ 5.12mg/l의 분포를 보이고 있다. 무정(MJ) 지역의 지하수를 월별로 채취하여 측정된 결과 9월 0.12mg/l을 제외한 대부분의 시료가 먹는 샘물 기준치에 근접하거나 높은 농도를 보이고 있으나, 11월에는 망간 농도 함량이 5.12mg/l을 보여 상대적으로 다른 시료들 보다는 고농도를 보이고 있다.



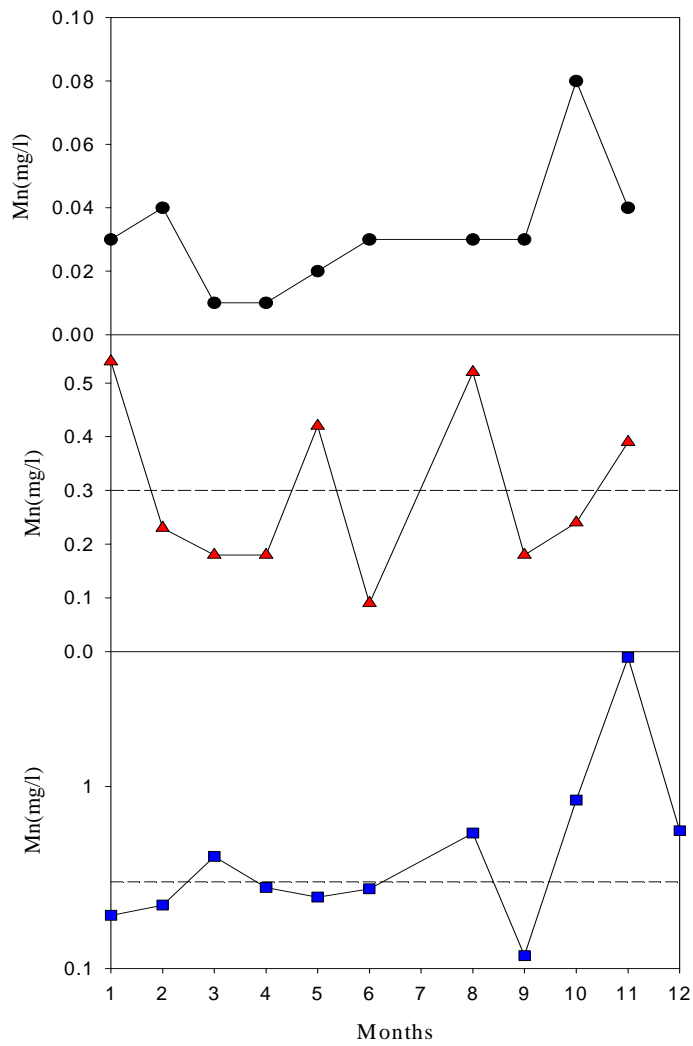


Fig. 14. Scatter diagrams showing the Mn concentration content of groundwater in the study area.

The drinking-water standard for manganese is indicated by the horizontal dotted line.

Data symbol are same in Fig. 1.

## 4-3 강우량과 지하수의 이온 성분의 특성

### 4-3-1 강우량과 지하수 이온 성분 관계

지하수 중에는 다양한 이온성분들이 용해되어 있으며 이들이 침전되어 여러 종류의 스케일(scale)이나 피각물질(incrustation)을 형성한다(Cowan과 Weintritt 1976). 지하수 중에 용해되어 있는 다양한 이온 성분들의 공급원은 계절적 강수에 기원되는 것으로 생각되어, 지하수 중의 이온 성분과 월별 강우량을 함께 도시하여, 강우량과 지하수 이온 성분과의 관계를 비교하였다(Fig. 15~20).

고서면(GS) 지하수공에서 강우량과 지하수공의 온도, pH와 ER는 대체적으로 강우량과 같은 거동을 보인다(Fig. 15). 그러나 Na, K, Ca, Mg 및 U 이온 함량은 강우량과 반대의 거동을 보이는데, 이는 강우량이 많은 우기에는 강수의 희석효과 때문에 이들 이온 함량이 감소하고 비가 적게 내리는 건기에는 강수의 증가가 이루어지지 않아 이들 이온 함량이 증가하기 때문으로 판단된다(Fig. 16).

무정면(MJ) 지역 또한 온도, pH와 ER는 대체적으로 강우량과 같은 거동을 보이나(Fig. 19), Na, K, Ca, Mg 및 U 이온은 강우량과 반대의 거동을 보인다(Fig. 20).

봉산면(BS) 지하수공에서 강우량과 지하수공의 이온 농도 변화가 대체적으로 잘 일치하는 이온은 온도, pH, ER, Na, K, Ca, Mg 및 U 등이 있으며 강우량과 이온의 함량이 같은 거동을 보인다(Fig. 17, 18). 지표수가 상대적으로 다른 지하수공보다 적게 유입되어 희석효과가 적어 강우량과 같은 거동을 보이고 있다고 생각된다.

고서면 과 무정면 지하수에서 U함량이 건기에 높게 나오다가 우기에 U 함량이 감소하여 나타나는 것이 우리나라 강우량 특성과 반대로 나타나고 있다. 그러나 봉산면 지하수에서는 U 함량이 우기에 증가하고 건기에 감소하여 우리나라 강우 특성과 같은 거동을 보이고 있다. U는 지각 중에 평균 3내지 4 ppm 범위로 함유되어 있고(Jensen and Bateman, 1981), 초염기성암에는 0.014ppm, 반려암에는 0.84ppm, 현무암에는

0.43ppm, shale에는 3.2ppm, 사암에는 1.4ppm, 탄산염암에는 1.9ppm, 그리고 화강암질 암에는 4.8ppm, 화강암질편마암에는 3.5ppm으로 함유되어 있고(Faure, 1986), 토양에 평균 4ppm, 식물에 0.6ppm, 물에는 0.5ppb로(Rose et al., 1979) 함유되어 있다. U는 염기성암이나 초염기성암에 비하여 화강암질암석에 더 많이 함유되어 있다. 이와 같이 U이 원자번호가 92이고 비중이 19.05 임에도 불구하고 심성암이나 초염기성암에 비하여 화강암질암석에 고함량으로 함유되는 이유는 원자반경이 ( $U^{+4}=1.05\text{\AA}$ ) Th( $Th^{+4}=1.1\text{\AA}$ )과 함께 매우 커서, 즉 LIL(Large Ion Lithophile)에 해당되어 마그마 결정 작용이 진행되는 동안 초기에 형성되는 초염기성암이나 심성암에 들어가지 못하고 마그마 후기에 결정되는 화강암질암석의 규장질암(felsic igneous rock)에 농집되기 때문이다(Faure, 1991). 퇴적암이나 화강암질암석에 비교적 많은 함량으로 존재하는 U이 지표 환경에서 풍화작용을 받으면 +6가의 용해성인 우라닐이온( $UO_2^{+2}$ )으로 되어 이동성이 매우 높게 된다. 지하수로 유입된 +6가의 U 이온은 유기물의 산화작용으로 용존산소의 소모로 대수층이 혐기성환경으로 전환되고 U 이온은 +4가로 환원되어  $UO_2$ 로 침전되어 퇴적광상의 roll front형 uraninite를 형성한다. 이때 Mo, Se, V 및 Cu 이온도 U의 거동과 일치한다(Levinson, 1974).

연구지역 지하수중에 U이 우리나라 강우 특성과 유사하게 혹은 반대로 나오는 것은 강우량과 함께 지표 유기물이 대수층으로 유입되어 대수층의 환경이 전환된 영향으로 해석하였다. 그러나 U함량과 Eh를 도시해본 결과(Fig. 21) U함량은 강우량 변화와는 달리 Eh 변화와 매우 유사하게 거동하고 있다. 고서면 과 무정면의 U 함량변화는 Eh 변화와 일치하여 나타난다. 즉 Eh 값이 비교적 높은 건기에는 U 함량이 높게 나오다가 Eh 값이 낮게 나오는 8월과 6월에 U 함량이 최저로 나타난다. 봉산면 지하수중의 U 함량이 Eh 변화와 유사하게 나타나지만 우기 중에 Eh 값이 낮게 나오지 않고 있다. 이와 같이 우기 중에 Eh 값이 낮게 나오지 않는 이유는 봉산면의 지하수 채취는 지하수에서 직접 채취한 것이 아니라 물탱크에 저장된 지하수를 채취하였기 때문이다. 즉 지하수가 물탱크에 저장된 동안 Eh 값이 대기과 어느 정도 평형을 이루었기 때문에

우기중의 지하수 임에도 Eh 값이 높게 나오는 이유로 생각된다.

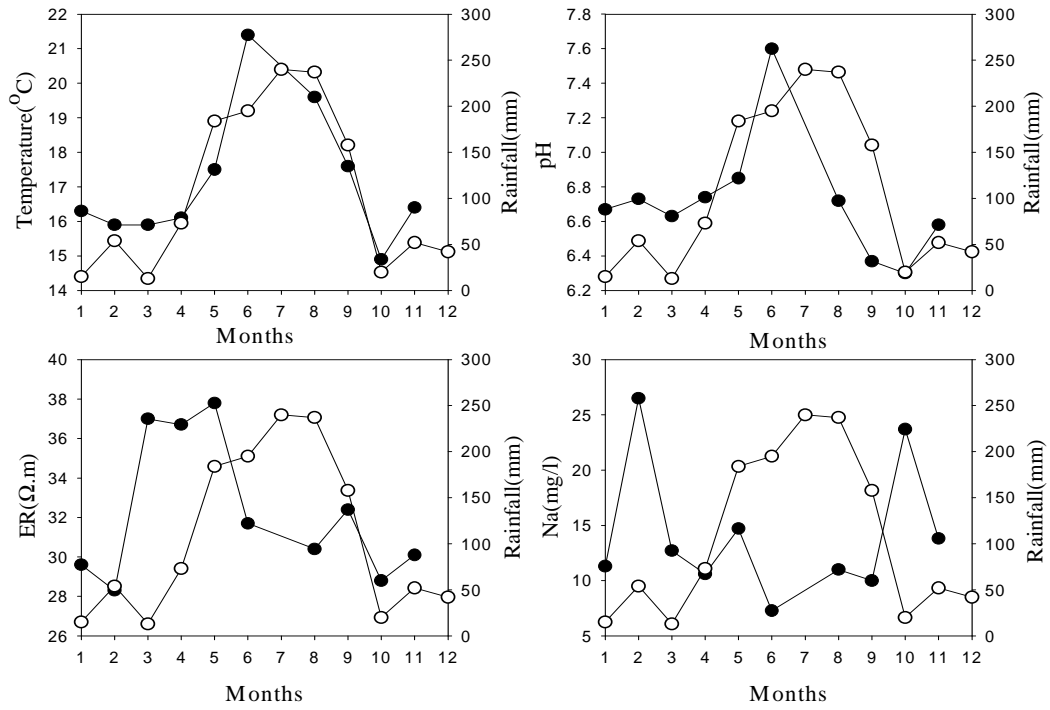


Fig. 15. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the Goseo-myeon.

○ ; Rainfall(mm)

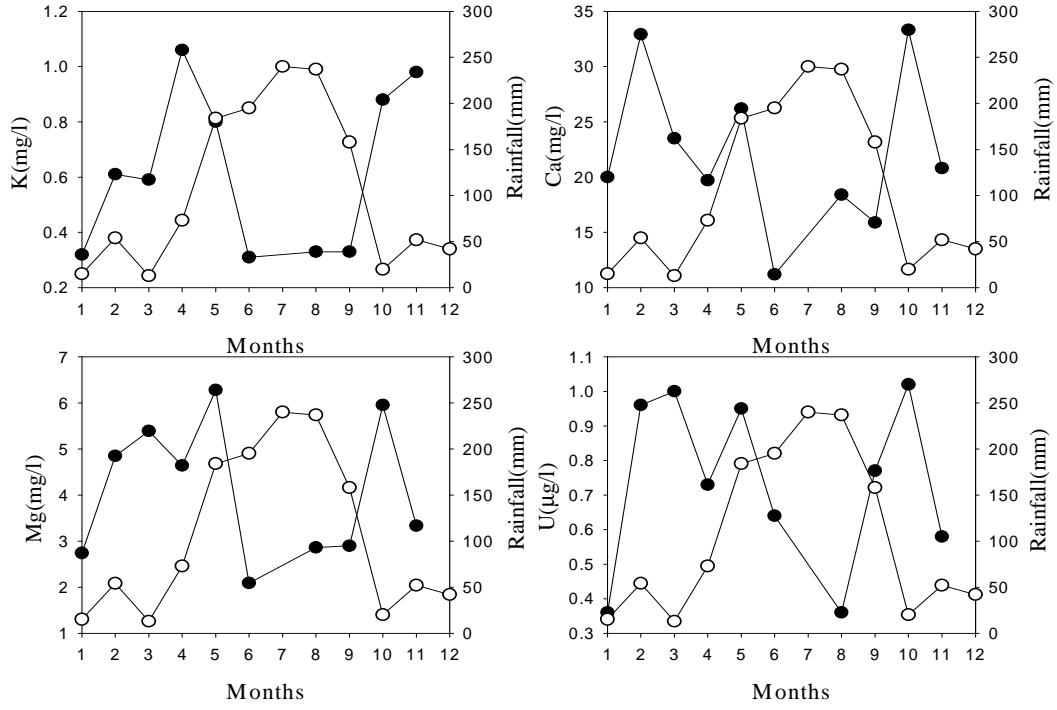


Fig. 16. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Goseo-myeon.

○ ; Rainfall(mm)

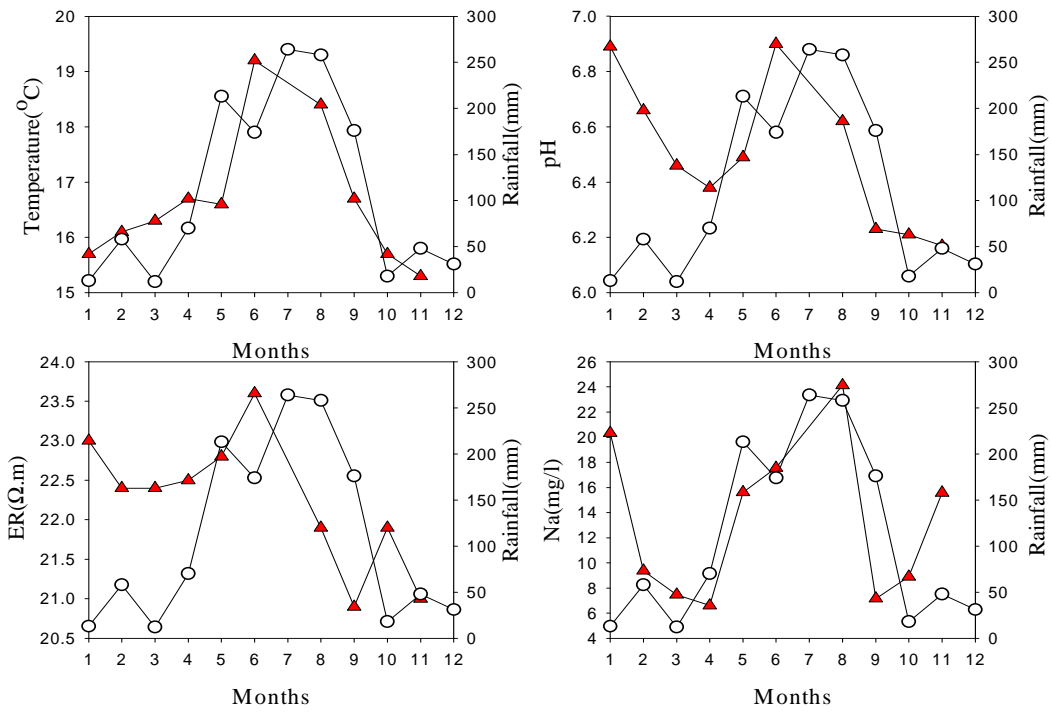


Fig. 17. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the Bongsan-myeon.

○ ; Rainfall(mm)

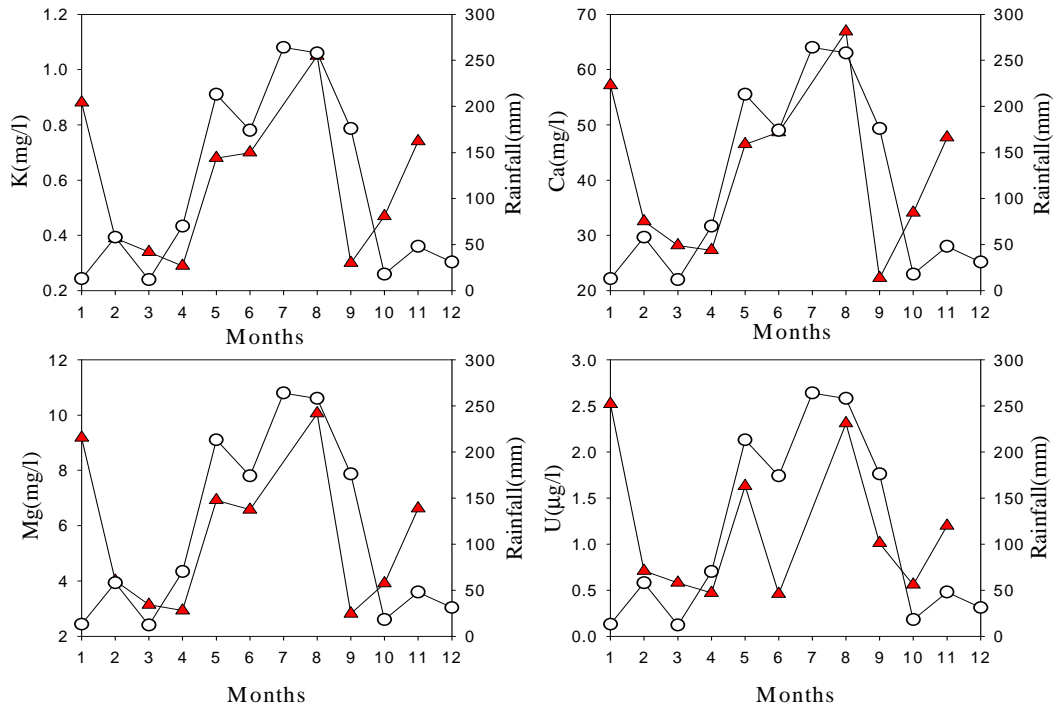


Fig. 18. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Bongsan-myeon.

○ ; Rainfall(mm)

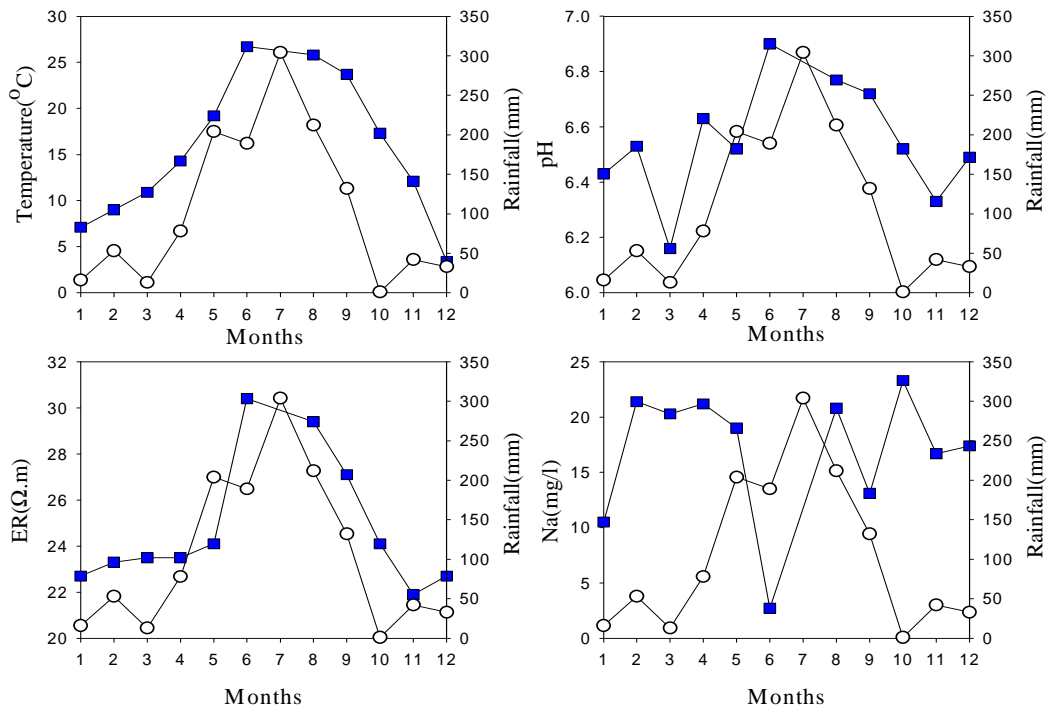


Fig. 19. Line and scatter diagrams showing the Tem., pH, ER, Na concentration content and rainfall of groundwater in the Mujeong-myeon.

○ ; Rainfall(mm)



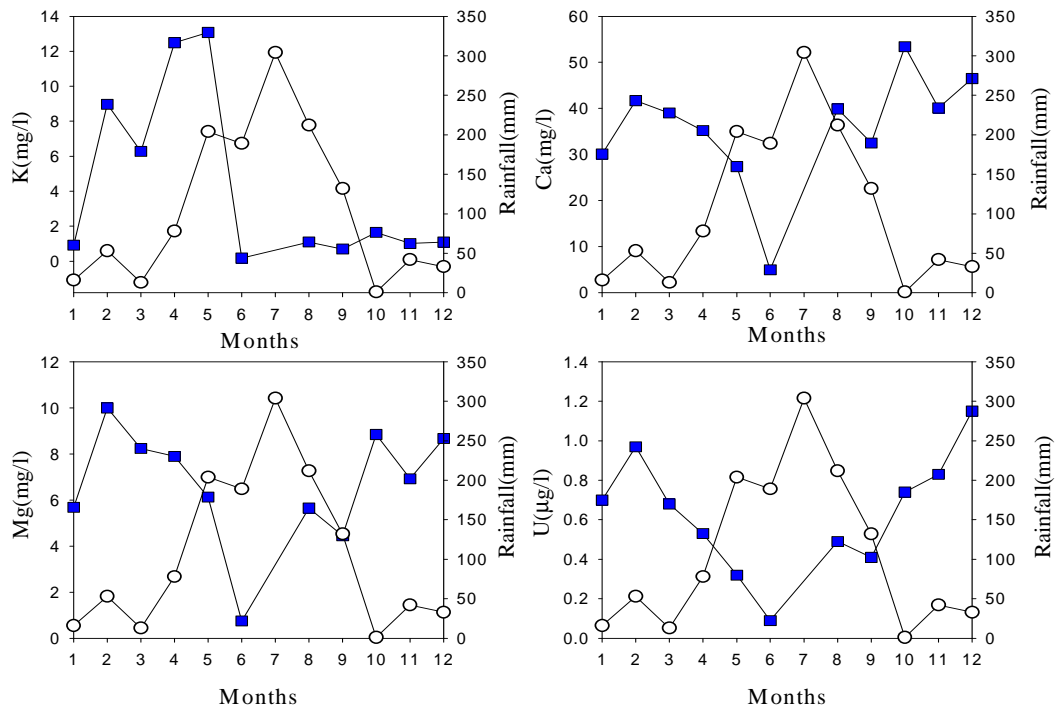


Fig. 20. Line and scatter diagrams showing the K, Ca, Mg, U, concentration content and rainfall of groundwater in the Mujeong-myeon.

○ ; Rainfall(mm)

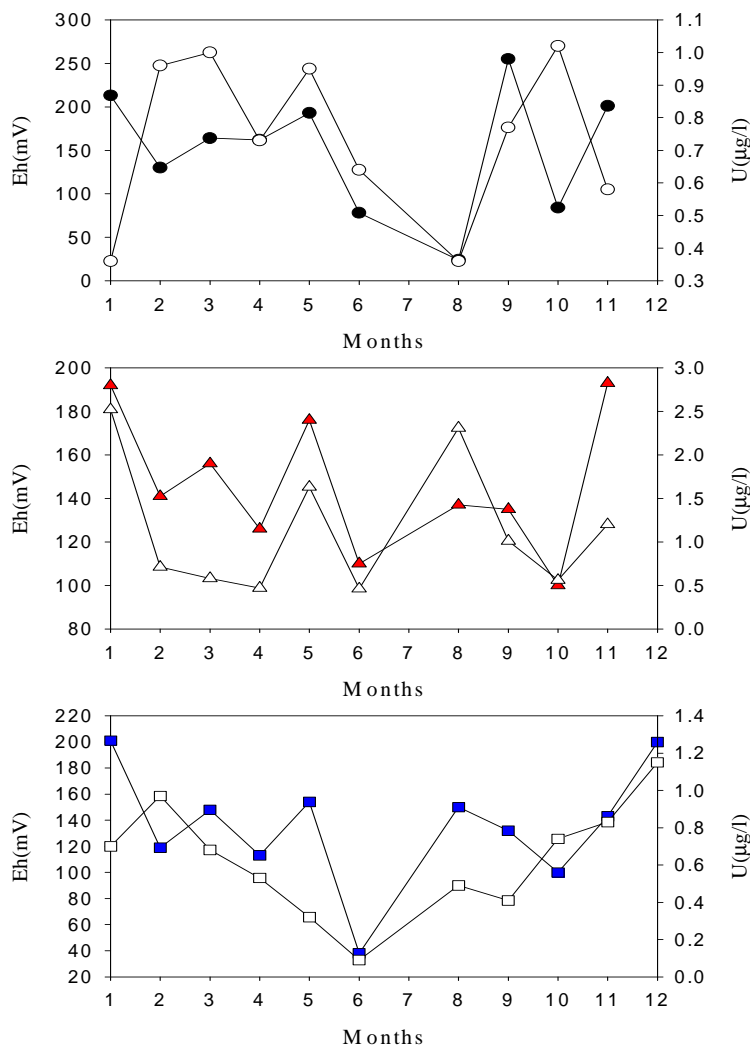


Fig. 21. Line and scatter diagrams showing the Eh and U concentration content of groundwater in the study area.

○, △, □ ; U(µg/l)

Data symbol are same in Fig. 1.

### 4-3-2 강우량과 Mn 농도 함량 관계

지하수에서 망간의 함량이 높게 나오는 원인으로는 대수층에 형성되어 있던 망간 산화물이 혐기성 환경에 의해 환원되어 용해되어 나오기 때문인 것으로 해석하였다 (Hem, 1985). 즉 지하수를 이용하는 과정에서 물을 양수 하면 대수층 구간으로 성분이 다른 지하수가 유입되고 유입되는 지하수에 유기물이 함유되어 대수층으로 들어가게 된다. 이 유기물은 대수층에서 분해되어 산소를 소비시키고 혐기성 환경을 만들게 된다. 이 혐기성 환경으로 인하여 대수층의 자갈과 모래에 형성되어 있는 망간산화물로부터  $Mn^{2+}$ 가 용해되어 나오기 때문에 지하수 중에 망간의 함량이 높게 나온다.

3개의 연구지역 지하수의 망간 농도 함량과 강우량과 관계를 알아보았다. 고서면(GS)지역과, 무정면(MJ)지역에서는 강우량이 많은 여름철 보다는 강우량이 적은 겨울철에 상대적으로 망간 함량이 높게 나왔다(Fig. 22). 고서지역과 무정면 지하수 중에 Mn 함량의 변화를 고찰해보면, 일년 중 강우량이 많은 우기가 지난 9월과 11월에 각각 최고함량으로 높게 나온다. 이와 같이 Mn의 함량이 9월과 11월에 가장 높게 검출되는 이유는 Mn의 농도가 대수층의 환경이 산화 및 환원환경으로 변환되는 원인으로 인한 결과로 판단된다. 강우량이 많은 우기에 지표 중의 유기물이 강수와 함께 대수층으로 유입되고, 이 유기물이 산화되어 대수층 환경이 환원환경으로 변환될 것이다. 대수층 환경이 산소가 결핍된 환원환경으로 변환되는 시기가 고서면 과 무정면은 각각 9월과 11월이 되고, 이때 대수층에 +3가나 +4가로 존재하던 Mn산화물이나 Mn 수산화물이  $Mn^{+2}$ 로 용해되어 나오기 때문에 일년 중 Mn의 농도가 이 시기에 가장 높게 나타는 것으로 판단된다. 봉산면 지하수 중의 Mn 함량변화는 1월, 5월, 8월에 높게 나타나고 있어 고서면 이나 무정면과는 달리 불규칙하게 변화하고 있다. 봉산면의 지하수에서 Mn의 함량변화가 불규칙하게 일어나는 원인은 지상의 물탱크에 저장되어 있는 지하수를 채취하였기 때문에  $Mn^{+2}$ 이 지표의 산화환경과 어느 정도 평형상태가 이루어져서  $Mn^{+3}$  혹은  $Mn^{+4}$ 로 침전되었기 때문에 Mn의 함량변화가 고서나 무정면과 달리

나타나는 것으로 생각된다. 오히려 1월, 5월 및 8월에 Mn 함량이 높게 나타나는 봉산면 지하수가 오히려 타 지역보다 Mn 함량이 더 높을 가능성이 매우 높다. 왜냐하면 지상의 물탱크에 저장된 지하수는 이미 지표환경에 노출되어  $Mn^{+2}$ 가 이온이 산소와 접촉 산화되어  $Mn^{+3}$  혹은  $Mn^{+4}$ 로 되어 Mn 산화물 혹은 Mn 수산화물로 침전-제거되고, 아직 지상의 물탱크 중에 침전이 안 되고 용존 상태로 존재하는 일부분의  $Mn^{+2}$  이온이 시료로 채취되어 분석되었기 때문이다. Mn 산화물이나 Mn 수산화물로 침전-제거된  $Mn^{+2}$  이온들이 시료로 채취되어 분석되었다면 Mn의 함량이 매우 높았을 것으로 생각된다.

Mn의 함량 변화를 일년 주기로 고찰해보면, Mn의 함량이 우기가 지난 가을철 혹은 늦은 겨울철에 가장 높게 나타나므로, 지하수 관리는 특히 건기에 세심한 주의를 기울여야 할 것으로 판단된다.

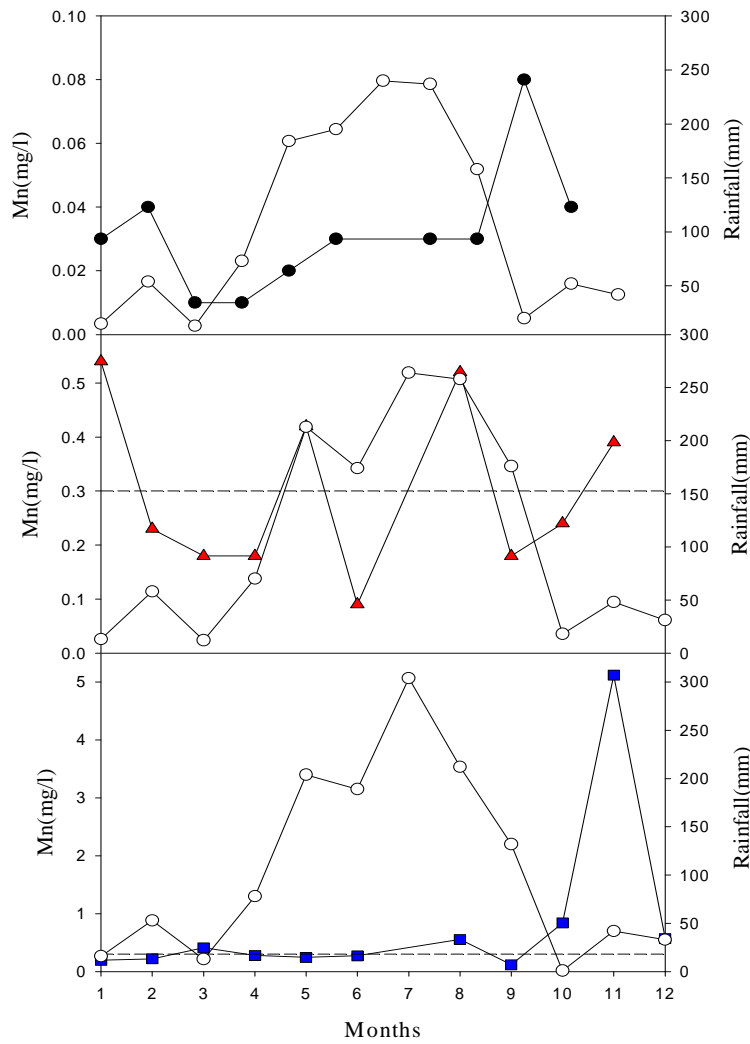


Fig. 22. Line and scatter diagrams showing the Mn concentration content and rainfall of groundwater in the study area.

The drinking-water standard for manganese is indicated by the horizontal dotted line.

○ ; Rainfall(mm)

Data symbol are same in Fig. 1.

### 4-3-3 NO<sub>3</sub>과 Mn의 특성

강우량이 많은 여름철에는 산소가 풍부한 산화환경에서는 NO<sub>3</sub>이 높게 검출되는 반면 Mn은 Mn<sup>+3</sup>이나 Mn<sup>+4</sup>가로 존재하게 되므로 Mn 함량이 상대적으로 낮게 검출된다. 그러나 강우량이 적은 겨울철에는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이 탈질화작용(denitrification)에 의해 N<sub>2</sub>로 변하면서 산소를 소비하므로 산소가 부족한 환원환경으로 변하게 된다. 이로 인해 Mn은 Mn<sup>+2</sup>가로 용존 되어 Mn이 고농도로 검출 된다(Fig. 23).

산화환경에서 잘 검출되는 이온으로는 O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, Mn<sup>+4</sup>, Fe<sup>+3</sup>, SO<sub>4</sub> 및 CO<sub>2</sub>등과 같은 이온이 있으며, 환원환경에서 잘 검출되는 이온으로는 Fe<sup>+2</sup>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> 및 유기물 등이 있다.

Fig. 24에서 NO<sub>3</sub> 함량이 높으면 Mn 함량이 적게 검출된다. NO<sub>3</sub>이 대수층에 유입되어 대수층에 유입된 유기물 산화(분해)로 용존 산소가 감소되고 혐기성 환경(anaerobic condition)이 된다. 이때 NO<sub>3</sub>은 탈질화작용(denitrification)이 일어나 N<sub>2</sub>O나 N<sub>2</sub> gas로 전환된다. 즉 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NO → N<sub>2</sub>O → N<sub>2</sub>로 전환되면서 NO<sub>3</sub> 함량은 서서히 감소하게 된다(Korom, 1992). 이때 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 산화수(oxidation number)는 (+5) → (+3) → (+2) → (+1) → (0) 으로 감소하여 대수층은 혐기성 환경으로 되어 Mn<sup>+3</sup>이나 Mn<sup>+4</sup> 형태로 침전되어 있던 Mn이 Mn<sup>+2</sup>로 용해되어 지하수 중으로 용출된다. 따라서 NO<sub>3</sub> 함량이 높은 산화환경에서는 Mn이 Mn<sup>+3</sup>이나 Mn<sup>+4</sup>가 광물형태로 침전되어 있으므로 Mn의 지하수 중의 농도는 낮게 나오나 NO<sub>3</sub> 함량이 적은 혐기성 환경의 지하수 중에는 Mn의 농도가 비교적 높게 나온다.

무정면(MJ) 지역의 지하수를 보면 NO<sub>3</sub>이 높은 경우 SO<sub>4</sub> 함량도 높게 검출됨을 알 수 있다(Fig. 25). SO<sub>4</sub>도 산화 환경에 안정한 complex이다. 고서면(GS) 지역과 무정면(MJ) 지역에서는 NO<sub>3</sub>이 높은 산화환경에서는 Mo성분의 낮게 검출 되고 NO<sub>3</sub>이 낮은 환원환경에서는 Mo성분이 높게 검출 된다(Fig. 25).

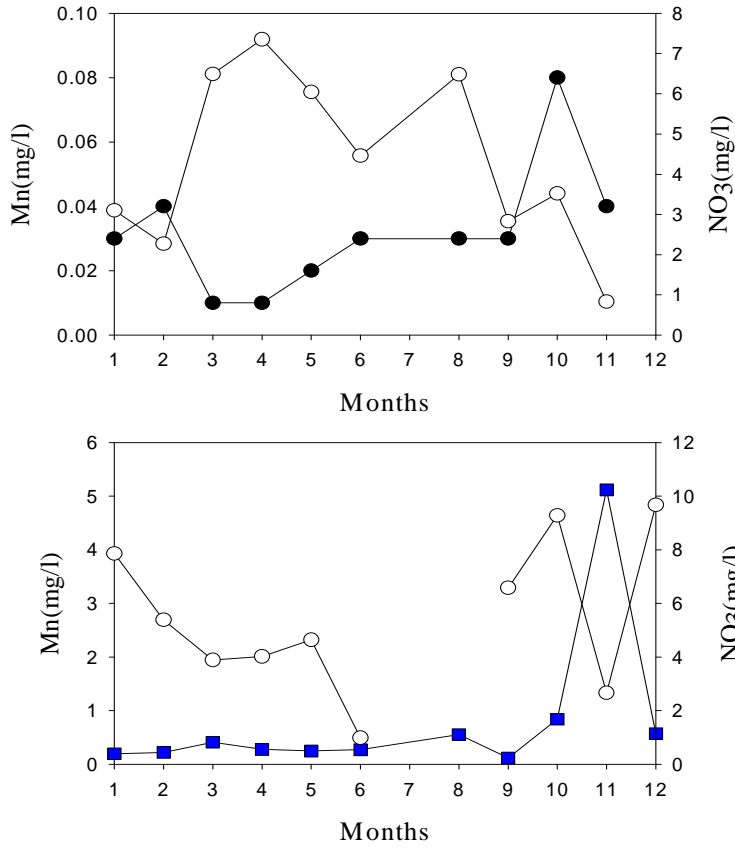


Fig. 23. Line and scatter diagrams showing the correlation between months, Mn and NO<sub>3</sub> in groundwater samples.

○ ; NO<sub>3</sub>(mg/l)

Data symbol are same in Fig. 1.

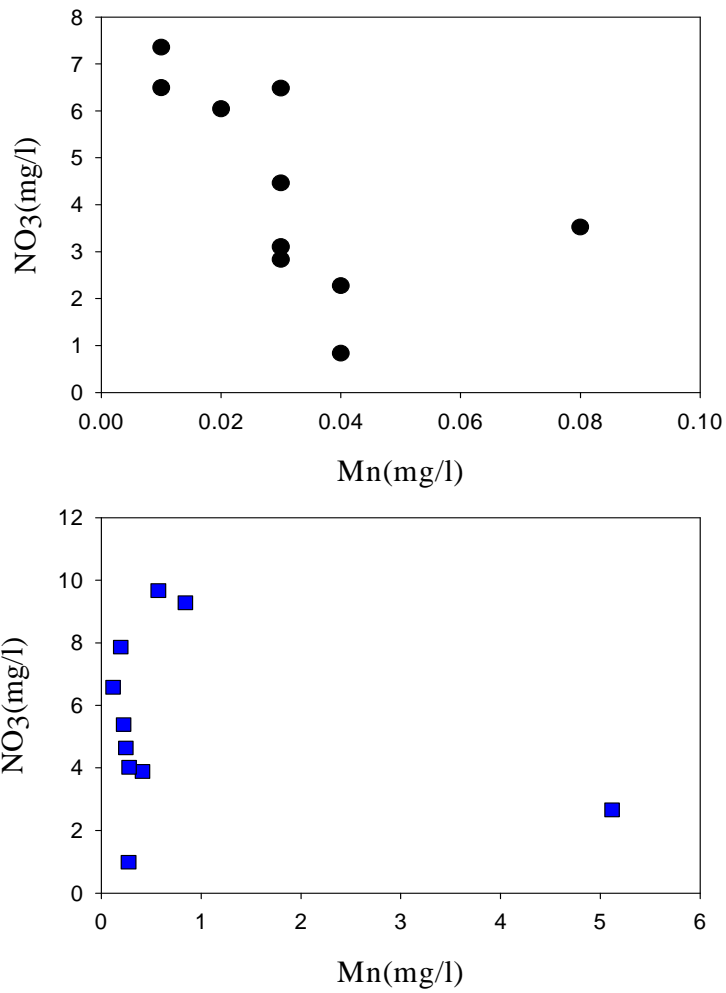


Fig. 24. Scatter diagrams showing the correlation between Mn and NO<sub>3</sub> in groundwater samples.

Data symbol are same in Fig. 1.



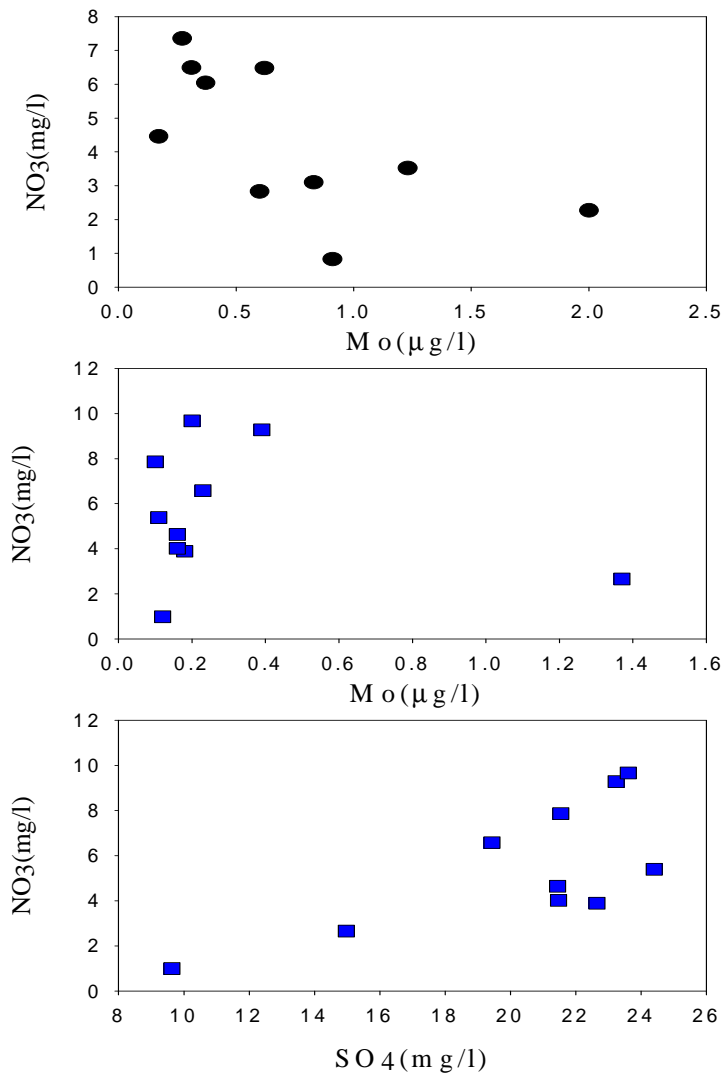


Fig. 25. Scatter diagrams showing the correlation between NO<sub>3</sub> and Mo, SO<sub>4</sub> in groundwater samples.

Data symbol are same in Fig. 1.

## 4-4 포화지수

포화지수(saturation index, S.I)는 물속의 용존 이온들의 침전 가능성을 시사해주는 좋은 지표가 되는 지수이다. 물에 대한 각 광물의 포화정도와 물과 암석간의 상호 반응에 대한 이론적인 광물상 평형 관계를 포화지수를 구하여 알 수 있다.

S.I > 0 의 값은 평형상태를 넘어서는 이온의 용해가 일어나는 것으로서 과포화 상태를 말하며, S.I < 0 는 고려 대상이 되는 고체 화합물의 관점에서 용해 반응이 아직 평형 상태에 도달하지 못하였다는 것으로 포화 상태에 도달하지 못하였음을 의미한다. S.I = 0 일 때에는 평형 상태로서 포화된 상태를 의미한다.

포화지수를 구하는 식은 다음과 같다.

$$S.I = \log(IAP/K_{sp})$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) > ; \text{과포화}$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) < ; \text{불포화}$$

$$S.I = \log(IAP/K_{sp}) = ; \text{포화}$$

위의 식에서 IAP는 실제 용액중 이온의 활동도 곱(ionic activity products)이며  $K_{sp}$ 는 평형 상태에서의 용해도 곱(solubility product at equilibrium)을 의미한다(Nordstrom et al., 1990; Drever, 1988; Nordstrom and Munoz, 1986). 이러한 포화지수는 반응의 결과를 역으로 해석할 수 있는 방법을 제시하기도 한다(Plummer, 1994; Nordstrom et al., 1990).

열역학적인 평형조건과 공간 또는 시간의 특별한 상태에서 광물의 용해-침전의 상태를 비교하기 위해 WATEQ4F 프로그램을 이용하였다. WATEQ4F 프로그램에서 물속에 용존 상태로 존재하는 이온들의 활동도와 용해도 등을 이용하여 각 광물의 포화상태를 파악하였으며 광물들의 침전가능성을 파악하고자 포화지수를 구하였다. 계산된 포화지수들은 대표적인 시료에 대하여 Appendix 2에 정리하였다.

지하수에 용존 되어 있는 이온들이 침전되거나 scale을 형성하는 원인으로는 다음 4

가지 요인으로 해석할 수 있다.

첫 번째, 지하수를 양수하는 과정에서  $Fe^{+2}$ 가 고농도로 용존 되어 있는 심부 혐기성 환경의 지하수와  $O_2$ 가 용존 되어 있는 산화환경의 지표 지하수가 양수정에서 혼합되어  $Fe^{+3}(OH)_3$ 을 형성하는 원인을 들 수 있다.  $Fe^{+3}(OH)_3$ 으로 변한 철수산화물은 지하수 수중 모타나 지하수 양수 pipe 표면에 침전된다(Appelo and Postma, 1993).

두 번째, 박테리아에 의한 스케일 형성이다.  $Fe^{+2}$ 가  $Fe^{+3}$ 으로 산화될 때 산화에너지를 박테리아가 이용하는 과정에서 스케일이 생성된다. 수중에서 박테리아는 음전하를 띄게 되고 물 속에 용존 되어 있는  $Fe^{+2}$ 나  $Fe^{+3}$  혹은  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Mn^{+4}$ 가 박테리아 cell 주변에 흡착되어 스케일을 형성하게 된다(Mann et al., 1992).

세 번째, 용존 이온의 용해도에 의한 과포화침전을 들 수 있다. 예를 들면,  $CaCO_3$ 은 수온이  $16\sim 18^\circ C$  인 지하수에서는 많은 양이 용해되지만 온도가  $40\sim 45^\circ C$ 로 높아지는 온천수에서는  $CaCO_3$ 이 과포화 상태로 침전되어 탄산염광물을 형성하여 열교환기의 막힘 현상(clogging)이 발생한다.(Cowan and Weintritt, 1976).

네 번째, 갈바니 전지(galvanic cell) 형성에 의한 침전이다. 이온화 경향이 다른 금속이 내부회로를 이루고 있는 전해질 용액에 잠겨 있고, 이때 두 금속을 외부회로로 연결하면 이온화 경향이 큰 금속은 산화작용이 일어나고 전자를 잃게 되어 양극(anode)으로 작용하고, 동시에 금속이 용해되어 용액 속으로 들어가고, 이온화 경향이 작은 금속은 환원작용이 일어나고 전자를 얻게 되므로 음극(cathode)으로 작용한다. 이온화 경향이 큰 금속은 금속이온을 용해시키므로 표면에 충식(pitting)이 발생하고, 용액 속에 용해되어 들어간 금속이온은 음극으로 작용하는 금속표면에 흡착되어 scale이나 소구체(tubercule)를 형성한다(Snoeyink and Jenkins, 1980).

연구지역의 지하수 수질에 대한 물리적 자료와 화학적 이온 농도를 WATEQ4F 프로그램에 투입하여 포화지수를 산출한 결과 유일하게 능망간석(Rhodochrosite)이 연구지역 무정면(MJ) 11월 시료에 대하여 과포화 상태로 나타난다(Fig. 26).

버네사이트(Birnessite), 빅스비이트(Bixbyite), 하우스먼나이트(Hausmannite), 망

간나이트(Manganite),  $Mn_2(SO_4)_3$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MnSO_4$ , Nsutite( $MnO_2$ ), 피로크로아이트(Pyrochroite) 및 연망간석(Pyrolusite)등은 연구지역에서 모두 불포화로 나타난다(Fig. 25).

버네사이트(Birnessite), 빅스비사이트(Bixbyite), 하우스먼나이트(Hausmannite), 망간나이트(Manganite),  $Mn_2(SO_4)_3$ ,  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MnSO_4$ , Nsutite( $MnO_2$ ), 피로크로아이트(Pyrochroite), 연망간석(Pyrolusite) 및 능망간석(Rhodochrosite)등은 Mn 및 TDS의 함량 값이 증가 할수록 불포화영역에서 점차 포화영역으로 도시된다(Fig. 27, 28, 29, 30).

능망간석(Rhodochrosite)이 연구지역 무정면(MJ) 11월 시료에서 과포화 상태로 나타나는 원인으로서는 우기에 유입된 유기물이 분해되어  $CO_2$ 를 형성하고 용존 되어 있던  $Mn^{+2}$ 와 결합하여  $MnCO_3$ 인 능망간석(Rhodochrosite)을 형성한 것으로 판단된다.

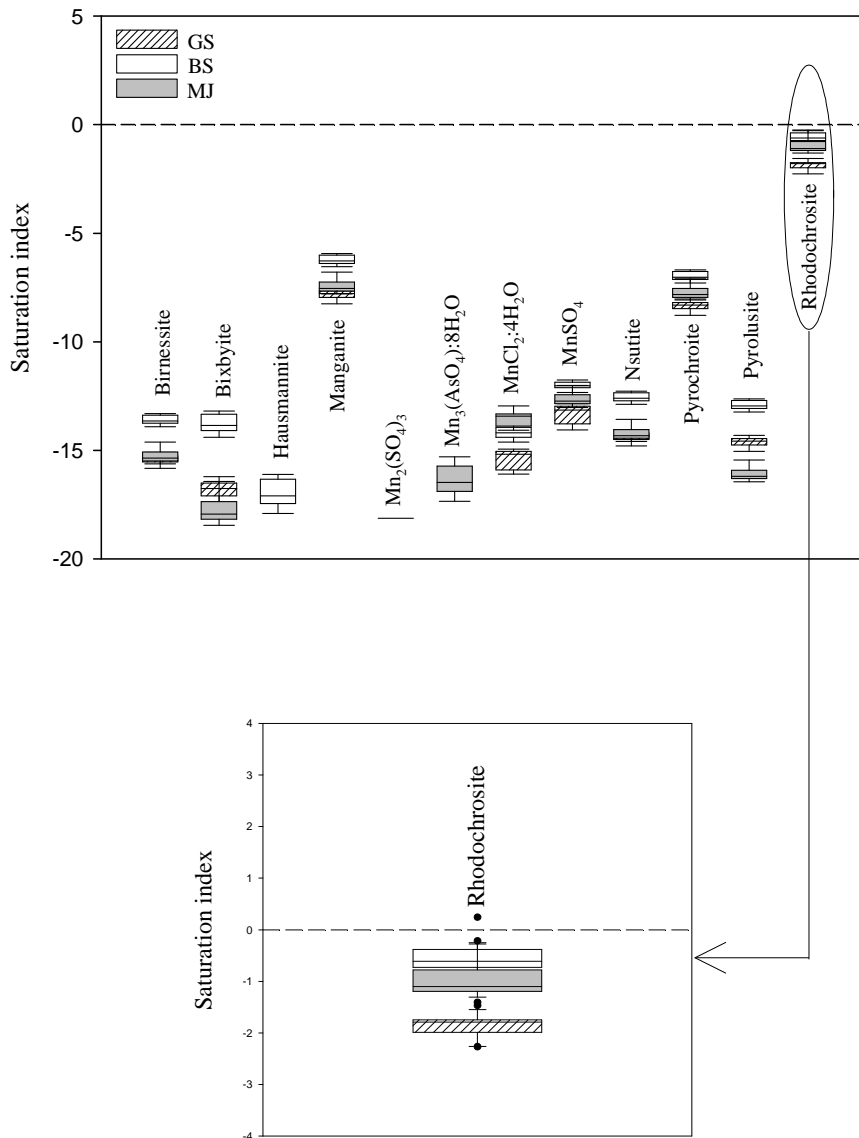


Fig. 26. Box plot of saturation indices(S.I) for groundwater in the study area.

Dotted lines represent saturation state(S.I=0)

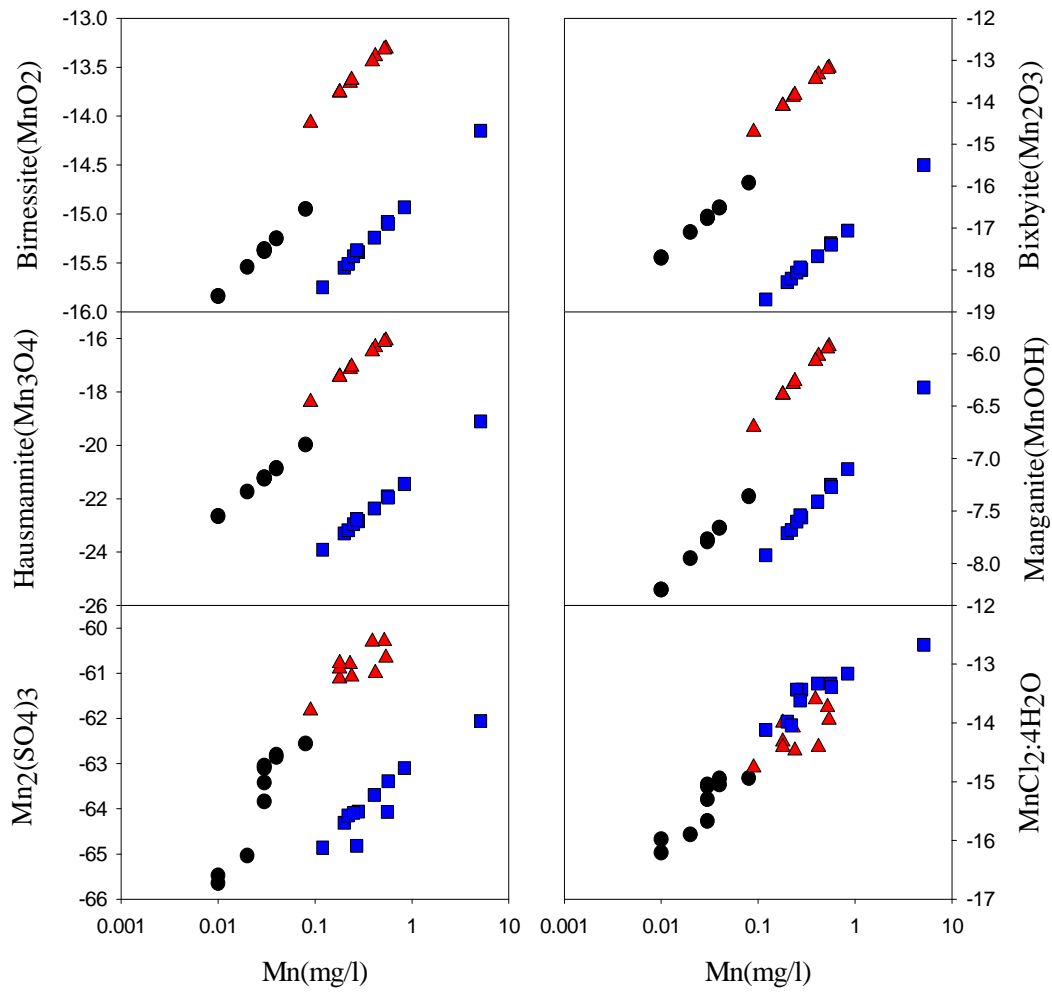


Fig. 27. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral Mn of groundwater samples in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.

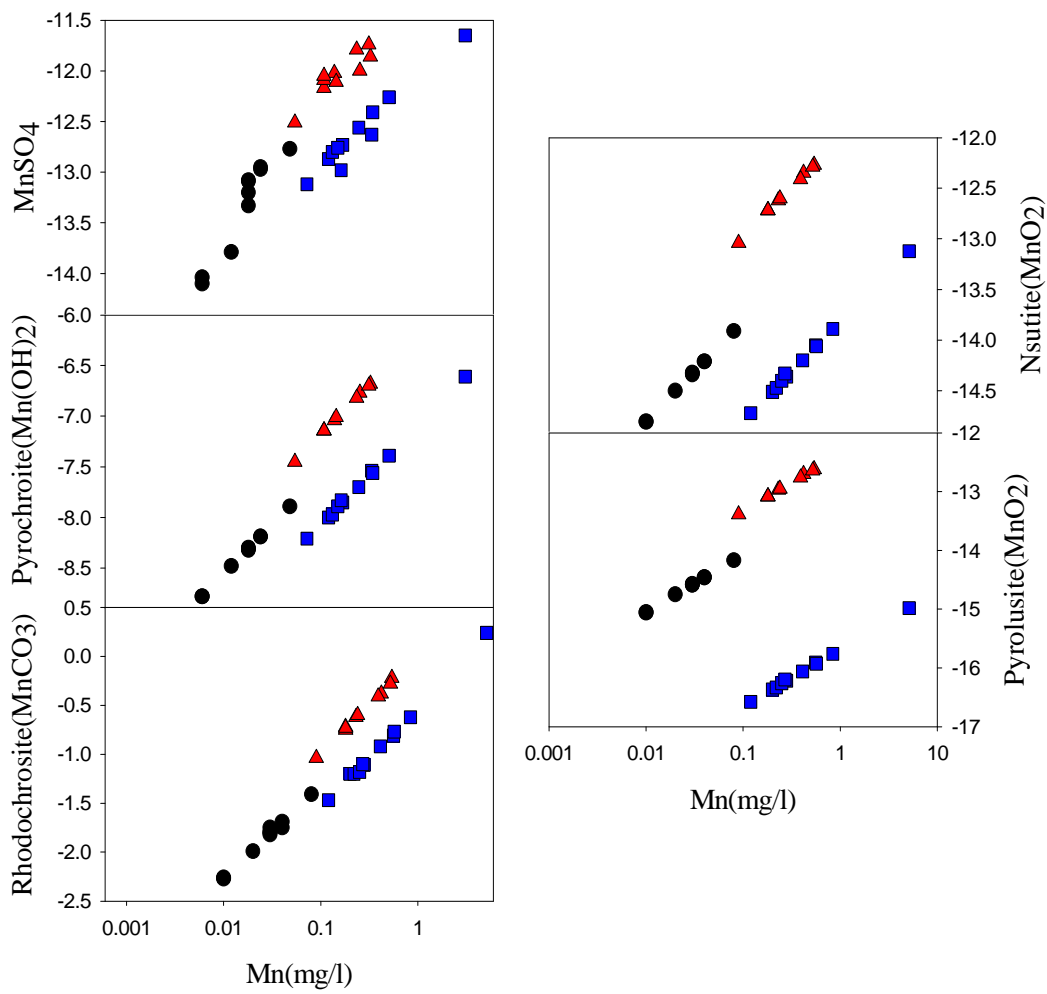


Fig. 28. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral Mn of groundwater samples in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.

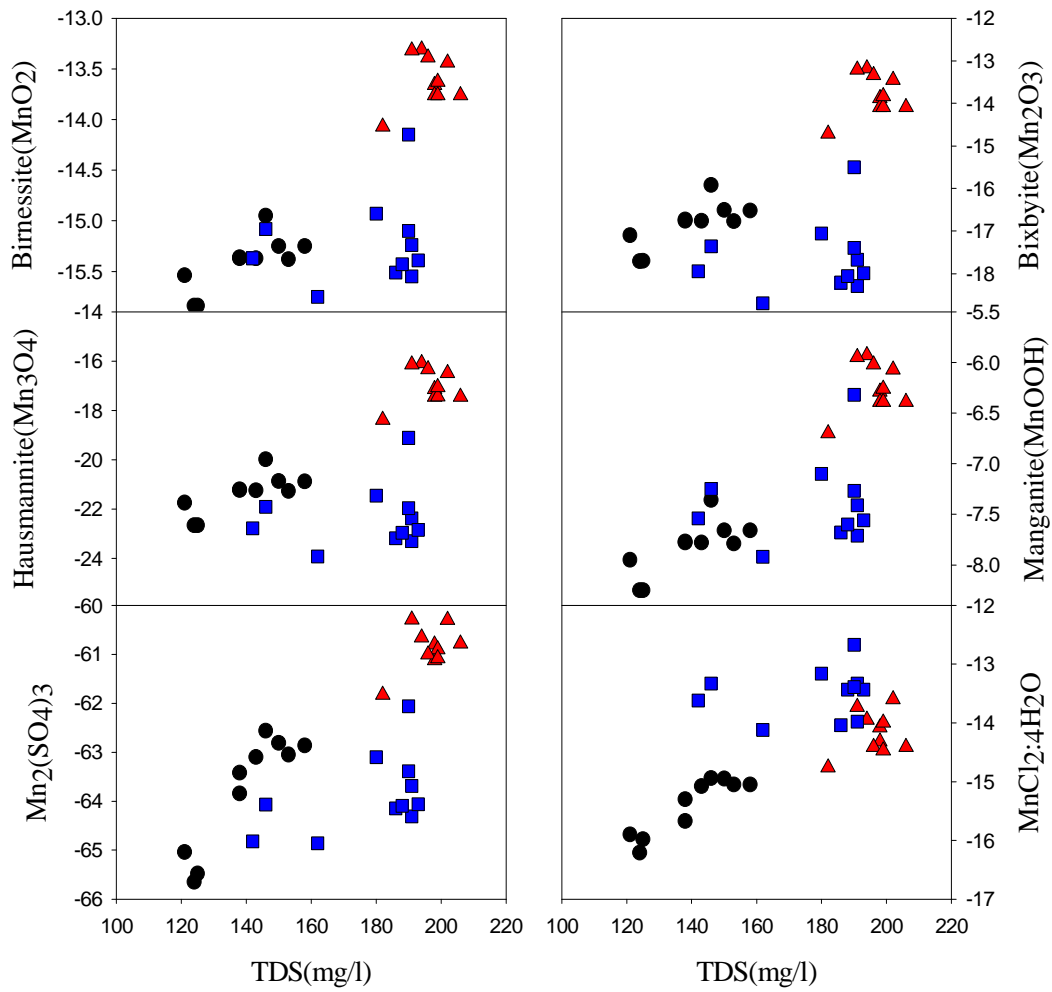


Fig. 29. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral TDS of groundwater samples in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.



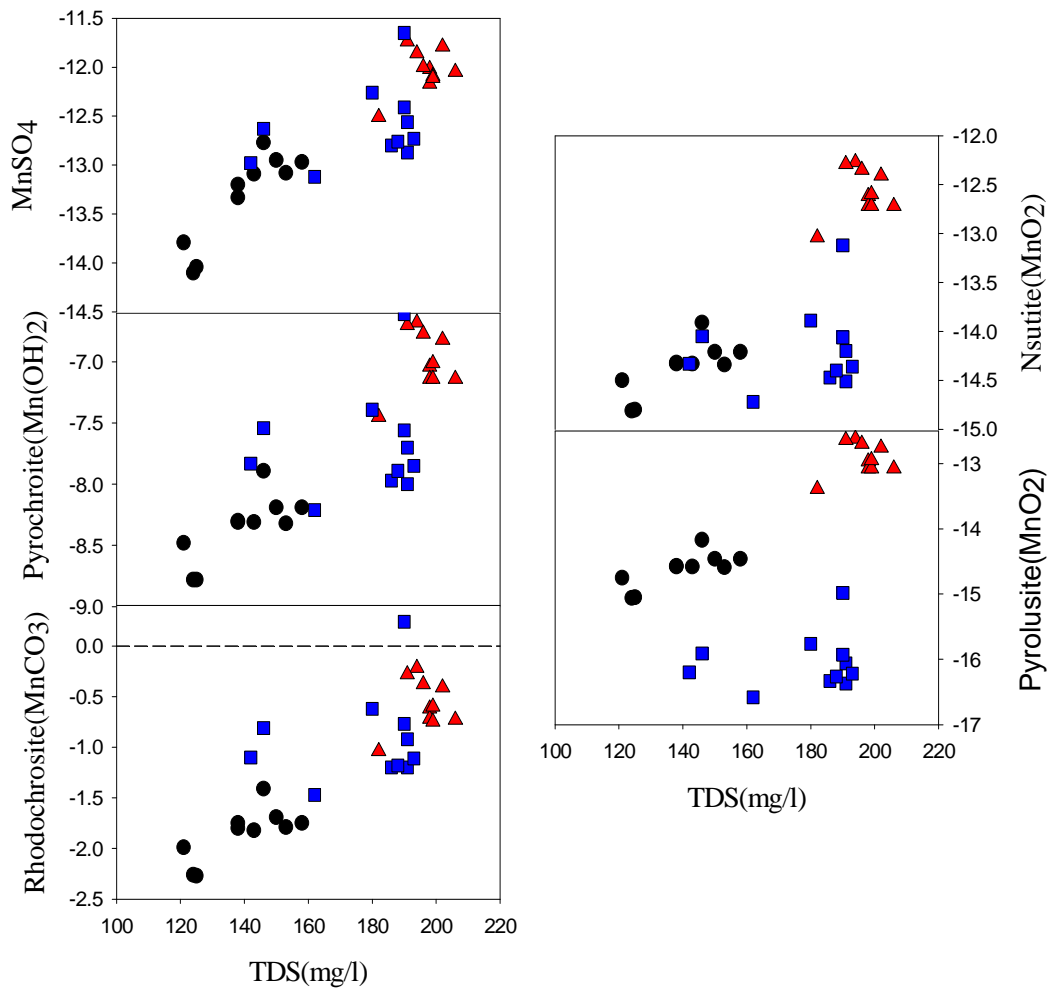


Fig. 30. Calculated saturation indices(S.I) of the representative mineral TDS of groundwater samples in the study area.

Data symbol are same in Fig. 1.

## 5. 결 론

담양 지역의 3개의 지하수 고서면(GS), 봉산면(BS), 무정면(MJ)지역의 지하수에 대하여 1년간 2005년 6월부터 2006년 5월까지 매달 시료를 채취하여 지하수의 특성을 파악하고자 연구지역 지하수의 지구화학적특성과 지구화학적 모델링을 통한 용존 이온들의 존재 형태를 파악했으며, 특히 망간(Mn)이 먹는 샘물 기준치를 초과하는 지하수 공에 대하여 망간의 함량 변화에 대한 계절적 변화 특성을 분석하고, 지하수의 수질 변화를 계절적으로 해석하여 망간의 부화 원인을 규명하고자 하였으며, 이러한 연구를 통해 얻어지는 결과는 다음과 같다.

1. 연구지역 지하수를 pH-Eh diagram에 도시하면 지하수 영역과 전이환경(transitional environments)영역 중간에 분포하고 있다.

2. 연구지역의 지하수를 Piper diagram에 도시한 결과 대부분의 시료가 양이온 영역에서는  $Ca^{2+}$ 가 , 음이온 영역에서는  $HCO_3^-$ 가 우세한 경향을 보이고 있으며 전체적인 수질의 유형 비는  $Ca-HCO_3$ 이 우세한데 그 이유로는 장석류가 용해작용에 의하여  $Ca^{2+}$ 를 방출하는데 주로 기인하는 것으로 보인다.

3. 연구지역의 지하수를 Hashimoto(1988)가 제시한 K index와 O index에 적용하면 약 90%인 28개의 시료가 건강에 좋은 물인 B그룹, 약 3%인 1개의 시료가 건강에 좋고 맛있는 물이 A그룹에 약 6%인 2개의 시료는 어느 쪽에도 속하지 않는 물인 D그룹에 나타났다. 망간이 기준치 이상으로 나오는 지하수를 Hashimoto가 제시한 지표인 O index에 Mn을 포함 시켜 수질유형을 구분해보면 건강에 좋은 물로 분류된다. 망간으로 오염된 지하수가 건강에 좋은 물로 분류되는 Hashimoto 방법은 우리나라 실정에 적용하기 어려운 방법으로 생각된다.

4. 연구지역의 Mn농도의 변화량을 월별로 알아보면, BS 1월 시료 0.54mg/l, BS 5월 시료 0.42mg/l, BS 8월 시료 0.52mg/l, BS 11월 시료 0.39mg/l, MJ 8월 시료 0.56mg/l, MJ 10월 시료 0.84mg/l, MJ 11월 시료 5.12mg/l, MJ 12월 시료 0.57mg/l을 보이며 우기에 비해 건기에 망간 농도 함량이 높게 나타난다.

5. 연구지역의 고서면 지역과 무정면 지역의 강우량과 이온 농도 변화는 온도, pH 및 ER은 대체적으로 강우량과 같은 거동을 보이고 Na, K, Ca, Mg 및 U 이온은 강우량과 반대의 거동을 보인다. 봉산면 지역의 지하수는 온도, pH, ER, Na, K, Ca, Mg 및 U이온은 강우량과 같은 거동을 보인다.

6. 강우량이 많을 때는 산소가 풍부한 산화환경에서는  $\text{NO}_3^-$ 이 높게 검출되는 반면 Mn은  $\text{Mn}^{+3}$ 이나  $\text{Mn}^{+4}$ 가 존재하게 되므로 Mn 함량이 상대적으로 낮게 검출된다. 그러나 강우량이 적을 때에는  $\text{NO}_3^-$ 이 탈질화작용(denitrification)에 의해  $\text{N}_2$ 로 변하면서 산소를 소비하므로 산소가 부족한 환원환경으로 변하게 된다. 이로 인해 Mn은  $\text{Mn}^{+2}$ 가 용존 되어 Mn이 고농도로 검출 된다.

7. 연구지역 지하수에 대하여 포화지수를 산출한 결과 능망간석(Rhodochrosite)은 무정면 지역 시료 중에 11월 시료에 대하여 과포화 상태로 나타난다. 버네사이트(Birnessite), 빅스비사이트(Bixbyite), 하우스먼나이트(Hausmannite), 망간나이트(Manganite),  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4$ , Nsutite( $\text{MnO}_2$ ), 피로크로사이트(Pyrochroite) 및 연망간석(Pyrolusite)등은 연구지역에서 대부분 불포화 상태로 나타나지만, Mn 및 TDS의 함량 값이 증가 할수록 불포화영역에서 점차 포화영역으로 도시된다.

## 참 고 문 헌

1. 과학기술부, 1997, 광주지질 도폭설명서(1:250,000)
2. 橋本獎, おいしく健康なのミネラルバランス指標, 1998, *化學と生物*, 26 (1), p. 65.
3. 김성구, 2005, 광주북부지역 지하수의 지구화학적 특성 및 망간스케일에 대한 연구, 조선대학교 박사학위논문
4. 김용준, 박재봉, 김정빈, 신상은, 1992, 운봉-아영 지역의 엽리상화강암류에 대한 화학성분의 변화, *지질학회지*, 28, p. 403-409.
5. 김익수, 이재영, 최상일, 2004, 서울지역의 지하수 수질특성에 관한 연구. *지하수토양환경* 9 (2), p. 54-63.
6. 김진삼, 김주환, 정수은, 김형수, 윤성택, 2003, 충적층 지하수 활용 가능성 검토지역에 대한 철·망간 분포특성 고찰. 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표논문집, p. 279-282.
7. 박천영, 김성구, 신인현, 안건상, 김영인 2006, 담양 지역 음용 지하수에 형성된 망간 스케일에 대한 지구화학, *한국지구과학학회지*, 27 (6), p.313-327.
8. 박천영, 신인현 안건상, 이창신, 정연중, 최낙철, 1999, 광주광역시 지하수에 대한 환경오염 실태와 지구화학적 특성연구. *한국지구과학학회지* 20 (3), p. 266-276.
9. 우남철, 최미정, 정성욱, 이승구, 1999, 경기도 용인시 일대 천부 지하수의 수질특성 연구. *지하수환경* 6 (2), p. 53-58.
10. 이두호, 전효택, 1997, 국내 먹는 샘물 개발지역의 토양 오염 평가 및 수리지구화학적 특성, *지하수환경학회*, 1, p. 41-53.
11. 이석훈, 김수진, 2002, 흑운모의 풍화작용에 의한 1:1 점토광물의 형성메카니즘. *한국광물학회지* 15 (3), p. 221-230.
12. 이재영, 김영기, 이진국, 서정율, 1992, 대구시 지하수의 금속 오염에 대한 지화학

- 적 연구, 지질학회지, 2, p. 173-200.
13. 이효민, 함세영, 정재열, 이정환, 김형수, 류상훈, 김태원, 김문수, 2006, 창원시 대산면 낙동강변 퇴적층과 지하수의 철 · 망간 분포 특성, 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회, p. 324-327.
  14. 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권, 1998, 대보화강암과 불국사화강암지역 먹는샘물의 수리화학적 특성, 지질학회, 3, p. 247-259.
  15. 조용균, 유명진, 한인섭, 명규남, 1993, 해안 읍지역에서 건기와 우기의 하수수질 특성, 한국물환경학회 · 대한상하수도학회, 공동춘계학술발표회 논문집.
  16. 최범규, 고동찬, 전수현, 2006, 하천변 충적 대수층에서의 Fe와 Mn 거동과 용해 평형, 대한자원환경지질학회 춘계 학술발표회 논문집, p. 638-640.
  17. 한정상, 1998, 지하수환경과 오염, 박영사. p. 1071
  18. Appelo, C. A. J. and Postma, D., 1993, Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema, A. A., p. 311-314
  19. Barcelona, M. J., Holm, T. R., Schock, M. R. and George, G. K., 1989, Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions, Water Resources Research, 25, p. 991-1003.
  20. Cowan, J. C. and Weintritt, D. J., 1976, Water-formed scale deposits, Gulf Publishing Company, p. 596.
  21. Drever, J. I., 1988, The geochemistry of natural waters, Prentice Hall, p. 437.
  22. Ehrlich, H. L., 1990, Geomicrobiology. Marcel Dekker, Inc., New York, p. 646.
  23. Faure, G., 1986, Principle of isotope geology, John Wiley & Sons, p. 283-284.
  24. Faure, G., 1986, Principle and application of inorganic geochemistry, Macmillan Publishung Company, p. 163-164.
  25. Greenberg, J. W., Wilson, A. T., Hendy, C. H. and Nelson, C. S., 1974,

- Sedimentology of shallow cores from Lake Vanda, Antarctic, J.U.S. July-Aug., p. 135-137.
26. Hem, J. D. 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 3d ed. U.S. Geological Survey Water-Supply, p. 2254.
  27. Hendry, M. J., McCreedy, R. G. L. and Gould, W. D., 1984, Distribution, source and evolution of nitrate in a glacial till of southern Alberta, Canada, *Journal of Hydrology*, 70, p. 177-198.
  28. Hoehn, E. and Keil, R., 1991, Seasonal biogeochemical cycles in riverborn groundwater, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55, p. 3597-3609.
  29. Hoehn, E. and von Gunten, H. R., 1985, Distribution of metal pollution in groundwater determined from sump sludges in wells. *Wat. Sci. Tech.*, 1 (17), p. 115-132.
  30. 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, p. 2693-2706.
  31. Jensen, M. L. and Bateman, A. M., 1981, *Economic mineral deposits*, John Wiley & Sons, p. 173-177.
  32. Kebew, A. E., 2001, *Applied chemical hydrogeology*, Prentice Hall, p. 138-141.
  33. Kehew, A. E., 2001, *Applied chemical hydrogeology*, Prentice Hall, p. 368.
  34. Korom, S. F., 1992, natural denitrification in the saturated zone: a review, *Water Resources Research*, 28 (6), 1657-1668.
  35. Levinson, A. A., 1974, *Introduction to exploration geochemistry*, Applied Publishing Ltd. p. 155-157.
  36. Lindberg, R. D. and Runnells, D. D., 1984, Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical

modeling, *Science*, 225, p. 925-927.

37. Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S., and Kerrich, R., 1992, Microbial Accumulation of Iron and Manganese in Different Aquatic Environments: An Electron Optical Study, In ; Skinner, H. C. W., and Fitzpatrick, R. W.(eds), *Biom mineralization processes of Iron and Manganese, -Modern and Ancient Environments-*, *Catena Supplement* 21, p. 115-131.
37. Moore, J. W., 1991, *Inorganic contamination of surface water*. Springer - Verlag, p. 178-192.
38. Mustoe, G. E., 1981, Bacterial oxidation of manganese and iron in a modern cold spring. *Geological Society of America Bulletin*, Part 1, 92, p. 147-153.
39. Nordstrom, D. K. and Munoz, J. L., 1986, *Geochemical thermodynamics*, Blackwell Sci. Pub., p. 477.
40. Nordstrom, D. K., Puigdomenech, I. and McNutt, R. H., 1990, *Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Pocos de caldas, Brazil*, SKB Technical Report 90-23, p. 33.
41. Plummer, L. N., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, *American Geophysical Union Transaction*, 5, p. 914-923.
42. Rose, A. W., Hawkes, H. E. and Webb, J. S., 1979, *Eh-pH relationships, Geochemistry in mineral exploration*, Academic press, p. 181-190.
43. Rose, A. W., Hawkes, H. E. and Webb, J. S., 1979, *Geochemistry in mineral exploration*, Academic Press, p. 578-579.
44. Shindo, S., 1986, The effect of geological and topographical factors on the behavior of pollutants in groundwater flow systems, *Jap. Soc. Engineering Geol.*, 27, p. 28-39.

45. Snoeyink, V. L. and Jenkins, D., 1980, Water chemistry, John Wiley and Sons, Inc, p. 363-378
46. Stednick, J. D., 1991, Wildland and water quality sampling and analysis, Academic Press, p. 217.
47. 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), p. 650-656.
48. 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, p. 333-346.
49. 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, p. 3597-3609.
50. Wood, W. W., 1976, Guidelines for collection and field analysis of ground-water samples for selected unstable constituents, U. S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations. Book 1, Chapter D-2, p. 24.
51. Xingfu, X. and Gholamhoss, I. S., 1989, Effect of pH on chemical forms and plant availability of cadmium, Zinc, and lead in polluted soil. *Water, air, and soil pollution*, p. 265-274.



Appendix 1. Physical and chemical constituents for groundwater in the study area.

months	Tem. (°C)	pH	Eh (mV)	ER (Ω.m)	EC (mS/s)	DO (mg/l)	TDS (mg/l)	Sal. (%)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Fe (mg/l)
GS-1	16.3	6.67	213	29.6	33.7	9.18	153	0.02	11.30	0.32	20.00	2.74	0.00
GS-2	15.9	6.73	130	28.3	35.3	11.83	158	0.02	26.50	0.61	32.90	4.85	0.00
GS-3	15.9	6.63	164	37.0	27.0	10.76	124	0.01	12.70	0.59	23.50	5.39	0.00
GS-4	16.1	6.74	162	36.7	27.1	12.28	125	0.01	10.60	1.06	19.70	4.64	0.00
GS-5	17.5	6.85	193	37.8	26.4	10.84	121	0.01	14.70	0.80	26.20	6.28	0.00
GS-6	21.4	7.60	78	31.7	31.5	0.09	138	0.01	7.28	0.31	11.20	2.09	0.16
GS-8	19.6	6.72	24	30.4	32.9	24.81	143	0.02	11.00	0.33	18.40	2.86	0.00
GS-9	17.6	6.37	255	32.4	30.8	0.12	138	0.01	10.00	0.33	15.90	2.90	0.00
GS-10	14.9	6.30	84	28.8	34.6	27.5	146	0.02	23.70	0.88	33.30	5.95	0.07
GS-11	16.4	6.58	201	30.1	33.1	12.41	150	0.02	13.80	0.98	20.80	3.33	0.00

months	Mn (mg/l)	Si (mg/l)	Sr (mg/l)	Li (μg/l)	Al (μg/l)	Cr (μg/l)	Cu (μg/l)	Zn (μg/l)	Mo (μg/l)	Sb (μg/l)	Ba (μg/l)	Pb (μg/l)	U (μg/l)
GS-1	0.03	0.88	0.18	15.03	1.65	0.00	6.00	8.30	0.83	0.01	0.52	0.12	0.36
GS-2	0.04	1.09	0.38	37.01	10.35	0.21	13.60	18.00	2.00	0.01	1.77	0.61	0.96
GS-3	0.01	0.76	0.14	11.69	3.00	0.00	5.10	10.00	0.31	0.00	1.22	0.28	1.00
GS-4	0.01	0.90	0.12	10.46	1.12	0.00	7.70	12.00	0.27	0.04	1.08	0.43	0.73
GS-5	0.02	1.01	0.16	14.71	1.85	0.00	10.70	73.10	0.37	0.00	1.43	0.18	0.95
GS-6	0.03	0.31	0.10	10.40	131.10	0.36	12.10	18.60	0.17	0.02	2.31	0.54	0.64
GS-8	0.03	0.78	0.17	12.37	0.95	0.00	7.50	16.60	0.62	0.00	1.01	0.16	0.36
GS-9	0.03	0.57	0.14	12.15	3.24	0.26	20.40	7.20	0.60	0.00	0.69	0.19	0.77
GS-10	0.08	0.73	0.33	25.32	21.50	0.22	33.30	24.10	1.23	0.03	1.91	0.42	1.02
GS-11	0.04	0.63	0.20	17.32	2.47	0.00	14.10	17.30	0.91	0.05	0.93	0.53	0.58

months	Ge (μg/l)	As (μg/l)	Cd (μg/l)	F (mg/l)	Cl (mg/l)	Br (mg/l)	NO <sub>2</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	PO <sub>4</sub> (mg/l)
GS-1	0.00	0.00	0.00	0.86	27.86	0.73	-	3.1	32.51	110.44	-
GS-2	0.04	0.51	0.00	1.00	24.35	0.69	-	2.27	32.82	91.93	2.32
GS-3	0.00	0.00	0.00	-	12.58	0.70	-	6.49	9.18	110.24	-
GS-4	0.00	0.00	0.00	-	16.20	-	-	7.35	10.24	106.78	-
GS-5	0.00	0.00	0.00	-	12.59	0.73	-	6.04	9.36	100.88	-
GS-6	0.00	0.00	0.00	0.50	20.58	0.72	-	4.46	23.00	117.97	2.22
GS-8	0.00	0.00	0.00	0.83	26.69	0.69	-	6.48	30.63	101.09	-
GS-9	0.00	0.00	0.00	0.57	13.19	-	-	2.83	16.64	102.41	-
GS-10	0.02	0.00	0.00	0.70	19.56	0.68	-	3.52	26.37	100.07	-
GS-11	0.00	0.00	0.00	0.89	26.97	0.71	-	0.83	31.90	101.29	7.77

Tem.; temperature, Eh; redox potential, ER; electrical resistance, EC; electrical conductivity, DO; dissolved oxygen, TDS; total dissolved solid, Sal.; salinity, -; not detected

Appendix 1. Continued

months	Tem.	pH	Eh	ER	EC	DO	TDS	Sal.	Na	K	Ca	Mg	Fe
	(°C)		(mV)	(Ω.m)	(mfS/s)	(mg/l)	(mg/l)	(%)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
BS-1	15.7	6.89	192	23.0	43.4	3.59	194	0.02	20.34	0.88	57.19	9.18	0.00
BS-2	16.1	6.66	141	22.4	44.5	4.51	198	0.02	9.37	0.39	32.57	4.01	0.00
BS-3	16.3	6.46	156	22.4	44.5	3.78	198	0.02	7.46	0.34	28.18	3.14	0.00
BS-4	16.7	6.38	126	22.5	44.4	2.03	199	0.02	6.60	0.29	27.34	2.93	0.00
BS-5	16.6	6.49	176	22.8	43.7	1.30	196	0.02	15.62	0.68	46.50	6.92	0.00
BS-6	19.2	6.90	110	23.6	42.4	3.31	182	0.02	17.57	0.70	48.66	6.58	0.004
BS-8	18.4	6.62	137	21.9	45.6	6.98	191	0.02	24.13	1.05	66.85	10.06	0.00
BS-9	16.7	6.23	135	20.9	47.8	0.12	206	0.02	7.16	0.30	22.30	2.82	0.00
BS-10	15.7	6.21	100	21.9	45.6	6.48	199	0.02	8.90	0.47	34.11	3.91	0.00
BS-11	15.3	6.17	193	21.0	47.3	2.21	202	0.02	15.58	0.74	47.70	6.62	0.00

months	Mn	Si	Sr	Li	Al	Cr	Cu	Zn	Mo	Sb	Ba	Pb	U
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)
BS-1	0.54	0.35	0.51	19.50	2.34	0.00	6.33	71.10	0.59	0.00	2.96	0.34	2.52
BS-2	0.23	0.29	0.27	10.20	1.02	0.00	2.24	28.30	0.38	0.00	1.70	0.15	0.71
BS-3	0.18	0.36	0.22	8.30	8.02	0.00	1.35	23.60	0.33	0.00	1.35	0.15	0.58
BS-4	0.18	0.29	0.21	7.40	0.00	0.00	1.87	20.80	0.29	0.00	1.18	0.10	0.47
BS-5	0.42	0.38	0.410	16.20	1.55	0.00	8.53	64.40	0.54	0.00	2.71	0.41	1.63
BS-6	0.09	0.31	0.47	4.60	6.76	0.00	2.56	11.60	0.17	0.00	0.81	0.17	0.46
BS-8	0.52	0.40	0.64	22.80	3.11	0.00	7.67	74.50	0.73	0.00	3.92	1.76	2.31
BS-9	0.18	0.18	0.21	9.00	1.57	0.00	3.12	24.50	0.37	0.00	1.49	0.58	1.01
BS-10	0.24	0.31	0.27	9.70	3.34	0.00	9.01	32.10	0.27	0.00	1.77	0.16	0.56
BS-11	0.39	0.42	0.42	16.30	1.03	0.57	9.98	60.30	0.54	0.00	2.63	0.43	1.20

months	Ge	As	Cd	F	Cl	Br	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>
	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
BS-1	0.00	0.00	0.00	-	24.91	-	-	-	42.80	165.77	-
BS-2	0.00	0.00	0.00	-	31.87	-	-	-	60.15	145.43	-
BS-3	0.00	0.00	0.00	-	26.95	-	-	-	53.44	148.68	-
BS-4	0.00	0.00	0.00	-	38.89	-	-	-	63.64	138.71	-
BS-5	0.00	0.00	0.00	-	16.00	-	-	-	35.77	138.61	-
BS-6	0.00	0.00	0.00	-	23.41	-	-	-	54.52	147.46	-
BS-8	0.07	0.00	0.00	-	32.94	-	-	-	60.41	151.73	-
BS-9	0.00	0.00	0.00	-	24.24	-	-	-	68.64	143.29	-
BS-10	0.00	0.00	0.00	-	19.59	-	-	-	46.13	144.51	-
BS-11	0.00	0.00	0.00	-	43.29	-	-	-	67.24	148.27	-

Appendix 1. Continued

months	Tem.	pH	Eh	ER	EC	DO	TDS	Sal.	Na	K	Ca	Mg	Fe
	(°C)		(mV)	(Ω.m)	(mfS/s)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(%)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)
MJ-1	7.10	6.43	201	22.7	44.1	1.58	191	0.02	10.50	0.92	30.10	5.68	0.01
MJ-2	9.00	6.53	119	23.3	42.7	4.18	186	0.02	21.40	8.97	41.70	10.00	0.03
MJ-3	10.9	6.16	148	23.5	42.5	2.48	191	0.02	20.30	6.28	39.00	8.24	0.03
MJ-4	14.3	6.63	113	23.5	42.5	2.11	193	0.02	21.20	12.49	35.20	7.90	0.04
MJ-5	19.2	6.52	154	24.1	41.4	2.19	188	0.02	19.00	13.08	27.40	6.13	0.05
MJ-6	26.7	6.90	38	30.4	32.8	4.87	142	0.02	2.71	0.18	4.99	0.75	0.01
MJ-8	25.8	6.77	150	29.4	33.9	7.44	146	0.02	20.80	1.10	39.90	5.65	0.02
MJ-9	23.7	6.72	132	27.1	36.8	0.09	162	0.02	13.10	0.70	32.50	4.46	0.01
MJ-10	17.3	6.52	100	24.1	41.4	9.63	180	0.02	23.30	1.65	53.40	8.85	0.02
MJ-11	12.1	6.33	143	21.9	45.4	2.35	190	0.02	16.70	1.01	40.10	6.92	0.02
MJ-12	3.4	6.49	200	22.7	43.9	3.48	190	0.02	17.40	1.09	46.50	8.67	0.02
months	Mn	Si	Sr	Li	Al	Cr	Cu	Zn	Mo	Sb	Ba	Pb	U
	(μg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)
MJ-1	0.20	0.63	0.24	0.58	0.68	0.00	5.10	8.30	0.10	0.02	0.54	0.05	0.70
MJ-2	0.22	0.33	0.45	0.46	1.20	0.00	6.10	11.50	0.11	0.02	2.09	0.07	0.97
MJ-3	0.41	0.62	0.41	0.59	3.77	0.21	4.50	10.10	0.18	0.02	1.43	0.08	0.68
MJ-4	0.28	0.60	0.40	0.38	0.98	0.00	5.20	9.00	0.16	0.03	2.12	0.07	0.53
MJ-5	0.25	1.22	0.32	0.29	1.63	0.00	7.80	13.50	0.16	0.03	2.27	0.08	0.32
MJ-6	0.27	0.22	0.04	2.49	4.32	0.00	3.00	6.90	0.12	0.00	0.34	0.16	0.09
MJ-8	0.56	0.41	0.31	14.82	2.00	0.22	9.20	20.60	0.60	0.01	1.24	0.28	0.49
MJ-9	0.12	0.59	0.25	4.24	0.86	0.00	7.20	8.80	0.23	0.00	0.80	0.08	0.41
MJ-10	0.84	0.43	0.44	2.93	2.78	0.29	17.6	17.60	0.39	0.02	1.22	0.11	0.74
MJ-11	5.12	0.14	0.24	2.11	6.69	0.21	8.10	22.20	1.37	0.02	0.68	0.15	0.83
MJ-12	0.57	0.50	0.36	1.02	1.45	0.20	8.40	14.60	0.20	0.01	0.74	0.06	1.15
months	Ge	As	Cd	F	Cl	Br	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>		
	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(μg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)	(mg/ℓ)		
MJ-1	0.00	0.00	0.00	-	23.60	-	-	7.86	21.54	170.85	-		
MJ-2	0.00	0.60	0.00	-	21.11	0.70	-	5.39	24.41	157.83	-		
MJ-3	0.00	0.50	0.00	-	35.21	0.71	-	3.89	22.65	161.09	-		
MJ-4	0.00	0.60	0.00	-	37.61	-	-	4.02	21.47	147.66	-		
MJ-5	0.00	0.56	0.00	-	38.81	-	-	4.64	21.44	136.58	2.37		
MJ-6	0.00	0.00	0.00	-	28.37	-	-	0.99	9.63	140.14	-		
MJ-8	0.00	0.66	0.00	-	29.44	-	-	-	13.12	143.19	2.50		
MJ-9	0.00	0.76	0.00	-	25.45	-	-	6.58	19.43	145.43	2.31		
MJ-10	0.00	0.67	0.00	-	30.29	-	-	9.28	23.24	157.83	-		
MJ-11	0.00	0.00	0.03	-	21.54	-	-	2.66	14.98	192.21	-		
MJ-12	0.00	0.55	0.00	-	28.19	-	-	9.67	23.61	166.78	-		

Appendix 2. Saturation index of groundwater in the Goseo, Bongsan and Mujeon-myeon.

	Birnessite	Bixbyite	Hausmannite	Manganite	Mn <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
GS-1	-15.38	-16.77	-21.26	-7.79	-63.05	-15.05
GS-2	-15.25	-16.52	-20.88	-7.66	-62.86	-15.05
GS-3	-15.84	-17.71	-22.66	-8.25	-65.65	-16.21
GS-4	-15.84	-17.70	-22.65	-8.25	-65.48	-15.98
GS-5	-15.54	-17.10	-21.74	-7.95	-65.04	-15.90
GS-6	-15.37	-16.76	-21.23	-7.78	-63.42	-15.30
GS-8	-15.37	-16.76	-21.24	-7.78	-63.10	-15.08
GS-9	-15.36	-16.73	-21.20	-7.77	-63.84	-15.67
GS-10	-14.95	-15.92	-19.98	-7.36	-62.56	-14.94
GS-11	-15.25	-16.51	-20.86	-7.66	-62.81	-14.95
BS-1	-13.31	-13.18	-16.08	-5.93	-60.66	-13.95
BS-2	-13.66	-13.88	-17.14	-6.29	-60.80	-14.08
BS-3	-13.76	-14.09	-17.45	-6.39	-61.12	-14.32
BS-4	-13.76	-14.09	-17.44	-6.39	-60.90	-14.00
BS-5	-13.39	-13.34	-16.33	-6.02	-61.00	-14.41
BS-6	-14.07	-14.71	-18.38	-6.70	-61.83	-14.76
BS-8	-13.32	-13.21	-16.14	-5.95	-60.29	-13.73
BS-9	-13.76	-14.09	-17.45	-6.39	-60.78	-14.41
BS-10	-13.63	-13.83	-17.06	-6.26	-61.08	-14.47
BS-11	-13.44	-13.45	-16.49	-6.07	-60.30	-13.60
MJ-1	-15.55	-18.29	-23.30	-7.71	-64.31	-13.98
MJ-2	-15.51	-18.21	-23.18	-7.68	-64.15	-14.04
MJ-3	-15.24	-17.67	-22.37	-7.41	-63.69	-13.33
MJ-4	-15.39	-17.99	-22.84	-7.56	-64.06	-13.43
MJ-5	-15.43	-18.06	-22.96	-7.60	-64.09	-13.43
MJ-6	-15.37	-17.94	-22.77	-7.54	-64.82	-13.62
MJ-8	-15.08	-17.36	-21.91	-7.25	-64.07	-13.33
MJ-9	-15.75	-18.70	-23.92	-7.92	-64.86	-14.12
MJ-10	-14.93	-17.06	-21.45	-7.10	-63.10	-13.16
MJ-11	-14.15	-15.50	-19.11	-6.32	-62.06	-12.67
MJ-12	-15.10	-17.40	-21.96	-7.27	-63.39	-13.39

Appendix 2. Continued.

	MnSO <sub>4</sub>	Nsutite	Pyrochroite	Pyrolusite	Rhodochrosite
GS-1	-13.08	-14.34	-8.32	-14.59	-1.79
GS-2	-12.97	-14.21	-8.19	-14.46	-1.75
GS-3	-14.10	-14.81	-8.78	-15.06	-2.26
GS-4	-14.04	-14.80	-8.78	-15.05	-2.27
GS-5	-13.79	-14.50	-8.48	-14.75	-1.99
GS-6	-13.20	-14.33	-8.31	-14.58	-1.75
GS-8	-13.09	-14.33	-8.31	-14.58	-1.82
GS-9	-13.33	-14.32	-8.30	-14.57	-1.80
GS-10	-12.77	-13.91	-7.89	-14.17	-1.41
GS-11	-12.95	-14.21	-8.19	-14.46	-1.69
BS-1	-11.86	-12.27	-6.68	-12.62	-0.22
BS-2	-12.02	-12.62	-7.04	-12.97	-0.62
BS-3	-12.17	-12.72	-7.14	-13.08	-0.72
BS-4	-12.09	-12.72	-7.14	-13.08	-0.75
BS-5	-12.00	-12.35	-6.77	-12.70	-0.38
BS-6	-12.51	-13.04	-7.45	-13.39	-1.04
BS-8	-11.74	-12.29	-6.70	-12.64	-0.28
BS-9	-12.05	-12.72	-7.14	-13.08	-0.73
BS-10	-12.11	-12.60	-7.01	-12.95	-0.60
BS-11	-11.79	-12.41	-6.82	-12.76	-0.41
MJ-1	-12.87	-14.51	-8.00	-16.37	-1.20
MJ-2	-12.80	-14.47	-7.97	-16.33	-1.20
MJ-3	-12.56	-14.20	-7.70	-16.06	-0.92
MJ-4	-12.73	-14.36	-7.85	-16.22	-1.11
MJ-5	-12.76	-14.40	-7.89	-16.26	-1.18
MJ-6	-12.98	-14.33	-7.83	-16.20	-1.10
MJ-8	-12.63	-14.05	-7.54	-15.91	-0.81
MJ-9	-13.12	-14.72	-8.21	-16.58	-1.47
MJ-10	-12.26	-13.89	-7.39	-15.76	-0.62
MJ-11	-11.65	-13.12	-6.61	-14.98	0.24
MJ-12	-12.41	-14.06	-7.56	-15.93	-0.77