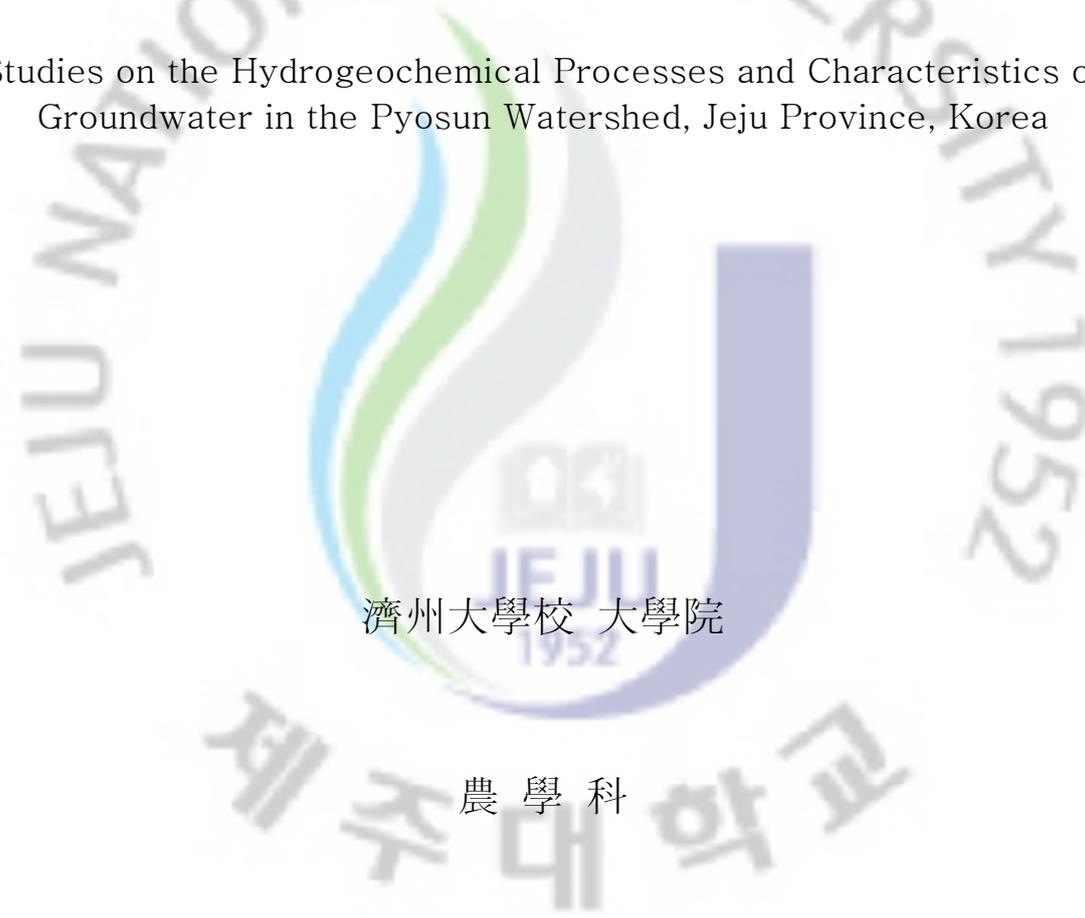


博士學位論文

제주도 표선유역 지하수의 수리지구화학
특성과 수질 형성과정 해석 연구

Studies on the Hydrogeochemical Processes and Characteristics of
Groundwater in the Pyosun Watershed, Jeju Province, Korea

The background features a large, faint watermark of the Jeju National University logo. The logo is circular, containing a stylized flame or water droplet shape in blue, green, and purple. The text 'JEJU NATIONAL UNIVERSITY' is written around the top half of the circle, and '1952' is at the bottom. In the center of the logo, there is a smaller emblem with the letters 'JEJU' and '1952' below it.

濟州大學校 大學院

農學科

姜景久

2010年2月



제주도 표선유역 지하수의 수리지구화학 특성과 수질형성과정 해석 연구

指導教授 玄海男

姜景久

이 論文을 農學 博士學位 論文으로 提出함

2009年 12月

姜景久的 農學 博士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____

委 員 _____

委 員 _____

委 員 _____

委 員 _____

濟州大學校 大學院





Summary

Groundwater is a unique source of drinking, domestic and industrial water supply in the Jeju Volcanic Island because of the absence of perennial streams due to very high permeability of surface soils and rocks. Groundwater geochemistry in Jeju Island is variable due to the complex hydrogeology of volcanic aquifers and was not satisfactorily understood, however.

This thesis is purposed to elucidate the hydrogeochemical characteristics of groundwater in the Pyosun watershed, Jeju Island, Korea. The geology in Pyosun watershed consists mainly of volcanic ash soils and basaltic volcanic rocks. Volcanic ash soils in the Pyosun watershed have the high cation exchange and adsorption capacities, which can be a major control of the formation of groundwater quality. In addition, basaltic rocks in the area consist of repeated discontinuous layers of lava and volcanoclastics with intercalations of sedimentary clay. Thus, groundwater chemistry will be highly variable. Therefore, the relationships between physicochemical characteristics of soils and rocks and the hydrochemistry of soil water and groundwater, focusing on water-rock interaction, were carefully examined in this study.

Chapter 1. Hydrogeochemical characteristics of groundwater in the Pyosun Watershed

In Chapter 1, hydrogeochemical characteristics of groundwater from 47 sites in the Pyosun watershed were examined and were compared with those of 11 mineral waters in the mainland Korea. In particular, the hydrochemical change of groundwater was evaluated as a function of increasing topographic altitudes of sampling sites.

Groundwater chemistry showed a distinct change around the heights of 200~300m a.s.l. The EC, TDS, pH, hardness, and the concentrations of Ca, Mg, Na, HCO₃, SiO₂, Ba, and Sr showed the gradual increases with the groundwater flow from a topographically high, recharge area toward the topographically low, discharge area. However, such increases were not distinct around heights of 200~300m a.s.l. On the other hand, the Cl + NO₃ concentrations increased toward the coastal areas.

Compared to domestic bottled mineral waters, groundwater at the heights of >200m in the Pyosun watershed was lower in EC, hardness, TDS, Ca, HCO₃, SO₄, and NO₃ but was higher in pH, K and Mg. The average equivalent (Na+K)/(Ca+Mg) ratio was 0.76 for the Pyosun groundwater and 0.42 for mineral waters. Hydrochemistry of Pyosun watershed is dominated by the Na-Mg-HCO₃ and Mg-Na-HCO₃ types, while that of mineral waters is largely the Ca-Na-HCO₃ type. The positive correlations are observed among Na, Ca, Mg, HCO₃, and SO₄ in the Pyosun groundwater, while Na did not show any distinct correlation with other major ions in domestic mineral waters. The median value of SiO₂ concentrations in the Pyosun groundwater is 0.56 mmol L⁻¹, which is about 1.8 times higher than those of domestic mineral waters (0.32 mmol L⁻¹). SiO₂ in the Pyosun groundwater showed a strong correlation with pH, HCO₃, Ca, Mg, and Na, which suggests its origin from typical water-rock interaction.

Among trace elements investigated, As and Sr were higher in domestic bottled mineral waters, whereas Rb and V were higher in the Pyosun groundwater. In particular, the median concentration of V in the Pyosun groundwater was very high (8.14 μg L⁻¹), which is about 17 times higher than that of bottled mineral waters (0.49 μg L⁻¹). Vanadium in the Pyosun groundwater showed a negative correlation with Ca, while the elemental correlation was positive in domestic bottled mineral waters.

Chapter 2. Study on the hydrogeochemistry and water–soil interaction in soil pore water

In Chapter 2, hydrochemical changes of pore waters in four types of volcanic soils in the Pyosun watershed were examined to understand the geochemical behaviors of different solutes during the groundwater infiltration through volcanic soils and water–soil interaction.

Rain waters collected in the Pyosun watershed showed the enrichments of Na (average 0.024 meqL^{-1}), Cl (average 0.031 meqL^{-1}) and SO_4 (average 0.023 meqL^{-1}), which indicates the effects of sea-salts. With increasing depths, soil pore waters showed the general increase of HCO_3 but the general decreases of TDS, EC, hardness, Ca, Mg, Na and SO_4 . Compared to rainwater composition, at 30 cm depth in soils the concentrations of Na and Cl increased by about 12 times and 8 times, respectively. At 90 cm depth in soils, the average pH (6.08) was lower than that of the Pyosun groundwater (7.74). Similarly, the averages of EC, TDS and hardness of soil pore waters were only 27~46% of groundwater and the average equivalent concentrations of HCO_3 , Na, Mg, and Ca were 22~38% of groundwater. These observations indicate that solutes in the Pyosun groundwater are largely originated from the dissolution of minerals in rocks rather than in soils. Compared to the Pyosun groundwater, the soil pore waters at 90 cm depth were higher in the ratios of K/Na, (Na+K)/(Mg+Ca), and SO_4/Cl but were lower in Mg/Ca ratio. These patterns may indicate that hydrogeochemical processes in soil and aquifer are quite different.

Dissolved SiO_2 concentration in the groundwater was about 6 times higher than that of soil waters at a 90 cm depth. SiO_2 in soil waters showed the positive correlation with TDS, while there was no correlation between SiO_2 and HCO_3 in soil pore water. Thus, dissolved SiO_2 in groundwater is largely from dissolution of silicate minerals in rocks.

Soil pore waters in different soil series showed a large variation of physicochemical characteristics such as pH, EC, TDS, hardness, and major ions. Soil pore waters in the soils of Jeju and Ido series occurring at low altitudes (<200m) where agricultural activities are prevailing were characteristically enriched in NO_3 , SO_4 and K, due to anthropogenic activities such as fertilization. The concentrations of NO_3 and K in soil pore waters were higher even at considerable depths in soils, which indicate their leaching from N- and K-containing fertilizers. Trace elements in soil pore waters generally decreased with increasing depth in soil. The average concentrations of Al, Mo, Ni, Rb, Fe, and Cu were 1~10 μgL^{-1} , whereas those of B, Ba, Mn, Sr, V, and Zn were >10 μgL^{-1} .

In summary, the role of water-soil interaction is less effective than water-rock interaction in the formation of groundwater chemistry. However, the adsorption of trace metals onto soil particles in volcanic ash soils plays an important role in the groundwater quality formation.

Chapter 3. Drill core extraction experiment to assess the water-rock interaction in aquifer of Pyosun watershed

Chapter 3 deals with the results of chemical extraction (deionized water, 1M ammonium acetate and 0.1N HCl) of diverse subsurface lithologic units such as basaltic rocks, scoria and sedimentary clays that were collected from a 425m long drill core, in order to understand the importance of water-rock interaction at depths as a major control of groundwater chemistry.

Compared to the sedimentary clay layers at depth, surface soils are different in organic matter content, pH, and exchangeable cations. The maximum organic matter content in surface soils (pH 4.91~6.48) is 20%, while those of sedimentary clays are <0.3% (pH 7.19~7.86). Exchangeable cations in

sedimentary clays were at least 4 times higher than in surface soils. In particular, average concentrations of exchangeable Ca and Mg were 34 times and 23 times higher, respectively.

Identified primary minerals in surface soils are intermediate plagioclase, diopside, and Mg olivine. Gibbsite occurs at deep soils, indicating Al leaching in surface soils. Sedimentary clay layers as an aquifer contain sanidine and montmorillonite in addition to diopside, muscovite, and intermediate plagioclase. Volcanic rocks in a drill core showed a simple mineralogy consisting of intermediate plagioclase, diopside, magnetite, hematite, and sanidine. Scoria contains additional minerals such as muscovite, goethite, and chlorite. Sanidine and muscovite in sedimentary clays and scoria may supply the K ion in groundwater.

Major element chemistry was compared between diverse rock units in the Pyosun watershed. Na, Ca and Mg are about 2~10 times higher in average in scoria and volcanic rocks than in sedimentary clays and soils. Between soils and sedimentary clays, Na, Ca, and Mg are at least two times higher in sedimentary clays. K is highest in sedimentary clays. The equivalent Mg/Ca ratios of all types of lithologic units are >1 , indicating the more abundance of Mg-bearing minerals than Ca-bearing minerals. The average SiO_2 concentrations are in the order of sedimentary clays (517.8 g kg^{-1}) $>$ volcanic rocks (488.9 g kg^{-1}) \geq scoria (482.1 g kg^{-1}) $>$ soils (383.9 g kg^{-1}). Among the soil series, the Ido series soils are highest in SiO_2 . Among trace metals analyzed, the concentrations of B, Ba and Rb were highest in sedimentary clays, while scoria was highest in Sr. Volcanic rocks are relatively high in V, Cr, Ni and U, whereas surface soils are high in some heavy metals such as Cr, Ni, and Zn.

Chemical extraction showed that solubility of Na, K, Ca, and Mg was in the

order of sedimentary clays > scoria > volcanic rocks > soils. In particular, the extraction of sedimentary clays by 1.0M ammonium acetate solution yielded about 7.5~60 times of K, Ca, and Mg. The equivalent Mg/Ca ratios of extracted fluids (except for the extraction of sedimentary clays by deionized water) were 0.2~0.8, indicating the preferential solubility of Ca. The extracted SiO₂ from diverse samples by 1.0M ammonium acetate was lower than those by deionized water. In particular, extraction of sedimentary clays by deionized water yielded considerable SiO₂ (about 73 times higher than that from soils). This may indicate that sedimentary layers play an important role to generate dissolved SiO₂ in groundwater.

Solubility of trace metals showed a large variation according to lithologic units and extraction solvents. Dissolved Al, Fe, V, and Cr by deionized water from sedimentary clays, scoria, and volcanic rocks were significantly higher than those by 1.0M ammonium acetate solution. In contrast, Ba, Rb, Sr and Mn were more effectively extracted by deionized water. Al, Fe, V, Ba, Rb, Sr, and Mn were most soluble from sedimentary clays, using deionized water and 0.1M ammonium acetates solution. This suggests that increases of Sr and Rb in groundwater are possibly resulted from water-mineral interaction in sedimentary clays.

Key words : groundwater, Pyosun watershed, Jeju volcanic Island, hydrogeochemistry, water-rock and water-soil interaction, chemical extraction

목 차

Summary.....	i
목 차.....	vii
List of Figures.....	xi
List of Tables.....	xv
List of Appendices	xvii
List of Abbreviations.....	xviii
서 론.....	1
연구사.....	3
1. 화산지역 및 제주지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구	3
가. 화산지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구	3
나. 제주지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구	4
2. 토양층이 지하수 수질에 미치는 영향 및 물-토양 상호작용 연구.....	5
가. 토양층에서의 용질의 이동과 용탈성 연구	6
나. 토양공극수와 지하수 수질과의 상관성 연구.....	8
3. 지하지질층에서의 수리지구화학적 과정과 물-암석 상호작용 연구	9
가. 물-암석 상호작용 연구.....	9
나. 고기토양(퇴적클레이)-지하수 상호작용 연구.....	11
나. 시추코어를 이용한 지하수의 수리지구화학 특성 연구	12
1장. 표선유역 지하수의 수리지구화학 특성.....	14
1. 서 론.....	14
2. 재료 및 방법	16
가. 표선유역 지하수 채수	16
1) 표선유역 현황.....	16

2) 지하수 시료 채수.....	17
나. 국내 먹는샘물 시료채취.....	22
다. 분석시료 전처리.....	23
라. 수질분석	24
1) pH, EC, TDS 및 경도 분석.....	24
2) 주요 이온, 실리카 및 미량원소 분석.....	24
3) 분석결과의 신뢰성 검증.....	26
4) 분석자료의 정규성 및 상관성 분석.....	27
3. 결과 및 고찰.....	28
가. 표선유역 지하수의 표고별 수리지구화학적 특성 변화.....	28
1) 표고별 pH, EC, TDS 및 경도의 변화특성.....	28
2) 표고별 용존 화학종의 농도의 변화특성.....	31
3) 표고별 수질유형의 변화특성.....	41
4) 표선유역 지하수의 표고별 수리화학적 특성 요약.....	44
나. 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 수질특성 비교.....	44
1) pH, EC, TDS 및 경도.....	44
2) 주요이온, SiO ₂ 및 미량원소의 농도.....	44
3) 주요이온의 농도비.....	50
4) 수질유형.....	52
다. 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 용존 화학종 거동특성 비교.....	56
1) 주요 이온의 용존거동.....	56
2) SiO ₂ 의 용존거동.....	68
3) 미량원소의 용존거동.....	71
4. 요약.....	92
2장. 표선유역 토양공극수의 수리지구화학과 강우-토양 상호작용 연구.....	94
1. 서 론.....	94
2. 재료 및 방법.....	96
가. 연구지역의 강우량 및 토양특성 조사.....	96
1) 연구지역의 강우량.....	96
2) 연구지역의 토양특성.....	98

나. 토양공극수와 강우의 채수 및 분석	100
1) 시험토양 선정	100
2) 토양공극수 채수 및 성분분석	102
3) 강우 채수 및 성분분석	105
3. 결과 및 고찰	106
가. 강우의 수질특성	106
나. 토양공극수의 수질특성	109
1) 토양공극수의 수질특성	109
2) 토양통별 공극수의 수질특성	113
3) 토양심도별 공극수의 수질특성	119
4) 토양공극수 중 주요이온 농도비	130
5) 토양공극수의 수질유형	132
다. 토양공극수중 주요 화학종의 용존거동	136
1) 공극수중 주요 이온의 용존거동	136
2) 공극수중 SiO ₂ 의 용존거동	141
3) 공극수중 미량원소의 용존거동	142
4. 요약	153
3장. 지하수 시추코어를 이용한 물-암석 상호작용 해석 연구	156
1. 서론	156
2. 재료 및 방법	158
가. 토양 및 시추코어 시료 채취	158
1) 표선유역 지질특성 조사	158
2) 지표토양 시료 채취	162
3) 조사관측정 굴착 및 시추코어 시료채취	163
나. 시험토양의 물리화학적 특성 분석	169
다. 토양 및 시추코어 시료의 구성광물 감정 및 성분조성 분석	169
1) XRD에 의한 토양 및 시추코어 시료의 구성광물 감정	169
2) XRF에 의한 토양 및 시추코어 시료의 주요성분 분석	170
3) 산 분해법에 의한 토양 미량원소 조성 분석	171
라. 토양 및 시추코어 시료의 용출 시험	172

3. 결과 및 고찰	174
가. 토양과 퇴적 클레이의 화학적 특성 비교	174
1) 지표토양의 화학적 특성	174
2) 퇴적 클레이의 화학적 특성	175
나. 토양과 시추코어 시료의 구성광물 및 화학조성	177
1) 토양과 시추코어 시료의 구성광물	177
2) 토양과 시추코어 시료의 주요성분 조성	187
3) 토양 및 시추코어 시료의 미량원소 조성	194
다. 토양과 시추코어 시료의 추출시험 결과	196
1) Na, K, Ca, Mg의 용해특성	196
2) SiO ₂ 의 용해특성	200
3) 미량원소의 용해특성	203
4. 요약	211
전체 요약	214
인용문헌	221
Appendices	233

List of Figures

Fig. 1. Sampling locations for groundwater of Pyosun watershed.....	18
Fig. 2. Chaging patterns of EC, TDS, hardness and pH according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.....	30
Fig. 3. Distribution of major cations(a) and anions(b) according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.....	34
Fig. 4. Spacial distribution of Cl (a) and NO ₃ (b) in groundwater of Pyosun watershed.....	36
Fig. 5. Distribution of SiO ₂ according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.....	37
Fig. 6. Distribution of minor elements according to elevation of groundwater samples (n=47) in Pyosun watershed.	38
Fig. 7. Piper diagrams showing water quality types of groundwater in Pyosun watershed.....	43
Fig. 8. Difference of concentration of SiO ₂ in groundwater(n=16) of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Jeju Samdasoo and domestic bottled still water(n=11).....	49
Fig. 9. Piper diagram showing water types of groundwater(n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Jeju Samdasoo and domestic bottled still water(n=11).....	54
Fig. 10. Contribution of major ions to TDS in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled still water (b).....	57
Fig. 11. Relationship of pH with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).....	61
Fig. 12. Relationship of Ca and Mg with other major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).....	63
Fig. 13. Relationship of pH with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).....	67
Fig. 14. Relation of pH with SiO ₂ in groundwater of Pyosun watershed higer than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).....	69
Fig. 15. Relationship of SiO ₂ with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m (a) and domestic bottled water (b).	71

Fig. 16. Relationship of TDS with minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).	72
Fig. 17. Relationship of pH with Sr in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).	75
Fig. 18. Relationship of Sr with major ions, silica and other minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).	78
Fig. 19. Relationship of V with major ions and other minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).	81
Fig. 20. Relationship of Rb with major ions and other minor elements in domestic bottled still water.	85
Fig. 21. Relationship of Ba with major ions, silica and other minor elements of groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.	89
Fig. 22. Relationship of Cr with major ions and silica in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).	90
Fig. 23. Average annual rainfall distribution measured at weather stations in Sungpanak, Sundanpo, Seogwipo, Jeju and gosan from 1994 to 2008.	96
Fig. 24. Average annual rainfall distribution in Pyosun watershed measured at weather stations located in Pyosun watershed and nearby from 1994 to 2008.	97
Fig. 25. Average monthly rainfall distribution in Pyosun watershed measured at weather stations located in Pyosun watershed and nearby from 1994 to 2008.	98
Fig. 26. Map of soil series in Pyosun watershed.	99
Fig. 27. Map of soil series and sampling sites for soil pore water in Pyosun watershed.	101
Fig. 28. Soil pore water samplers set up and neighbored view.	104
Fig. 29. Pictures of soil water sampler put into test soil and degassing the sampler to collect pore water with manual degassor.	105
Fig. 30. Concentration of major ions and SiO ₂ in rainwater(n=14).	107
Fig. 31. Concentration of minor and trace elements in rainwater (n=14).	108
Fig. 32. Concentration of SiO ₂ in soil pore water (n=77) according to the types of soil series.	116

Fig. 33. Changing patterns of pH, EC, TDS and hardness in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.....	121
Fig. 34. Changing patterns of major cations (a) and anions (b) in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater(n=47) in Pyosun watershed were used as reference.....	122
Fig. 35. Box-whisker diagrams showing abnormal increase of K, NO ₃ and SO ₄ in soil pore water according to soil depth by the anthropogenic effect.....	125
Fig. 36. Changing patterns of concentration of SiO ₂ in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.....	126
Fig. 37. Water type of soil pore water from Pyungdae (a), Nogsan (b), Jeju (c) and Ido (d) series according to soil depth. The mean value of groundwater (n=47) in Pyosun watershed were marked in diagram as reference.....	134
Fig. 38. Relationship of Na with TDS and HCO ₃ (a), and Ca with TDS, HCO ₃ , Na and Mg (b) in soil pore water (n=77).....	137
Fig. 39. Scatter plots for Na, K, Ca and Mg according to TDS in soil pore water(n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.	138
Fig. 40. Scatter plots for K, NO ₃ , HCO ₃ , SO ₄ according to TDS of soil pore water from as forest land soils (a) and farm land soils (b).....	141
Fig. 41. Scatter plots for SiO ₂ vs. TDS, HCO ₃ in soil pore water(n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.....	142
Fig. 42. Scatter plots for Sr, V, Rb, Ba, Cr and Ni according to TDS in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.	143
Fig. 43. Relationship of Sr with Ca, Na, SiO ₂ , Ba, Ni and Rb in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.	145
Fig. 44. Relationship of V with pH, Cu and Mo in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.....	146
Fig. 45. Relationship of Rb with Ca, Mg, Na, K and Ni in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.....	148
Fig. 46. Relationship of Ba with SiO ₂ , HCO ₃ , Ca, Na, Ni and Rb in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.	149
Fig. 47. Relationship of Cr with B, Fe, Mn and Ni in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.....	150
Fig. 48. Relationship of Ni with Ca, Mg, Na, K, Cu, Mn and Fe in soil pore water	

(n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.	151
Fig. 49. Geological map of Pyosun watershed.	159
Fig. 50. Hydrogeologic cross section of Pyosun watershed connecting Gyorae and Hachun (Jeju Special Self-Governing Province, 2006).....	161
Fig. 51. Field sectional profile of test soils.....	162
Fig. 52. Map of investigating bore for this study. Investigating bore is located less than 1km from the bores for Jeju samdasoo.....	163
Fig. 53. Drill cores collected from the investigating bore.	164
Fig. 54. Sampling positions for rock, scoria and sedimentary clay samples of drill cores.....	166
Fig. 55. A sample of rock (a) and scoria (b) from drill cores.....	167
Fig. 56. Sedimentary clay samples of drill cores collected at different positions below ground level.....	168
Fig. 57. X-ray diffractograms of soil samples.	180
Fig. 58. X-ray diffractograms for rock (a), scoria (b) and sedimentary clay (c) samples of drill cores.....	183
Fig. 59. Extractable Na, K, Mg, Ca of sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water(DW), 1.0M ammonium acetate solution(Am-Acetate) and 0.1N HCl solution(HCl).....	198
Fig. 60. Extractable SiO ₂ of sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water, 1.0M ammonium acetate solution and 0.1N HCl solution.202	
Fig. 61. Extractable minor elements, (a) Al, Fe, V, Cr, (b) Ba, Rb, Sr, Mn (c) Zn, from sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water(DW), 1.0M ammonium acetate solution(Am-Acetate) and 0.1N HCl solution(HCl).....	205

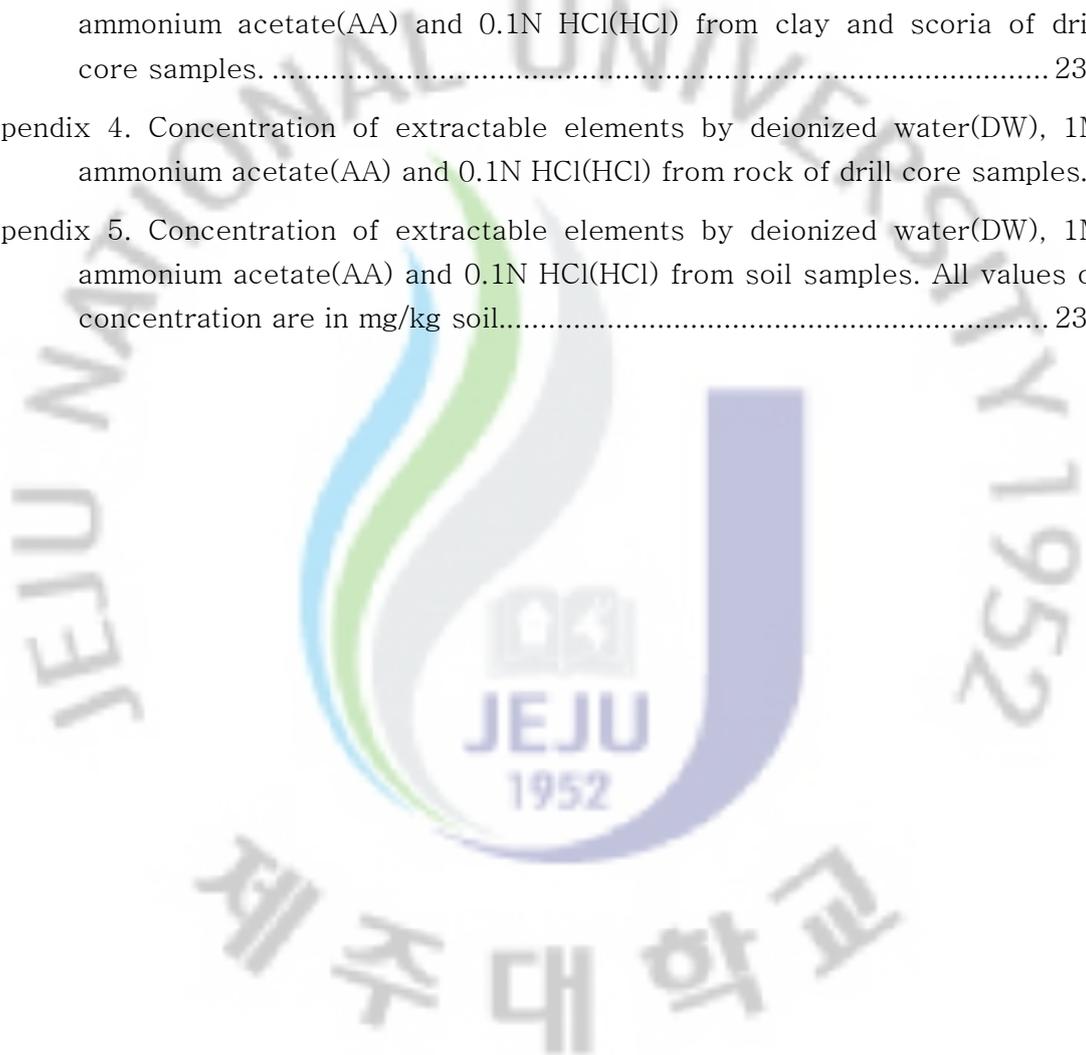
List of Tables

Table 1. Division of drainage basins in Jeju Province.....	16
Table 2. Description of groundwater bores in Pyosun watershed studied in this research.....	20
Table 3. Description of domestic bottled still water (n=11) used for this study.....	23
Table 4. Ion chromatography operating conditions.....	25
Table 5. % of charge balance error for groundwater in Pyosun watershed and domestic bottled still water.....	27
Table 6. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of groundwater (n=47) in Pyosun watershed.	29
Table 7. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of groundwater (n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.	46
Table 8. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of domestic bottled still water (n=11).....	47
Table 9. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of Jeju Samdasoo..	48
Table 10. Median value of ratios among major ions of groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Samdasoo and domestic bottled still water.....	51
Table 11. Water type of groundwater(n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l and domestic bottled still water.	53
Table 12. Description of sampling sites for soil pore water.....	100
Table 13. Physicochemical parameters of rainwater(n=14) sampled in Pyosun watershed.....	106
Table 14. Statistical summary of chemical parameters of soil pore water (n=77).	111
Table 15. Statistical summary of pH, EC, TDS and hardness of soil pore water (n=77) according to soil series. The data for groundwater(n=47) in Pyosun watershed were used as reference.....	114
Table 16. Concentration of major ions and silica in soil pore water (n=77) according to soil series.....	115
Table 17. Concentration of minor elements in soil pore water (n=77) according to soil series.	118
Table 18. Concentration of minor elements in soil pore water (n=77) according to	

soil series.....	129
Table 19. Ratios of major ions in soil pore water (n=77) of Pyosun watershed according to soil depth (a) and soil series (b). The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.	131
Table 20. Location of investigating bore for this study.....	163
Table 21. Groundwater geologic columnar section of investigating bore.	165
Table 22. XRD operating conditions.....	170
Table 23. XRF operating conditions.....	170
Table 24. ICP-AES detection limits for analyzing the chemical elements composed of soil and drill core samples.....	172
Table 25. ICP-AES detection limits for extractable elements of soil and drill cores samples with deionized water, 0.1N HCl solution and 1.0 M ammonium acetate solution.....	173
Table 26. Chemical properties of soil and sedimentary clay samples.....	176
Table 27. XRD result of mineral assessment for soil samples.....	179
Table 28. XRD result of mineral assessment for rock, scoria and sedimentary clay samples of drill cores.....	182
Table 29. Content of SiO ₂ , Al and Fe in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.....	188
Table 30. Content of SiO ₂ , Al and Fe in surface soils according to soil series.....	189
Table 31. Content of Na, K, Mg, Ca in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.....	192
Table 32. Content of Na, K, Mg, Ca in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.....	193
Table 33. Content of minor and trace elements in rock, scoria, sedimentary clay and surface soil samples.....	195

List of Appendices

Appendix 1. Chemical composition of soil and drill core samples analyzed by XRF.	234
Appendix 2. Composition of minor elements of soil and drill core samples analyzed by ICP-AES.	235
Appendix 3. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from clay and scoria of drill core samples.	237
Appendix 4. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from rock of drill core samples.	238
Appendix 5. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from soil samples. All values of concentration are in mg/kg soil.	239



List of Abbreviations

CBE : Charge balance error

EC : Electrical conductivity

IC : Ion chromatography

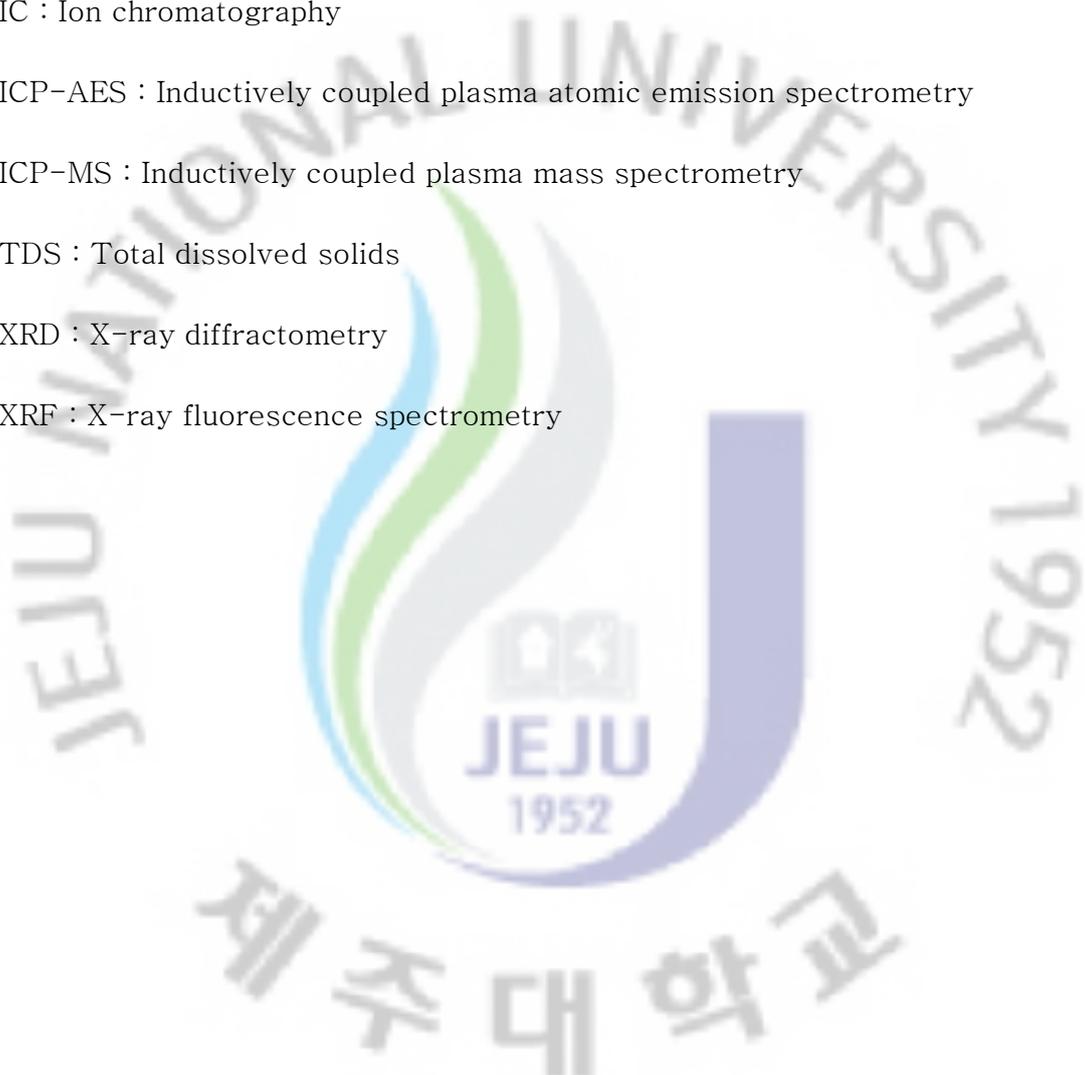
ICP-AES : Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

ICP-MS : Inductively coupled plasma mass spectrometry

TDS : Total dissolved solids

XRD : X-ray diffractometry

XRF : X-ray fluorescence spectrometry



서 론

제주도는 토양과 지질층의 투수성이 높아 상시 하천이 없으며, 이로 인해 음용수, 생활용수 및 산업용수의 대부분을 지하수로부터 공급받고 있다. 그러나, 제주지역의 화산대수층은 복잡하고 불연속적으로 이루어져 있어 지하수의 수리지구화학은 아직까지 충분히 규명되지 못하고 있다.

제주삼다수가 속한 표선유역의 토양과 지질은 대부분 화산회토와 화산암인 현무암류 암석으로 구성되어 있다. 표선유역의 지하수는 화산지역에서 산출되기 때문에 내륙지역의 지하수와 비교하여 수리지구화학 특성에서 차이를 보이고 있다. 표선유역 지하수의 수질특성은 일부 논문을 통해 보고되었으나 표고에 따른 수질의 변화와 차이, 삼다수가 위치한 표고 200m 이상 중산간 지역 지하수의 수리지구화학적 특성에 대한 연구는 숙제로 남아있다.

표선유역에는 36개 토양통이 분포하며, 98% 이상이 화산회토로 구성되어 있다. 제주지역의 화산회토는 일반 토양에 비해 양이온 교환용량이 크고, 중금속과 유해 유기물질에 대한 흡착력이 높은 특성을 갖고 있다. 그러나, 제주지역의 토양과 관련된 연구는 농업적인 측면에서 주로 이루어졌으며, 지하수의 수리지구화학과의 연관시켜 연구된 내용은 극히 제한적이다. 토양층이 지하수의 수리화학적 특성에 미치는 영향을 해석하기 위해서는 주요 토양의 특성, 토심별 공극수의 수질특성, 공극수중 용존화학종의 분포양상과 화학종간 상호연관성에 대한 규명이 필요하다.

제주지역의 지질과 지하 대수층은 화산암류로 구성되어 있어 지하수의 수질은 내륙지역과 비교할 때 차이를 나타낸다. 제주도 지하수와 대수층에서의 물-광물 반응에 대한 연구는 현무암류를 주요 대상으로 하여 암석의 구성광물 및 화학조성과 지하수 수질간의 상관성을 해석하기 위한 지구화학적 해석이 일부 시도되고 있는 실정이다. 제주지역의 불포화 중간층 및 포화대수층은 현무암, 화산쇄설물, 퇴적 클레이층 등이 겹겹이 분포하고 있어 지하수의 수리화학적 특성을 평가하기가 용이하지 않다. 제주지역 지하지질층에서의 수리지구화학적

과정을 해석하기 위해서는 암석뿐만 아니라 지하수층에 협재되어 있는 스코리아 및 퇴적클레이를 포함한 실험적 연구가 필요한 상황이다.

본 연구의 1장에서는 표선유역의 지하수 47개소를 대상으로 표고별 수질특성, 주요이온, 실리카 및 미량원소의 용존거동 등에 대한 수리지구화학적 특성을 평가하고 국내 먹는샘물 11개 제품과 비교하였다.

2장에서는 표선유역의 주요 토양에 대하여 토심별 공극수의 수질과 용존화합종의 거동분석을 통하여 토양층에서의 수리지구화학적 과정을 해석하고, 지하수 수질에 영향을 미치는 토양층의 영향을 파악하고자 하였다. 시험토양으로는 표선유역에 분포하는 화산회토인 평대토, 녹산토 및 제주 통과 비교토양으로 일반토양인 이도토를 이용하였다.

3장에서는 시추심도 425m의 지하수 조사관측정을 굴착하여 회수된 시추코어중 암석, 스코리아, 퇴적클레이층 시료에 대하여 광물감정 및 화학조성을 분석하고, 용출성분 분석을 통하여 표선유역 지하지질층에서 지하수 수질이 형성되는 수리지구화학적 과정을 실험적으로 파악하고자 하였다.

연구사

1. 화산지역 및 제주지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구

가. 화산지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구

전세계적으로 화산지역의 면적은 작지만 화산암이 분포하는 지역을 대상으로 화산대수층 및 지하수에 대하여 다양한 분야의 연구가 행하여져 왔다(Peterson, 1972; Custodio, 1989; Ingebristsen & Sholl, 1993; Cruz & Silva, 2001). 화산지역 지하수의 수리지구화학적 특성을 규명하기 위한 연구도 이탈리아의 Sicily, 포르투갈의 Azores, 그리스의 Thrace 지역 등 화산암이 분포된 지역을 중심으로 꾸준히 진행되어 왔다.

Aiuppa et al.(2000)은 이탈리아 Sicily Etna산 유역 지하수에 대하여 현무암과 지하수 상호작용에 의한 주요이온, 미량원소 및 희토류 원소의 이온화학과 용존거동에 대해 연구하였다. 이들은 지하수중 용존 화학종의 거동은 용해도와 산화상태에 따라 크게 영향을 받는다고 하였다. 또한, 화산암인 현무암류의 풍화에 의해 특징적인 지하수 수질이 형성됨을 보여 주었다. Fontana et al.(2009)은 이탈리아 Sicily 중서부 Rocca Busambra 지역 지하수에 대해 주요이온의 분포양상을 연구하였다. 연구결과, Ca/Mg 농도비가 지역별로 3가지 유형으로 나타나는 등 비교적 좁은 지역에서 수질차이가 발생하는 것으로 나타났다. Cruz & Amaral(2004)은 포르투갈 Azores 도서지역의 상위지하수(perched-water)에 대한 주요이온 화학을 분석하였다. 분석결과, 알칼리금속은 규산염 광물의 용해로부터 공급되고, Cl의 농도가 높은 경우는 해수의 영향인 것으로 제시되었다. 또한, 지하수 수질유형은 Na-Cl에서 Na-HCO₃ 형에 걸쳐 다양하게 분포하는 것으로 나타났다. Petalas et al.(2006)은 그리스의 Thrace 지역 화산암지대 지하수에 대한 수질분석 결과, 양이온은 Ca와 Mg, 음이온은 HCO₃와 SO₄가 주를 이루고 있음을 보여주었다. 특히, 대수층의 낮은 pH는 지하수의 금속이온 농도를 높이는 원인으로 제시되었다.

상기의 연구에서 보면, 화산지역의 지하수는 비교적 좁은 지역에서도 수리지구화학적 특성이 매우 상이하게 나타나고 있다. 즉, 화산지역의 지하수의 수리지구화학적 특성은 화산활동 여부, 지형, 환경, 토양 및 지질 특성 등에 따라 매우 다양하게 나타나고 있다. 따라서, 화산지역 지하수의 수리지구화학적 특성을 일반화하기는 매우 어려운 실정이다.

나. 제주지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구

제주지역 지하수의 경우에도 토양특성, 지하지질 분포 상태 및 강우량 등의 환경적 조건이 지역별로 상이하기 때문에 국지적 여건을 고려하여 지하수의 수리지구화학적 특성을 연구할 필요가 있다.

제주지역 지하수에 대한 수질화학 분야의 연구는 1980년대 이후로 꾸준히 수행되고 있다(최 & 김, 1989; 한국동력자원연구소, 1990; 한국동력자원연구소, 1991; 김 등, 2002b; 한국지질자원연구원, 2002; 김 등, 2003; 이 등, 2003a; 김 등, 2004; 한국지질자원연구원 & 제주도, 2005; 한국지질자원연구원, 2006, 2007; 현 등, 2008). 특히, 제주지역 지하수의 수질화학 연구분야에서 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것은 질산성질소와 같은 인위적 오염(김 등, 1993; 강, 1997; 송 등, 1999; 고 등, 2002; 정, 2003; 고 등, 2004, 2005; Koh et al., 2005, 2007; 오 등, 2006, 2007; 고 등, 2007b; 오 등, 2008; Han, 2009a, 2009b) 및 해수침입(부 & 정, 2000; 김 등, 2001; 김 등, 2009)에 대한 것이었다. 고 등(2005)은 Cl과 NO₃이 제주도 지하수 수질에 가장 많이 영향을 미치는 화학종으로 제시한 바 있다. 부 & 정(2000)에 의하면 제주도에서 동부지역의 지하수가 다른 지역에 비해 해수침입이 활발한 것으로 보고하였다.

또한, 제주지역 지하수에 대한 수리지구화학적 특성 연구는 지하수-강우 상호작용(이 & 강, 1999), 지하수의 연령과 수질과의 상관성(Lee, 1996; 고 등, 2007b), 미량원소 용존특성(고 등, 2006b; 한국지질자원연구원, 2007), 다변량 분석을 통한 통계학적 수질해석(고 등, 2004; 고 등, 2005; 현 등, 2008), 기능성분

분석과 산출특성(송 등, 2008) 등의 주제에 대해 수행된 바 있다.

한국지질자원연구원(2007)은 제주전역 지하수의 수질유형이 Na-Mg-HCO₃ 형과 Mg-Na-HCO₃ 형이 대표적인 것으로 제시하였다. 이들은 제주지역 지하수의 수질특성은 내륙지역의 화강암이나 편마암 등의 대수층에서 Ca 유형이 우세한 경우와 대비되며, 이는 대수층 현무암질 암석에서 감람석(olivine), 휘석(pyroxene) 등과 같은 철고토 광물이 풍화되어 Na와 Mg가 용해되기 때문인 것으로 해석하였다. 현 등(2008)은 제주전역 지하수와 용천수 182 개소에 대한 R-mode 인자분석 결과를 바탕으로, 지역에 따라 제1성분은 해수침입(동부지역), 육상오염원(서부 및 북부지역) 및 HCO₃를 지표인자로 하는 청정수질(남부지역)이고, 제2성분은 육상오염원(남부지역) 및 청정수질(동부, 서부 및 북부지역)로 설명한 바 있다. 제주지역 지하수중 기능성분에 대한 연구도 진행된 바 있다. 송 등(2008)은 제주전역 지하수에 대한 수질 모니터링을 통해 바나듐 농도가 높은 지하수 관정을 확인하였으며, 바나듐의 용존거동은 대수층의 pH 및 지질환경과 관련성이 있음을 제시하였다.

제주도 지하수에 대한 수질화학 및 수리지구화학 분야의 연구는 질산성질소의 유입과 해수침입에 대한 것을 제외하면 제주전역 지하수를 대상으로 한 광역적 연구가 대부분이다. 표선유역 지하수의 수질특성에 대한 연구는 제주전역 지하수 분석과정에서 10개 이내로 분석되었으며, 유역내 표고별 수질특성과 지하수중 용존이온의 거동 등에 대한 국지적 관점에서의 수리지구과학적 해석은 찾아보기 어려웠다.

2. 토양층이 지하수 수질에 미치는 영향 및 물-토양 상호작용 연구

지표 하부의 수문학적 시스템은 크게 토양층(soil zone), 불포화 중간층(intermediate vadose zone) 및 포화층(saturated zone)으로 크게 구분된다(Guo, 2002). 토양은 다양하게 정의될 수 있지만, 흔히 식물 뿌리가 침투하여 영양분과 물을 흡수할 수 있는 지표 하부의 물질을 말한다. 불포화층은 토양층과 water

table 사이의 층이며, 포화층은 water table 하부층에 해당된다.

지각 표층에 존재하는 토양층은 지하수 화학을 연구함에 있어 가장 중요한 대상층의 하나이다. 물은 토양을 통하여 지표면 하부로 유입되며, 토양 중의 유기질 또는 무기질 성분과 상호작용을 하게 된다. 특히, 토양중의 풍화된 무기질 성분은 유입되는 강우와 평형상태를 유지하게 된다. 토양중 미네랄의 함량은 주로 토양 모재의 광물학적 특성과 연관되어 있다. 토양수중의 용존 화학종은 토양하부로 이동하게 되며, 불포화 대수층을 거쳐 지하수로 이송된다(McLean & Bledsoe, 1992). 따라서, 지하수의 수지지구화학적 특성을 연구함에 있어 토양층에서의 용존화학종의 용해정도와 거동분석은 1차적으로 고려되어야 할 분야이다.

가. 토양층에서의 용질의 이동과 용탈성 연구

토양층을 통한 용질의 이동과 용탈 현상은 실험실 조건에서의 흡탈착 시험과 포장조건에서 라이시미터 연구를 통한 용탈정도를 분석함으로써 해석되고 있다. 이러한 연구는 주로 질산성 질소, 농약 및 오염지역의 유출수 등 유기 오염물질과 중금속의 용탈가능성을 평가하기 위하여 수행되어 왔다(Endelman et al., 1974; Smith & Carse, 1986; Fuhr & Hance, 1992; Kuamr et al., 2004; 고 등, 2007a).

Endelman et al.(1974)은 라이시미터를 이용하여 농경지에 시비된 질소질 비료가 강우에 의해 신속하게 용탈됨을 실험적으로 증명하였다. Kumar et al.(2004)는 펄프공장에서 방출된 유출수가 지하수의 수질에 영향을 미치고 있음을 보여 주었다. 고 등(2007a)은 대표적인 국내 유류오염부지 토양 및 불포화층에서 PAH류의 오염확산과 거동을 분석하여 포화층 환경보다 불포화층의 산화환경에서 PAH의 자연저감 정도가 높다고 하였다.

제주지역에서도 화산회토층을 통한 농약 등의 오염물질의 용탈가능성을 평가하고자 하는 연구가 수행된 바 있다. 오(2000)는 제주지역의 화산회토와 비화산회토를 대상으로 농약종류별로 용탈잠재성을 평가하였다. 현(1995)은 농약인 chlorothalonil을 이용하여 토양별 흡착력을 평가한 결과, 제주 동부지역에서

채취한 흑색 화산회토인 남원통의 Freundlich 식의 K값이 비화산회토인 무릉통에 비해 13.1 배 높은 것으로 평가하였다. 현 등(2007)은 제주지역의 주요 토양통별로 20개 농약의 groundwater ubiquity score(GUS)값을 이용하여 지하수에 대한 농약의 오염가능성을 예측하고자 하였다. 제주도 토양과 관련된 연구는 농업과 농화학 분야의 연구가 거의 대부분이다.

실험실 조건에서의 흡탈착 시험과 일반적인 라이시미터의 사용에 의해 지하수로의 오염물질 용탈 가능성은 용이하게 평가될 수 있다. 그러나, 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 토양층의 영향을 평가하기 위하여 토양수중 주요이온과 미량원소 등의 용존화학종의 거동을 분석하고 토양수와 지하수 수질의 상호연관성을 해석하기는 용이하지 않다.

미량원소 및 중금속 등을 대상으로 하여 토양층에서의 이동성 및 용탈성에 대한 연구는 다양한 목적으로 수행되어 왔다(Echeverria et al., 1998; Jobbagy & Jackson, 2001; Åström & Deng, 2003; Mann et al., 2005). 또한, 토양 또는 토양 유출수의 화학조성 분석결과를 통해 지하수와 수질상관성을 해석하기 위한 연구도 진행되어 왔다(McLean & Bledsoe, 1992; Kumar et al., 2003; Markovic et al., 2006; Manzoor et al., 2006; Mumford et al., 2007).

Markovic은 크로아티아에 분포하는 토양에 대하여 질산이온 및 중금속 등 화학종을 R-모드 군집분석에 의해 지구화학적 거동이 유사한 그룹으로 구분한 후 지하수의 수질특성과 비교한 결과, 집약적 농업활동에 의해서도 지하수의 인위적 오염이 크지 않음을 보여줬다. Mumford et al.(2007)은 폐기물 처리장으로 사용되었던 지역의 토양과 지하수에 대한 주성분 분석을 수행하여 토양과 지하수의 오염 여부와 오염원인 화학종을 찾아냈지만, 토양오염과 지하수오염과의 상관성을 찾지는 못하였다.

제주지역에서는 화산회토의 주요 화학종의 성분함량 분석을 통하여 지하수 수질에 미치는 토양층의 영향을 평가한 연구 사례가 있다. 한국지질자원연구원(2007)은 제주지역 화산회토를 대상으로 토심별 주요 이온과 중금속에 대한

화학조성 분석과 광물감정을 수행한 결과를 바탕으로 Cr 등의 중금속이 지하수로 부화될 가능성을 제시한 바 있다.

그러나, 토양의 화학조성 분석만으로 지하수의 수질에 대한 토양층의 영향을 해석하기에는 제약조건이 많다. 지하수의 수리지구화학적 특성에 영향을 미치는 토양층의 영향을 파악하기 위해서는 다양한 종류의 토양을 이용하여 지하수의 지화학적 파라미터와 연관된 토양공극수의 수질특성을 파악하는 것이 더욱 중요하다.

나. 토양공극수와 지하수 수질과의 상관성 연구

토양공극수 분석을 통하여 토양층이 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 영향을 평가하기 위한 연구는 주요 양이온의 이동성(Shoty, 1994), 미량원소 및 중금속의 이동성(Heredia & Cirelli, 2009) 등에 대해 수행된 바 있다.

Heredia(2009)는 아르헨티나 Buenos Aires 지역에서 토양, 토양공극수 및 지하수중 미량원소 농도의 상관성을 분석하였는데, 토양공극수중 미량원소의 농도는 토양중 치환성 미량원소 및 지하수의 미량원소 농도와 상관성이 없는 것으로 나타났다.

토양공극수 분석을 통하여 토심별로 토양수의 수질변화를 분석한 연구는 국내에서도 수행된 바 있다(정 & 이, 2002; 김 등, 2008). 정 & 이(2002)는 덕읍광산 광미야적장 주변 논토양의 공극수 분석을 통해 공극수중 중금속 농도는 오염원에 인접하지 않은 토양수에 비해 부화되어 있으며, 토심이 깊어질수록 중금속 농도가 증가함을 보여줬다.

제주지역에서도 토양공극수와 지하수 수질과의 상호관련성을 연구한 사례가 있다. 오 등(2008)은 제주 서부지역 농경지 하부에 분포는 비화산회토에서 채취한 공극수의 수질분석을 통하여 지하수중 질산성질소의 오염가능성을 예측하였다. 또한, 토양수와 지하수의 주요 이온분석을 통하여 토양수가 지하수의 수질특성에

영향을 미칠 수 있는 가능성을 제시하였다. 그러나, 상기 연구는 비화산회토에서 이루어졌고, 일정 토심의 공극수에 대해 질산성질소를 비롯한 주요 이온만을 분석대상으로 하였다.

토양의 화학적, 광물학적 분석과 함께 토심별로 공극수의 수질특성을 분석하면 토양수에서의 다양한 용존화학종의 거동을 용이하게 파악할 수 있는 장점이 있다. 토양공극수중 용존화학종의 거동에 대한 분석은 대수층에서의 광물-지하수 반응에 대한 연구와 더불어 지하수의 수리화학적 거동을 해석하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 보인다.

3. 지하지질층에서의 수리지구화학적 과정과 물-암석 상호작용 연구

지하수의 수리지구화학적 특성은 강우가 토양층과 지하지질층을 통과하여 함양되어 유동하는 과정에서 물-암석(지질) 상호작용에 의해 다양한 종류와 형태의 화학종이 용해됨으로써 형성되는 것으로 알려져 있다(Negrel & Lachassagne, 2000; Appelo & Postma, 2007; Lorite-Herrera et al., 2008).

가. 물-암석 상호작용 연구

암석과 물의 상호작용을 구명하기 위해 현무암 등의 암석을 이용하여 풍화와 용해도를 파악하기 위한 실험실 또는 포장조건에서의 연구가 수행되었다(Gislason & Eugster, 1987; Gislason & Arnorsson, 1993; Gislason et al., 1996). 예를 들어, Gislason et al.(1996)은 현무암의 화학적 풍화는 비조화용해 과정이며, 유리질 현무암이 많은 경우 SiO_2 등의 화학종의 용해도가 크게 증가하는 것으로 보고하였다.

암석-지하수 상호작용의 양상에 대한 연구를 위하여 흔히 지하수의 수리지구화학적 특성 분석결과는 대수층을 구성하는 주요 암석 또는 특정 화학종이 다량 함유된 암석에 대한 광물감정 및 성분조성 결과와 연관되어 수리지구화학적

해석이 수행되는 것이 일반적이다(Aiuppa et al., 2000; Cruz et al., 2004; Peters, 2001).

Aiuppa는 이탈리아 Sicily 지역 Etna산 유역의 지하수에 대한 수질분석 결과, 현무암의 화학조성, 금속의 상대적 용해정도, 물에서의 일차광물의 포화 인덱스(saturation index) 등의 분석결과와 PHREEQC 소프트웨어를 이용한 모델링을 통하여 지하수중 금속의 이동성을 평가하였다. 연구결과, Al, Th, Fe는 이동성이 제한된 화학종이고, 알칼리금속 및 알칼리토금속와 함께 As, Se, Sb, Mo와 같은 oxo-anion을 형성하는 금속은 이동성이 높아 지하수로의 용해가 용이한 것으로 제시되었다. 또한, 산화환원 상태에 영향을 받는 Mn, Cr, V와 광물과의 표면반응에 의해 용해도가 좌우되는 V, Zn, Cu는 중간정도의 이동성을 갖는 것으로 제시되었다. Cruz et al.(2004)에 의해 수행된 포르투갈 Azores 지역의 상위지하수에 대한 연구결과는 현무암류 화산암 지하수에는 알칼리토금속 농도가 높는데 비하여 보다 더 진화된 형태의 조면암류 화산암 지하수에는 알칼리금속 농도가 높음을 보여 주었다. Peters(2001)은 미국 New Hampshire의 결정질 암반지하수에서 비소의 부하량이 많은 것은 황비철석(arsenopyrite)과 총취석(scorodite)의 풍화와 용해에 기인하는 것으로 해석하였다.

이러한 연구결과들은 국지적인 지질환경하에서 많은 지하수의 수질특성에 영향을 미치는 지하지질층의 영향에 대해 많은 정보를 제공하여 주고 있다. 그러나, 지하지질층의 분포형태, 주요 구성암석 및 광물조성, 대수층의 산화환원 환경, 온도, 지하수 함양속도, 기후조건 등의 다양한 요인에 의해 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 지하지질층의 영향은 달라지게 된다.

제주지역 지하수의 수리지구화학 연구를 위해 물-암석 반응과 관련된 연구도 진행된 바 있다. 고 등(2006)은 지하수 수질분석 결과와 기존의 암석조성 자료를 바탕으로 제주지역 지하수중 미량원소 농도는 물-암석 반응정도에 비례하여 증가하고, 지하수연령(체류시간)과도 상관성을 가진다고 하였다.

그러나, 제주지역의 대수층은 지역적으로 특이적이고 복잡한 구조를 이루고 있고,

강우의 함양특성이 다양하며, 지하수 수질도 다양성이 나타나고 있기 때문에 물-암석 반응해석에 의한 제주지역 지하수의 수리지구화학적 특성 연구는 국지적인 차원에서 수행될 필요가 있다.

나. 고기토양(퇴적클레이)-지하수 상호작용 연구

고기토양은 흔히 현무암류로 이루어진 화산지질에 분포되어 있으며, 지질-물 상호작용의 관점에서 물-암석 반응 연구에 포함되어 연구되고 있다.

현재 관찰되는 고기토양은 당시의 토양과는 달리 토양생성 당시의 환경, 생성과정에서의 열수변성작용, 생성 후의 성분 용탈 등의 요인에 의해 토양화학적 특성이 다양하게 변화된다(Retallack, 2004). 고기토양은 환경적 영향에 의해서 주요이온이 용탈된 경우가 흔히 발견되고 있다(Retallack, 2004; Johnson et al., 2009). 또한, SiO_2 (Chardwick et al., 1987), K(Wiggering & Buekes, 1990), SiO_2 (Jutras et al. 2005), ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K 등의 환경방사능(Laubenstein & Magaldi, 2004)이 높은 고기토양도 발견되고 있으며, 이들은 지하수의 수질에도 영향을 미치는 것으로 제시되고 있다. 고기토양에서 표층에는 K가 높은 경우가 흔히 발견되는데 이는 열수변성작용 등에 의한 화학조성의 변화에 의한 것으로 설명되고 있다(Rye & Holland, 1998).

Wiggering & Beukes(1990)은 남아프리카 Hotazel 지역에서 720m의 시추심도에서 회수한 4m 두께의 고기토양에 대해 분석한 결과, 견운모(sericite) 부존에 의해 K 함량이 높았으며, Na, Ca, Mg 등의 주요양이온은 용탈된 반면 회토류는 축적되어 있는 것으로 나타났다. Macfarlane & Holland(1991)에 의하면, 선캄브리아기 고기토양에서는 백운모(muscovite)가 주요광물이고 K와 Rb이 토양상부에 집적된 것이 특징이며, 풍화가 진행되지 않은 모암에 비해 10배 이상 높은 함량을 나타낸다고 보고되었다. 고기토양에서 K가 집적되는 현상은 선캄브리아기 고기토양에서 흔히 발견되고 있는데, 이러한 현상은 열수변형 작용에 의해 K가 고기토양으로 새롭게 도입된 것으로 설명되고 있다(Macfarlane &

Holland, 1991; Rye & Holland, 1998).

제주지역 대수층에서 고기토양(paleosol)으로도 불리는 퇴적 클레이층은 입자의 크기로 볼 때 불투수층의 역할을 하는 것으로 알려져 있다(최 & 김, 1989; 한국동력자원연구소, 1990). 또한, 이 등(2003)은 화산암층 사이에 협재된 고기토양이 지하수와의 반응에 의해 용존화학종의 농도를 증가시킬 수 있는 가능성이 있음을 언급한 바 있다. 제주지역 대수층의 경우 클레이로 주로 구성된 고기토양층에는 상위지하수가 고기토양층을 따라 유동하거나 고여있으므로(고, 2006), 지하수-고기토양과의 상호작용이 일어날 것으로 예측된다.

제주지역 지하수의 수리지구화학 특성에 미치는 지하지질층의 영향을 평가하기 위해서는 암석뿐만 아니라 용암누층 사이에 협재된 스코리아 및 퇴적 클레이층에 대해서도 검토가 필요하다. 특히, 지하지질층에서 스코리아와 지하수와의 상호작용에 대한 연구는 전세계적으로도 매우 제한적인 상황이다. 제주지역 현무암 대수층에 존재하는 스코리아 및 퇴적 클레이층이 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 영향을 배제하기는 어려운 것으로 보여진다. 따라서, 스코리아층과 고기토양층 등 지하수 유동경로와 관련된 지하지질층이 지하수의 수리지구화학적 특성에 미치는 연구가 필요한 상황이다.

다. 시추코어를 이용한 지하수의 수리지구화학 특성 연구

지하지질층을 구성하는 광물과 지하수의 상호작용에 대한 수리지구화학적 연구는 시추코어에 대한 지질학적 분석결과를 토대로 이루어진다. 지하수 시추코어를 분석시료로 이용한 수리지구화학적 연구는 코어시료 조성 및 광물감정(박 & 권, 1993; 추 등, 2008), 시추코어중 고기토양의 조성(Wiggering & Beukes, 1990), 시추코어를 이용한 추출시험(이 등, 2004; 추, 2002; Abdelgawad et al., 2009), 시추코어를 통한 용질 이동성평가(백 등, 2007) 등이 수행된 바 있다.

추(2002)는 포천군, 여주군 및 괴산군에 위치한 대보화강암 대수층의 시추코어 분석을 통하여 모암내의 우라늄 함량과 지하수중 우라늄의 함량간에 별다른

관련성을 보이지 않음을 보고하였다. 대신, 함우라늄 광물의 산출특성 및 존재형태외에도 우라늄이 용해될 수 있는 지하수의 수리화학적 환경이 중요하다고 하였다. 추 등(2008)은 경남 북서부 화강암 분포지역에서 지하수 시추코어 암석을 이용하여 물-암석 반응의 결과 나타나는 미세조직 관찰과 이차변질 광물의 동정 및 화학분석을 수행하였으며, 연구결과 흑운모가 지하수내 불소의 주공급원이 될 가능성을 제시하였다. 백 등(2007)은 천연지하수 및 자연균열을 가진 화강암 시추코어를 이용하여 지하조건을 모사한 실험장치를 제작하고, 이를 이용하여 우라늄 핵종이동 실험을 수행하였다. 연구결과, 화강암 코어의 균열을 통한 우라늄의 이동은 균열충전광물에 의해 지연됨을 보였다. 문 등(2008)은 구룡광산 광미층에서 회수된 코어시료를 대상으로 심도별로 물리화학적, 광물학적 특성을 파악한 결과, 광미층은 심도증가에 따라 7개 분대로 세분되었으며, 지하수면을 기준으로 상부층은 산화대, 하부층은 비산화대 혹은 carbonate-rich primary zone대가 형성되는 것으로 나타났다.

Abdelgawad et al.(2009)는 일본 Mizunami 지역의 지하수중 고농도의 불소원인을 밝히기 위해 심부 시추코어의 화강암 시료들에 대해 화학조성을 분석하고 증류수에 의해 용출되는 화학종에 대한 분석결과, 화강암 중에 포획된 형석(fluorite)과 운모(mica)와 같은 함불소 광물 함량이 지하수중 불소 농도에 영향을 미칠 가능성이 있음을 실험적으로 제시하였다.

제주지역에서 지하수 시추코어를 이용한 연구는 서귀포층 및 U 층의 지하분포 상태 조사(고, 1997; 박 등, 2002), 화산암으로 구성된 코어의 조성 및 암석화학 연구(박 & 권, 1993; 고 등, 2008) 등 주로 지질학과 암석학 분야에 대해 수행되었으며, 지하수와 지하지질층간 상호작용을 실험적으로 해석하기 위한 연구는 극히 제한적이다.

1장. 표선유역 지하수의 수리지구화학 특성

1. 서론

제주지역의 지하수는 부존 및 산출특성이 좁은 지역에서 다양하게 나타나고 있다. 지하수 수질도 대수층의 복잡과 불연속성으로 인하여 지역적으로 다양한 특성을 보인다. 따라서, 제주지역 지하수에 대한 수리지구화학적 연구는 지역적 특성과 다양한 토양, 지질환경적 특성을 고려하여 수행되어야 한다.

제주삼다수의 취수원이 위치한 표선유역의 토양은 36개 토양통중 31개가 화산회토로 구성되어 있다(농촌진흥청, 1976). 지하지질은 지하천부까지 현무암질 내지 조면암질의 용암류에 화산쇄설층, 클레이층 등이 협재되어 있으며, 그 하부에는 서귀포층이 표고에 따라 상이한 형태로 분포하고 있다(제주특별자치도 수자원본부, 2006). 표선유역 지하수는 고도와 지역에 따라 상이한 수리지구화학적 특성을 보일 것으로 예상된다.

제주지역 지하수를 대상으로 한 수질화학 연구로서는 지하수의 화학특성과 수질유형 분석(최 & 김, 1989; 이 등, 2003a), 지하수-강수 상호작용(이 & 강, 1999), 질산이온 등에 의한 인위적 오염특성(송 등, 1999; Koh et al., 2007; Han, 2009a), 해수침입(김 등, 2001; 김 등, 2009), 지하수 기능성분 분석(송 등, 2008) 등이 이루어 졌다. 또한, 지하수 체류시간에 의한 수질특성(Lee, 1996; 고 등, 2007b), 미량원소 용존특성(고 등, 2006b; 한국지질자원연구원, 2007), 다변량분석에 의한 수리지구화학적 인자해석(고 등, 2004; 현 등, 2008) 등의 연구도 진행되었다. 이러한 연구들은 주로 제주전역을 대상으로 광역적인 차원에서 이루어져 왔으며, 지역적인 특성을 고려한 수리지구화학적 연구는 미진한 상황이다.

표선유역 지하수의 수질특성은 제주전역 지하수 수질연구 과정에서 일부 분석이 되기는 하였으나, 표선유역 전 지역에 대한 수리지구화학적 특성을 연구한 사례는 없다. 표선유역은 지대별로 토지의 이용도가 달라 표고별 지하수 수질 변화와 차이가 예상되기 때문에 표고별 수질특성에 대한 연구가 필요하다. 특히, 삼다수가

위치한 표고 200m 이상 중산간 지역 지하수의 수리지구화학적 특성에 대해서 면밀한 연구가 요구된다.

본 연구에서는 표선유역에 분포하는 지하수 관정 47개소를 대상으로 표고별 수질특성을 평가하여 지대별 수질특성의 변화를 파악하고, 오염이 없는 표고 200m 이상에 위치한 지하수를 대상으로 수리지구화학적 특성을 평가하였다. 표고 200m 이상의 표선유역 지하수에 대한 수리지구화학적 특성 평가를 위해 대조군으로는 국내 먹는샘물 11개 제품을 사용하였다. 수질분석 항목으로는 pH, EC, TDS 및 경도와 주요 양이온과 음이온, 실리카, 마나듐 등의 미량원소 농도에 대하여 분석하였다. 수리지구화학적 특성 평가를 위해 주요이온의 농도비 및 수질유형 분석과 더불어 주요이온, 실리카, 미량원소를 포함한 주요 화학종의 용존거동을 국내 먹는샘물 제품과 비교하여 분석하였다.

2. 자료 및 방법

가. 표선유역 지하수 채수

1) 표선유역 현황

제주도의 수계는 수문학적 물수지 분석과 효율적 수자원관리를 위해 수행된 "제주도 수자원 종합개발 계획"에 따라, 4개의 광역유역과 이를 세분한 16개의 소유역으로 구분된다(제주도 & 한국수자원공사, 2003). 연구지역인 표선유역은 4개의 광역유역중 동부유역에 속하며, 제주도의 남동쪽에 위치하고 있다(Table 1, Fig. 1).

Table 1. Division of drainage basins in Jeju Province.

Basin	Watershed		Basin	Watershed	
	Name	Area(km ²)		Name	Area(km ²)
North	Sub total	466.1	South	Subtotal	492.2
	Aeweol	85.3		Namwon	133.5
	East Jeju	75.3		East Seogwi	107.1
	Mid Jeju	89.8		Mid Seogwi	106.3
	West Jeju	89.5		West Seogwi	82.8
	Jocheon	126.2		Andug	62.5
East	Sub total	494.7	West	Sub total	375.3
	Gujwa	172.5		Daejung	130.8
	Sungsan	114.9		Hangyung	102.8
	Pyosun	207.3		Halim	141.7
Total					1,828.3 km ²

표선유역은 한라산 동측사면에 해당하는 제주시 봉개동 해발 1,320m부터 시작한다(제주특별자치도개발공사, 2007). 면적은 207.3km² 이며, 이 중 제주시가 61.8km²(29.8%), 서귀포시가 145.5km²(70.2%)로 구성되어 있다.

본 유역은 좌측으로부터 동측으로 지형경사가 점차 감소하고 있으며, 제주삼다수 취수원이 위치하는 해발 400m 인근까지 지형경사가 급격히 감소한다. 이후 넓은 평지를 이루며 하류까지 지형경사가 서서히 감소하고 있다. 표선유역의 지형고도는 1,314m에서 최고를 이루며, 전체 평균 고도는 383.7m, 평균 지형경사는 4.6° 이다(제주특별자치도개발공사, 2007).

2) 지하수 시료 채수

분석대상 표선유역 지하수 관정 47개소는 국립지리원에서 제작한 1:25,000 축적의 지형도와 GIS용 소프트웨어인 ArcGIS 9(ESRI 사)를 활용하여 선정하였다(Fig. 1).

선정된 지하수 관정의 표고는 25~457m, 굴착심도는 46~500m 사이였다(Table 1). 시료채수 대상관정 중에는 표선중학교(식별코드: PS middle)의 표고가 가장 낮았으며, 한국마사회 육성목장(식별코드: Masahoe06)의 표고가 가장 높았다. 표선유역의 중상부에 시료채취 지점이 고루 분포되지 못한 것은 개발된 지하수공이 많지 않기 때문이었다.

지하수시료 채수는 지하수 관정별로 2008년 12월 (채수일시: 12/4~12/10), 2009년 3월 (채수일시: 3/5~3/10), 2009년 6월 (채수일시: 6/17~6/23) 및 2009년 9월 (채수일시: 8/30~9/4)에 총 4회 수행하였다. 자료분석은 관정별로 4회 채취하여 분석된 결과의 평균값을 이용하였다.

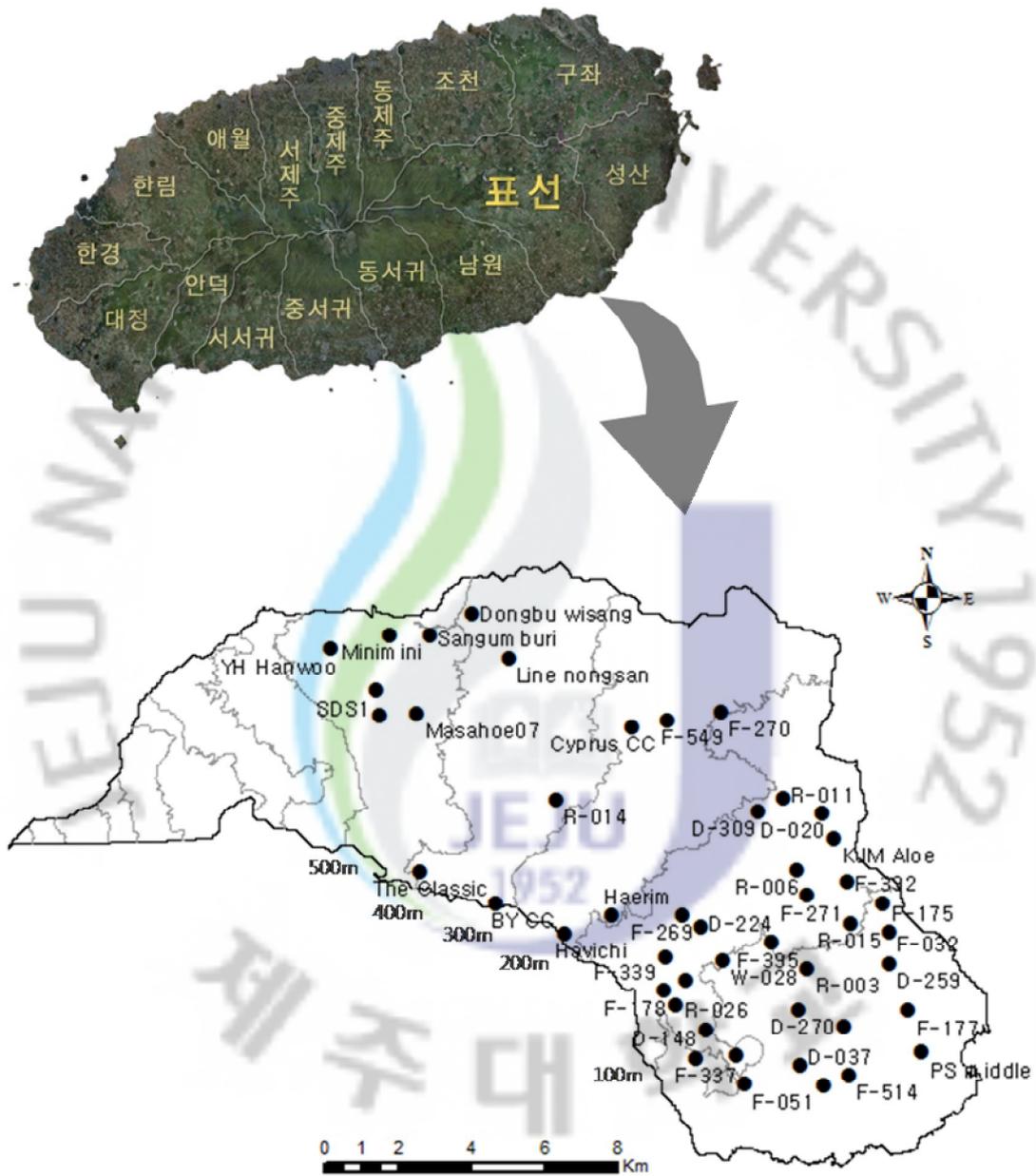


Fig. 1. Sampling locations for groundwater of Pyosun watershed.

SDS1 represents the first bores for Jeju Samdasoo, a bottled still water commercialized in Korea.



Table 2. Description of groundwater bores in Pyosun watershed studied in this research.

Bore	Cord. X	Cord. Y	Use *	Elevation (m)	Depth (m)	Casing Diameter (mm)	Pipe Diameter (mm)	Pumping Capacity (ton/day)	자연 수위 (m)	안정 수위 (m)
PS middle	184240	31655	L	25	46	200	50	302	25	25
F-177	183886	32807	A	50	60	200	80	600	47	52
F-179	181583	30748	A	55	75	200	100	800	60	57
F-514	182244	31024	A	58	75	200	80	800	56	64
D-037	180908	31315	L	63	95	250	100	1100	64	64
D-259	183362	34113	A	67	101	250	100	1000	67	75
F-051	179410	30781	A	72	110	250	100	750	96	96
R-002	182142	32353	L	75	95	200	100	800	70	72
D-270	180893	32828	A	83	110	250	100	800	81	81
F-337	178065	31495	A	88	120	250	80	800	81	82
F-032	183348	34980	L	89	114	250	100	1500	85	96
F-175	183203	35766	A	91	110	250	80	600	77	93
R-003	181125	33982	L	96	116	250	100	900	89	92
W-028	178816	34215	A	98	105	200	100	800	85	91
F-395	180128	34693	A	103	149	250	100	900	102	108
D-148	178345	32279	A	105	140	250	100	800	104	120
F-392	182214	36371	A	105	130	250	100	900	102	108
R-015	182325	35205	A	112	140	250	100	800	107	118
R-026	177516	32979	A	114	150	250	100	800	110	128
F-490	179183	31588	A	114	152	250	100	900	111	114
D-314	177809	33670	A	117	144	250	100	700	79	84
KJM Aloe	181870	37572	A	120	145	150	50	224	115	10
D-020	181520	38247	A	126	143	250	100	850	117	116
D-224	178218	35107	L	130	143	250	100	1200	114	130
F-178	17719	3336	L	133	160	250	100	600	115	130

F-339	17723 1	2 3429 0	A	138	170	250	100	800	120	125
R-006	18085 8	1 3669 6	A	140	156	250	100	900	133	134
F-271	18109 5	2 3598 2	A	140	150	250	80	1000	72	135
F-269	17771 5	5 3546 5	A	149	170	250	100	800	134	150
R-011	18045 8	6 3864 6	A	180	200	250	100	600	147	163
D-309	17979 6	3 3830 3	A	193	200	250	100	900	177	180
F-270	17875 4	9 4105 9	L	203	230	250	100	700	187	191
Haerim	17579 1	5 3543 5	A	207	250	190	50	134	235	240
Havichi	17450 8	9 3494 9	L	232	250	200	65	500	192	195
F-549	17731 8	7 4084 7	A	238	255	250	100	800		
Cyprus CC	17631 1	4 4063 4	L	268	290	250	65	700	213	213
R-014	17424 6	5 3863 5	A	327	320	250	100	700	253	256
BY CC	17259 1	3 3577 3	L	337	377	250	65	600	275	276
LineNongsan	17295 8	7 4254 7	A	368	270	200	50	133		243
DongbuWiseng	17193 8	0 4376 0	L	390	390	250	100	359	310	360
TheClassic	17051 5	3 3664 3	L	394	421	250	65	300	303	305
Sangumburi	17081 1	2 4318 2	L	409	330	250	80	500	213	223
YH Hanwoo	16811 2	4 4278 4	A	415	480	200	50	141	295	295
Minimini	16970 7	5 4318 5	L	415	400	200	65	150	262	263
Masahoe07	17045 0	4 4102 4	A	434	500	300	65	568	307	307
SDS1	16932 0	4 4163 4	B	440	400	250	100	1300	294	294
Masahoe06	16941 3	5 4095 5	A	457	500	300	65	556	314	314

A, B and L represent agriculture, bottled still water and water in daily life, respectively.

지하수 시료를 채취하기 위하여 밸브를 열어 약 5분 정도 흘려준 다음 전기전도도가 일정하게 유지되는 것을 확인하였다. 시료채수는 먹는샘물 제조용 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 병을 이용하였으며, 채수 후 실험실로 곧바로 운반하였다.

pH, 경도, 전기전도도 등의 물리화학적 파라미터와 중탄산이온 분석은 시료채수 후 6시간 이내에 수행하였다. pH와 중탄산이온은 보관중 이산화탄소 방출, 탄산과 수산화물의 침전 등의 문제로 인해 현장에서 측정되나(Frengstad, 2001), 예비시험 결과 현장과 실험실에서의 분석치가 일치됨을 확인한 후 실험에서는 실험실에서 분석을 수행하였다.

나. 국내 먹는샘물 시료채취

먹는샘물 제품 분석을 위한 시료는 총 11종으로서 동일한 취수원에서 생산된 제품을 구입하여 분석에 이용하였다. 동일한 취수지에서 생산된 제품의 경우에도 원수의 처리공정, 양수시기 등에 따라 일부 성분의 차이가 있다는 점을 감안하여(두 등, 2000), 생산시기를 확인하였다.

동일한 먹는샘물 제품의 수질변화 여부를 파악하기 위해 2008년 12월, 2009년 3월, 2009년 6월에 먹는샘물 제품을 구입하여 제품 생산일자가 다른 것을 확인한 후 분석에 이용하였다. 자료분석은 먹는샘물별로 3회 채취 후 분석된 결과의 평균값을 이용하였다.

Table 3. Description of domestic bottled still water (n=11) used for this study.

Brand	Factory location	Production date(year.month.day)		
D1	YunChun	2008.06.13	2008.09.09	2009.03.20
I1	YangJu	2008.06.11	2009.01.13	2009.05.17
G1	SangJu	2008.03.12	2008.10.08	2009.05.20
G2	OkChun	2008.05.26	2008.12.16	2009.06.09
P1	GoeSan	2008.06.18	2009.01.30	2009.05.20
S2	NamYangJu	2008.10.29	2009.01.27	2009.05.07
S3	PyungChang	2008.05.11	2009.03.02	2009.05.17
S4	YangJu	2008.01.29	2009.02.03	2009.03.14
S5	WangJu	2008.04.14	2008.05.13	2009.05.14
S6	ChungWon	2008.06.04	2009.02.11	2009.04.24
Y1	HongChun	2008.06.17	2009.02.01	2009.05.07

Sampling was done three times at Dec. 2008, Mar. 2009 and Jun. 2009.

다. 분석시료 전처리

pH, 경도, 전기전도도 및 중탄산이온은 시료채수 후 6시간 이내 실험실에 운반 후 곧바로 분석하였다. 양이온, 음이온(중탄산 제외) 및 TOC 분석시료의 경우 미세하게 분산된 철과 알루미늄의 산화물 또는 수산화물, 부유물 등을 제거하기 위하여 0.45 μ m glass fiber filter(Advantec)로 여과하였다.

양이온 분석용 시료는 폴리에틸렌 용기에 담은 후 곧바로 65% 진한 질산(Sigma, 미국)을 시료 100ml 기준으로 1ml 첨가하여 pH 2 이하로 떨어뜨린 후 냉장보관하였다. 질산에 의한 지하수 시료의 산성화는 세균성장, 산화반응, 흡착 및 침전반응을 미연에 방지하거나 이미 흡착 및 침전된 금속이온을 재용해 시키기 위한 것이다(Appelo & Postma, 2007; B. Frengstad et al., 2001).

음이온(중탄산 제외) 분석용 시료는 유기용기에 담은 후 냉장보관하였다. TOC 분석용 시료는 Vesper(2002)가 제시한 방법을 참조하여 100ml 유리용기에 상부 공간이 거의 없도록 채운 후 1N HCl 0.05 ml를 넣은 후 냉장보관하면서 분석에 이용하였다.

라. 수질분석

1) pH, EC, TDS 및 경도 분석

전기전도도(electrical conductivity, EC)는 conductivity meter (model: Orion 5 Star, Thermo Scientific사)를 이용하여 측정하였다. pH는 pH meter (model: Orion 5 Star, Thermo Scientific사)를 이용하여 pH 4, 7, 10의 표준용액으로 보정한 후 측정하였다. TDS는 mg L^{-1} 이상으로 분석되는 Cl, NO_3 , SO_4 , HCO_3 , Na, K, Ca, Mg 및 SiO_2 분석치를 합산하여 구하였다(Nojiri et al, 1993; 송 등, 2008). 경도는 적정법에 의해 측정하였다.

용존산소, 산화환원전위, 수온은 예비조사 결과, 지하수 시료간 차이가 크지 않았기 때문에 분석대상에서 제외하였다.

2) 주요 이온, 실리카 및 미량원소 분석

① 주요 양이온 분석

주요 양이온인 Ca, Mg, Na, K와 SiO_2 의 농도는 inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)(Varian 720-ES)을 이용하여 시료별로 3반복 주입하여 분석하였다 (RSD < 10%).

각 원소별 무기물의 표준물질은 분석대상 화학종의 농도가 각각 100 mgL^{-1} 인 멀티표준용액(PARMA-CAL-415, Inorganic Ventures사)을 사용했다. 표준 용액은 Na, K, Mg, Ca, Si 이 각각 0.1, 0.5, 2.0, 10.0, 40.0, 100.0 mgL^{-1} 농도로 제조 후 검량선 작성에 이용하였다. 분석법의 검출한계는 0.2 mgL^{-1} 였다. 규소는 실리카(SiO_2) 값으로 환산하여 결과를 표시하였다.

② 주요 음이온 분석

음이온 분석은 주요 음이온으로서 HCO_3 , NO_3 , SO_4 , Cl에 대해 분석하였으며,

미량 음이온인 F, Br, PO₄도 분석하였다.

HCO₃⁻은 시료 50ml를 취하여 비이커에 넣고 브로모크레졸그린 지시약을 3방울 가한 후, 마그네틱바를 넣어 교반기 위에서 교반하면서 0.01N HCl 용액으로 적정하여 분석하였다.

NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻, PO₄³⁻ 이온은 IC(Dionex ICS-2000, USA)를 이용하여 Table 4 의 조건에 의해 분석하였다. 검량선 작성용 NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻표준용액은 0.1, 0.4, 2, 10, 50, 100 mgL⁻¹을 제조하여 분석 후 검량선 작성에 이용하였다. F⁻, Br⁻ 분석용 표준용액은 0.1, 0.5, 2, 10, 50, 200 µgL⁻¹ 농도로 조제하여 분석 후 검량선 작성에 이용하였다. 각각의 표준용액을 6반복 주입하였을 때 정밀도는 2% 이내였다. 지하수 시료에 대한 IC 분석법의 검출한계는 NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ 및 PO₄³⁻은 100µgL⁻¹, F과 Br은 0.1 µgL⁻¹ 였다.

Table 4. Ion chromatography operating conditions.

Item	Analytic condition & setting range
Mobile phase flow rate (mL min ⁻¹)	1.0
Injection volume (µl)	25
Applied current (mA)	112
Mobile phase composition	20mM KOH
Eluent Source	EGC-KOH II Cartridge
Analytic column	Ionpac AS19 Analytical (4×250mm)

③ 미량원소 분석을 위한 ICP-MS 분석조건

미량원소는 inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)(Varian 820-MS)를 이용하여 분석하였다. 지하수 시료중 분석대상 미량원소는 Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe Ga, Ge, Mn, Mo, Ni, Rb, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Zn, Zr 등 30항목이었다. 지하수 시료 중 미량원소 분석을 위해

ICP-MS에 시료를 3반복으로 3반복 자동주입하여 분석하였다(RSD < 10%).

ICP-MS 분석을 위해 Al, Fe, Ca, V, Ge 등은 시료의 간섭물질의 방해영향을 최소화시키기 위하여 CRI(collision reaction interface) 시스템을 적용하여 분석하였다.

미량원소의 표준물질은 분석대상 화학종의 농도가 각각 100 mgL⁻¹인 멀티표준용액(PARMA-CAL-415, Inorganic Ventures사)을 사용하였다. 표준용액은 0.1, 0.5, 2.0, 10.0, 50.0, 100.0 µgL⁻¹ 이 되도록 제조하여 분석 후 검량선을 작성하였다. 내부표준물질로는 Sc와 Th(농도: 5 µgL⁻¹)을 사용하였다. 분석법의 검출한계는 분석대상 화학종 모두 0.1 µgL⁻¹ 였다.

3) 분석결과의 신뢰성 검증

분석결과의 정확성에 대한 검증을 위해 주요이온에 대한 전하 밸런스 에러값(charge balance error, CBE)를 평가하였다(van den Brink et al., 2007; Ozcan et al., 2007). 전하밸런스 에러값은 다음식에 의해 구하였다.

$$\% \text{ Charge balance error} = \frac{\sum z \cdot m_c - \sum z \cdot m_a}{\sum z \cdot m_c + \sum z \cdot m_a} \cdot 100,$$

z : absolute value of the ionic valence

m_c : molality of cationic species

m_a : molality of anionic species

전하밸런스법은 물에 녹아있는 양전하와 음전하의 합은 동일하다는 점에서 주요이온에 대한 분석의 정확성을 예측할 수 있다. 분석대상 시료중 >10% 차이를 보이는 경우가 5% 이하인 경우 통계분석에 적용가능한 것으로 판단하였다(van den Brink et al., 2007). CBE 분석결과, 결과값이 10%를 넘는 경우는 표선유역 지하수 4.3%, 국내 먹는샘물 2.6%이었다(Table 5).

Table 5. % of charge balance error for groundwater in Pyosun watershed and domestic bottled still water.

	Groundwater in Pyosun watershed	Domestic bottled water
Number of samples	188	33
% of CBE (>10%)	4.3%	2.6%

4) 분석자료의 정규성 및 상관성 분석

본 실험에 의한 분석결과는 정규분포를 이루지 않는 수질항목이 다수 존재하였다. 분석결과의 평균값은 중앙값보다 큰 분포를 보이는 양의 치우침(skewness) 현상이 주로 관찰되었다. 분석자료의 정규성분석은 비모수자료에 대한 분석이 가능한 Kolmogorov-Smirnov(K-S) 방법을 이용하여 95% 신뢰구간에서 수행하였다 (Shrestha & Kazama, 2007). 수질분석 결과에 대한 대표값은 대부분 평균값 대신 중간값을 이용하였다(송 등, 2008).

상관성 분석은 원자료에 대해 비모수 상관분석법인 Spearman τ 방법을 적용하여 95% 또는 99% 신뢰구간에서 상관분석을 수행하였다(Mahlknecht etc., 2004; Shrestha & Kazama, 2007).

3. 결과 및 고찰

가. 표선유역 지하수의 표고별 수리지구화학적 특성 변화

1) 표고별 pH, EC, TDS 및 경도의 변화특성

표선유역 지하수 47 개소에 대한 수질분석 결과(Table 6), pH, EC, TDS 및 경도는 표고별로 특징적 수질변화 형태를 나타냈다(Fig. 2). 표고 200~300m까지는 표고가 감소할수록 EC, TDS, 경도, pH가 동시에 증가하였다. 이는 고지대의 함양지역으로부터 표고 200~300m 지점까지 지하수가 유동하면서 물-광물 상호작용에 의해 용존화학종의 농도가 증가하였음을 나타낸다.

TDS는 표고 300m를 정점으로 200m까지 감소하다가 해안저지대에서 다시 증가하는 양상을 보였다. 분석대상 지하수관정중 해수침입을 받는 PS middle(표선중학교)은 TDS의 비이상적 증가가 관찰되었다. 표선유역 지하수의 TDS는 해수침입이 일어나는 관정을 제외한다면 표고 300m 부근에서 최대값을 보이고 있다. 표고 200~300를 정점으로 하여 표고 200m 이하의 해안저지대에서 물-광물 반응이 감소되고 있는 것으로 보이며, 이는 물-광물 반응정도의 지표인 HCO_3 와 SiO_2 농도가 감소된 것을 근거로 추정될 수 있다(Fig. 3 (a), Fig. 5).

pH는 EC, TDS, 경도와는 달리 표고 200m를 정점으로 해안저지대로 갈수록 감소되었다. 이는 이 등(2003a)이 제주지역 지하수가 유출지역으로 유동하는 과정에서 pH가 8.0 이상으로 상승하다가 다시 하강한다는 보고와 일치하는 결과이다. 그러나, Banks et al.(1998)에 의한 노르웨이의 1604개소의 지하수에 대한 분석에서 해안저지에서 pH가 상승한다는 결과와는 일치하지 않았다. 이는 표선유역 지하수가 해안저지에서 물-광물 반응이 감소하기 때문으로 보여진다. pH는 물-광물 반응의 지표로서(Banks et al., 1998), 유사한 지질환경내에서 물-광물 반응정도가 동일하다면 지하수의 pH도 유사한 값을 나타낼 것이기 때문이다. 집약적 농업활동과 화학비료의 사용에 의한 토양의 산성화도 영향을 미칠 수 있을 것으로 보여진다(Table 26). 지하수의 pH 조건은 대수층의 다양한 화학종의

용존농도를 제어한다는 점에서 매우 중요하다(Banks et al., 1998).

Table 6. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of groundwater (n=47) in Pyosun watershed.

	Unit	Mean	StDev	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Skew.
pH		7.74	0.13	7.50	7.69	7.71	7.77	8.23	1.79
EC	$\mu\text{s cm}^{-1}$	120.41	24.32	68.26	110.23	119.64	134.63	207.43	0.63
TDS	mg L^{-1}	121.90	16.98	77.38	115.23	124.12	132.40	166.46	-0.45
Hardness	mg L^{-1}	34.37	6.15	18.13	30.56	35.88	38.00	45.13	-0.82
HCO ₃	meq L^{-1}	0.77	0.11	0.50	0.71	0.76	0.83	1.05	0.07
NO ₃	meq L^{-1}	0.11	0.09	0.00	0.03	0.08	0.16	0.35	0.91
Cl	meq L^{-1}	0.25	0.08	0.15	0.20	0.23	0.26	0.68	3.15
SO ₄	meq L^{-1}	0.05	0.01	0.03	0.04	0.04	0.05	0.10	2.00
PO ₄	$\mu\text{eq L}^{-1}$				< 1.04				
Br	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0.55	0.12	0.38	0.47	0.53	0.62	1.07	1.98
F	$\mu\text{eq L}^{-1}$	3.02	0.39	2.30	2.78	2.93	3.28	3.97	0.21
Na	meq L^{-1}	0.47	0.10	0.32	0.41	0.45	0.51	0.90	1.98
Mg	meq L^{-1}	0.41	0.10	0.15	0.34	0.42	0.46	0.61	-0.40
K	meq L^{-1}	0.07	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.32	6.49
Ca	meq L^{-1}	0.30	0.06	0.13	0.27	0.31	0.34	0.44	-0.47
SiO ₂	mmol L^{-1}	0.55	0.05	0.41	0.52	0.56	0.58	0.65	-0.64
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.66	1.07	0.19	0.34	0.37	0.41	5.18	3.70
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.32	2.02	0.60	1.10	1.53	2.37	9.79	1.99
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.86	0.20	0.56	0.73	0.82	0.96	1.80	2.31
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	9.71	1.31	7.61	8.90	9.46	10.28	14.93	1.54
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	6.65	0.62	5.04	6.32	6.70	7.06	7.63	-0.36
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Ce	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.19	0.05	0.11	0.16	0.18	0.21	0.35	0.90
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.96	0.32	0.46	0.74	0.88	1.12	1.89	1.02
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.79	0.84	0.28	0.46	0.53	0.86	5.87	5.12
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	5.27	6.17	2.00	3.43	4.07	4.97	45.33	6.22
Ga	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.85	0.37	0.57	0.65	0.73	0.88	2.52	3.21
Ge	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.36	0.19	0.11	0.23	0.31	0.45	1.07	1.41
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.47	0.75	0.21	0.26	0.29	0.39	5.25	6.03
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.41	0.77	0.85	1.04	1.18	1.36	5.33	3.56
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.14	1.18	0.18	0.37	0.74	1.48	6.35	2.57
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Rb	$\mu\text{g L}^{-1}$	10.72	4.60	6.07	9.69	10.12	10.84	40.49	6.09
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.39	0.12	0.22	0.29	0.35	0.52	0.60	0.43
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.36	0.94	0.21	0.41	1.35	2.02	3.61	0.43
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	35.37	8.12	15.75	30.99	36.67	40.97	49.44	-0.70
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.53	0.23	0.36	0.44	0.48	0.53	1.82	4.63
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.29	0.09	0.19	0.22	0.25	0.35	0.54	1.05
Tm	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.20	0.02	0.14	0.19	0.19	0.19	0.26	1.09
U	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.57	1.90	4.85	7.12	8.57	9.46	13.34	0.58
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.78	5.54	0.73	1.14	1.24	1.81	33.32	4.53
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	29.54	57.48	0.66	3.23	6.22	25.74	280.59	3.21

Zr $\mu\text{g L}^{-1}$ 0.26 0.06 0.20 0.21 0.23 0.30 0.41 0.73

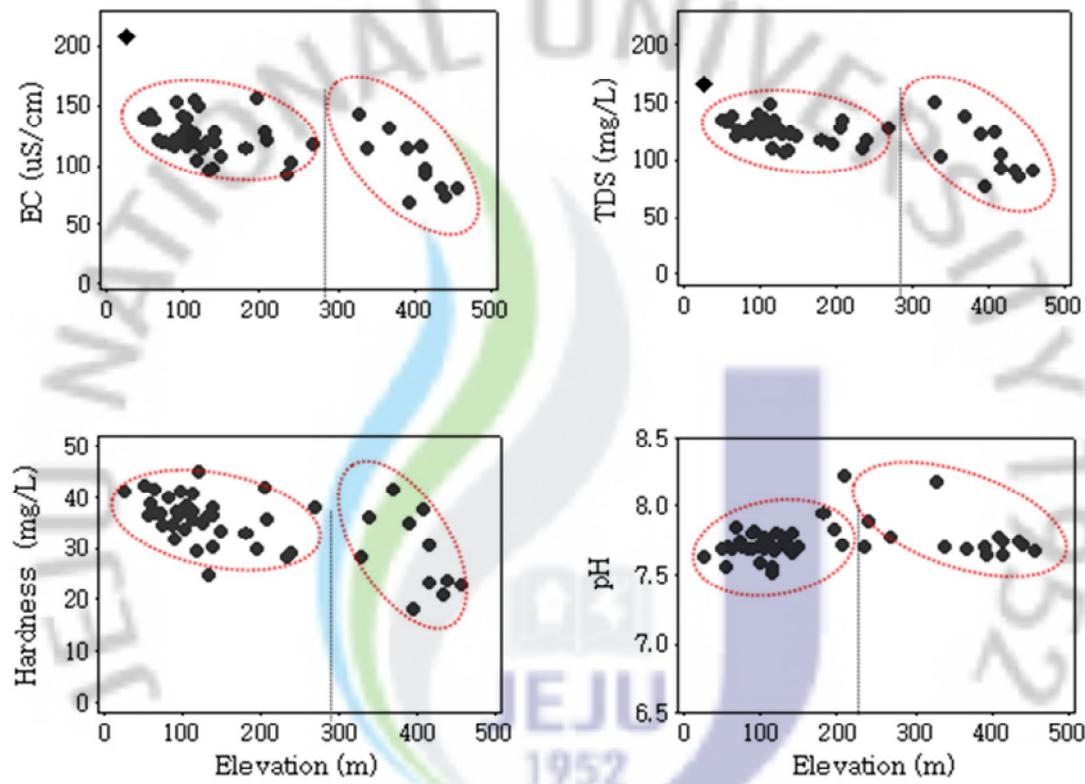


Fig. 2. Chaging patterns of EC, TDS, hardness and pH according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.

Diamond dots represent PS middle located at 25m a.s.l.

2) 표고별 용존 화학종의 농도의 변화특성

① 주요 양이온과 음이온

Ca, Mg, HCO_3 농도는 표고별로 특징적 변화 양상을 나타냈다(Fig. 3 (a), (b)). 표고 300m 까지는 표고감소에 따라 Ca, Mg, HCO_3 농도가 증가하였으나, 200~300m 이하에서는 정체되거나 오히려 감소하는 경향이였다. 표선유역 지하수중 표고별 Ca, Mg, HCO_3 농도 변화패턴은 pH, EC, TDS, 경도의 표고별 변화양상과 유사하였다. 이는 지하수가 함양지역으로부터 유동하면서 물-광물 반응에 의해 Ca, Mg, HCO_3 의 농도가 증가하나, 표고 200~300m 지점을 기점으로 하여 이들 화학종의 농도증가가 제한되는 환경에 놓이게 되었음을 의미한다.

표선유역 지하수의 수질이 표고 200~300m 부근에서 상하부의 수질이 변화를 보이는 것은 상대적으로 미네랄 함유농도가 낮은 지표수의 유입(고 등, 2007b), 표고 및 지역별 지하수의 유동경로 및 체류시간의 다양성(Lee, 1996) 등으로 해석될 수 있다. 그러나, 표고 약 200~300m를 정점으로 하여 수질항목의 분석치가 정체되거나 감소하는 형태로 볼 때, 지하 불포화층 및 대수층에서 물-광물 반응정도가 감소되는 지하 지질환경이 존재하는 것으로 보여진다.

표선유역 지하수중 Na, Cl, SO_4 의 농도는 전구간에 걸쳐 증가하였다(Fig. 3 (a), (b)). 이는 지하수 함양지역에서 물-광물 상호작용과 해안저지대에서 해수침입 및 농경활동에 의한 비료성분의 유입이 복합적으로 작용하였기 때문인 것으로 보여진다(고 등, 2005; 고 등, 2006b; 고 등, 2007b).

시험대상 관정중 표고가 25m로 가장 낮은 표선중학교(식별코드: PS middle)에서는 Na, SO_4 , Cl 농도가 이상적으로 높게 나타났다(Fig. 3). 이는 갈수기인 2008년 12월 표선중학교(code: PS Middle) 관정 채수시료에서 해수침입에 의해 Na, SO_4 , Cl이 높게 검출되었기 때문으로 해석된다. 이는 제주도 동부지역의 해안저지대에서 갈수기에 해수성분이 높아진다는 고 등(1997)과 현 등(2008)의 연구결과와 일치한다.

표선유역 지하수중 K의 농도는 표고와 상관없이 중간값 0.065 meqL^{-1} 범위에서 일정한 값을 나타냈다(Fig. 3 (a)). K농도가 표고와 상관없이 표선유역 전반에 걸쳐 일정한 농도를 나타내는 이유는 물-광물 상호작용 단계에서 양이온교환 등의 반응에 의해 지하수중 K농도가 제한되고, 신속하게 평형농도에 도달하기 때문으로 해석된다(Frengstard et al., 2001). 해발 350m의 비오염 지역의 R-014에서 K가 높게 검출되는 것은 불포화층 또는 대수층에 국지적으로 부존하는 칼륨함량이 높은 규산염광물의 풍화에 의해 용탈된 것으로 보여진다(Griffioen, 2001).

표고 200m 이상 중산간 지역의 지하수중 NO_3 의 농도는 최대 0.088 meqL^{-1} (5.5 mgL^{-1})로서 매우 낮은 농도로 검출되어 인위적인 질산이온의 오염을 전혀 관찰되지 않았다(Fig. 3 (b)). 표고 200m 이하의 해안저지대에서 NO_3 농도는 $0.02\sim 0.35 \text{ meqL}^{-1}$ 로서 변동폭이 중산간 지역에 비해 컸으며, 표고가 낮아질수록 NO_3 농도는 증가하였다. 이는 제주도의 해안저지대에서 농업활동에 의해 질산이온의 농도가 높아진다는 기존의 연구결과와 일치한다(Koh et al, 2005; 오 등, 2006). 그러나, 분석대상 지하수중 NO_3 농도의 최고치는 국내외 먹는물 기준인 44.3 mgL^{-1} (10 mgL^{-1} as $\text{NO}_3\text{-N}$)의 약 $\frac{1}{2}$ 수준이었다. 따라서, 표선유역 지하수의 수질은 제주도내 서부지역(현 등, 2008) 및 내륙지방의 농경지역(강, 2002; 김 등, 2002a; 이 등, 2008; 김 등, 2008) 및 도시지역(강, 2002)에 비해서는 청정한 것으로 나타났다. 표선유역 해안저지대에서의 질산이온 증가현상은 표선유역의 토지이용과 관련되며, 해안저지대에서의 집약적 농업활동에 의한 질소비료 시비의 영향으로 보여진다. 송 등(1999)과 Han(2009a)은 질소동위원소를 이용한 연구에서 제주도 지하수에 용존하는 NO_3 는 화학비료에 의한 것임을 밝혀낸 바 있다.

분석대상 표선유역 지하수에 대한 Cl과 NO_3 이온의 농도분포를 지도상에 도시한 결과, 표선유역 해안저지대에서 Cl과 NO_3 는 공간적으로 깊은 관련성을 보였다(Fig. 4 (a), (b)). 즉, NO_3 농도가 높은 관정에서 Cl 농도가 높은 경향이 뚜렷하였다. Kim Aloe(표고 120m), F-271(표고 140m), D-148(표고 105m), W-028(표고 98m), F-490(표고 114m)에서는 NO_3 와 Cl 농도가 동시에 증가한 양상을 보였다. 이는 표선유역 해안저지대의 Cl 농도가 해수침입이나 자연적 요인보다는 화학비료와

같은 인위적 요인에 의해서 영향을 받고 있음을 나타낸다(Koh et al., 2007).



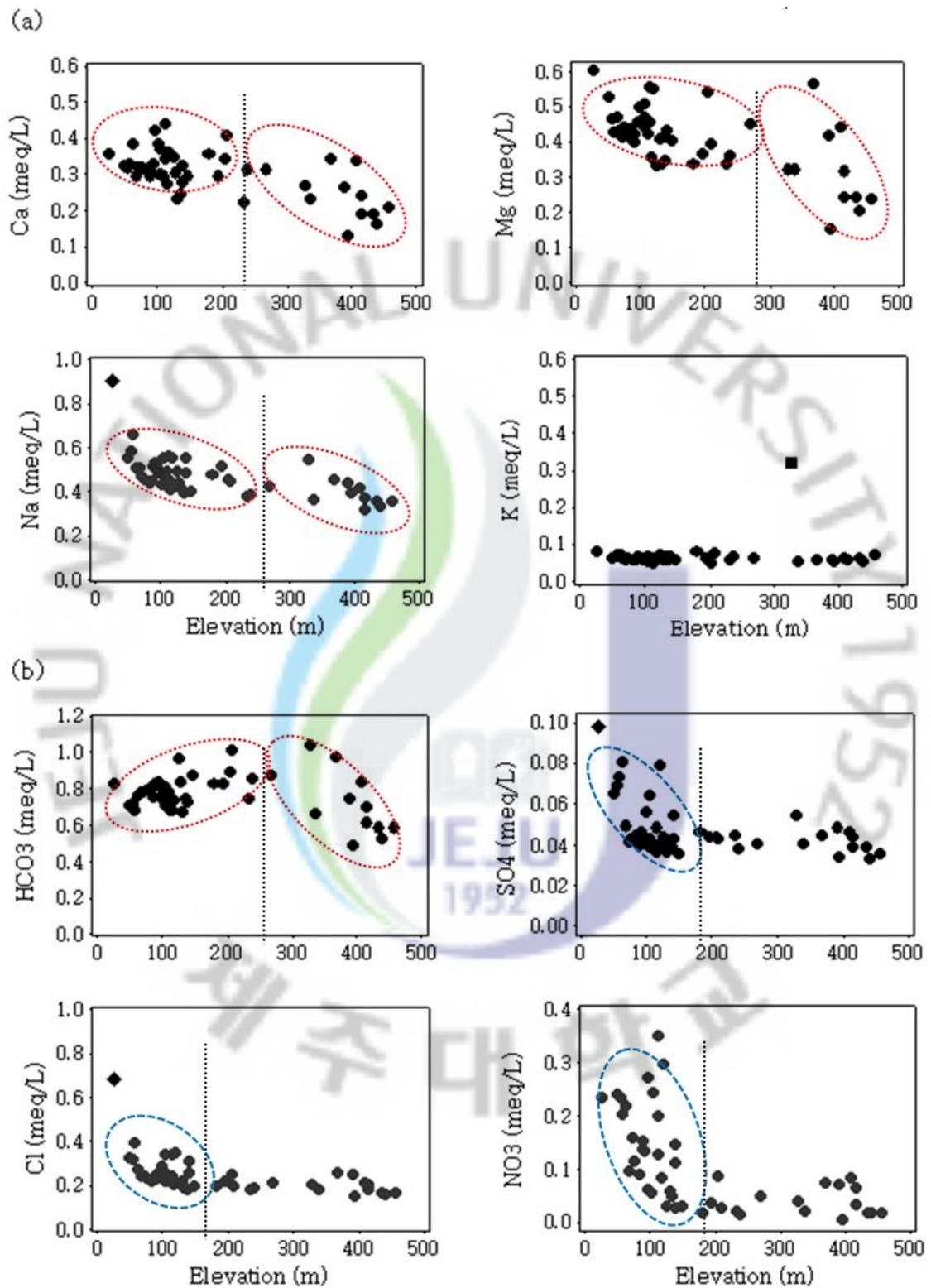
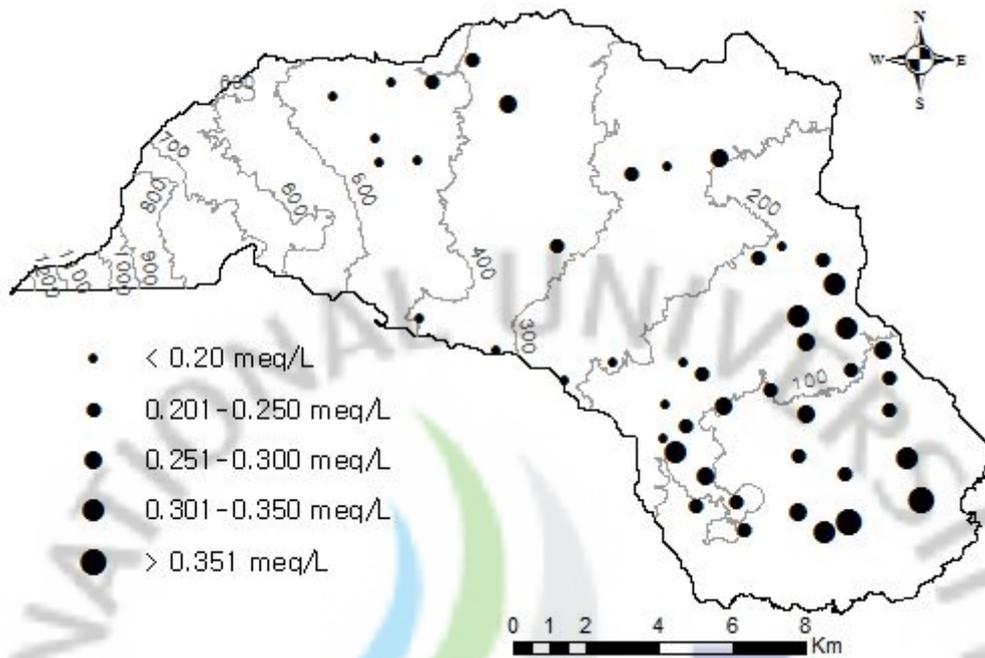


Fig. 3. Distribution of major cations(a) and anions(b) according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.

Diamond dots represent PS middle (elevation : 25m) and rectangular dot R-014 (elevation :350m).



(a)



(b)

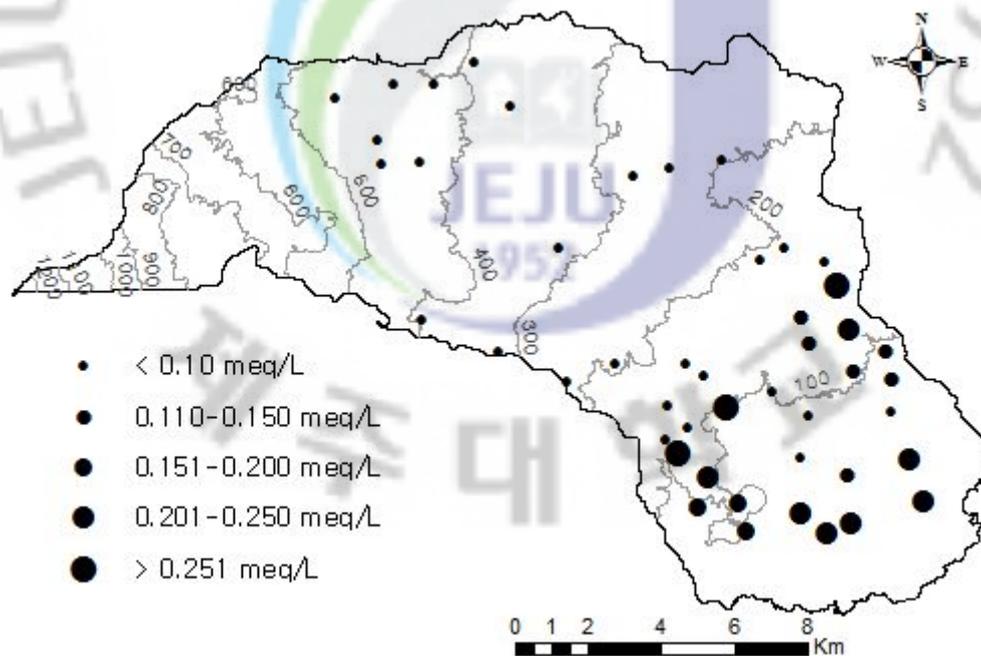


Fig. 4. Spatial distribution of Cl (a) and NO₃ (b) in groundwater of Pyosun watershed.

② SiO₂

SiO₂의 농도는 함양지역에서 유출지역으로 이동하면서 300m 부근에서 감소되거나 정체되는 양상을 보였다. 이는 Ca, Mg, Na, HCO₃, pH, EC, TDS, 경도 등의 표고별 변화양상과 유사하였다.

표고별 SiO₂의 농도 변화패턴은 불포화층 및 포화대수층에서 용존실리카의 거동에 영향을 주는 지하 지질환경 및 수리지구화학적 요인을 반영하여 주는 것으로 보인다. SiO₂의 용해도는 pH에 민감하고(Dobrzyrski, 2005), 반응성이 높아 물-규산염광물 상호작용 과정에서 실리카의 용해 및 침전이 활발하게 진행되어 신속하게 평형농도에 도달하게 된다(McKeague & Cline, 1963; Frengstard et al., 2001; Asano et al., 2003). 따라서, 표선유역 대수층은 SiO₂ 농도를 제어하는 지질환경적 또는 수리지구화학적 환경이 300m 부근의 지역을 기준으로 변화되고 있는 것으로 보여진다.

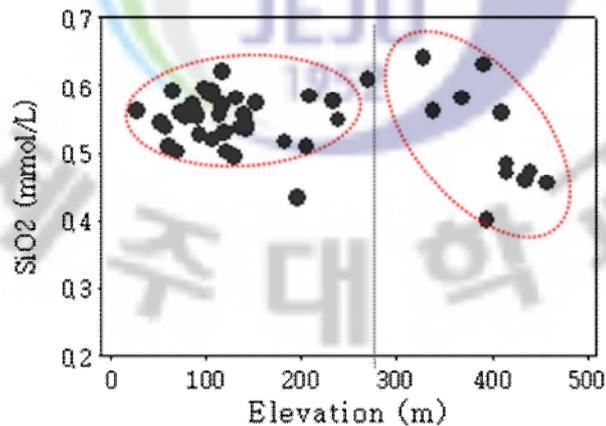


Fig. 5. Distribution of SiO₂ according to elevation in groundwater samples (n=47) of Pyosun watershed.

③ 미량원소

분석대상 미량원소 30종 중 검출한계($0.1 \mu\text{gL}^{-1}$) 이하로 분석된 것은 Be, Ce, Cd, Pb, U의 5종이었다. $2 \mu\text{gL}^{-1}$ 이하로 분석되는 미량원소는 Ag, Co, Ga, Ge, Sb, Ti, Tm, Zr의 8종이었다. As, Cr, Cu, Mn은 이상치 데이터를 제외하면 $1 \mu\text{gL}^{-1}$ 이하였으며(Fig. 6(a)), Al, Ba, Mo, Ni, Se and Fe $10 \mu\text{gL}^{-1}$ 이하로 분석되었다(Fig. 6(b)). $10 \mu\text{gL}^{-1}$ 이상이 검출된 미량원소는 B, Rb, Sr, V and Zn이었다(Fig. 6 (c)).

미량원소 중에서 Cr, Ba, Sr, V은 함양지역에서 표고 300m 지점까지는 농도가 표고감소에 따라 증가하였으며, 특히 Ba과 Sr은 표고에 따른 농도변화가 Ca와 Mg와 유사한 형태를 보였다. 이는 이들 미량원소가 Ca와 Mg와 유사한 수리지구화학적 거동을 보이기 때문으로 보여진다.

(a) Concentration is lower than $2 \mu\text{gL}^{-1}$: As, Cr, Mn.

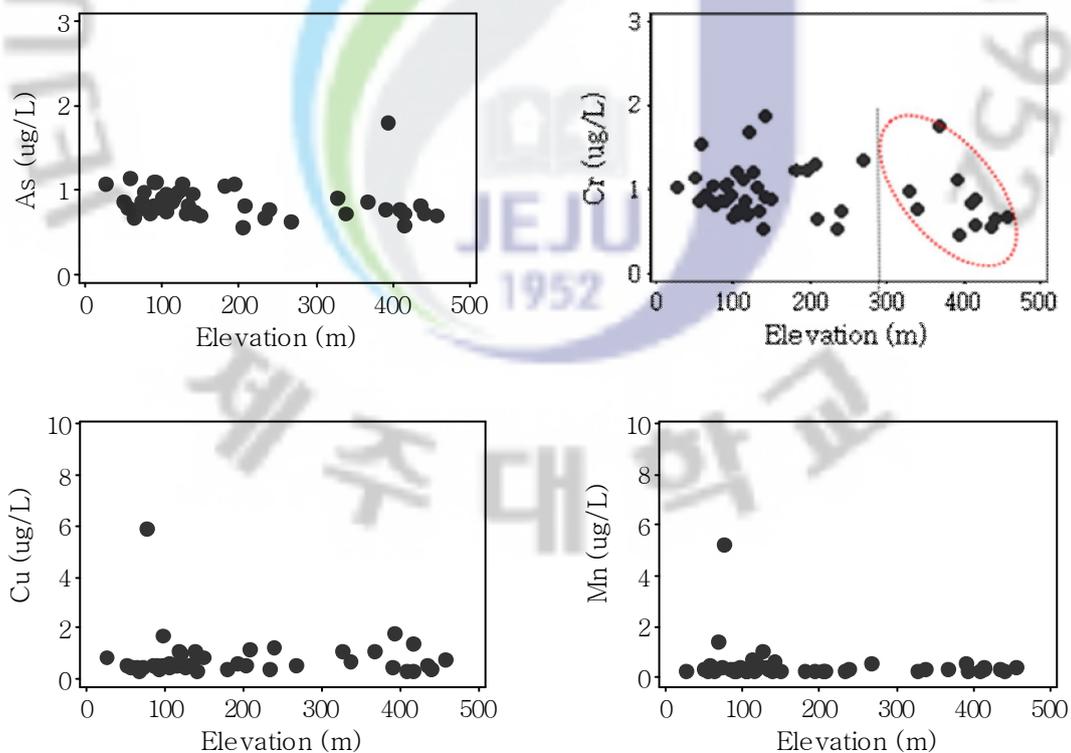


Fig. 6. Distribution of minor elements according to elevation of groundwater samples (n=47) in Pyosun watershed.

(b) Concentration is lower than $10 \mu\text{g/L}$: Al, Ba, Mo, Ni, Se and Fe

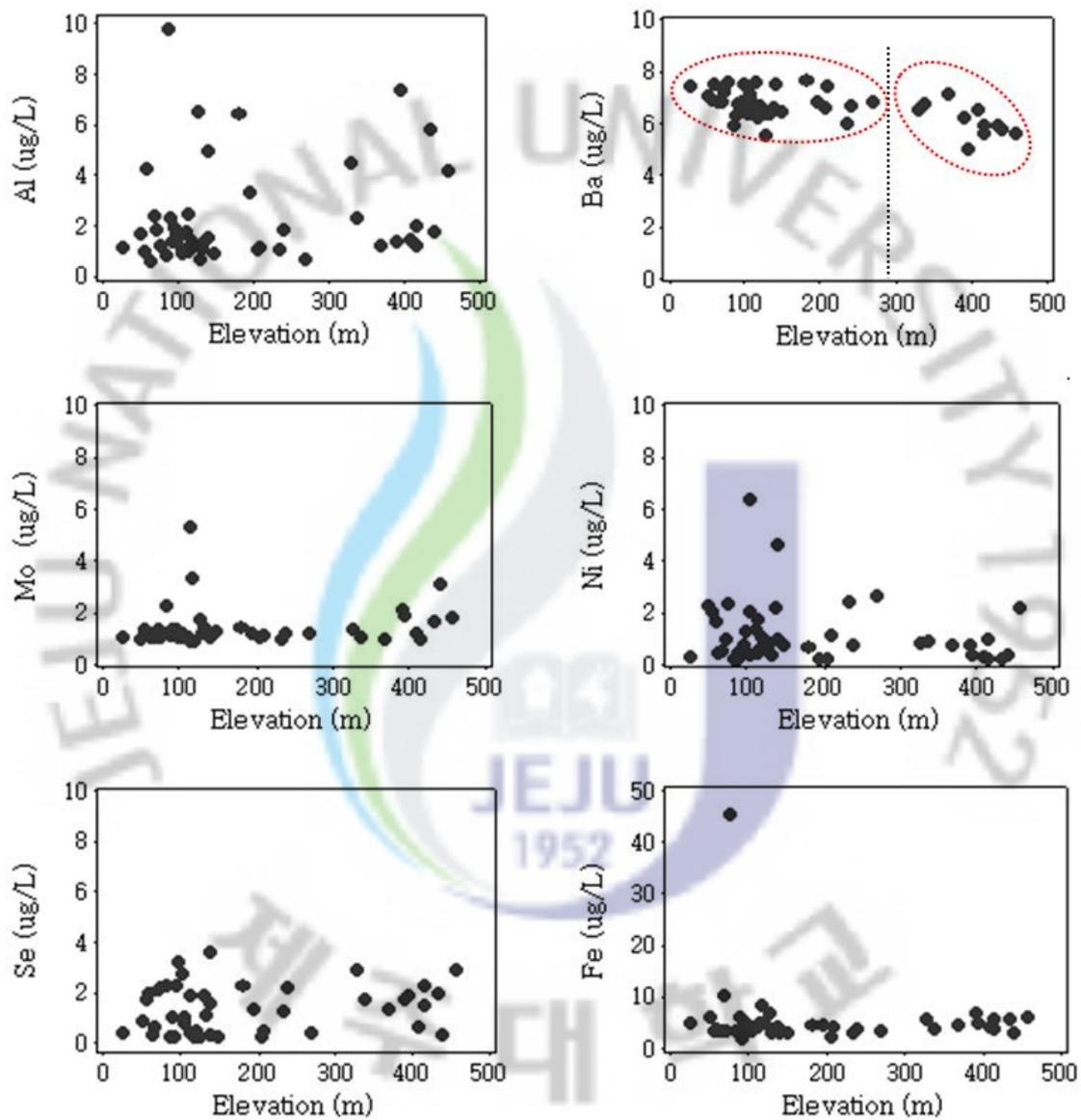


Fig. 6. Continued.

(c) Concentration is higher than $10 \mu\text{g/L}^{-1}$: B, Rb, Sr, V, Zn

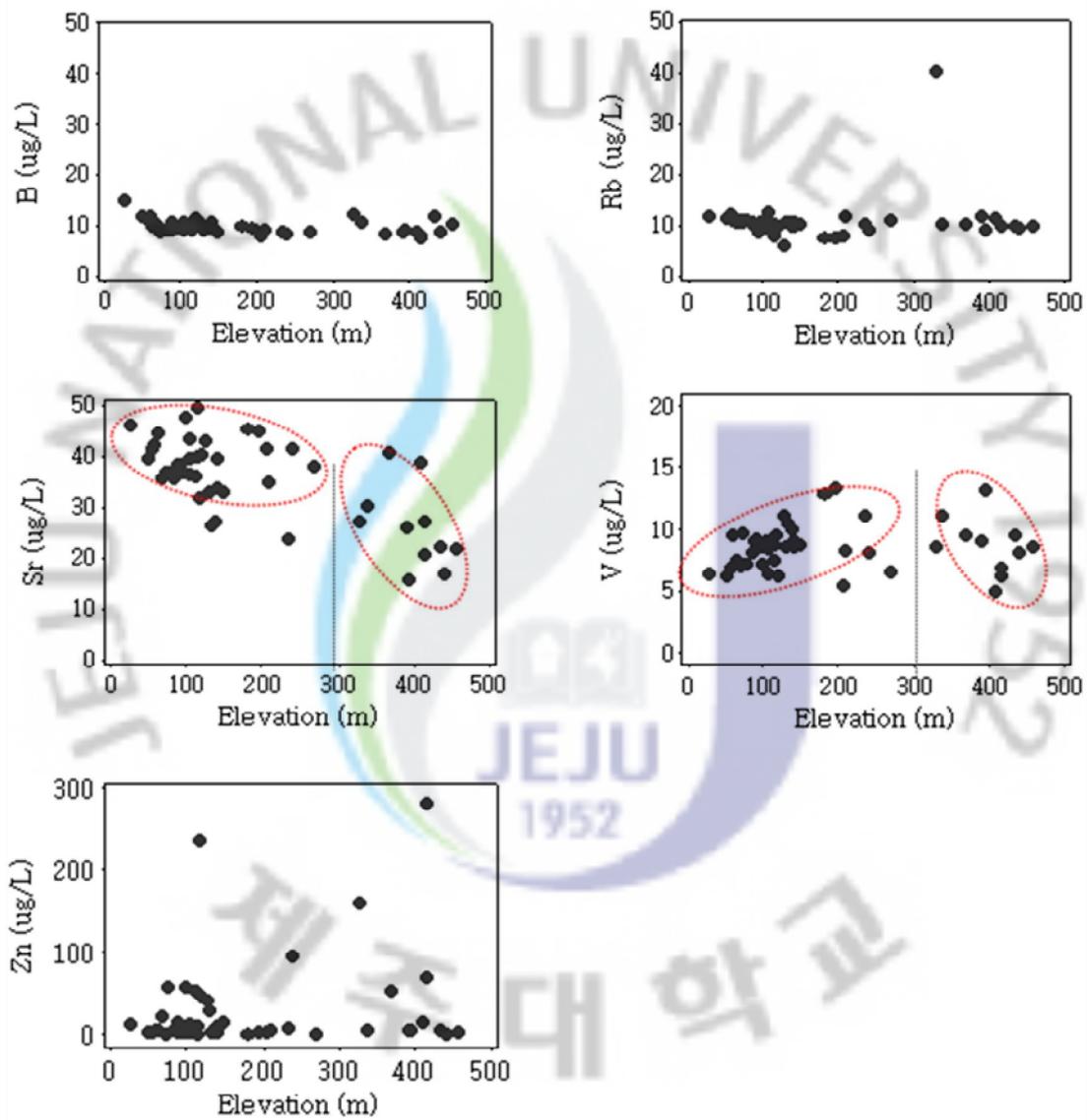
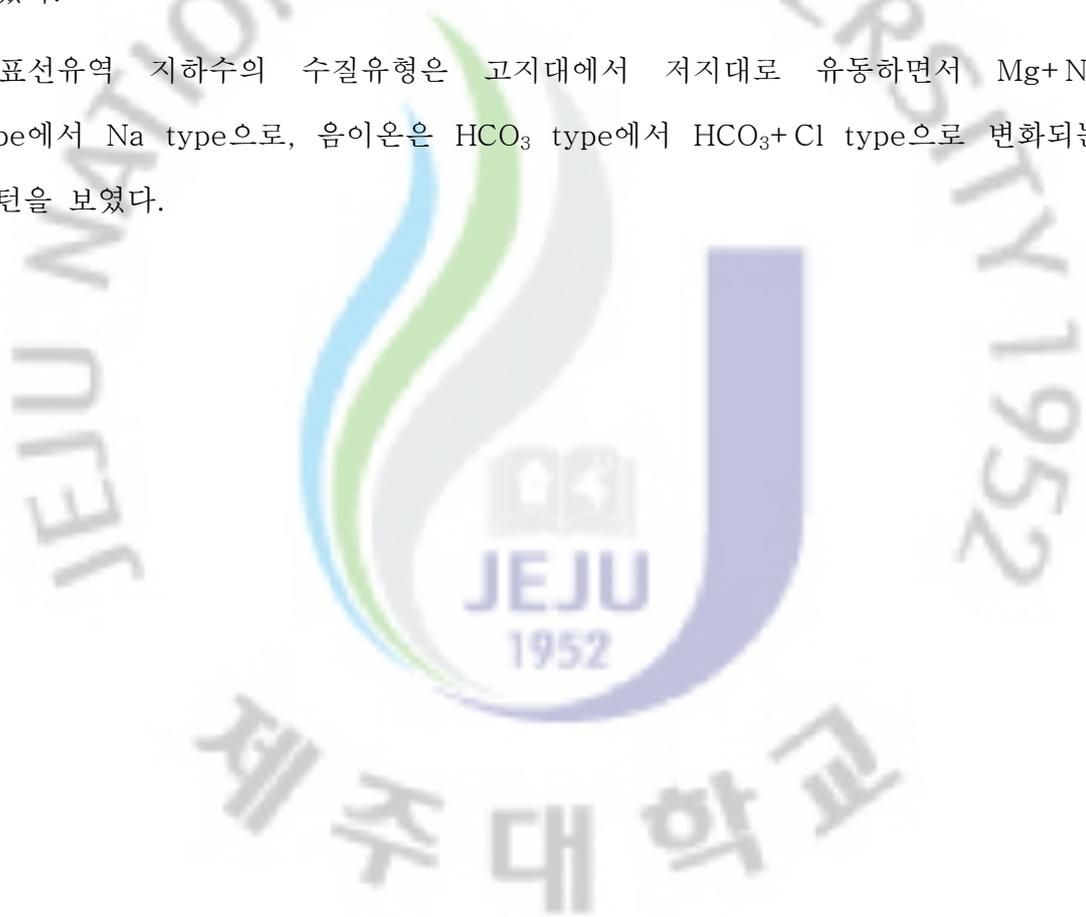


Fig. 6. Continued.

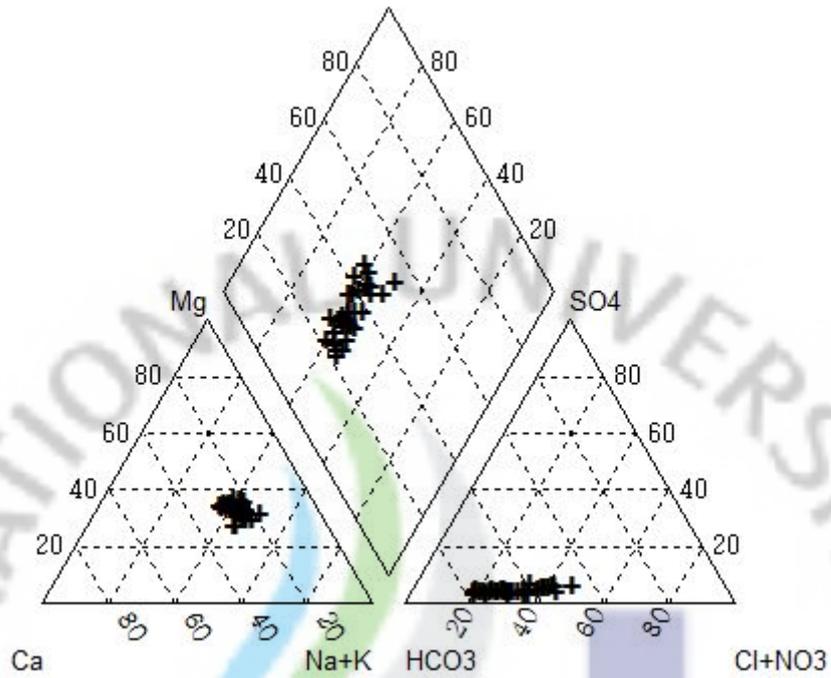
3) 표고별 수질유형의 변화특성

표선유역 지하수의 수질유형은 표고 200m를 전후로 하여 차이를 보여주고 있다(Fig. 7). 200m 이하 지하수는 양이온인 경우 Na 비중이 가장 높았고, 음이온은 HCO_3 의 비중이 가장 높았으며 표고감소에 따라 $\text{Cl} + \text{NO}_3$ 이온이 증가하는 패턴을 보였다. 표고 200m 이상의 지하수는 $\text{Cl} + \text{NO}_3$ 의 농도변화가 거의 나타나지 않았으며, 양이온은 Na가 기본적인 수질유형에서 Mg가 변화하는 패턴을 보였다.

표선유역 지하수의 수질유형은 고지대에서 저지대로 유동하면서 Mg+Na type에서 Na type으로, 음이온은 HCO_3 type에서 $\text{HCO}_3 + \text{Cl}$ type으로 변화되는 패턴을 보였다.



(a) Groundwater (n=31) lower than 200m a.s.l



(b) Groundwater (n=16) higher than 200m a.s.l

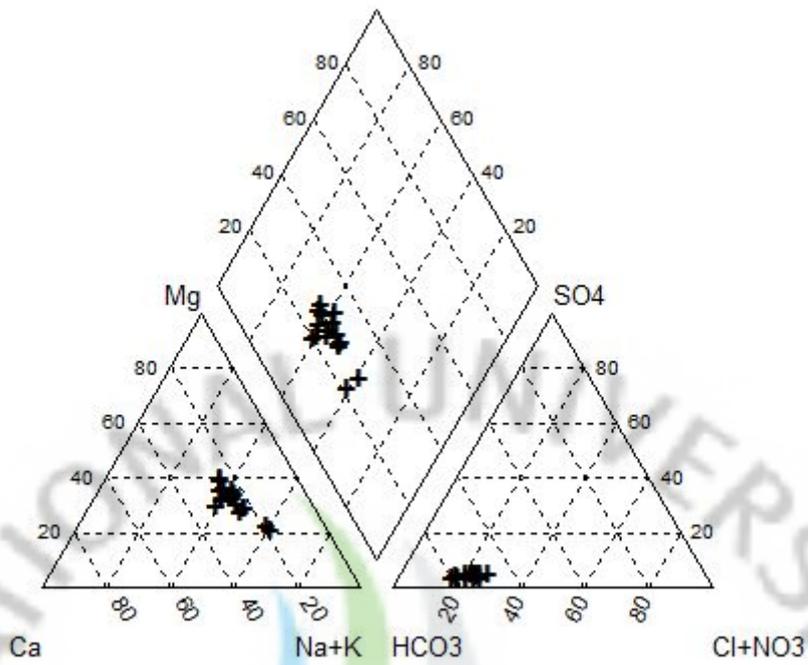


Fig. 7. Piper diagrams showing water quality types of groundwater in Pyosun watershed.

4) 표선유역 지하수의 표고별 수리화학적 특성 요약

EC, TDS, 경도, Ca, Mg, Na 등의 수질항목은 표고 200~300m를 기점으로 해안저지대로 갈수록 농도가 정체되거나 증가세가 둔화되었다. pH와 HCO_3 는 표고 200m 이하에서 오히려 농도가 감소하였다. NO_3 이온은 표고 200m를 기점으로 해안저지대에서 농도증가 현상이 뚜렷하였다. 수질유형도 표고 200m를 기점으로 특징적인 차이를 나타냈다. 표선중학교 관정(식별기호: PS middle)과 같이 해안변에 위치한 지하수에서는 해수침입이 관찰되었다.

표선유역의 지하수는 전체적으로 표고 200m를 기점으로 구분되는 해안저지대와 중산간지역에서 수질특성의 차이가 나타나는 것으로 평가되었다. 따라서, 이후 국내 먹는샘물과 비교한 표선유역 지하수의 수질특성은 표고 200m 이상의 지하수만을 대상으로 하였다.

나. 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 수질특성 비교

1) pH, EC, TDS 및 경도

표고 200m 이상에 위치한 표선유역 지하수의 EC, 경도, TDS의 중간값은 각각 $108.1 \mu\text{Scm}^{-1}$, 30.0 mgL^{-1} , 113.4 mgL^{-1} 로서 국내 먹는샘물의 $146.0 \mu\text{Scm}^{-1}$, 48.9 mgL^{-1} , 137.9 mgL^{-1} 에 비해 낮았다(Table 6, Table 7). pH의 경우는 표선유역 지하수의 중간값이 7.72로서 국내 먹는샘물 7.44에 비해 높았다.

2) 주요이온, SiO_2 및 미량원소의 농도

① 주요 양이온과 음이온

표선유역 지하수의 Na, K, Mg의 중간값은 0.39 meqL^{-1} , 0.06 meqL^{-1} , 0.33 meqL^{-1} 이고, 국내 먹는샘물에서는 0.41 meqL^{-1} , 0.02 meqL^{-1} , 0.22 meqL^{-1} 로 나타났다(Table 6, Table 7). K와 Mg의 경우는 표선유역 지하수에서 상대적으로

높았다. Ca의 경우는 국내 먹는샘물의 중간값이 0.93 meqL^{-1} 로서 표선유역 지하수의 중간값 0.26 meqL^{-1} 보다 3.5배 이상 높았다. 표선유역 지하수에서 Ca에 비해 Mg의 농도가 높은 것은 지구화학적으로 Mg을 다량으로 함유한 철고토광물(mafic mineral)인 감람석과 휘석 등이 물-광물 반응에 관여하기 때문인 것으로 보여진다(Rabemanana et al., 2005; Pawar et al., 2008).

표선유역 지하수의 HCO_3 와 SO_4 농도의 중간값은 각각 0.74 meqL^{-1} , 0.04 meqL^{-1} 로서 국내 먹는샘물의 중간값 1.13 meqL^{-1} , 0.18 meqL^{-1} 와 비교하여 낮았다(Table 6, Table 7). NO_3 는 표선유역 지하수의 중간값이 0.03 meqL^{-1} 로서 국내 먹는샘물의 중간값 0.10 meqL^{-1} 보다 낮았다. Cl은 표선유역 지하수의 중간값이 0.19 meqL^{-1} 로서 국내 먹는샘물의 중간값 0.11 meqL^{-1} 보다 약 2배 가량 높았다.

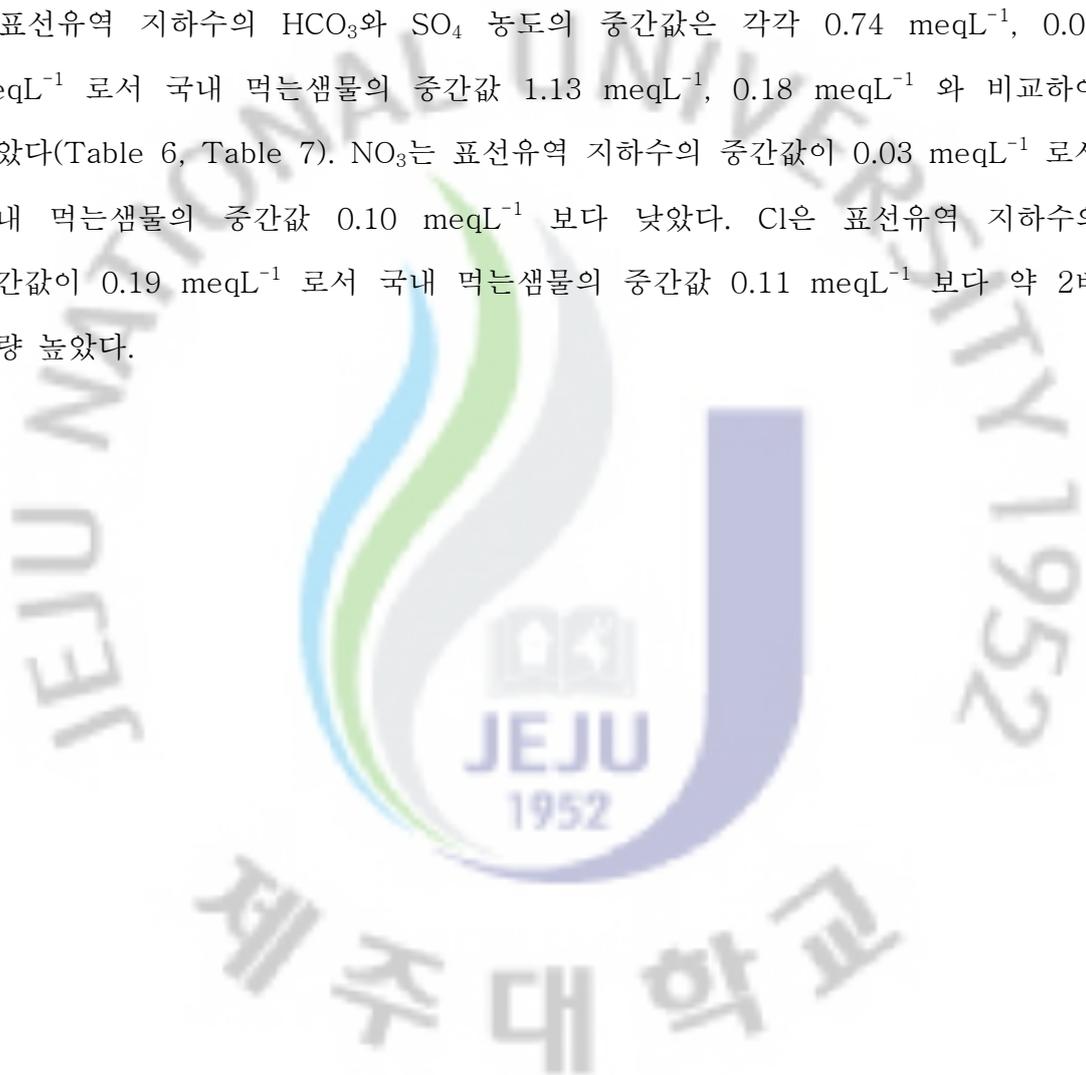


Table 7. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of groundwater (n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

	Unit	Mean	St Dev	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Skew.
pH		7.77	0.19	7.50	7.69	7.72	7.76	8.23	1.64
EC	$\mu\text{s cm}^{-1}$	104.63	21.92	68.26	89.83	108.10	118.43	142.73	-0.08
TDS	mg L^{-1}	111.89	21.10	77.38	91.65	113.39	126.85	149.30	0.00
Hardness	mg L^{-1}	30.69	7.58	18.13	23.41	30.00	36.31	42.00	-0.07
HCO ³	meq L^{-1}	0.77	0.11	0.50	0.71	0.76	0.83	1.05	0.07
NO ³	meq L^{-1}	0.11	0.09	0.00	0.03	0.08	0.16	0.35	0.91
Cl	meq L^{-1}	0.25	0.08	0.15	0.20	0.23	0.26	0.68	3.15
SO ⁴	meq L^{-1}	0.05	0.01	0.03	0.04	0.04	0.05	0.10	2.00
PO ⁴	$\mu\text{eq L}^{-1}$				< 1.04				
Br	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0.55	0.12	0.38	0.47	0.53	0.62	1.07	1.98
F	$\mu\text{eq L}^{-1}$	3.02	0.39	2.30	2.78	2.93	3.28	3.97	0.21
Na	meq L^{-1}	0.47	0.10	0.32	0.41	0.45	0.51	0.90	1.98
Mg	meq L^{-1}	0.41	0.10	0.15	0.34	0.42	0.46	0.61	-0.40
K	meq L^{-1}	0.07	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.32	6.49
Ca	meq L^{-1}	0.30	0.06	0.13	0.27	0.31	0.34	0.44	-0.47
SiO ²	mmol L^{-1}	32.31	4.24	24.41	28.51	33.48	35.25	38.72	-0.20
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.61	0.98	0.19	0.34	0.36	0.41	4.26	3.97
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.43	1.96	0.66	1.17	1.64	2.75	7.39	1.56
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.80	0.28	0.56	0.69	0.74	0.81	1.80	3.26
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	9.15	1.29	7.61	8.30	8.73	9.42	11.99	1.22
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	6.29	0.64	5.04	5.86	6.38	6.72	7.46	-0.09
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Ce	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.17	0.03	0.11	0.15	0.17	0.20	0.25	0.32
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.87	0.35	0.46	0.64	0.76	1.01	1.75	1.25
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.79	0.45	0.28	0.44	0.60	1.13	1.82	0.84
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	4.37	1.24	2.30	3.55	4.20	5.50	6.66	0.21
Ga	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.69	0.11	0.57	0.62	0.66	0.76	0.92	0.89
Ge	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.31	0.11	0.12	0.24	0.30	0.40	0.52	0.11
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.32	0.10	0.22	0.26	0.28	0.33	0.55	1.46
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.40	0.58	0.94	1.01	1.18	1.69	3.09	1.90
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.93	0.80	0.20	0.32	0.74	0.99	2.66	1.29
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Rb	$\mu\text{g L}^{-1}$	12.00	7.66	8.01	9.66	10.05	11.17	40.49	3.89
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.35	0.11	0.22	0.28	0.30	0.37	0.56	1.10
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.49	0.87	0.27	0.63	1.63	2.02	2.94	0.03
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	29.10	8.91	15.75	21.87	27.20	38.10	41.41	0.12
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.54	0.19	0.39	0.46	0.49	0.53	1.20	3.27
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.26	0.06	0.19	0.21	0.23	0.29	0.39	1.07
Tm	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.19	0.02	0.17	0.19	0.19	0.19	0.25	2.56
U	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.43	2.21	4.85	6.71	8.37	9.47	13.22	0.40
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.33	3.15	0.73	1.09	1.25	1.86	13.51	3.39
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	44.74	77.16	1.14	4.19	6.34	56.13	280.59	2.34
Zr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.25	0.07	0.20	0.20	0.22	0.26	0.41	1.48

Table 8. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of domestic bottled still water (n=11).

	unit	Mean	St Dev	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Skew.
pH		7.42	0.24	6.90	7.32	7.44	7.56	7.81	-0.57
EC	$\mu\text{s cm}^{-1}$	169.09	69.84	97.99	101.69	145.98	188.79	335.78	1.56
Hardness	mg L^{-1}	61.07	29.93	34.44	34.81	48.89	67.33	137.00	1.82
TDS	mg L^{-1}	152.94	55.27	100.73	103.63	137.91	168.81	297.51	1.99
HCO ₃	meq L^{-1}	1.29	0.64	0.74	0.77	1.13	1.31	3.04	2.40
NO ₃	meq L^{-1}	0.10	0.05	0.04	0.04	0.10	0.11	0.21	0.91
SO ₄	meq L^{-1}	0.29	0.18	0.10	0.15	0.24	0.36	0.75	1.76
Cl	meq L^{-1}	0.12	0.13	0.03	0.03	0.08	0.12	0.51	2.91
PO ₄	$\mu\text{eq L}^{-1}$				< 1.04				
Br	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0.15	0.07	0.05	0.10	0.16	0.20	0.27	0.20
F	$\mu\text{eq L}^{-1}$	18.11	14.52	3.55	5.63	12.34	23.78	54.24	1.73
Na	meq L^{-1}	0.38	0.15	0.19	0.28	0.41	0.44	0.65	0.49
Mg	meq L^{-1}	0.32	0.33	0.11	0.16	0.22	0.30	1.24	2.64
K	meq L^{-1}	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.08
Ca	meq L^{-1}	0.99	0.41	0.55	0.56	0.93	1.20	1.94	1.19
SiO ₂	mmol L^{-1}	0.31	0.08	0.18	0.29	0.32	0.37	0.43	-0.34
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.28	0.20	0.00	0.00	0.25	0.30	0.68	0.82
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.80	1.83	0.53	0.76	1.11	1.78	6.72	2.33
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.37	3.40	0.29	0.60	1.98	3.80	12.55	2.27
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	4.81	1.37	2.99	3.89	4.55	6.27	6.74	0.21
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	18.38	28.59	0.97	3.41	3.84	14.94	81.92	1.81
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Ce	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.41	0.16	0.21	0.27	0.38	0.48	0.71	0.68
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.75	0.26	0.38	0.47	0.77	0.92	1.21	0.17
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.48	0.20	0.29	0.31	0.36	0.64	0.78	0.76
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	5.92	2.43	3.29	3.55	5.95	6.97	11.57	1.20
Ga	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.54	0.16	0.35	0.36	0.55	0.61	0.83	0.45
Ge	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.86	0.61	0.16	0.30	0.65	1.05	2.45	1.91
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.64	0.17	0.37	0.50	0.62	0.73	0.99	0.53
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	5.42	4.73	0.64	1.66	3.64	9.46	12.78	0.76
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.47	0.25	0.15	0.29	0.40	0.63	0.88	0.74
Rb	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.43	0.64	0.69	1.21	1.27	1.66	2.61	0.90
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.07	0.61	0.39	0.53	1.03	1.27	2.42	1.09
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.54	0.27	0.27	0.35	0.42	0.67	1.01	1.06
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	201.59	147.69	46.03	59.33	185.46	244.68	532.72	1.27
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.75	0.16	0.58	0.60	0.69	0.84	1.09	1.09
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.43	0.06	0.33	0.39	0.44	0.46	0.56	0.46
Tm	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
U	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.93	0.84	0.11	0.18	0.72	1.08	3.26	2.35
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.65	0.44	0.18	0.39	0.49	0.74	1.67	1.54
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.61	1.20	0.76	0.86	1.32	1.52	4.87	2.38
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.26	1.33	0.18	0.53	0.77	1.25	4.56	1.96
Zr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.41	0.07	0.34	0.35	0.40	0.47	0.54	0.59

Table 9. Statistical summary of hydrogeochemical parameters of Jeju Samdasoo.

	Unit	Mean	StDev	Min	Q1	Median	Q3	Max	Skew
pH		7.72	0.15	7.60	7.63	7.67	7.76	7.93	1.56
EC	$\mu\text{s cm}^{-1}$	73.74	4.38	69.90	71.25	72.55	75.04	79.95	1.39
TDS	mg L^{-1}	84.81	5.15	79.66	80.93	84.54	88.43	90.51	0.15
Hardness	mgL^{-1}	18.69	1.28	17.00	18.13	18.88	19.44	20.00	-0.75
HCO ₃	meq L^{-1}	0.31	0.02	0.28	0.30	0.31	0.32	0.33	-0.75
NO ₃	meq L^{-1}	0.52	0.07	0.44	0.48	0.52	0.56	0.60	0.00
Cl	meq L^{-1}	0.03	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.20
SO ₄	meq L^{-1}	0.12	0.01	0.11	0.11	0.12	0.12	0.12	0.21
PO ₄	$\mu\text{eq L}^{-1}$				< 1.04				
Br	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0.60	0.28	0.20	0.52	0.70	0.79	0.80	-1.55
F	$\mu\text{eq L}^{-1}$	2.82	0.46	2.32	2.65	2.78	2.95	3.43	0.62
Na	meq L^{-1}	0.33	0.03	0.30	0.32	0.33	0.34	0.38	1.22
Mg	meq L^{-1}	0.21	0.02	0.19	0.20	0.20	0.21	0.23	1.45
K	meq L^{-1}	0.05	0.00	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	1.56
Ca	meq L^{-1}	0.16	0.02	0.15	0.15	0.16	0.18	0.18	0.13
SiO ₂	mmol L^{-1}	0.48	0.01	0.46	0.47	0.47	0.48	0.49	0.93
Ag	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.19	0.11	0.08	0.09	0.18	0.28	0.30	0.03
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.78	1.80	0.10	0.29	1.74	3.23	3.52	0.02
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.71	0.30	0.50	0.53	0.60	0.78	1.16	1.74
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.62	1.64	6.45	7.94	8.85	9.53	10.31	-0.76
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	5.73	4.70	0.17	2.67	6.54	9.60	9.68	-0.41
Be	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Cd	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Ce	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.13	0.08	0.01	0.13	0.17	0.17	0.18	-1.98
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.65	0.43	0.27	0.37	0.56	0.85	1.22	0.95
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.39	0.27	0.10	0.23	0.37	0.53	0.73	0.38
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.88	2.58	0.63	0.66	2.81	5.04	5.26	0.01
Ga	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.86	0.49	0.34	0.52	0.83	1.17	1.44	0.24
Ge	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.33	0.41	0.07	0.14	0.16	0.36	0.95	1.94
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.26	0.09	0.18	0.18	0.24	0.32	0.37	0.41
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.09	3.17	0.93	1.11	1.85	3.83	7.73	1.73
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.34	0.27	0.10	0.14	0.30	0.50	0.67	0.58
Rb	$\mu\text{g L}^{-1}$	9.56	0.93	8.76	9.10	9.29	9.75	10.90	1.51
Pb	$\mu\text{g L}^{-1}$								
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.50	0.53	0.09	0.16	0.32	0.65	1.26	1.55
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.32	0.24	0.10	0.17	0.26	0.41	0.66	1.23
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	16.59	1.23	15.20	15.73	16.73	17.59	17.71	-0.26
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.39	0.31	0.10	0.18	0.32	0.52	0.81	1.00
Tl	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.39	0.37	0.13	0.20	0.25	0.44	0.94	1.86
Tm	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.18	0.06	0.09	0.17	0.20	0.21	0.22	-1.94
U	$\mu\text{g L}^{-1}$				< 0.1				
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.14	0.78	7.47	7.77	7.90	8.27	9.26	1.56
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	13.51	24.49	0.27	0.73	1.77	14.54	50.20	1.99
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.14	2.08	0.10	0.10	0.10	1.14	4.27	2.00
Zr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.41	0.27	0.08	0.25	0.46	0.62	0.63	-0.59

Sampling was performed four times from Dec. 2008 to Sep. 2009.

② SiO₂

표선유역 지하수와 제주삼다수의 SiO₂ 농도의 중간값은 0.56 mmolL⁻¹ (33.6 mgL⁻¹), 0.48 mmol L⁻¹ (28.8 mgL⁻¹)로서 국내 먹는샘물 중간값 0.32 mmolL⁻¹ (19.2 mgL⁻¹)보다 각각 1.8배, 1.5배 높았다(Fig. 8). SiO₂ 농도는 규산염광물-지하수와 상호작용의 척도이며, 지하수체를 진단할 수 있는 척도라고 알려져 있다(Haines & Lloyd, 1985). 표선유역을 포함한 제주지역 지하수의 체류시간(residence time)이 내륙에 비해 짧은 점을 고려한다면(고 등, 2005, 2007), 표선유역의 불포화 중간층 및 포화대수층은 SiO₂가 신속하게 용해될 수 있는 수리지구화학적 환경이 형성되고 있음을 의미한다.

최근, 세계적 먹는샘물 브랜드인 피지워터를 통하여 SiO₂의 유용적 특성이 부각되고 있다(Kaplan, 2007). 다수의 연구자에 의해 SiO₂는 알루미늄의 체내흡수를 억제함으로써 알츠하이머병을 예방할 수 있는 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다(Edwardson, 1993; Gillette-Guoyonnet, 2007).

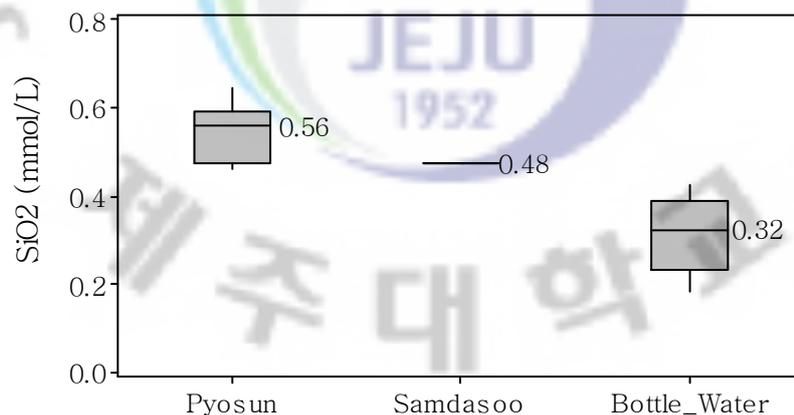


Fig. 8. Difference of concentration of SiO₂ in groundwater(n=16) of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Jeju Samdasoo and domestic bottled still water(n=11).

③ 미량원소

분석대상 미량원소 중에서 표선유역 지하수 및 제주삼다수와 국내 먹는샘물간에 차이를 보이는 화학종은 As, Rb, V, Sr, As 였다(Table 7, Table 8, Table 9).

As의 중간값은 표선유역 지하수 $0.74 \mu\text{gL}^{-1}$, 국내 먹는샘물 $1.98 \mu\text{gL}^{-1}$ 로 큰 차이를 보이고 있지는 않으나 국내 먹는샘물 1개 제품이 WHO 음용수 기준인 $10 \mu\text{gL}^{-1}$ 을 초과하고 있다. 안 등(2005, 2007)의 연구결과에 의하면, 국내 지하수와 먹는샘물에서 비소의 농도가 $10 \mu\text{gL}^{-1}$ 을 초과하는 경우가 많은 것으로 나타난 바 있다. 이는 내륙지역 다수의 지하수에서 함비소 광물과의 상호작용에 의해 비소 농도가 상승하는 것으로 파악되고 있다(김 등, 2009).

V의 중간값은 표선유역 지하수가 국내 먹는샘물에 비해 17배 높았다. 표선유역 지하수중 V는 제주전역 지하수 72개소에 대한 송 등(2008)의 모니터링 결과치의 중간값인 $11.2 \mu\text{gL}^{-1}$ 과 거의 유사하였다. 그러나, 제주지역 지하수중 V의 최고농도가 $50 \mu\text{gL}^{-1}$ 에 이르는 점을 감안하면 표선유역 지하수의 V는 농도는 제주전역 지하수의 평균적 수준임을 알 수 있었다. V는 일본 후지산 일대에서 취수된 바나듐 함량이 높은 지하수가 혈당저하 효과가 알려지면서 부각된 화학종이다(Shibuichi et al., 2006; Anke et al., 2005; Adachi et al., 2004; Kitta et al., 2003). 지하수중 V는 일반 대수층에 비해 일본의 후지산, 이탈리아의 에트나산 등 화산암반대수층에서 상대적으로 고농도로 검출된다(Giammanco et al., 1996; Giammanco et al., 1998; Aiuppa et al., 2000).

Sr은 국내 먹는샘물의 중간값이 표선유역 지하수에 비해 약 6.8배 높았다. Sr의 경우 국내 먹는샘물이 표선유역 지하수에 비해 높은데, 이는 물-광물 상호작용에서 Ca 등의 이온과 용존거동이 유사하기 때문인 것으로 보여진다(Fig. 17).

3) 주요이온의 농도비

표선유역 지하수와 국내 먹는샘물에 용존하고 있는 주요이온에 대해 K/Na,

Mg/Ca, (Na+K)/(Mg+Ca), SO₄/Cl 등의 농도비를 분석한 결과를 Table 10에 나타냈다.

K/Na, Mg/Ca, (Na+K)/(Mg+Ca)는 표선유역 지하수의 중간값이 0.15, 1.29, 0.76으로서 국내 먹는샘물의 중간값 0.06, 0.26, 0.42보다 각각 2.5, 5.0, 1.8배 높았다. 이는 표선유역의 지하수중 K가 Na에 비해, Mg가 Ca에 비해 상대적으로 농도가 높음을 나타낸다. 또한, 표선유역 지하수에는 알칼리금속과 알칼리토금속의 비율이 균형적으로 존재하고 있음을 나타낸다. 특히, 제주삼다수의 경우에는 (Na+K)/((Mg+Ca)값이 0.96으로서 알칼리금속과 알칼리토금속의 비율이 거의 동일하게 존재하였다.

SO₄/Cl 비에 대한 분석결과, 표선유역 지하수의 중간값은 0.22, 국내 먹는샘물의 중간값 1.39보다 약 6.3배 낮았다. 이는 표선유역 지하수중 SO₄ 농도가 매우 낮기 때문이다. 낮은 SO₄ 농도는 물맛을 높여주는 요인이 된다. 물 맛을 평가하는 지표는 의하면 Hashimoto et al.(1987)가 제안한 O-index가 흔히 사용되고 있는데, 송 등(2008)은 제주지역 지하수의 O-index가 높아 물 맛이 좋을 것으로 보고한 바 있다. O-index는 물 맛을 좋게 하는 성분인 Ca, K, SiO₂ 성분들의 함량의 합을 물 맛을 악화시키는 성분인 Mg, SO₄의 함량의 합으로 나눈 값이다.

Table 10. Median value of ratios among major ions of groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Samdasoo and domestic bottled still water.

	Groundwater in Pyosun	Samdasoo	Domestic bottled water
K / Na	0.15	0.18	0.06
Mg / Ca	1.29	1.27	0.26
(Na+ K) / (Ca+ Mg)	0.76	0.96	0.42
(Na+ K) / HCO ₃	0.61	0.67	0.39
(Ca+ Mg) / HCO ₃	0.79	0.70	1.03
SO ₄ / Cl	0.22	0.21	1.39

Ratios are in $\text{meqL}^{-1} / \text{meqL}^{-1}$

4) 수질유형

표고 200m 이상의 표선유역 지하수 16개소에 대한 수질유형 분석결과, Na-Mg-HCO₃와 Mg-Na-HCO₃ 유형이 대부분을 차지하였다(Table 11(a), Fig. 9). 제주삼다수의 수질유형은 Mg-Na-HCO₃ 형으로 분석되었다. 한국지질자원연구원(2007)은 제주지역 지하수중 Na와 Mg 농도비중이 높은 것은 현무암질 암석에서 풍화되기 쉬운 감람석, 휘석 등과 같은 철고토 광물에서 유래하기 때문인 것으로 보고한 바 있다.

반면, 국내 먹는샘물은 Ca-Na-HCO₃ 유형이 대부분이었으며, Ca-Mg-HCO₃, Ca-HCO₃ 유형도 일부 분석되었다(Table 11(b)). 이러한 결과는 Bong et al.(2009), 임(2004), 조 등(1998), 추 등(1998), 성 등(1998)에 의한 연구결과와 유사하였다.

Fig. 9에 도시된 표선유역 지하수의 수질유형 분포는 고 등(2005)과 현 등(2008)에 의해 제주전역 수질유형을 Piper diagram에 도시한 범위내에 포함되었다. 이는 표선유역의 지하수 수질이 제주지역에 비해 비교적 변화가 적음을 나타낸다.

Table 11. Water type of groundwater(n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l and domestic bottled still water.

(a) Groundwater(n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

Water type	Number	Water type	Number
Na-Mg-HCO ₃	10	Na-Ca-HCO ₃	1
Mg-Na-HCO ₃	4	Na-Mg,K-HCO ₃	1

Water type of Samdasoo was Na-Mg-HCO₃.

(b) Domestic bottled still water (n=11)

Brand	Place	Water type
D1	YunChun	Ca-Na-HCO ₃ , Ca-HCO ₃
G1	SangJu	Ca-Na-HCO ₃
G2	OgChun	Ca-Mg-HCO ₃
I1	YangJu	Ca-Na-HCO ₃
P1	GoeSan	Ca-Mg-HCO ₃
S2	NamYangJu	Ca-Na-HCO ₃
S3	SoonChang	Ca-Na-HCO ₃
S4	YangJu	Ca-Na-HCO ₃
S5	WanJu	Ca-Na-HCO ₃
S6	ChungWon	Ca-HCO ₃
Y1	HongChun	Ca-Na-HCO ₃

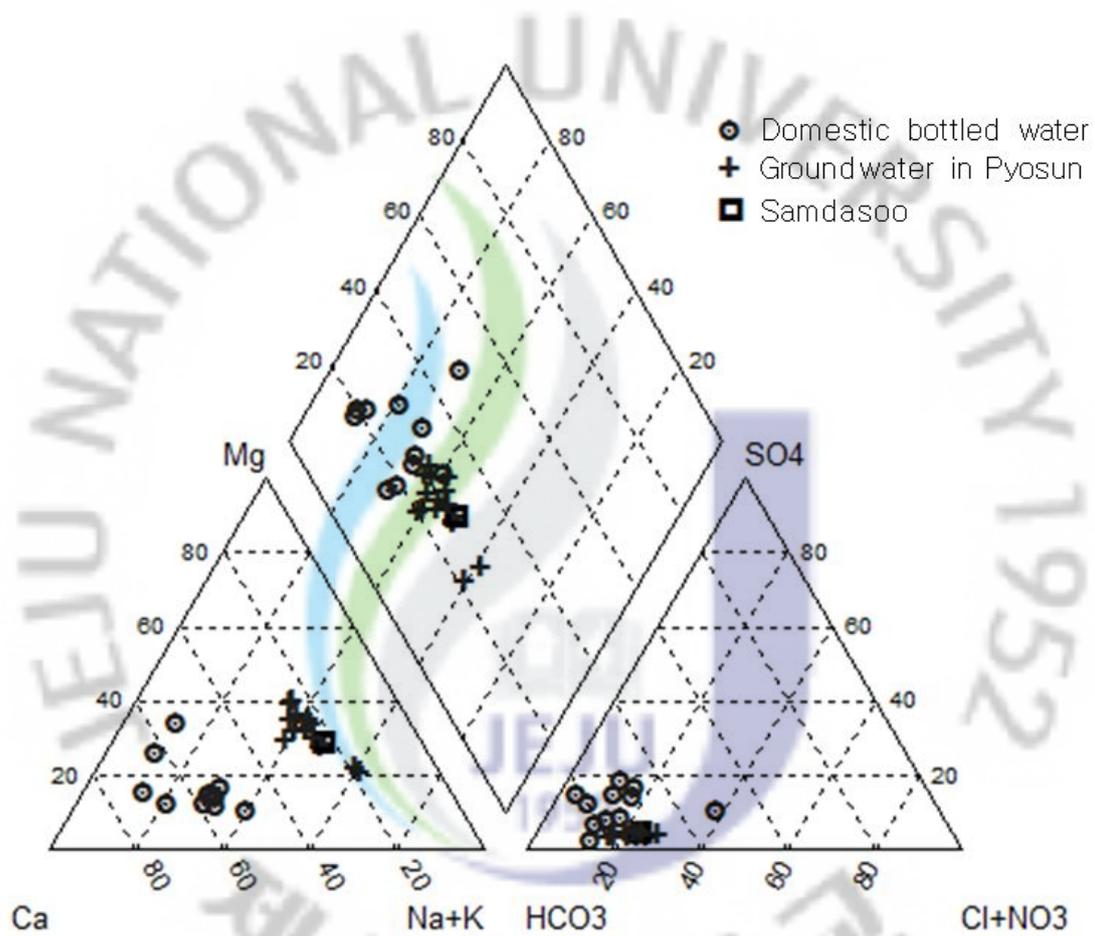


Fig. 9. Piper diagram showing water types of groundwater(n=16) in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l, Jeju Samdasoo and domestic bottled still water(n=11).



다. 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 용존 화학종 거동특성 비교

표선유역 지하수의 수질특성은 해안저지대와 중산간을 구분하는 표고 200m를 기준으로 변화를 보이고 있다. 특히, 200m 이하에서는 NO_3 의 농도상승, 해수침입 등의 오염요인이 일부 나타난다. 따라서, 주요이온, 실리카 및 미량원소에 대한 용존거동은 오염이 나타나지 않는 표고 200m 이상 지하수를 대상으로 분석하였다.

1) 주요 이온의 용존거동

① TDS와 주요이온과의 상관성

표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 TDS는 Ca, Mg, HCO_3 , SO_4 와 모두 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 10 (a)). 즉, 물-광물 반응에 의한 TDS 상승은 Ca, Mg, HCO_3 의 증가와 직접적으로 관련됨을 나타낸다.

K는 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물에서 TDS와 상관성을 보이지 않았으며, 주요 양이온중 농도가 가장 낮고 농도변화가 거의 없었다. K 농도의 변동폭이 작은 것은 대수층내에서 점토광물이나 음전하를 띠는 콜로이드 입자에 나트륨보다 훨씬 강하게 흡착되거나 광물의 구조내에 치환되어 들어감으로써 용해도가 제한되기 때문이다(Join et al., 1997). 또한, K는 SiO_2 와 같이 신속히 최대 용해도에 도달하는 특성을 가지고 있다(Frengstad et al., 2001). 표선유역 지하수중 R-014 관정에서 K 이온의 농도가 비정상적으로 높은 것은 대수층의 수리지구화학적 특성이 국지적으로 변화되었기 때문으로 보여진다. R-014 관정은 표고 350m 부근 녹산봉 하부에 위치하며, 농업활동 등 인위적 K 부하요인은 없는 것으로 파악되었다.

Na는 국내 먹는샘물의 경우 TDS와 상관성을 보이지 않았다(Fig. 10 (b)). Na와 TDS간 상관성은 취수지역별로 2 가지 형태의 거동을 보였다. 이는 먹는샘물 G2, P1, S6의 대수층에서 물-광물 반응에 의해 용해되는 Na의 농도가 Ca에 비해 낮기 때문인 것으로 파악된다. 이 & 전(1997)에 의한 국내 먹는샘물 개발지역의 수리지구화학적 특성에 대한 연구결과에서도 Na를 공급할 수 있는 기원광물이

빈약한 대수층에서 Na 거동은 TDS와 무관하게 이루어지는 것으로 제시되었다.

(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

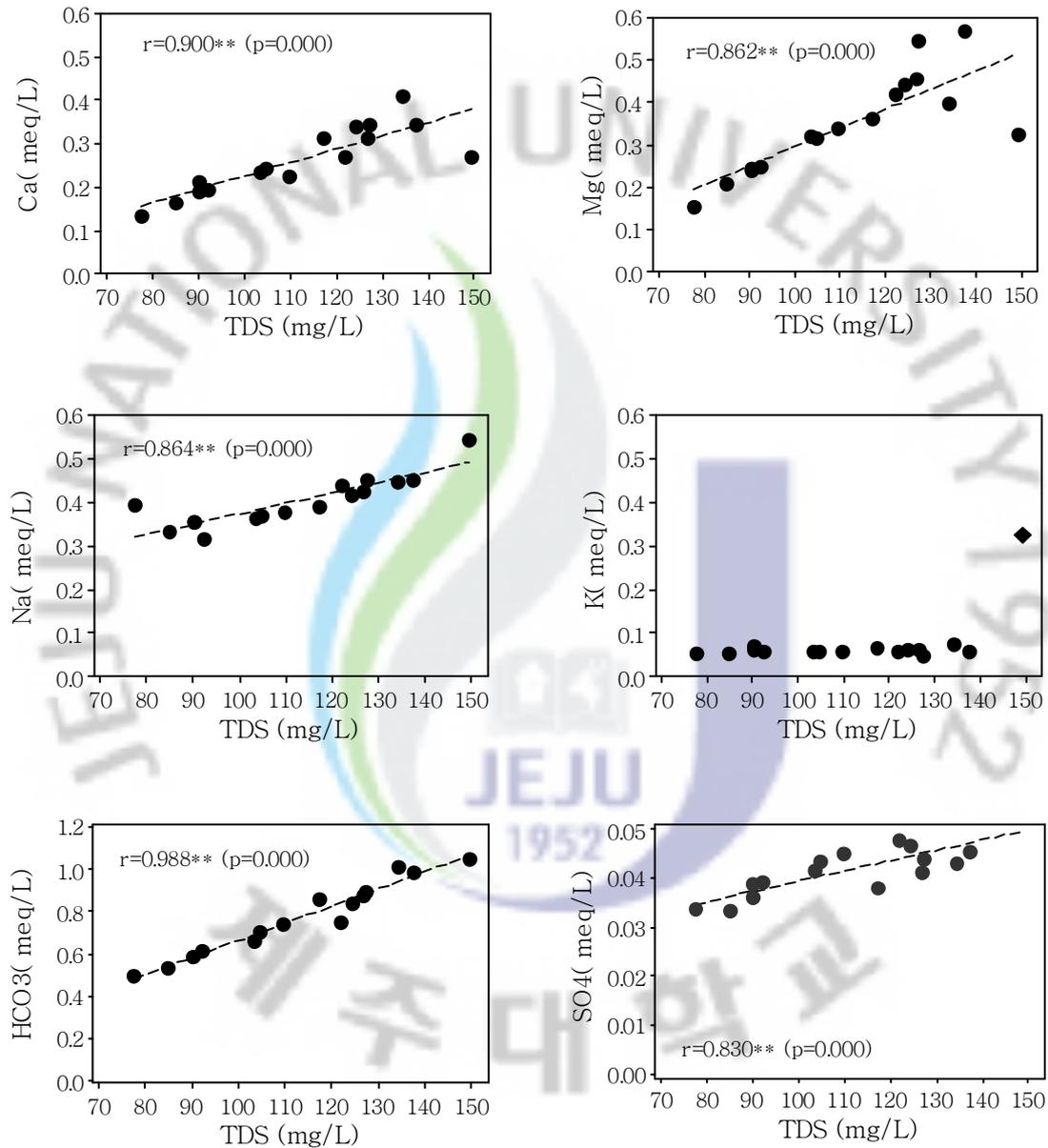


Fig. 10. Contribution of major ions to TDS in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled still water (b).

◆ represents R-140 in Pyosun watershed located at 350m a.s.l.

(b) Domestic bottled water.

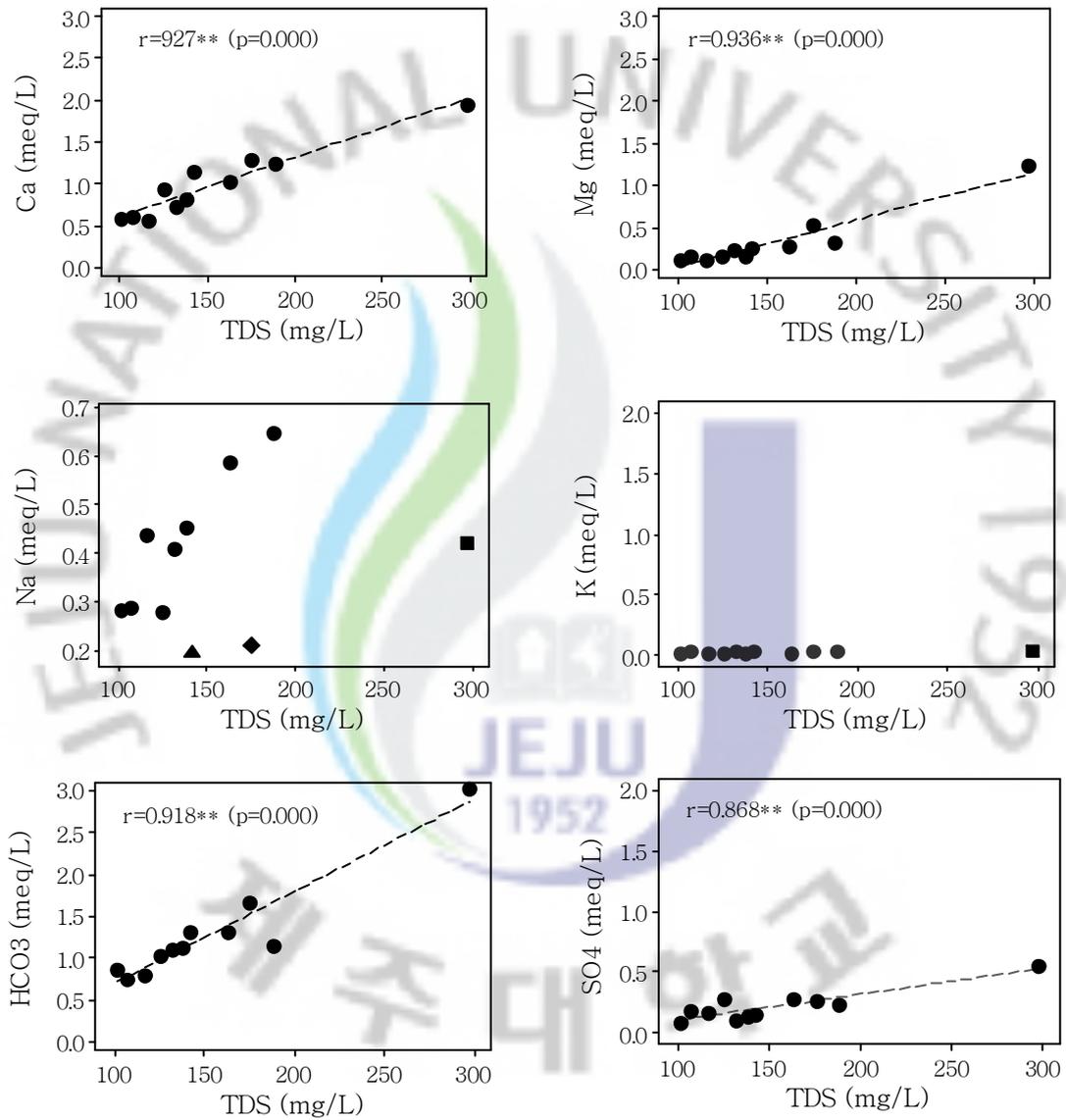


Fig. 10. Continued.

■, ◆, ▲ represent G2, P1, S6, respectively.

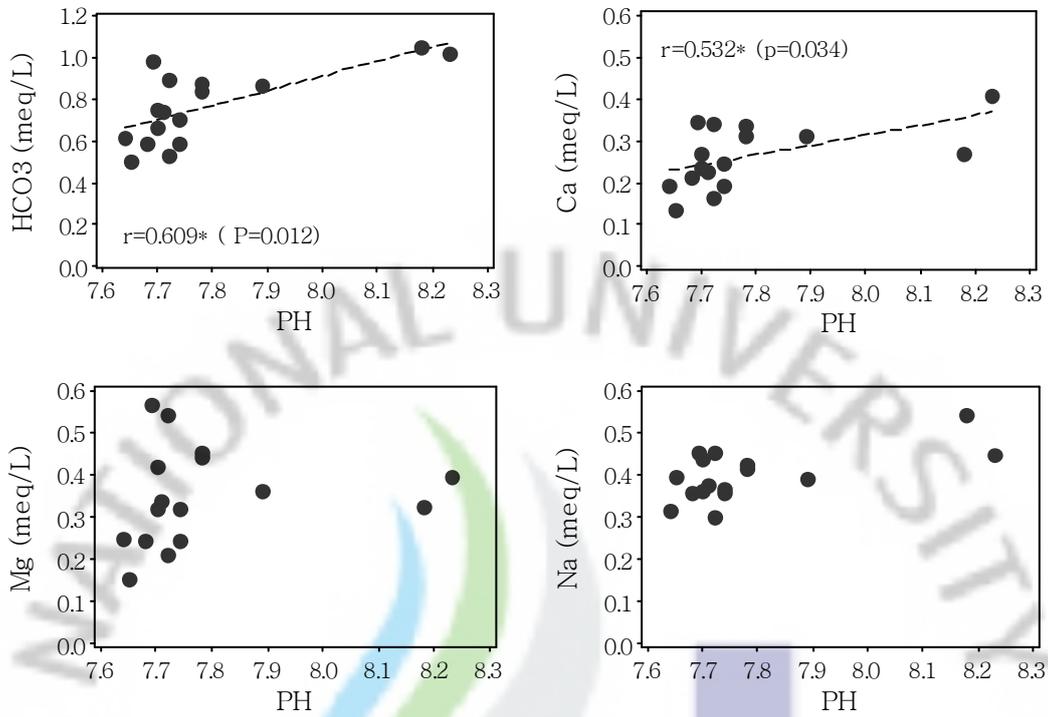


② pH와 주요이온과의 상관성

표선유역 지하수에서 pH와 HCO_3 간에는 양의 상관성을 나타낸다(Fig. 11 (a)). 이는 광물-물 반응에 의해 H^+ 소비됨으로써 pH가 증가하고, 더불어 HCO_3 농도가 증가하기 때문인 것으로 보여진다(Frengstad et al., 2001). 표선유역 지하수에서 HCO_3 , Ca, Mg, Sr은 pH 상승에 따라 농도가 지속적으로 증가하다가 pH가 8.2 이상인 2개소 지하수에서는 용해도가 감소하는 경향이였다. 이는 pH가 상승하면서 Ca, Mg, Sr의 침전과 1가 이온과의 양이온 교환에 의해 농도가 감소되는 것으로 보여진다(Frengstad et al., 2001). pH 증가에 따른 Mg 농도상승폭은 Ca에 비해 큰 것으로 나타났다. 이는 표선유역 대수층에서 Mg의 용해도가 Ca에 비해 높음을 나타낸다. 또한, pH와 알칼리토금속간에 용해도의 의존성도 영향을 미칠 것으로 보여진다. Frengstad et al.(2001)는 노르웨이 전역의 지하수에 대한 모니터링 결과를 통하여 Mg는 Ca에 비해 pH에 증가에 따른 침전현상이 느리게 진행된다고 보고하였다.

국내 먹는샘물의 경우는 표선유역 지하수에서 pH 상승에 따라 HCO_3 , Ca, Mg, Sr 농도가 감소하는 현상은 관찰되지 않았다(Fig. 11 (b)). 이는 시험 대상 국내 먹는샘물의 pH가 7.8 이하로 침전을 일으키기에는 비교적 낮기 때문으로 보여진다.

(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.



(b) Domestic bottled water.

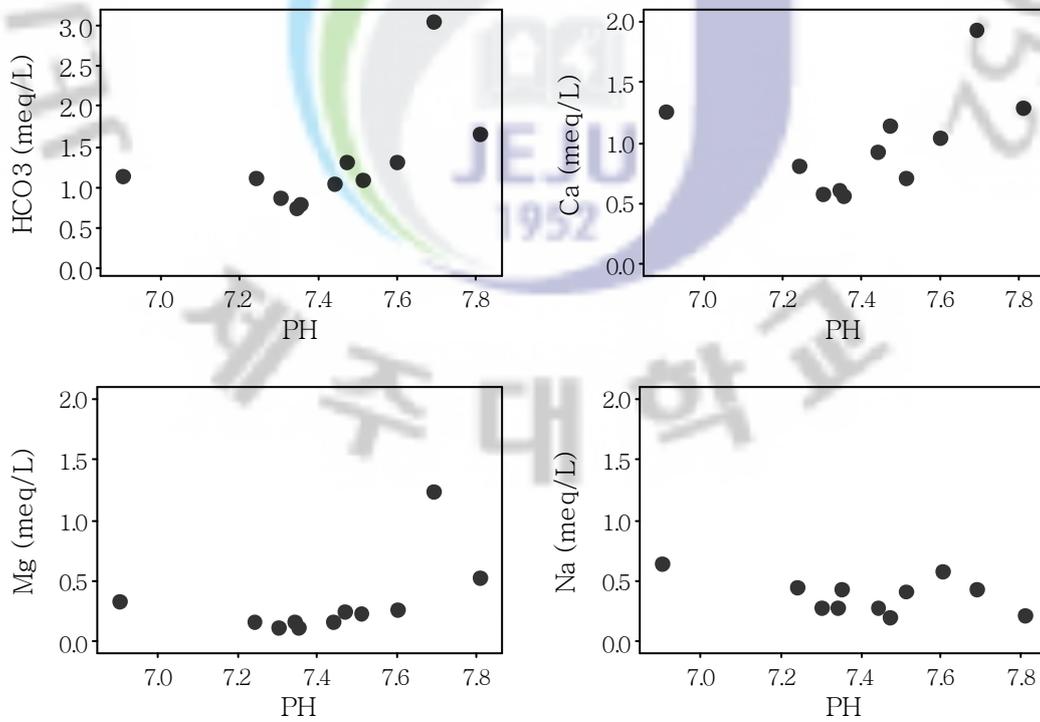


Fig. 11. Relationship of pH with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

③ 알칼리토금속의 용존거동

표선유역 지하수에서 Ca-Mg, Ca-HCO₃, Mg-HCO₃간에는 상관성이 높았다(Fig. 12 (a)). 이는 Ca, Mg, HCO₃간 용존거동이 유사하며, Ca, Mg, HCO₃가 용존이온 농도 증가에 직접적으로 기여하고 있음을 나타낸다.

국내 먹는샘물에서도 Ca-Mg, Ca-HCO₃, Mg-HCO₃간에 높은 상관성을 보였다(Fig. 12 (b)). 이는 임 (2004)에 의한 국내 먹는샘물 56종 수질분석 결과와 유사한 경향이였다. 시험대상 국내 먹는샘물중 Ca, Mg, HCO₃간 높은 상관성은 이들 화학종들의 용존거동이 유사함을 나타낸다. pH와 HCO₃도 비교적 높은 양의 상관성($r=0.609$)을 보였다. 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물중 Ca, Mg, HCO₃의 용존거동은 유사한 것으로 파악되었다.

(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

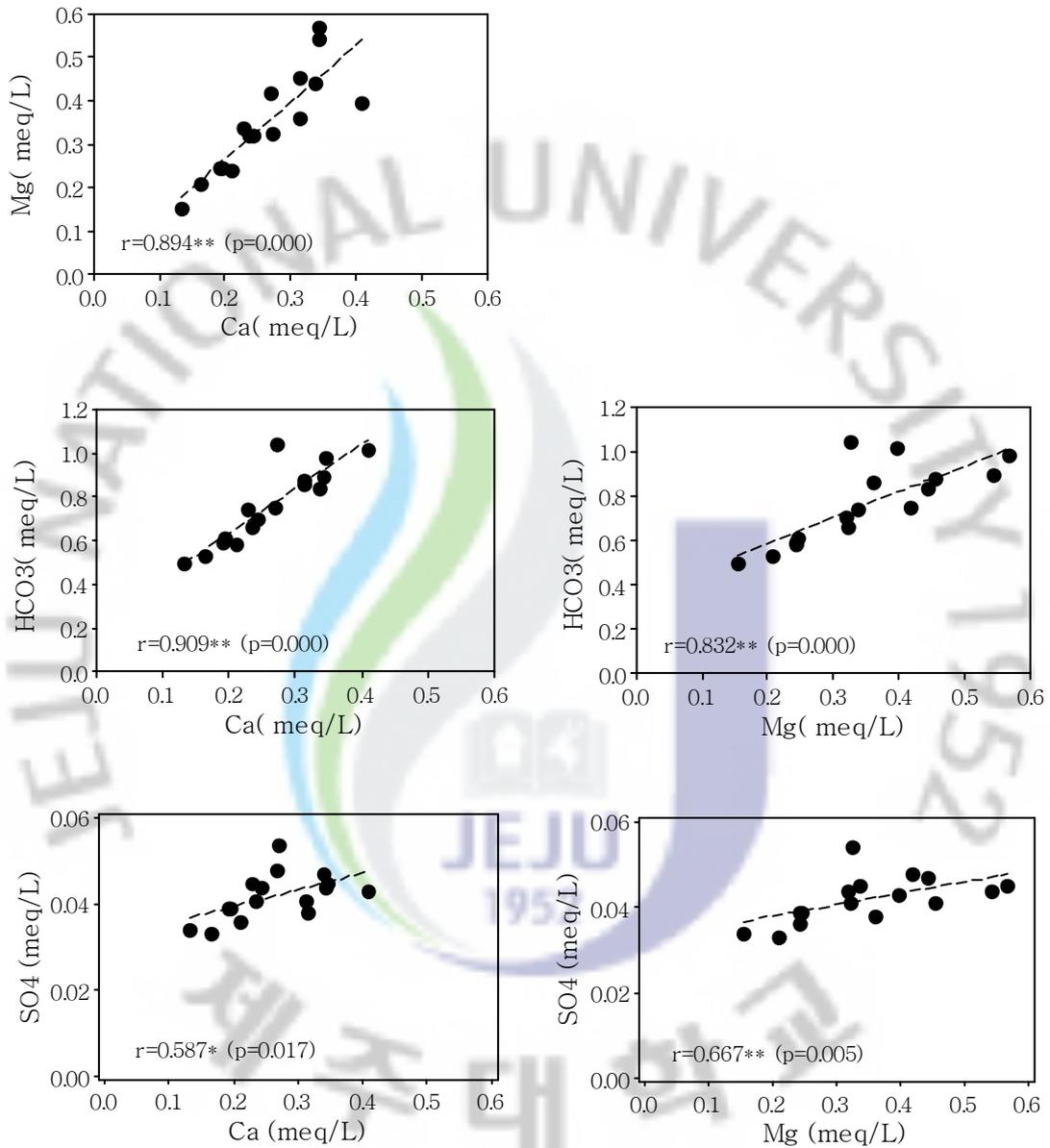


Fig. 12. Relationship of Ca and Mg with other major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

(b) Dometic bottled still water.

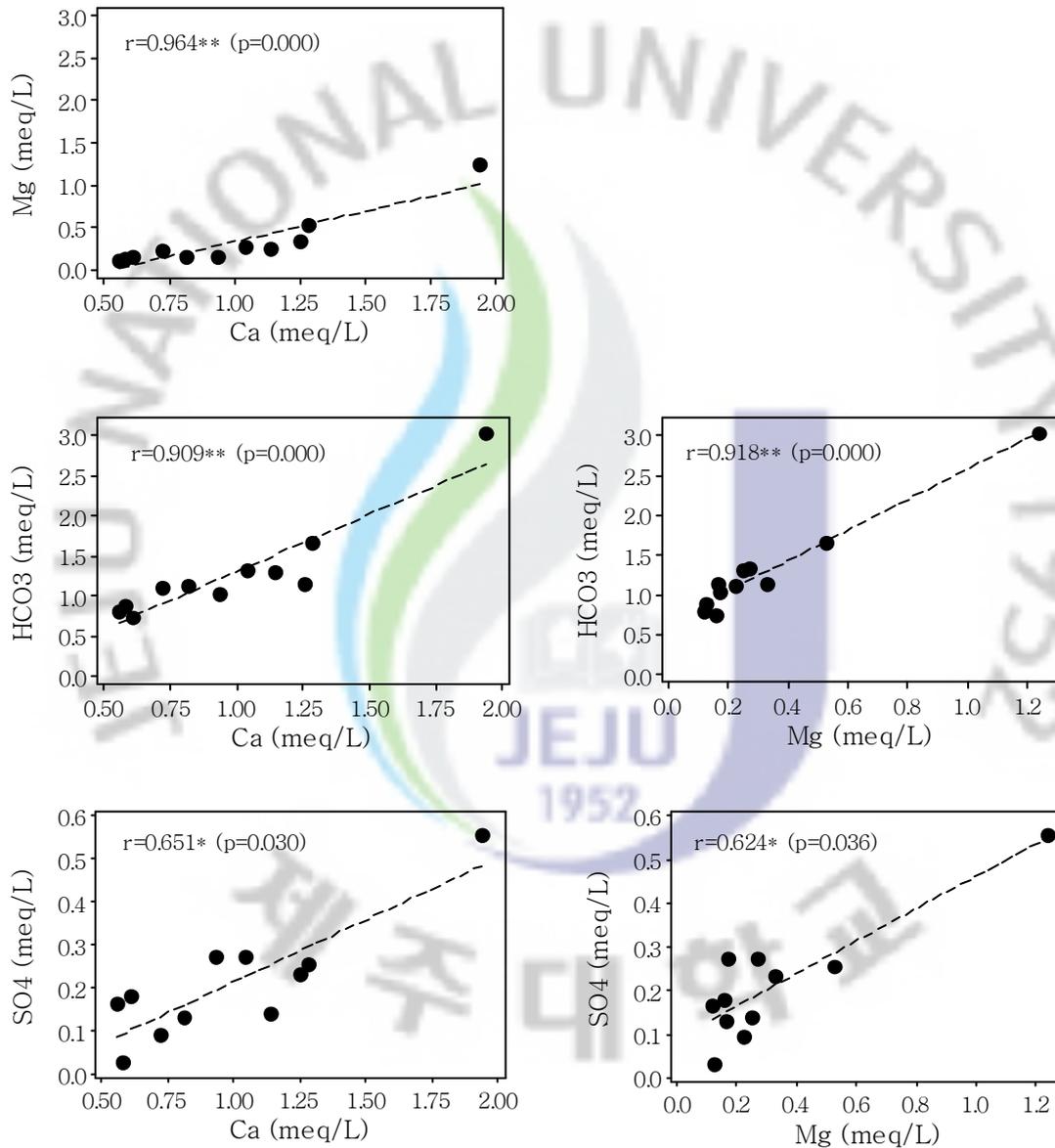


Fig. 12. Continued

④ 알칼리 금속의 용존거동

표고 200m 이상의 중산간지역 지하수에서 HCO_3 , TDS, Ca, Mg는 Na와 높은 양의 상관성을 보였다(Fig. 13 (a)). Na의 농도범위는 $0.32\sim 0.55 \text{ meqL}^{-1}$ 였다. Ca과 Mg의 농도범위가 각각 $0.13\sim 0.41 \text{ meqL}^{-1}$, $0.15\sim 0.57 \text{ meqL}^{-1}$ 인 점을 감안하면 Na는 Ca와 Mg에 비해 최저값이 높고 농도 변동폭이 작음을 알 수 있다. 즉, 표선유역 지하수중 Na는 Ca와 Mg에 비해 지하수로의 용해속도가 빠름을 나타낸다. 이는 고 등(2007b)이 제주전역 지하수는 주요이온중 Na 농도가 가장 높고 농도 변동폭이 작다는 연구결과와 유사하다. 주요 양이온 중에서 현무암질 대수층에서의 용해도와 이동성은 대체적으로 Na가 가장 높은 것으로 알려져 있으며, 이는 풍화되기 쉬운 화산암 유리질(volcanic glass)이 분포하고 있기 때문인 것으로 해석되고 있다(Aiuppa et al., 2000; Gislason et al., 2006; Chasawick et al., 2003; Das & Krishnaswami, 2007). Gislason & Eugster(1987)은 $25\sim 60^\circ\text{C}$ 에서의 용해도 시험에서, 현무암 유리질(basaltic glass)은 결정질 현무암에 비해 10~15배 빨리 용해되는 것으로 보고한 바 있다.

Pawar(2008)은 현무암을 기반암으로 하는 대수층에서 주요 양이온 성분은 감람석, 휘석 및 사장석과 지하수의 상호작용에 의해 형성되며, 이 경우 HCO_3 는 Na, Mg 및 Ca와 상관성이 높다고 보고한 바 있는데, 표선유역 지하수는 이에 부합되었다. 따라서, 표선유역 지하수는 현무암질 화산암반수의 수질특성을 나타낸다고 할 수 있다.

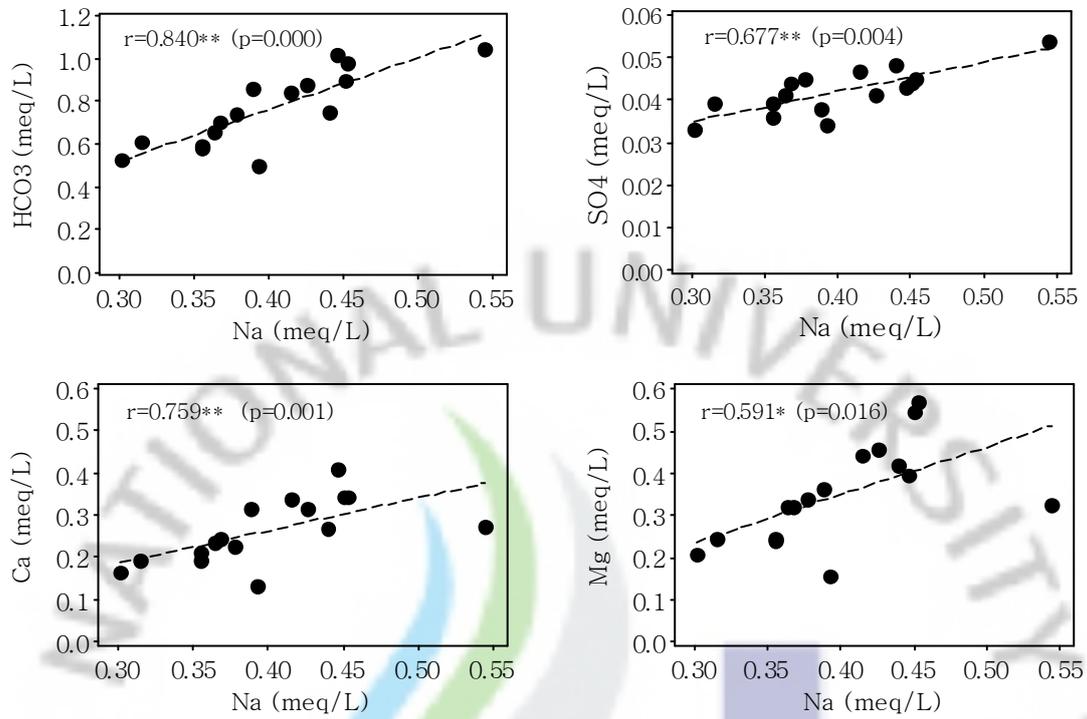
국내 먹는샘물중 Na는 취수지역별로 2 가지 형태의 용존거동을 보였다(Fig. 13 (b)). 이는 시험대상 먹는샘물중 G2, P1, S6에서는 Na 농도가 Ca, Mg, HCO_3 에 비해 상대적으로 낮았기 때문으로 파악된다. 즉, 먹는샘물 G2, P1, S6의 대수층에서는 물-광물 반응에 의해 용해되는 Na의 농도가 낮은 것으로 파악된다. 임(2004)과 추 등(1998)이 제시한 바에 의하면, G2, P1, S6은 옥천변성암계 지질에 속하는 것으로 파악되었으며, 옥천변성암계 먹는샘물군의 수질특성을 나타냈다. 옥천계 변성암 지역의 먹는샘물 원수의 수질은 탄산염의 용해작용에 의하여 영향을

받는다고 알려져 있다(추 등, 1998). 탄산염광물이 대수층의 주요구성 광물인 경우 지하수중 Na 용존량은 Ca에 비해 크게 떨어지게 된다.

표선유역 지하수의 경우 SO_4 의 농도는 $0.033\sim 0.054 \text{ meqL}^{-1}$ ($3.2\sim 5.2 \text{ mgL}^{-1}$)로 농도변화폭이 작았으며, Na와 SO_4 간에는 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 13 (a)). 반면, 국내 먹는샘물의 경우 SO_4 농도는 $0.03\sim 0.56 \text{ meqL}^{-1}$ ($2.9\sim 53.8 \text{ mgL}^{-1}$)로서 표선유역 지하수에 비해 농도 변화폭이 컸으며, Na와 SO_4 간에는 상관성을 나타내지 않았다(Fig. 13 (b)). 이는 국내 먹는샘물의 경우 SO_4 의 용존거동이 Na보다는 Ca와 Mg와 같은 알칼리토금속과 유사함을 보여준다.



(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.



(b) Domestic bottled still water.

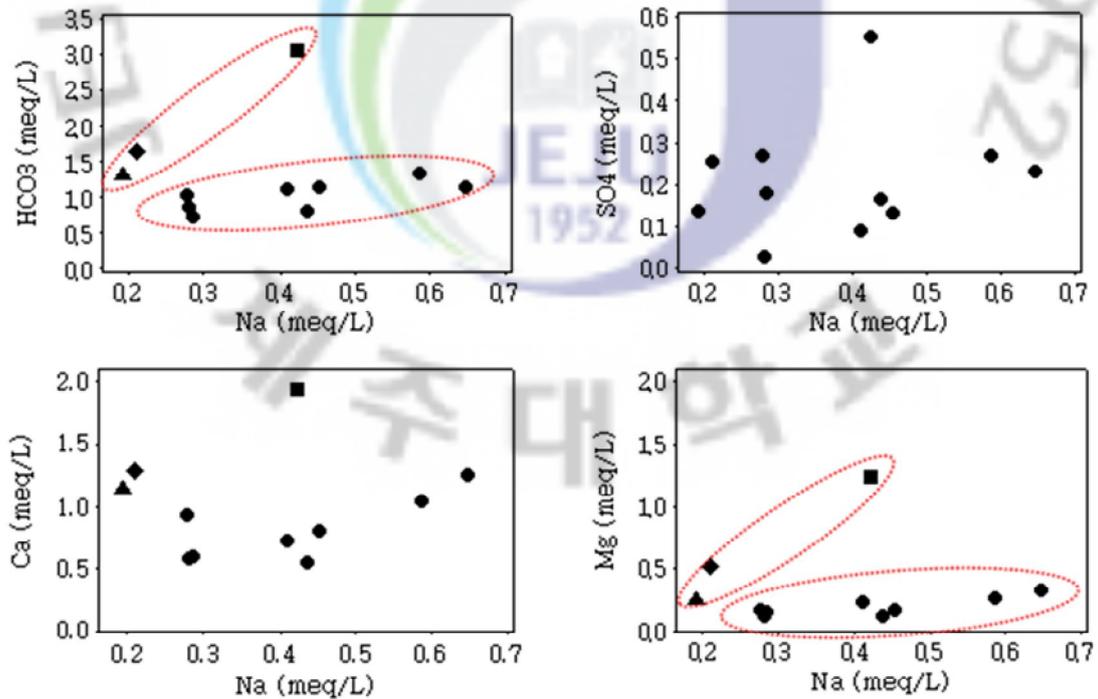


Fig. 13. Relationship of pH with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

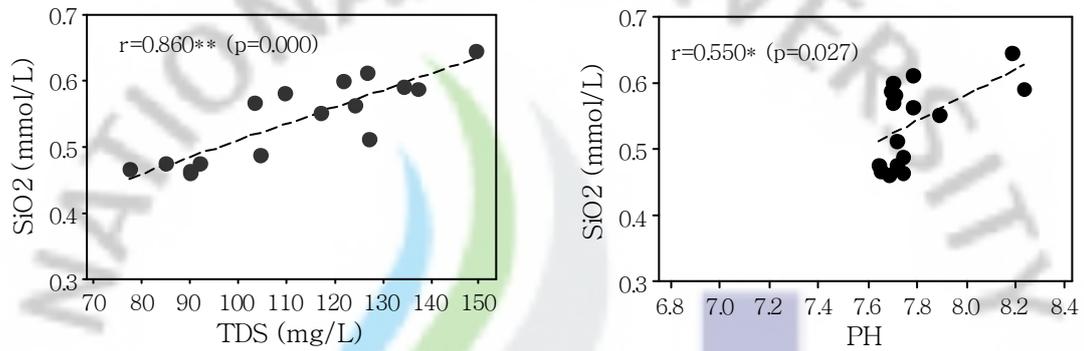
■, ◆, ▲ represent G2, P1, S6, respectively.

2) SiO₂ 의 용존거동

표선유역 지하수중 SiO₂는 TDS와 양의 상관성을 보였으나, 국내 먹는샘물에서는 상관성이 없었다(Fig. 14). 표선유역 지하수중 SiO₂와 양의 상관성을 보이는 화학종은 Na, Ca, Mg, HCO₃ 였다(Fig. 14 (a), (b)). 반면, 국내 먹는샘물중 SiO₂ 농도는 Na와 양의 상관성을 보였으며, SiO₂ 농도 증가에 따라 Ca, Mg, HCO₃가 감소하는 경향을 보였다. 이는 국내 먹는샘물중 SiO₂의 용존거동은 표선유역 지하수와는 달리 Ca, Mg보다는 Na와 유사함을 나타낸다. 표선유역 지하수중 SiO₂는 pH와 양의 상관성을 나타냈으나, 국내 먹는샘물에서는 상관성을 나타내지 않았다.

이러한 결과는 표선유역 중산간지대 대수층에서 물-암석 상호작용에 의해 SiO₂, HCO₃, Ca, Mg 및 Na가 지하수에 동시에 용해되고 있음을 지시한다.

(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.



(b) Domestic bottled water.

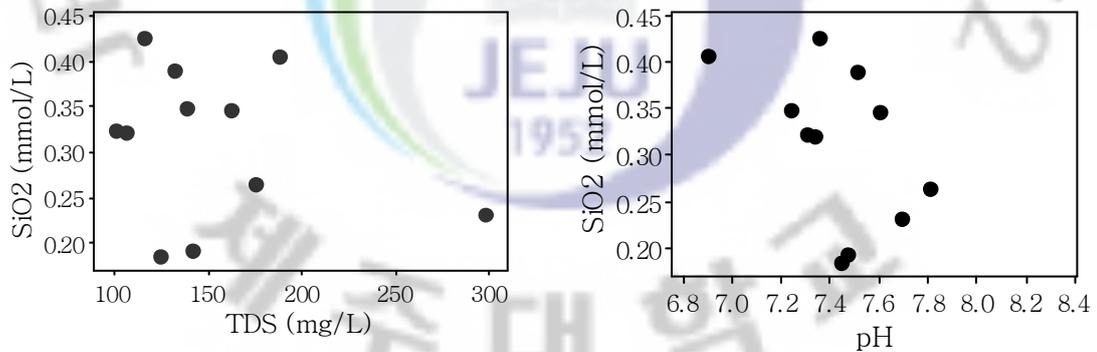
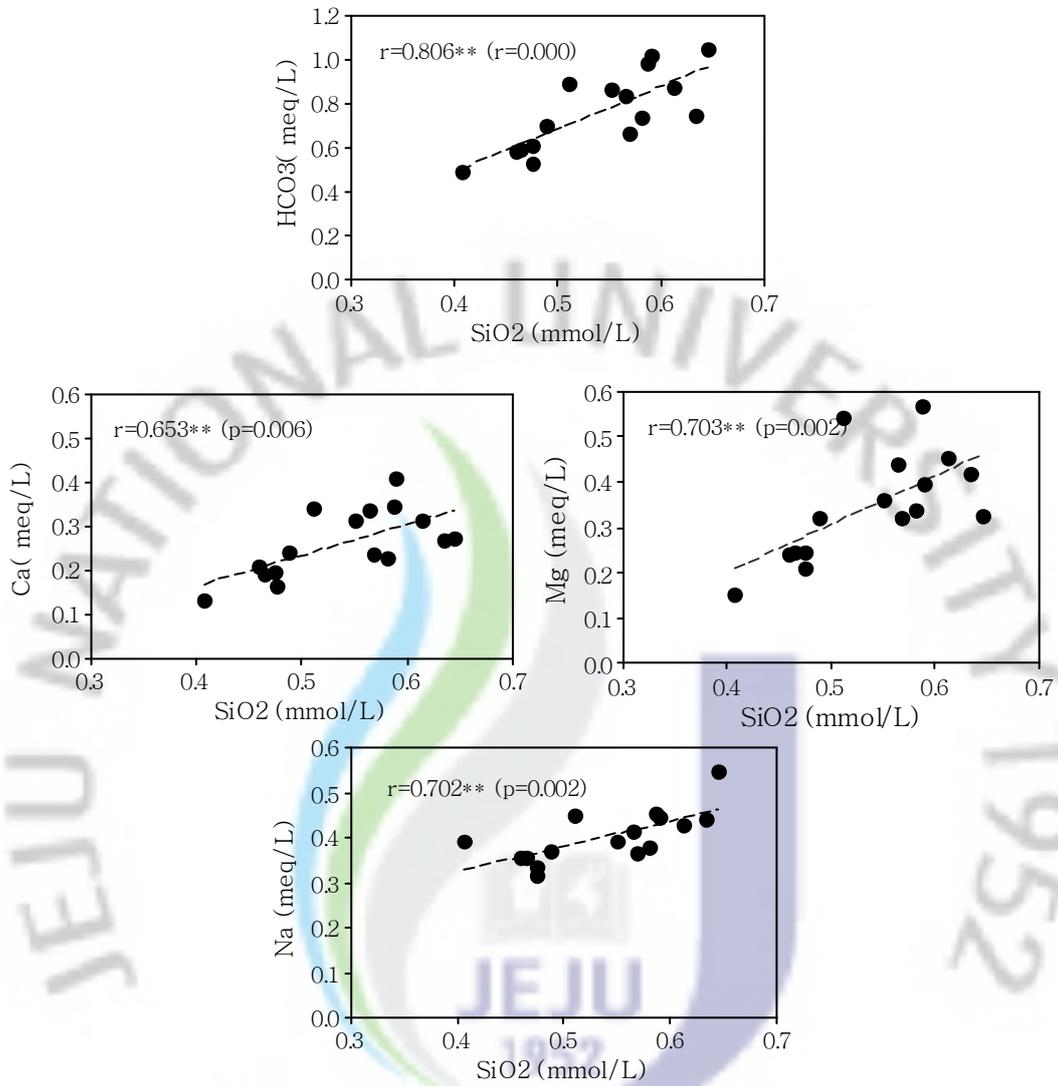


Fig. 14. Relation of pH with SiO₂ in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

(a) Groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.



(b) Domestic bottled water.

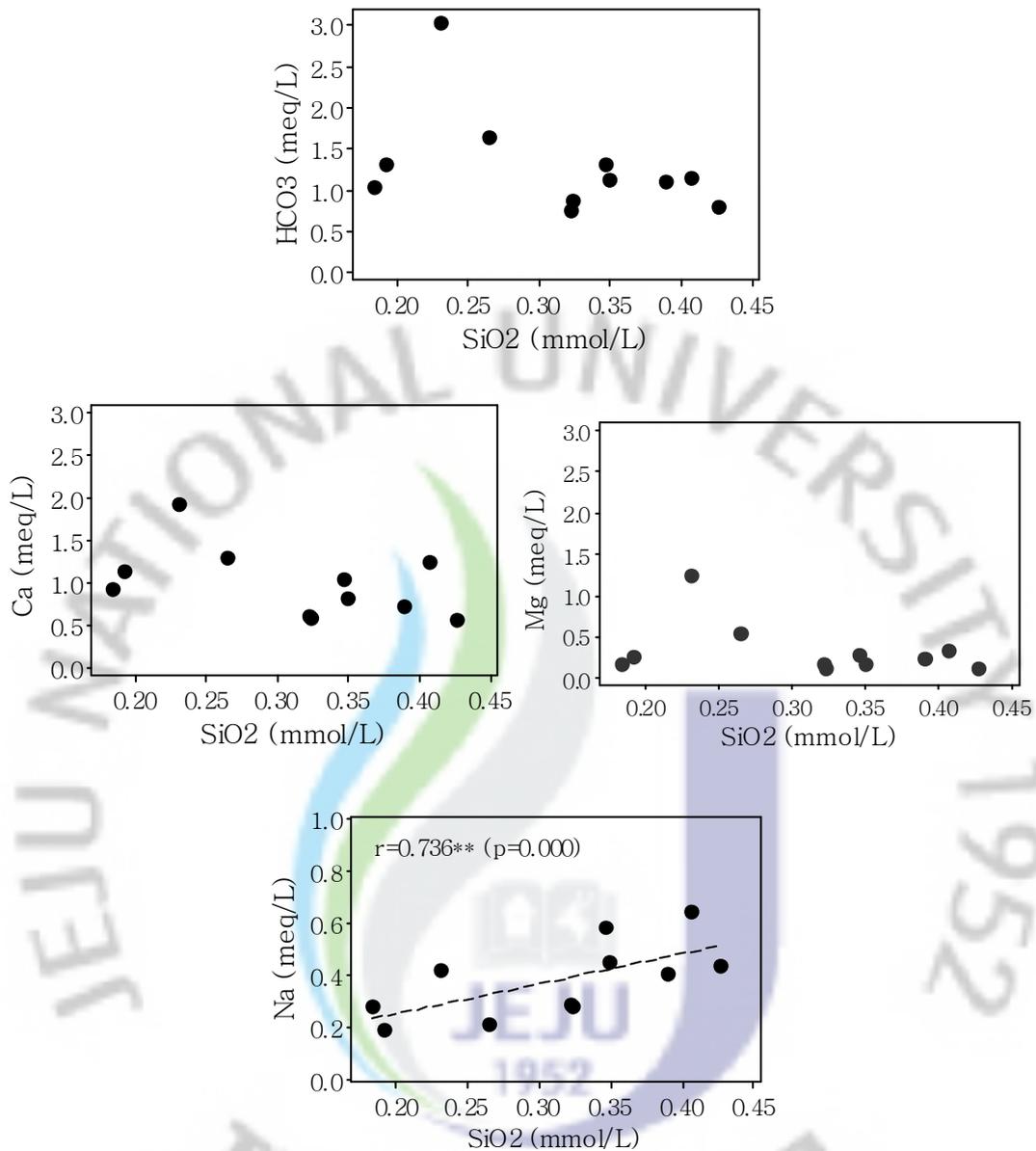


Fig. 15. Relationship of SiO₂ with major ions in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m (a) and domestic bottled water (b).

3) 미량원소의 용존거동

① 미량원소와 TDS와의 상관성

표선유역 지하수와 국내 먹는샘물중 Cr과 Sr은 TDS와 양의 상관성을 보였다(Fig. 16). Ba은 표선유역 지하수에서 양의 상관성을 나타냈으며, Rb과 V은 국내 먹는샘물에서 양의 상관성을 나타냈다. 이러한 결과는 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물중 미량원소의 용존거동은 화학종에 따라 다른 차이를 보여준다.

(a) Groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

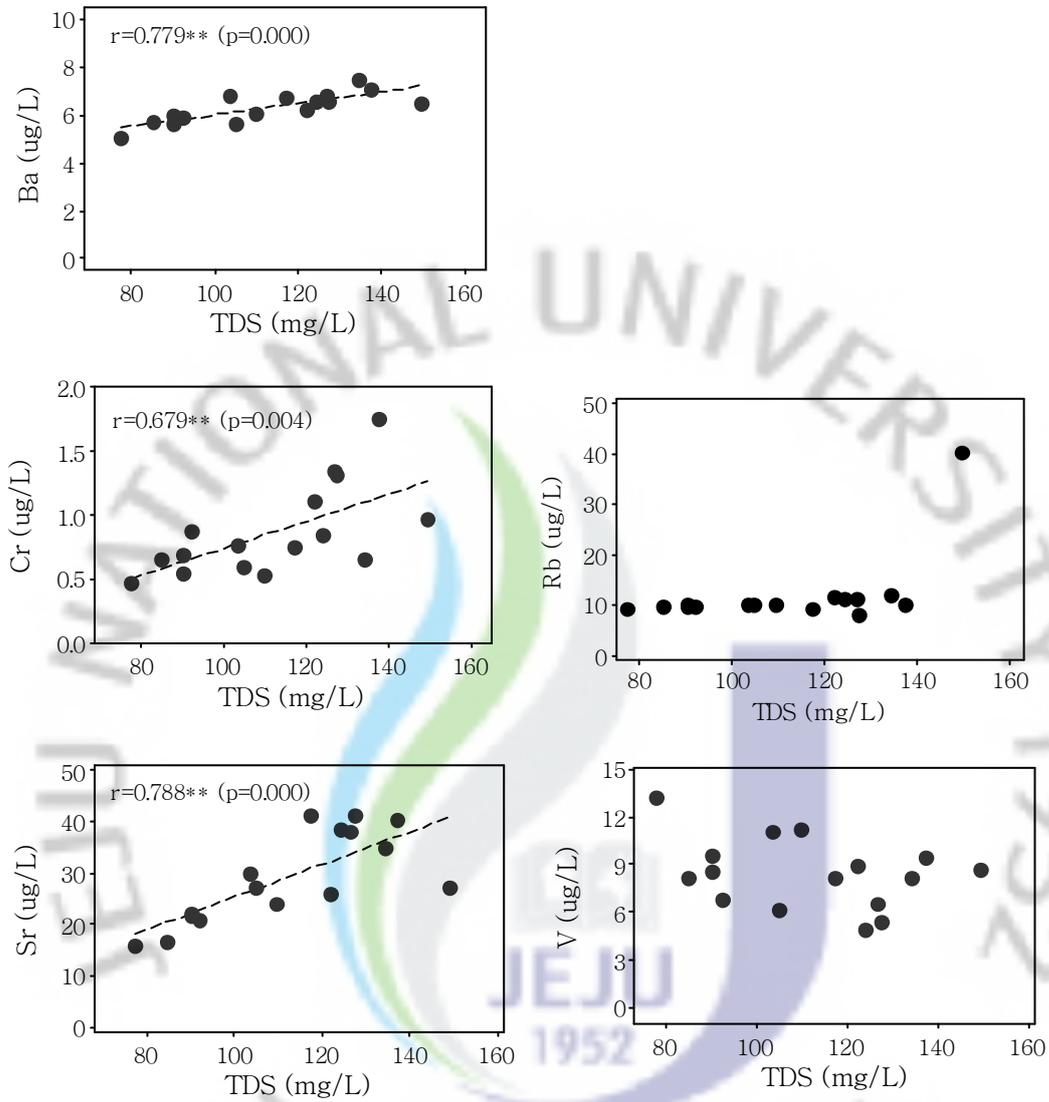


Fig. 16. Relationship of TDS with minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

(b) Domestic bottled still water.

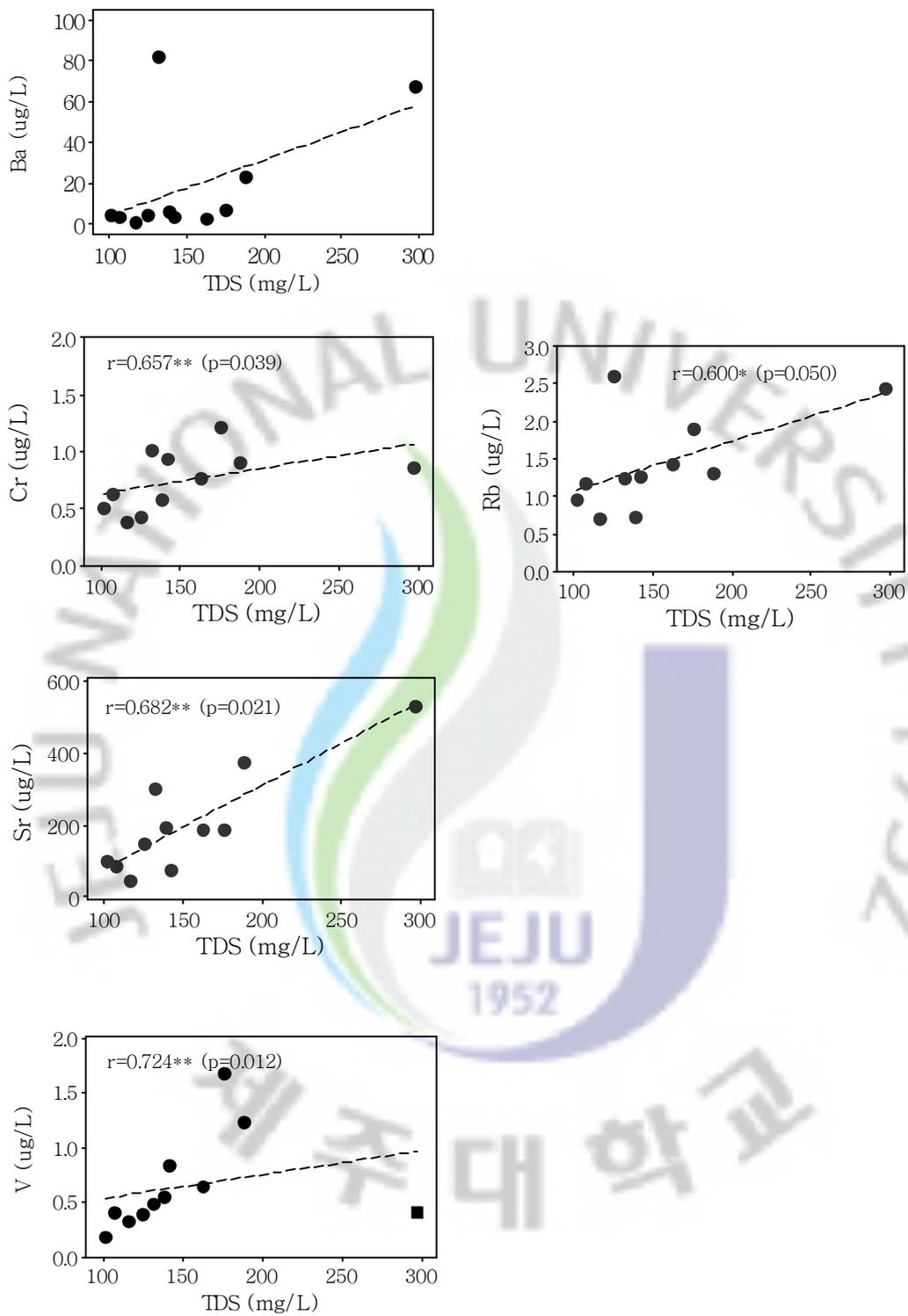


Fig. 16. Continued.

Rectangular dot represents P1, domestic bottled water.



② Sr의 용존거동

표선유역 중산간지대 지하수중 Sr은 Ca, Mg, Na, HCO₃, SiO₂과 양의 상관성을 보였다(Fig. 18(a)). 또한, Sr은 미량원소 중에서 유일하게 pH와 양의 상관성을 보였다(Fig. 17). 이러한 결과는 표선유역 지하수중 Sr이 물-광물 상호작용에 의해 용해되며, 주요 양이온중 Ca 및 Mg와 용존거동이 유사함을 나타낸다. 현무암질 대수층에서 사장석류 암석은 Sr 뿐만 아니라 Ca와 Mg의 주요 공급원으로 알려져 있다(Das & Krishnaswami, 2007). Sr은 미량원소 중에서 Ba, Cr과는 양의 상관성, Al과는 음의 상관성을 보였다(Fig. 18(a)).

국내 먹는샘물중 Sr은 TDS, Mg와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 18(b)). Sr은 Ca와 HCO₃와 상관성을 보이지는 않았지만 Sr 증가에 따라 Ca와 HCO₃도 증가하는 경향이였다. 따라서, 국내 먹는샘물에서 Sr은 물-암석 반응과정에서 용이하게 지하수로 용해됨을 나타낸다. 탄산염 광물에는 Ca와 더불어 Sr 풍부하게 포함되어 있어 Ca와 Sr의 지구화학적 거동이 동일한 것으로 알려져 있다(Negrel & Lachassagne, 2000; Markovic et al., 2006). Sr은 미량원소 중에서는 Ba와 양의 상관성을 보였다(Fig. 18(b)).

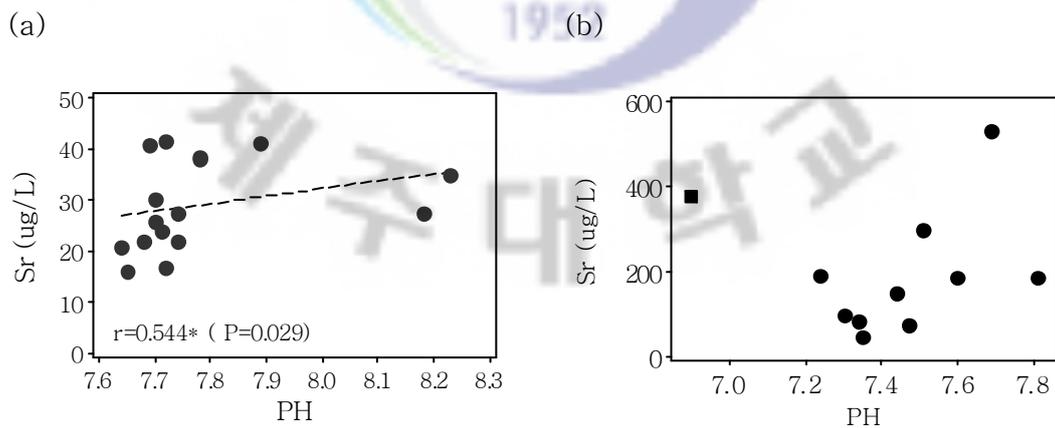
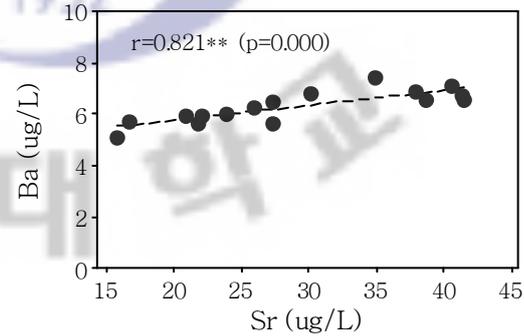
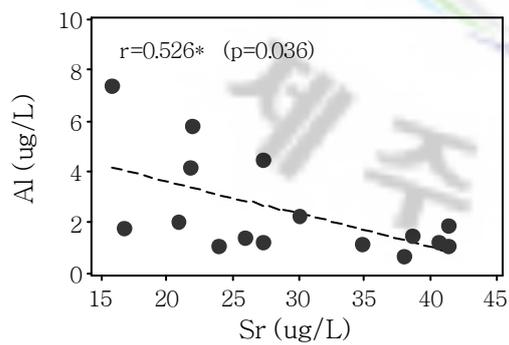
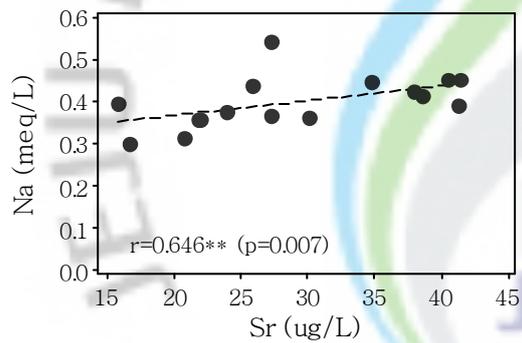
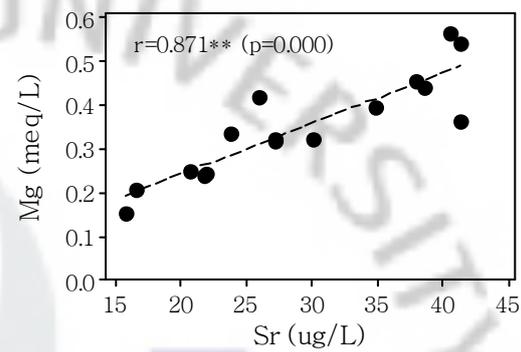
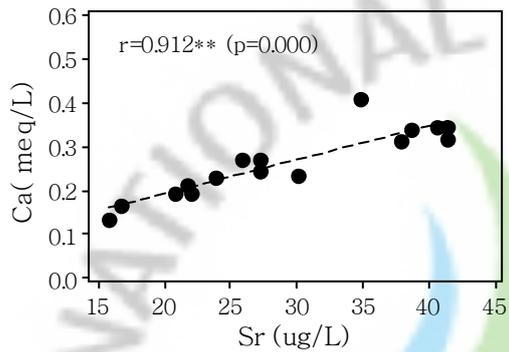
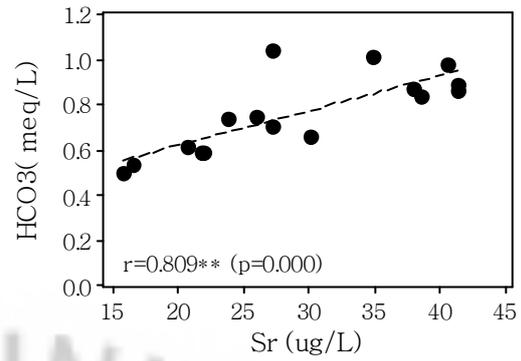
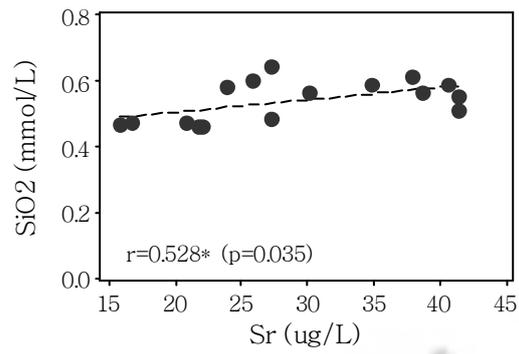


Fig. 17. Relationship of pH with Sr in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

■ represents I1(YangJu), domestic bottled water.

(a) Groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.





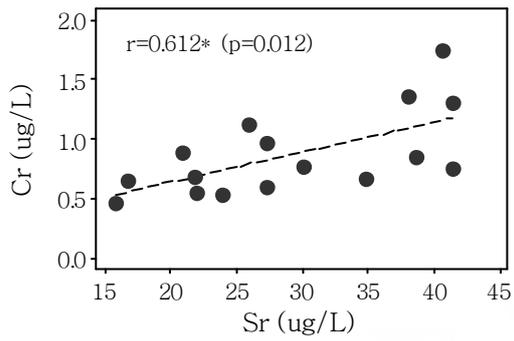
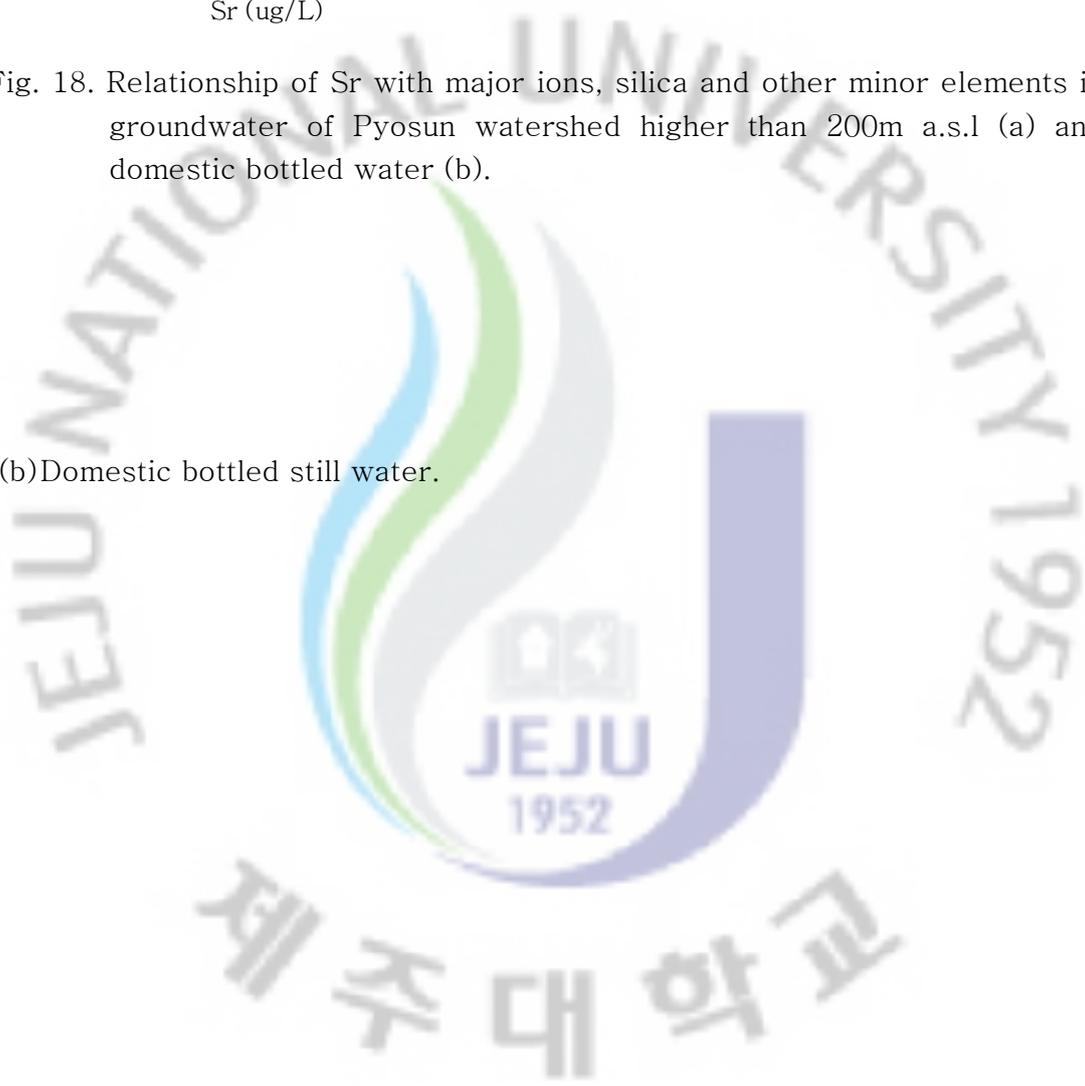


Fig. 18. Relationship of Sr with major ions, silica and other minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

(b) Domestic bottled still water.



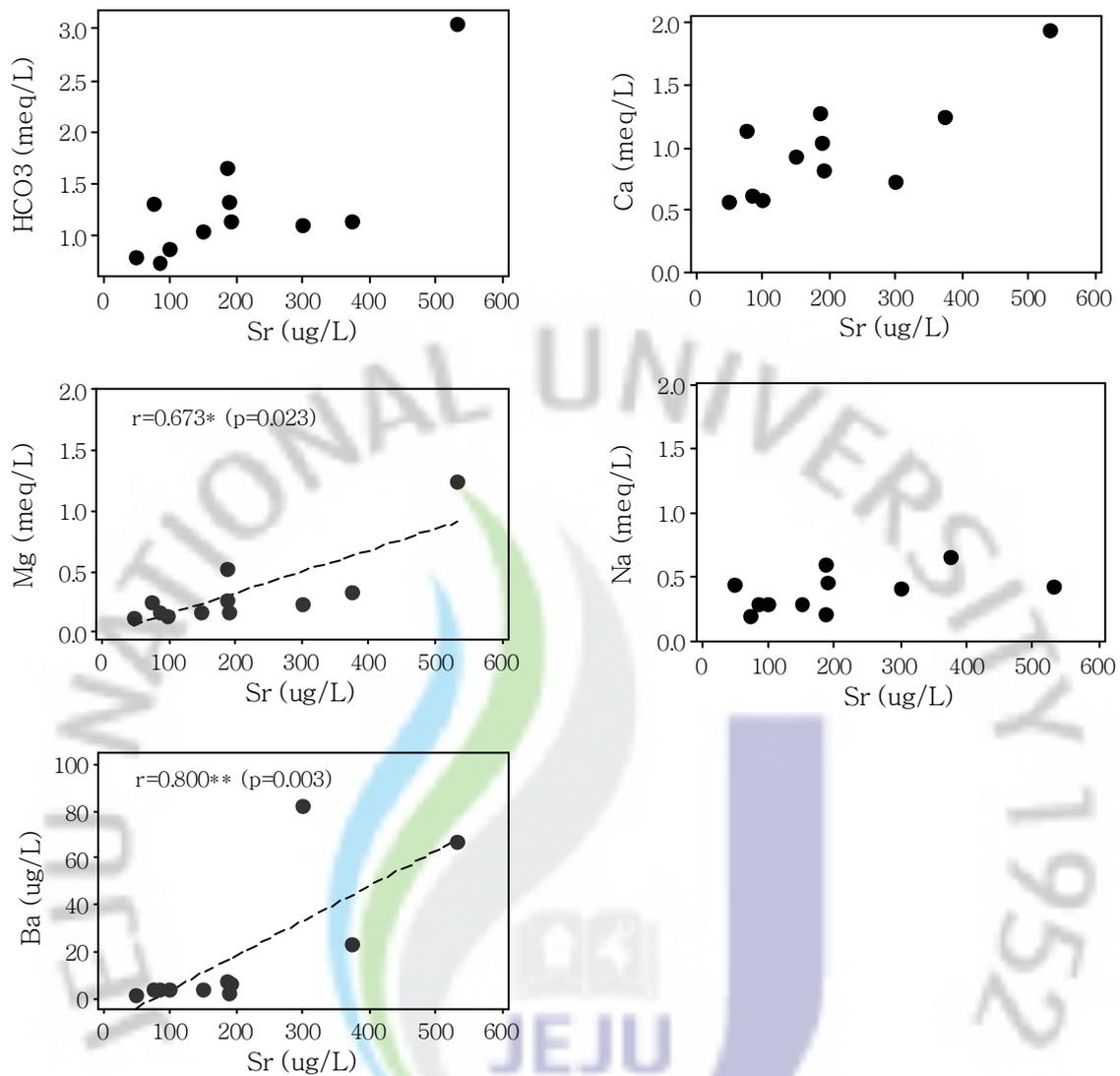


Fig. 18. Continued.

③ V의 용존거동

표선유역 중산간지대 지하수중 V 농도는 $4.9\sim 13.2 \mu\text{gL}^{-1}$ 로 분석되었다(Fig. 19(a)). 국내 먹는샘물중 V의 농도범위가 $0.2\sim 1.7 \mu\text{gL}^{-1}$ 인 점을 고려하면 표선유역의 지하수는 국내 먹는샘물에 비해 2.9~66 배 높은 수치이다. 이는 현무암류 대수층으로 구성된 표선유역에서 휘석과 같은 철고토 광물로부터 Mg과 함께 V이 용해되기 때문인 것으로 보여진다(Aiuppa et al., 2002; Das & Krishnaswami, 2007).

표선유역 지하수중 V는 Ca와 음의 상관성을 보였다(Fig. 19(a)). V는 HCO_3 , Mg와는 상관성을 보이지는 않았지만, 대체적으로 V의 증가에 따라 HCO_3 , Mg는 감소하는 양상을 보였다. 이는 국내 먹는샘물중 V 농도가 TDS, HCO_3 , Mg, Ca와 양의 상관성을 보이는 현상과는 상반된 결과이다.

국내산 먹는샘물중 V는 수질분석 대상항목 중에서 TDS, HCO_3 , Ca, Mg와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 19(b)). V와 Na는 상관성을 나타내지 않았다. 이는 V이 HCO_3 , Ca, Mg와 용존거동이 일정부분 유사하며, 물-광물 반응과정에서 Ca, Mg 등의 주요이온과 함께 약 $0.1\sim 2.0 \mu\text{gL}^{-1}$ 범위에서 극미량으로 용출되고 있음을 나타낸다. 1차 회귀선과의 거리가 먼 먹는샘물 G2의 분석치를 제외하면 V과 TDS, HCO_3 , Ca, Mg의 상관계수는 크게 상승되었다. G2는 옥천 변성암대에서 산출되는 지하수로서(추 등, 1998; 임, 2004), 탄산염의 용해반응에 의해 HCO_3 와 Ca 농도가 시험대상 먹는샘물중 가장 높게 검출되고 있다. 따라서, 국내 먹는샘물중 V은 탄산염광물보다는 Ca, Mg 함유량이 많은 규산염광물에서 유래하는 것으로 보여진다.

표선유역 지하수중 V는 미량원소 중에서 B와 양의 상관성을 보였다(Fig. 19(a)). 국내 먹는샘물중 V은 B 및 Cr과 양의 상관성을 보였고, Zn과는 음의 상관성을 보였다(Fig. 19(b)). V은 국내 먹는샘물과 표선유역 지하수 모두에서 B와 양의 상관성을 나타냈다. 따라서, V은 국내산 먹는샘물과 표선유역 지하수 모두에서 B와

용존거동이 유사한 것으로 보인다.

(a) Groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

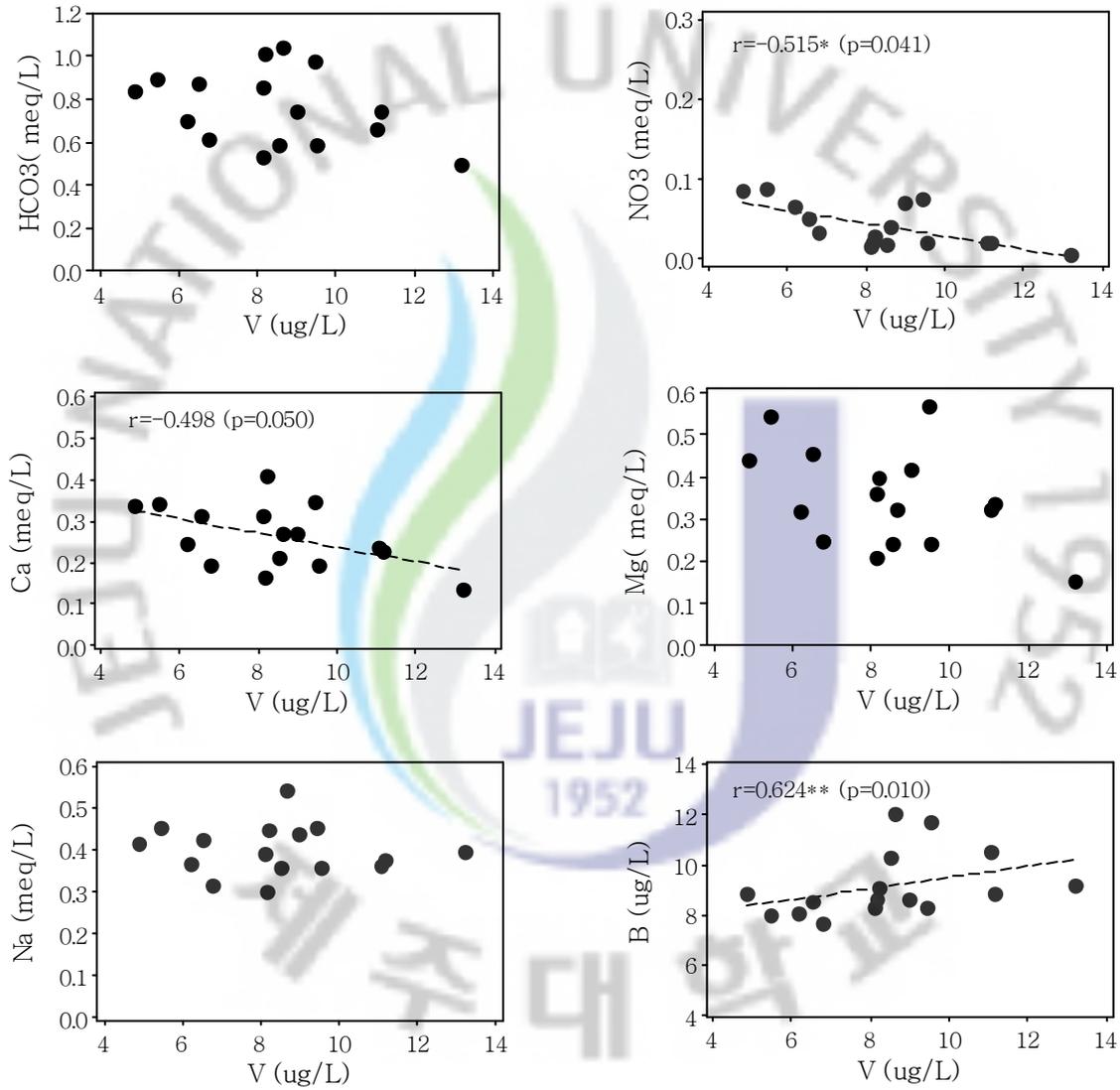


Fig. 19. Relationship of V with major ions and other minor elements in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

R(correlation coefficient) between V and Ca is Pearson-s correlation coefficient.

(b) Domestic bottled still water.



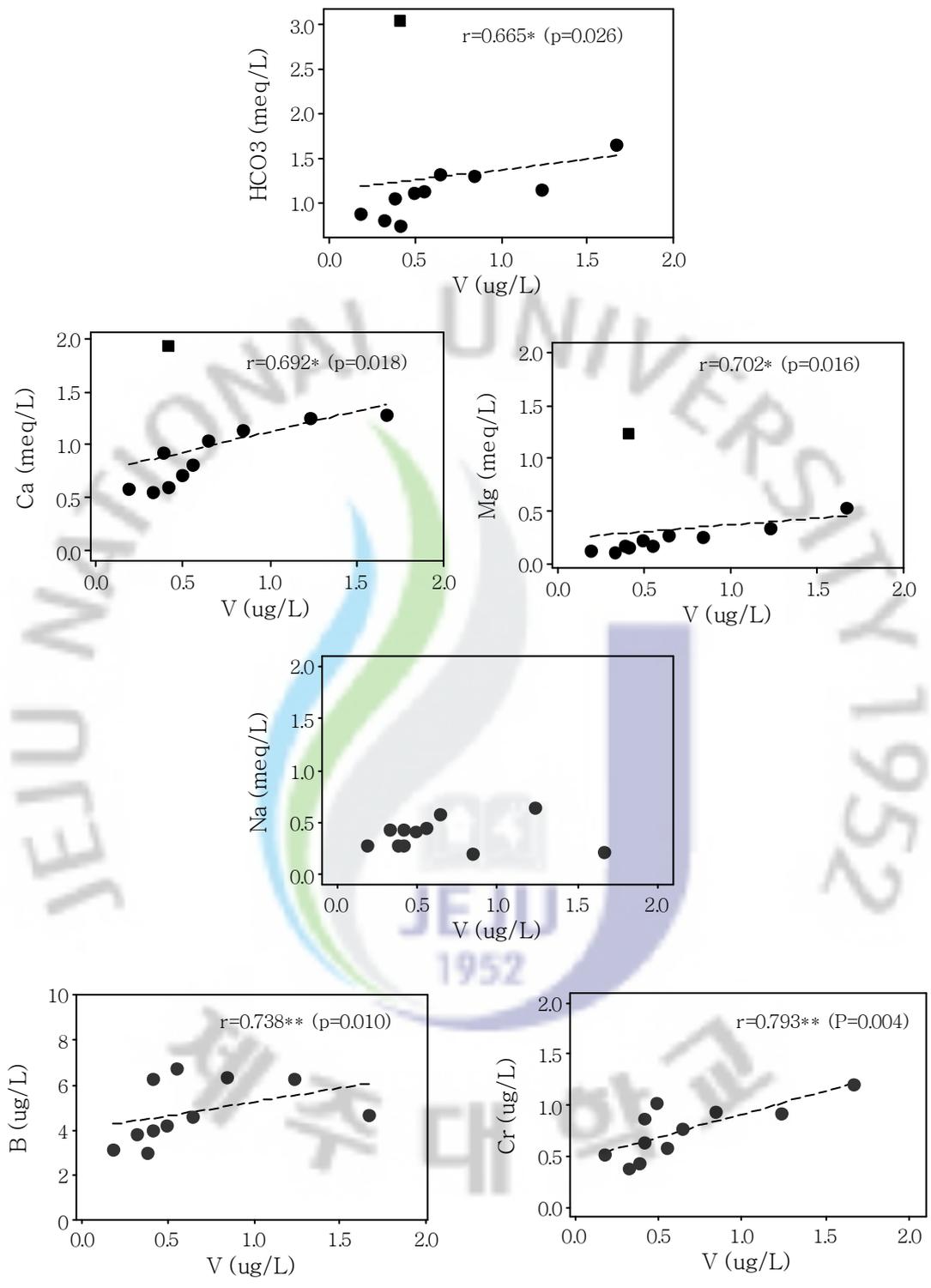


Fig. 19. Continued

Rectangular dots represent P1, domestic bottled still water.

④ Rb의 용존거동

표선유역 지하수중 Rb은 다른 화학종과 상관성을 보이지 않았다.

국내 먹는샘물중 Rb은 TDS, Ca, Mg, HCO₃와 양의 상관성을 보였으나, Na와는 상관성을 나타내지 않았다(Fig. 20). Rb는 미량원소중 Fe와 양의 상관성을 나타냈다. 국내 먹는샘물중 Rb은 Ca, Mg, HCO₃와 용존거동이 유사한 것으로 보여진다. Rb는 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물에서 용존거동이 다른 것으로 해석된다.



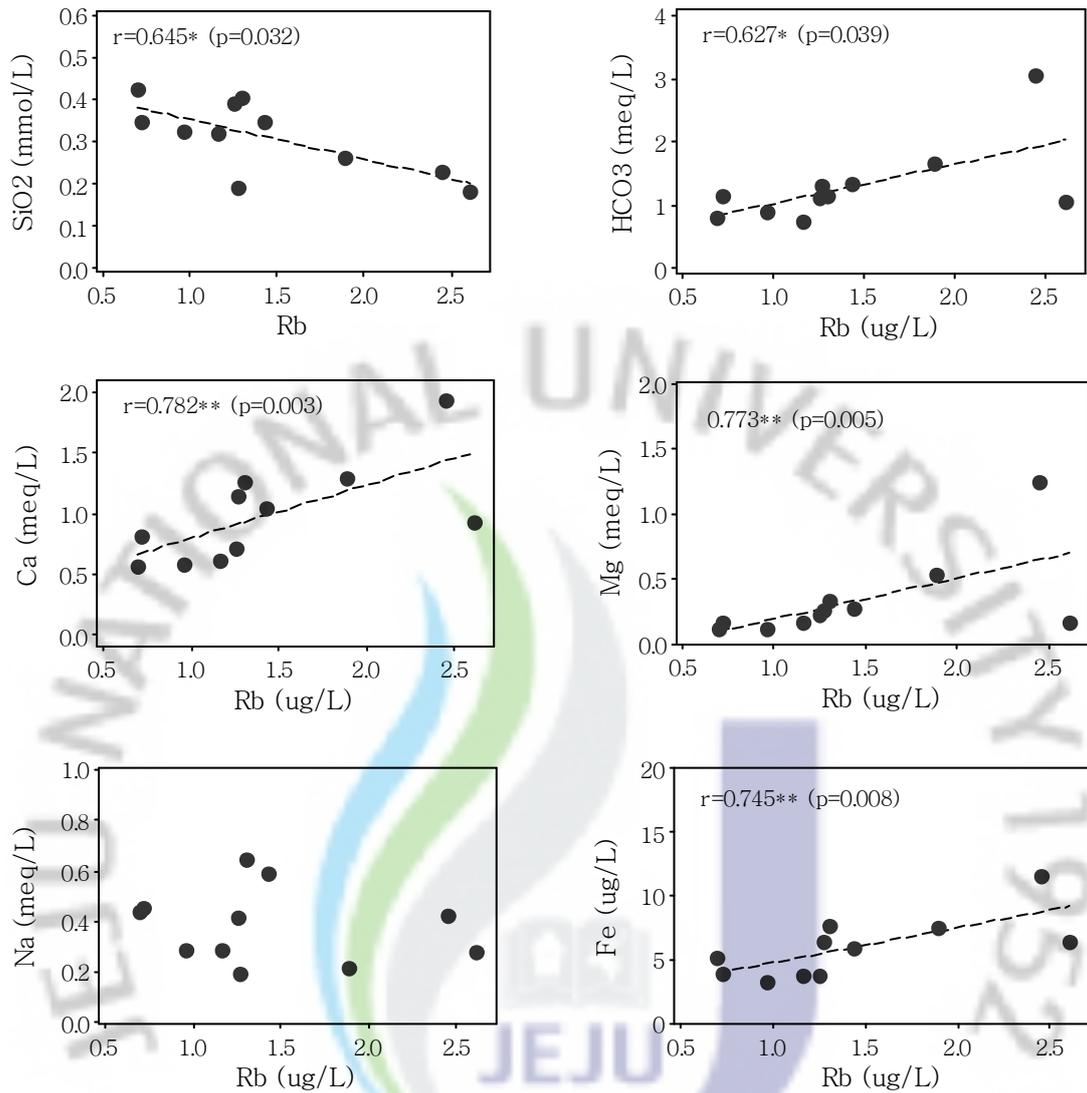


Fig. 20. Relationship of Rb with major ions and other minor elements in domestic bottled still water.

⑤ Ba의 용존거동

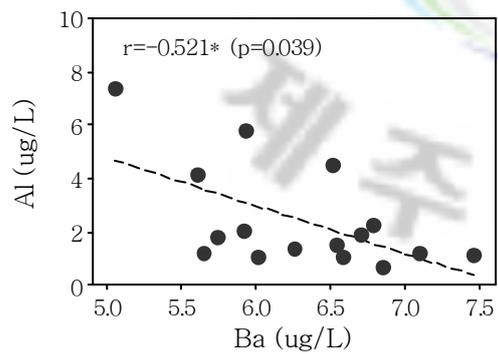
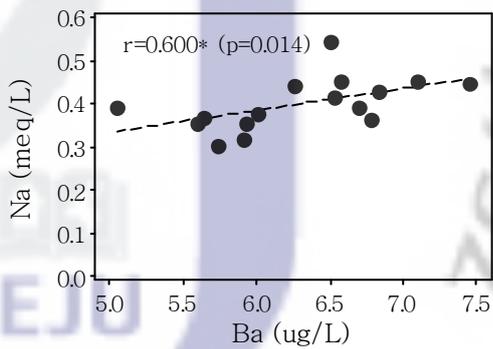
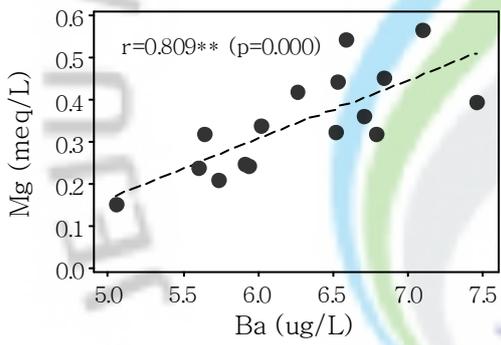
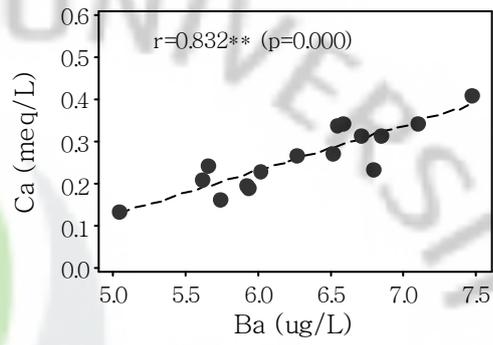
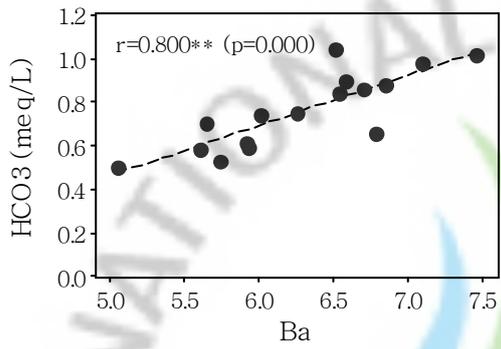
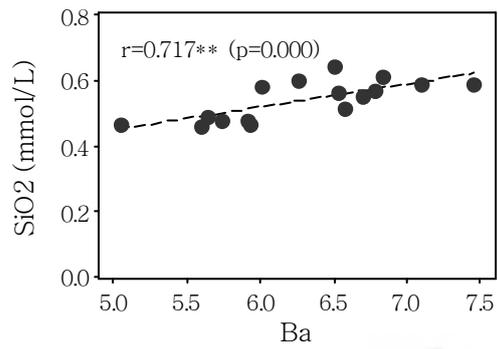
표선유역 지하수중 Ba은 SiO₂, HCO₃, Ca, Mg, Na와 양의 상관성을 보였다(Fig. 21). Ba는 미량원소 중에서 Al과는 음의 상관성을, Ba, Cr과는 양의 상관성을 보였다. 국내 먹는샘물에서 Ba은 주요이온과는 상관성이 없었으나, Sr과 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 18(b)). 따라서, Ba과 Sr의 용존거동은 국내 먹는샘물과 표선유역 지하수에서 일부분 유사한 것으로 보인다.

㉔ Cr의 용존거동

표선유역 지하수중 Cr은 SiO_2 , HCO_3 , Ca, Mg, Na와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 22(a)). 국내 먹는샘물에서 Cr은 HCO_3 , Ca, Mg와 양의 상관성을 보였다(Fig. 22(b)). 표선유역 지하수에서 Cr은 미량원소중에서 Ba, Sr과 양의 상관성을 보인 반면(Fig. 18(a), Fig. 21), 국내 먹는샘물에서 Cr은 V와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 19). 따라서, Cr은 국내 먹는샘물과 표선유역 지하수에서 주요 양이온과는 용존거동이 유사하지만, 다른 미량원소들과는 용존거동이 다른 것으로 보여진다.







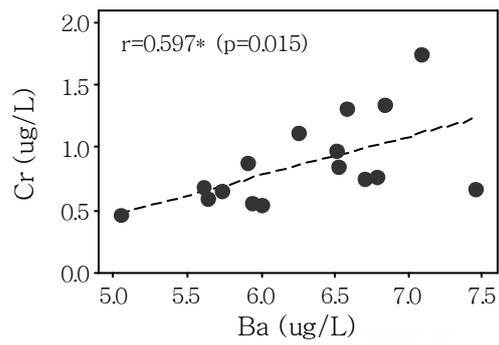


Fig. 21. Relationship of Ba with major ions, silica and other minor elements of groundwater in Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.



(a) Groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l.

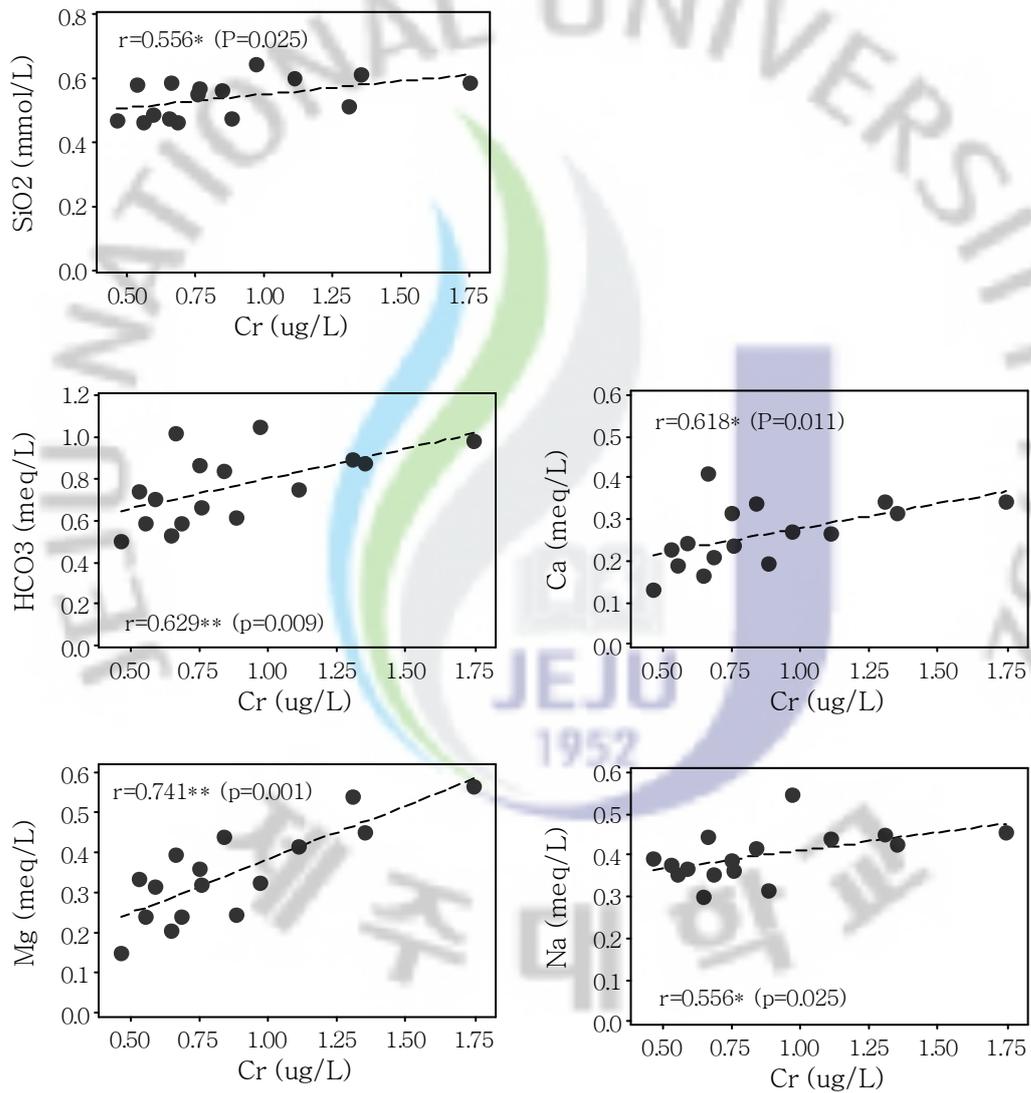


Fig. 22. Relationship of Cr with major ions and silica in groundwater of Pyosun watershed higher than 200m a.s.l (a) and domestic bottled water (b).

(b) Domestic bottled still water.

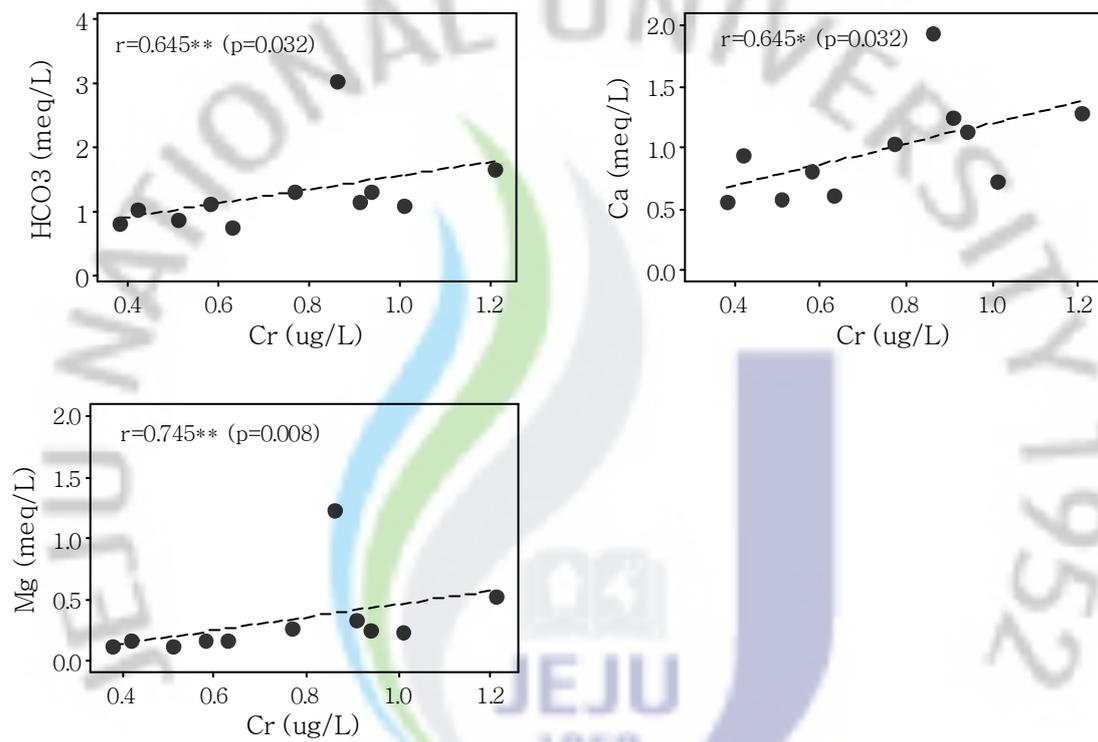


Fig. 22. Continued.

4. 요약

1장에서는 표선유역 지하수의 수리지구화학적 특성을 47 관정 지하수를 대상으로 평가하였다. 표선유역 지하수는 표고와 관정간 거리를 고려하여 선정하였으며, 관정별 연 4회 분석 후 평균치를 구하여 자료분석에 이용하였다.

표선유역 지하수의 수리지구화학적 특성은 오염의 정도와 수질변화 정도에 대한 평가를 목적으로 표고별로 평가하였다. 인위적 오염이 없는 것으로 평가된 표고 200m 이상의 16개 지하수에 대해서는 국내 시판중인 11개 먹는샘물과 용존화합물 농도, 수질유형, 용존이온의 거동을 비교 분석하였다. 국내 먹는샘물은 9개월간에 걸쳐 생산시기가 다른 제품에 대해 3회 분석 후 평균치를 구하여 자료분석에 이용하였다.

(1) 표선유역 지하수 수질은 표고 200m 부근을 경계로 특징적인 차이를 보였다. EC, TDS, 경도, Ca, Mg, Na, SiO₂ 는 유출지역으로 유동하면서 증가하다가 표고 200~300m 부근을 기점으로 정체되거나 완만한 증가를 보였다. pH와 HCO₃는 표고 20~300m 부근을 기점으로 해안저지대에서 감소하는 경향이였다. 또한, 표고 200m를 기점으로 지하수 수질유형이 변화하여, 해안저지대에서는 Cl+NO₃ 이온이 증가하는 패턴을 보였다. NO₃는 표고 200m를 경계로 해안저지대에서 증가하였으며, NO₃ 농도가 상승한 관정에 Cl 농도가 동반 상승하는 현상이 관찰되었다. 지하수의 수질유형은 표고 200m를 기점으로 하여 차이를 나타냈다.

(2) 표고 200m 이상의 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 수질특성에 대한 비교 분석결과, EC, 경도, TDS, Ca, HCO₃, SO₄, NO₃는 국내 먹는샘물이 높고, pH, K, Mg는 표선유역 지하수가 높았다. 주요이온에 대한 당량농도비를 분석한 결과, (Na+K)/(Ca+Mg)는 표선유역 지하수 0.76, 국내 먹는샘물 0.42로서 표선유역 지하수는 알칼리금속과 알칼리토금속의 비가 상대적으로 균형적이었다.

(3) 수질유형은 표선유역 지하수가 Na-Mg-HCO₃와 Mg-Na-HCO₃가 주를 이룬

반면, 국내 먹는샘물은 Ca-Na-HCO₃형이 주를 이루었다.

(4) 표선유역 지하수중 Na, Ca, Mg, HCO₃, SO₄간에는 모두 양의 상관성을 나타낸 반면, 국내 먹는샘물의 경우 Na는 다른 이온과 상관성을 보이지 않았다. 이는 국내 먹는샘물중 다수가 대수층이 탄산염 광물로 구성되어 Na에 비해 Ca의 농도가 높기 때문인 것으로 파악되었다.

(5) 표선유역 지하수의 SiO₂ 농도의 중간값은 0.56 mmol L⁻¹ (33.6 mgL⁻¹)로서 국내 먹는샘물 0.32 mmol L⁻¹ (19.2 mgL⁻¹)보다 약 1.8배 높았다. SiO₂는 표선유역 지하수에서 pH, HCO₃, Ca, Mg, Na와 강한 양의 상관성을 나타냈다. 이는 표선유역 대수층에서 전형적 물-암석 반응에 의해 Ca, Mg, Na, SiO₂, HCO₃가 방출되고 pH는 증가하는 형태를 보임을 알 수 있었다. 국내 먹는샘물에서 SiO₂와 pH, HCO₃, Ca, Mg 간에는 상관성이 없었다.

(6) 분석대상 미량원소중 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물간 차이를 보이는 화학종은 As, Rb, V, Sr이었다. As와 Sr은 국내 먹는샘물이, Rb과 V은 표선유역 지하수에서 높았다. 특히, V은 표선유역 지하수의 중간값이 8.14 μgL⁻¹로서 국내 먹는샘물 0.49μgL⁻¹에 비해 약 17배 이상 높았다. 표선유역 지하수중 V는 Ca와 음의 상관경향을 보인 반면, 국내 먹는샘물에서는 양의 상관성을 보였다. 이는 V의 용존거동이 서로 다름을 보여주고 있다.

2장. 표선유역 토양공극수의 수리지구화학과 강우-토양 상호작용 연구

1. 서론

지각표층에 존재하는 토양층은 지하수의 수리지구화학을 연구함에 있어 중요한 대상중의 하나이다. 물은 토양을 통하여 지표면 하부로 유입되며, 토양 중의 유기질 또는 무기질의 구성성분과 상호작용을 하게 된다. 토양특성에 따라 지하수의 수리지구화학적 특성은 많은 영향을 받게 된다.

제주지역에는 전형적인 화산회토의 특성을 가지는 토양이 80% 이상 분포하고 있다(농촌진흥청, 1976; 송, 1989; Naist, 2000). 화산회토는 일반토양에 비해 보습성, 투수성, 흡착력, 양이온교환능력 등의 물리화학적 특성과 광물학적 특성에서 많은 차이를 보인다(이 등, 1983; 박 등, 1985; Shin & Tavernier, 1988; 송 & 류, 1991; 안 등, 2006; 허 등, 2006). 또한, 제주도의 토양은 기후, 식생, 지형, 화산회 퇴적양상 및 생성연대가 다르기 때문에 화산회에서 유래된 토양일지라도 토양특성이 다양하게 나타나고 있다(송 & 류, 1991).

제주삼다수의 취수지역인 표선유역은 제주도에서도 화산회토의 특성이 가장 많이 나타나는 지역중 하나이다(농촌진흥청, 1976). 표선유역에는 36개의 토양통이 분포하고, 화산회토가 차지하는 면적은 98% 이상이다. 표선유역에 분포하는 화산회토와 강우와의 상호작용을 파악하는 것은 표선유역 지하수의 수리지구화학적 과정을 파악하기 위한 1차적 단계라고 할 수 있다.

화산회토는 USDA Soil Taxonomy에 의한 12개의 토양목(soil order) 중에서 Andisol로 분류된다(Soil Survey Staff, 2006). Andisol은 용적밀도가 900 kg/m^3 이하이고, 60% 이상이 화산분출물(ash, cinder, pumice, basalt)로 구성되어 있다. Andisol은 전지구 면적의 약 0.84% 에 지나지 않으나, 화산지형에서만 나타나는 매우 특이한 토양특성을 갖는다(Takahashi & Shoji, 2002). 화산회토는 비표면적이 크고 반응성이 높으며 다양한 표면전하를 가진 비정질 광물 및 유기물로 인해

지하수의 인위적 오염을 감소시켜 준다(Ugolini & Hahlgren, 2002; Yagasaki et al., 2006). 또한, 유리질 비정질 광물의 빠른 풍화로 인하여 SiO_2 의 함량은 낮은 반면 Al 함량은 높은 광물학적 특성을 가지고 있다. 현무암질 용암 또는 화산재를 모재로 하는 화산회토는 Zn, Ni, Co, Cr 등의 중금속 함량도 일반토양에 비해 높다(환경부, 2006, Takeda et al., 2004; Burt et al., 2003). 실제로 토양중 높은 중금속 함량에 의한 오염양상도 종종 보고되고 있다. Cr의 경우 초염기성암 유래 토양에서 함량이 높으며, 이로 인해 지하수중 Cr 농도가 증가되는 양상이 외국에서 보고된 바 있다(Robles-Camacho & Armienta, 2000; Becquer et al., 2003). 이러한 특징적 화산회토를 이용하여 토양중 용존 화학종의 거동과 이동성에 대한 연구는 화산회토가 대부분인 표선유역 지하수의 수리지구화학을 연구함에 있어 중요하다고 할 수 있다.

제주지역 화산회토를 이용한 연구는 주로 농업적 관점에서 수행된 것이 대부분이다(현 등, 1994; 현, 1995; 강, 1997; 강 & 조, 2001; 오, 2000; 현 등, 2007; 오 등, 2008; Han, 2009b). 한국지질자원연구원(2007)은 제주지역 화산회토에 대해 주요화학종 및 미량원소의 토심별 함량을 분석하여 지하수로의 부하 가능성을 제시한 바 있으나, 토양화학과 성분조성 분석에 국한되어 있다. 토양의 물리화학적 특성 분석과 함께 토심별 공극수 분석을 통하여 용존화학종의 농도분포와 용존거동을 연구하는 것은 지하수의 수리지구화학 연구에 있어 중요한 정보를 제공하여 줄 것으로 판단된다.

본 연구에서는 표선유역의 주요 토양통을 대상으로 공극수의 수질 특성을 분석하고 지하수의 수리지구화학적 특성과 비교함으로써 토양층이 지하수 수질에 미치는 영향을 지구화학적 관점에서 해석하고자 하였다. 토양공극수는 흑색 화산회토인 평대통과 녹산통, 농암갈색 화산회토인 제주통과 암갈색 비화산회토인 이도통에 해당되는 지역에서 vacuum pressure suction cup sampler를 사용하여 토심별로 채수하였다. 채수된 토양공극수에 대해 주요이온, 실리카 및 미량원소의 농도분포를 토심별로 분석하였으며, 수질유형, 주요이온의 농도비, 용존화학종의 거동을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

가. 연구지역의 강수량 및 토양특성 조사

1) 연구지역의 강수량

제주지역의 최근 15년간(1994-2008년) 성판악, 제주, 서귀포, 성산포, 고산 기상관측소로부터 입수한 자료를 이용하여 연평균 강수량을 분석하였다(Fig. 23). 분석에 이용된 기상관측소의 연평균 강수량은 1,136~3,891mm 범위였다. 기상관측소별 강수량은 성판악에서 가장 높고, 서쪽의 고산기상대쪽에서 가장 낮게 나타났으며, 그 차이는 3배 이상이다. 제주지역의 강수특성은 고도가 높은 산지로 올라갈수록 강수량이 높고, 북쪽보다는 남쪽에서 강우량이 많았다. 남쪽사면에서 강우량이 높게 나타나는 것은 여름철 남동풍이 불어오면서 한라산체와 부딪쳐 비구름이 많이 생성되기 때문으로 해석하고 있다 (제주특별자치도개발공사, 2007).

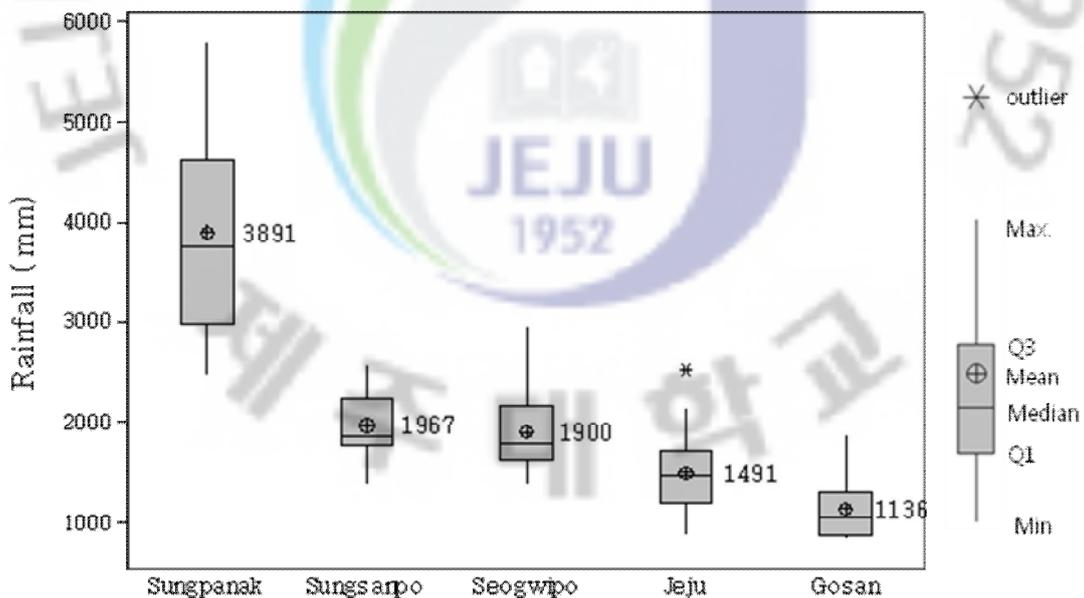


Fig. 23. Average annual rainfall distribution measured at weather stations in Sungpanak, Sundanpo, Seogwipo, Jeju and gosan from 1994 to 2008.

표선유역의 강수량 조사를 위해 유역 및 인근지역에 위치한 성판악, 표선, 구좌, 남원, 선홍, 성산 기상관측소로부터 기상자료를 입수하여 분석하였다(Fig. 24, Fig. 25).

해발고도별로 성판악(표고 750m)은 최근 15년간 연평균 강수량이 3,891mm로서 해안 지대에 비해 약 2배 정도 많은 강수량을 보이고 있다. 중산간 지역에 위치한 교래 관측소(표고 400mm)에서는 15년간 연평균 강수량이 2,775mm 였다. 표고 200m 이내의 기상관측소인 수망, 성읍, 성산에서는 각각 2,385mm, 2,167mm, 1,967mm를 나타냈다. 월별 강수량 분포를 살펴보면, 3월부터 9월까지 많은 강수량 분포를 나타내고 있으며, 특히 8~9월에 집중적인 강우가 기록되고 있다.

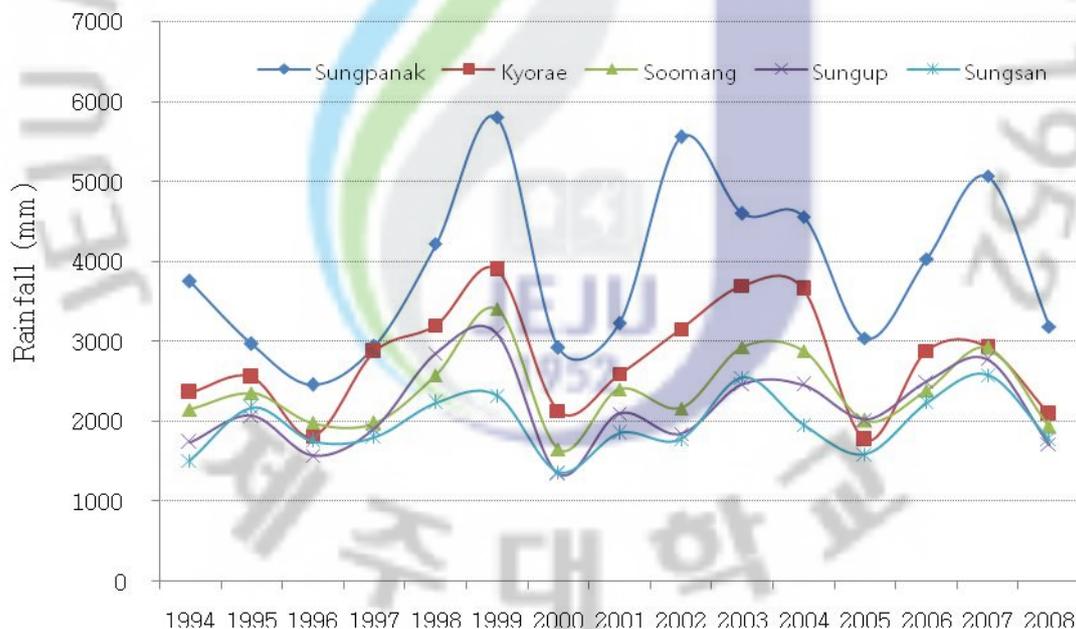


Fig. 24. Average annual rainfall distribution in Pyosun watershed measured at weather stations located in Pyosun watershed and nearby from 1994 to 2008.

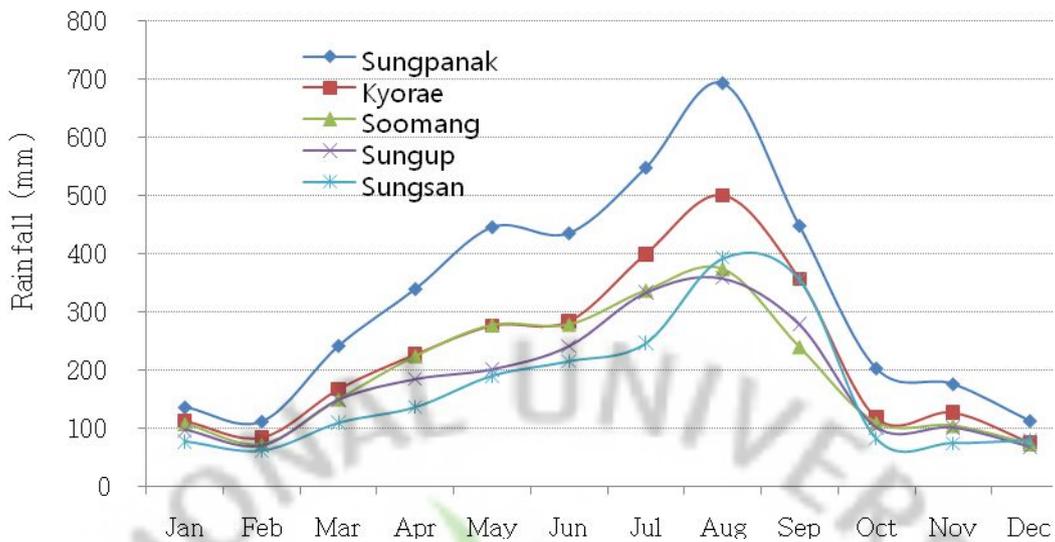


Fig. 25. Average monthly rainfall distribution in Pyosun watershed measured at weather stations located in Pyosun watershed and nearby from 1994 to 2008.

2) 연구지역의 토양특성

표선유역의 토양은 제주도의 토양 4개군 중 ‘평대-행원-민약’ 토양군에 속하며 제주도 동부지역에서 해안지역을 제외한 중산간 전체가 포함된다. ‘평대-행원-민약’ 토양군은 도 전역의 21.6%를 차지하고 있다(농촌진흥청, 1976, 제주도 민속자연사박물관, 2000).

표선유역에는 36개의 토양통이 분포한다(Fig. 26)(농촌진흥청, 1976, 제주도 민속자연사 박물관, 2000). 이 중 가장 면적이 넓은 면적을 차지하는 것은 흑색 화산회토인 평대통이다. 표선유역의 토양중 화산회토는 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 갈색 산림토를 포함하여 30개통이 있다. 비화산토는 동귀, 이도, 구엄, 가과, 대흘, 조천통 등 6개통이 분포하고 있다. 표선유역중 화산회토가 차지하는 면적은 약 98% 이상이다. 표선유역은 화산회토에 의한 토양학적 특성이 나타나는 대표적 지역이라고 할 수 있다.

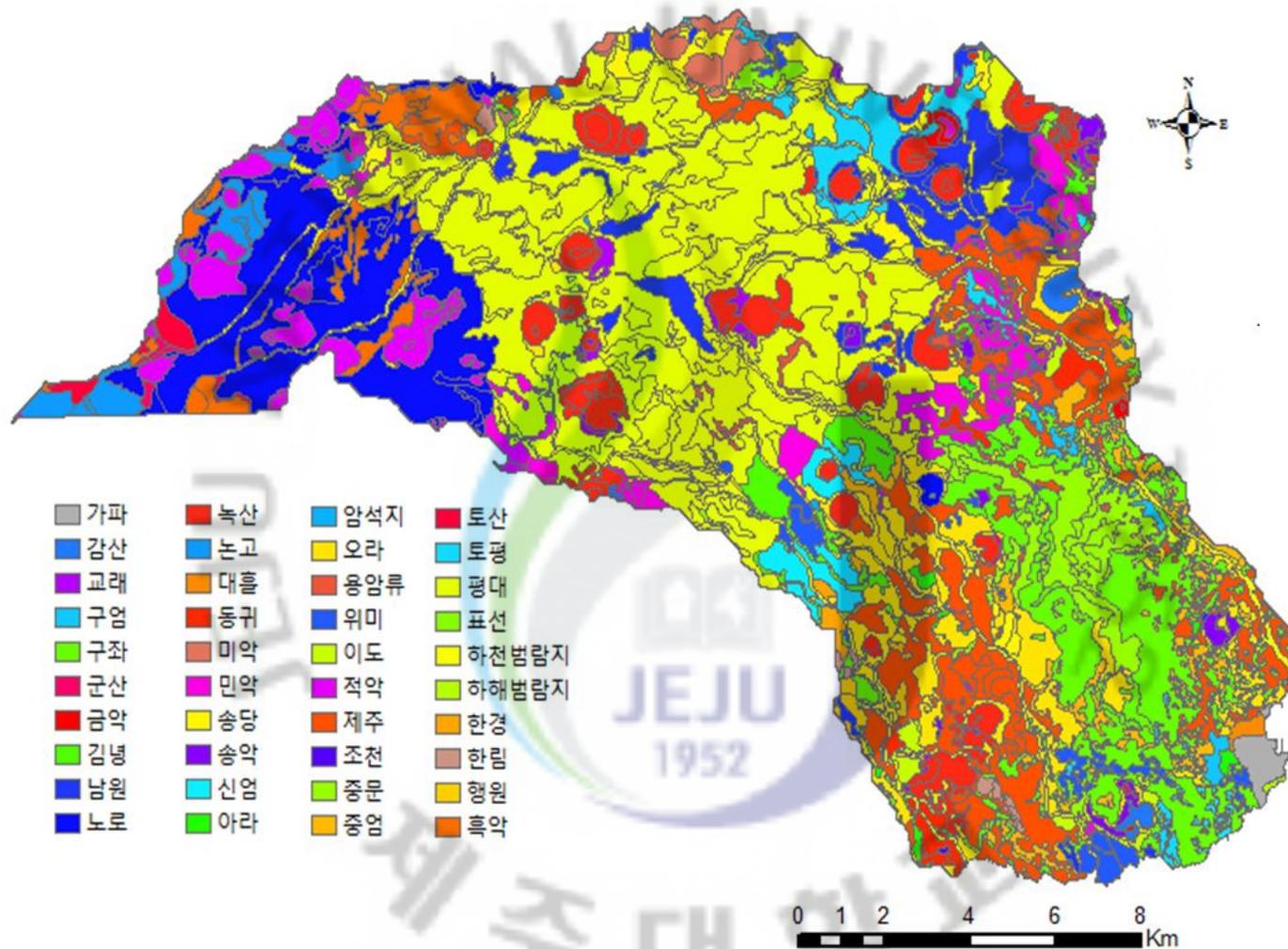


Fig. 26. Map of soil series in Pyosun watershed.

나. 토양공극수와 강우의 채수 및 분석

1) 시험토양 선정

본 실험에 사용된 토양은 표선유역에 분포하는 36개 토양통 중에서 4개 토양통을 대상으로 선정하였다. 흑색 화산회토로서는 평대통과 녹산통, 농암갈색 화산회토로서는 제주통, 암갈색 비화산회토로서는 이도통을 선정하였다(Table 12, Fig. 27). 선정된 토양중 평대통과 녹산통은 임야 및 산림지 토양이었으며, 제주통과 이도통은 농경지 토양으로서 경작하지 않은 곳을 시험에 이용하였다.

본 실험에 사용된 토양통 선정을 위해 농촌진흥청에서 제작한 1:25,000 토양도, 국립지리원에서 제작한 1:25,000 지형도와 GIS용 소프트웨어인 ArcGIS 9 (ESRI사)을 활용하였다.

Table 12. Description of sampling sites for soil pore water.

Soil series	Property of Soil	Land use and geographical features	Altitude (m)	Cord. X	Cord. Y
Pyungdae	Black volcanic ash soil	Forest land (Foot of Dombae-Oreum)	440	169,046	42,007
Nogsan	Black volcanic ash soil	Forest land (Foot of Nogsan-Bong)	350	173,968	39,219
Jeju	Very dark blown volcanic ash soil	Farmland	190	179,906	40,386
Ido	Dark brown non-volcanic ash soil	Farmland	72	177,984	31,013

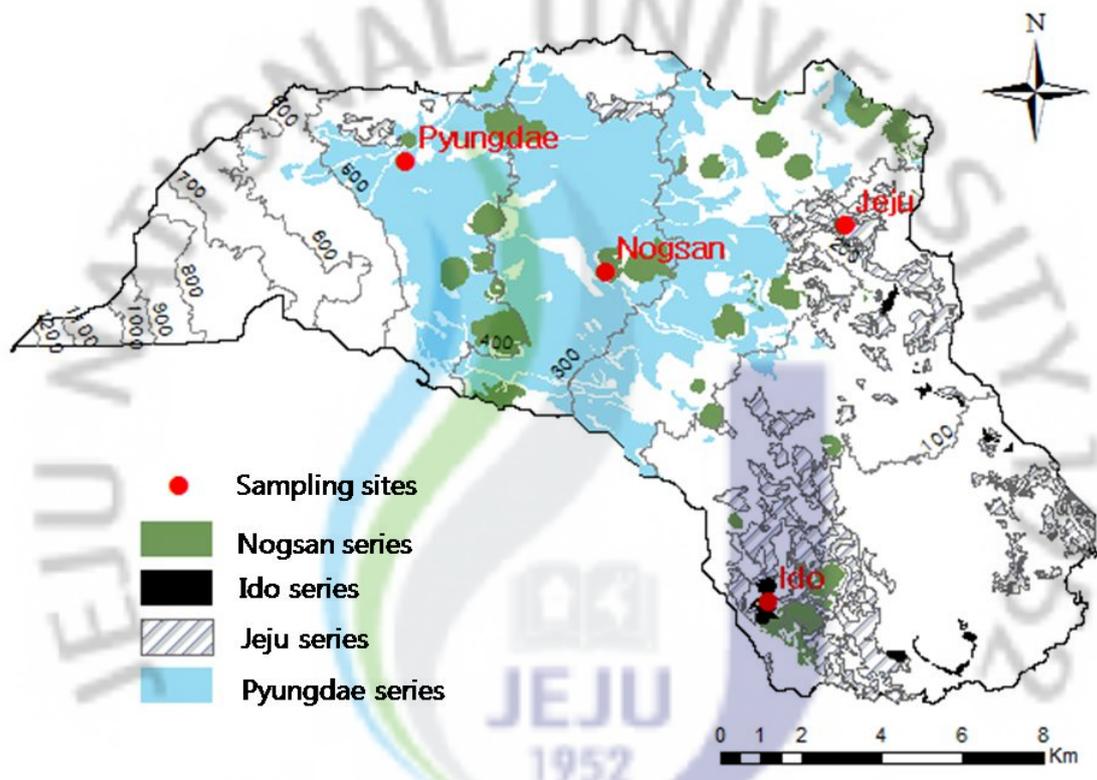


Fig. 27. Map of soil series and sampling sites for soil pore water in Pyosun watershed.

2) 토양공극수 채수 및 성분분석

시험토양으로 선정된 평대토, 녹산토, 제주토 및 이도토 토양에 대해 토양수 채수기를 설치하였다(Fig. 28). 토양수 채수기는 간편하게 설치할 수 있는 vacuum pressure suction cup sampler 형태의 제품을 이용하였다(오 등, 2008; Heredia & Cirelli, 2009).

토양공극수 채수기인 suction cup sampler (Model 1900 Soil Water Sampler, Soilmoisture Equipment Co., USA)는 시험지역에서 평평한 장소를 선정하여 토심 0.3m, 0.6m, 0.9m로 각각 설치하였다. 채수기 설치를 위하여 토양시료 채취용 오거로 뚫고, 세라믹 컵과 토양이 완전히 접촉되도록 토양내에 삽입하였다(Fig. 29). Suction cup sampler는 suction cup (길이: 8cm, 외경: 5cm)과 PVC 파이프(길이: 0.3, 0.6, 0.9m)로 구성되었다 (Soilmoisture Equipment Co., 1999).

토양공극수의 채수는 2009년 6월과 8월 사이에 토양 심도별로 5회 이상 채수하였다. 채수를 위해 10mm 이상 강우가 내린 후 12~24 시간 사이에 75~80 kPa 로 감압한 후 48 시간 동안 방치하였다. 공극수 채수컵에 채수된 토양수는 수동펌프를 연결하여 채수하였다(Fig. 29). 채수된 시료는 1장의 지하수 수질분석 항목과 방법에 의해 분석하였다.





[Nogsan series]



[Pyungdae series]



[Jeju series]



[Ido series]

Fig. 28. Soil pore water samplers set up and neighbored view.



Fig. 29. Pictures of soil water sampler put into test soil and degassing the sampler to collect pore water with manual degassor.

3) 강우 채수 및 성분분석

강우시료는 토양공극수 채수 시기에 토양공극수 채수기 설치지역 인근에서 지표면 1m 지점에 채수대를 설치하여 14회 채수하였다. 강우 시료에 대한 수질분석은 1장의 지하수 시료에 대한 분석 항목 및 방법과 동일하게 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 강우의 수질특성

강우중 pH, EC, TDS, 경도의 평균값은 각각 5.53, 16.95 μScm^{-1} , 11.80 mgL^{-1} , 1.25 mgL^{-1} 이었다(Table 13).

Table 13. Physicochemical parameters of rainwater(n=14) sampled in Pyosun watershed.

Variable	Unit	N	Mean	StDev	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Skew
pH		14	5.53	0.45	4.73	5.21	5.70	5.85	6.32	-0.3
EC	μScm^{-1}	14	16.95	11.82	4.70	6.73	15.70	21.33	46.30	1.31
TDS	mgL^{-1}	14	11.80	3.37	7.50	8.93	11.15	13.60	19.90	1.04
Hardness	mgL^{-1}	14	1.25	1.28	0.00	0.00	1.25	2.50	3.50	0.4

강우의 주요성분 농도는 평균값 기준으로 HCO_3 가 0.09 meq L^{-1} (5.5 mgL^{-1})로 가장 높았다(Fig. 30). 이는 공기중 이산화탄소의 용해에 의한 것으로 해석되었다. Na, Cl, SO_4 의 평균농도는 각각 0.024, 0.031, 0.023 meq L^{-1} 수준이었으며, Mg, Ca, K는 0.005 meq L^{-1} 미만으로 검출되었다. 이러한 결과는 심 등(1994)이 제주 고산기상대에서 제주지역 강수성분을 채수하여 분석한 결과와 유사한 경향이였다.

강우의 주요이온중에는 Na와 Cl 농도의 변화폭이 가장 컸다. 이는 표선유역의 강우가 해무의 영향을 받으며, 날씨와 지역에 따라 차이를 보이기 때문으로 생각된다. 여러 연구자에 의해 바다와 인접한 지역의 강우는 해수의 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Banks et al., 1998; Negrel & Lachassagne, 2000; Banks et al., 2001).

강우중 SiO_2 는 0.002 mmol L^{-1} (0.12 mgL^{-1})로서 매우 소량으로 검출되었고 농도변화폭도 작아서(Fig. 30), 강우중에는 SiO_2 가 거의 포함되지 않음을 알 수

있었다.

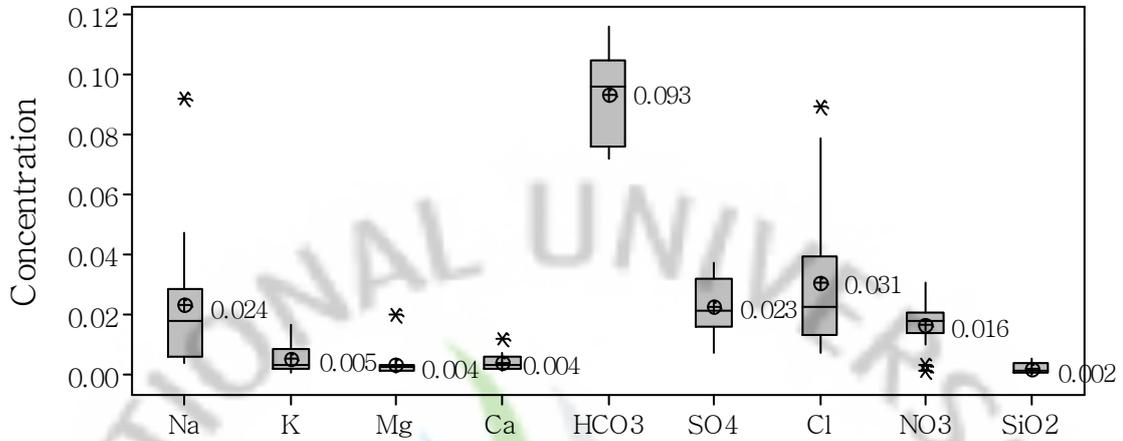


Fig. 30. Concentration of major ions and SiO₂ in rainwater(n=14).

All values are in meq L⁻¹ except SiO₂ (mmol L⁻¹)

강우중 미량원소의 평균농도는 Mn 32.64 μgL^{-1} , Zn 27.16 μgL^{-1} , Ba 20.55 μgL^{-1} , B 12.44 μgL^{-1} 였으며, 그 밖의 미량원소는 10 μgL^{-1} 미만으로 검출되었다(Fig. 31). Mn의 농도는 2.3~157.1 μgL^{-1} 범위로 농도변화폭이 가장 컸다. 강우중 검출되는 미량원소들은 채수과정중 클레이 입자의 혼입에 의한 영향으로 파악된다.

이들 강우기원 또는 강우에 의해 표층에서 용존된 미량원소들은 토양층을 통과하면서 여과되어 지하수에서의 농도는 크게 낮아지는 것으로 나타났다.

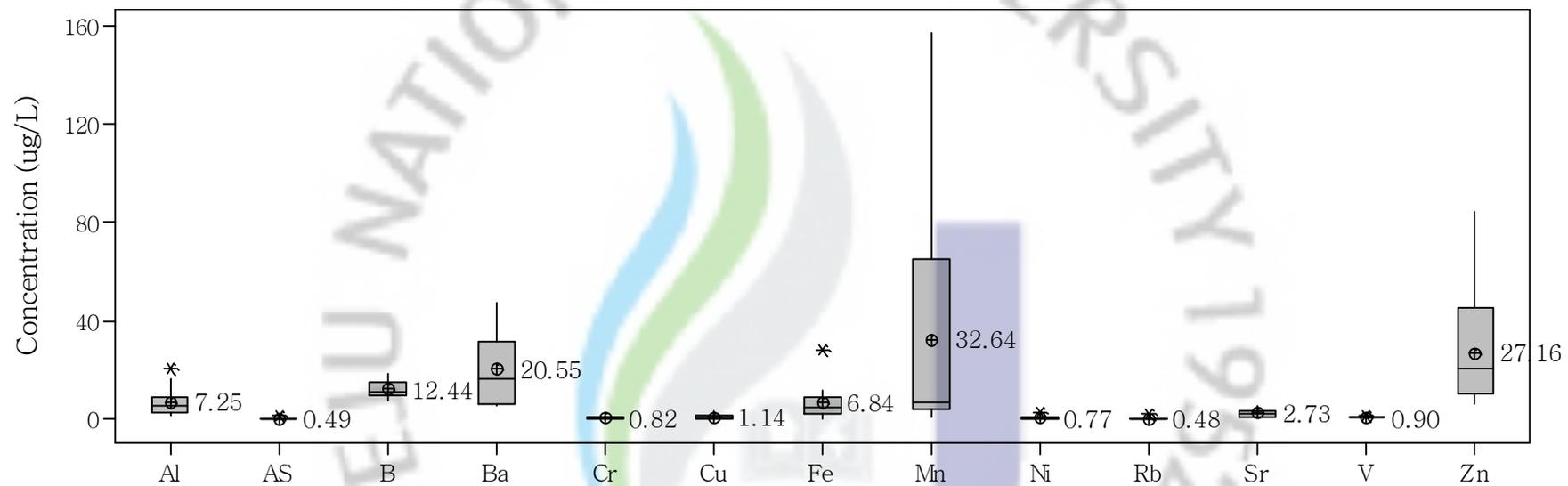


Fig. 31. Concentration of minor and trace elements in rainwater (n=14).

나. 토양공극수의 수질특성

1) 토양공극수의 수질특성

시험토양 4개에 대해 토심별로 채수된 공극수 총 77개 시료를 대상으로 수질분석한 결과를 Table 14에 나타냈다.

분석대상 화학종중 PO_4 는 검출한계($1.04 \mu\text{eqL}^{-1}$)이하로 검출되었으며, 미량금속중 Ag, Be, Cd, Ce, Ge, Pb, Tl, Tm은 분석치의 50% 이상이 검출한계 ($0.1 \mu\text{gL}^{-1}$) 이하이고, 검출된 농도도 $1.0 \mu\text{gL}^{-1}$ 이내로 분석되어 분석대상에서 제외되었다.

공극수 수질을 1장에서 수행한 표선유역 47 개소 지하수 수질과 비교분석한 결과, 공극수의 평균 pH는 6.07로 표선유역 지하수의 평균값 7.74에 비해 낮아 약산성을 나타냈다. 공극수의 EC, 경도, TDS의 평균값은 표선유역 지하수에 비해 각각 1.9배, 2.8배, 2.7배 높았다. 토양공극수와 지하수의 pH 차이는 토양층의 공극수화학과 대수층의 지하수화학을 특성짓는 가장 중요한 수리지구화학적 환경의 차이로 보여진다.

주요이온 중에서 HCO_3 , Na, Mg, Ca, SiO_2 는 표선유역 지하수가 각각 5.0배, 2.3배, 3.5배, 2.3배, 5.5배 높았다. 이는 지하수의 주요 용존이온들이 토양보다는 지하지질에서 광물-물 반응에 의해 농도가 증가하고 있음을 지시하고 있다(Cruz & Amaral, 2004).

NO_3 , Cl, K의 농도는 토양공극수와 지하수의 농도가 유사하였다. 특히, Cl과 SO_4 의 경우 90cm 토심의 공극수와 지하수의 농도가 유사하였는데(Fig. 34(b)), 이는 지하수중 SO_4 및 Cl의 기원이 토양층에서 강우에 의해 유래되었을 가능성을 나타낸다. 현무암을 모암으로 경우 암석학적 특성상 Cl 함유 광물이 거의 없기 때문에 암석-지하수 상호작용에 의해 생성되는 Cl 의 농도는 미미할 것으로 판단된다(Pawar et. al., 2008).

토양공극수와 지하수중 양이온 농도는 특징적인 양상을 보이고 있다. 표선유역

지하수중 양이온 농도는 $Na > Mg > Ca \gg K$ 순서였다(Table 6). 반면 토양공극수중 양이온 농도는 $Na > Mg \approx Ca \gg K$ 순서였다. Na는 토양공극수와 지하수 모두 양이온중 농도가 가장 높았다. K는 토양공극수와 지하수 모두에서 농도가 가장 낮았다. Ca와 Mg의 농도는 토양공극수에서는 유사하였지만, 지하수에서는 Mg가 높았다.

Auippa et al.(2000)에 의한 이탈리아 Sicily지역 Etna산 유역 화산암 지하수 53개소에 대한 수질분석 결과, 지하수중 Mg의 중량농도가 Ca에 비해서 약 2.1 배 높은 반면, 지질층을 구성하는 현무암에는 Ca의 중량농도가 Mg에 비해 평균적으로 2.4배 높은 것으로 보고되었다. 이들은 이러한 결과를 대수층 현무암으로부터 Mg가 Ca에 비해 용이하게 용해되기 때문인 것으로 해석하였다. 표선유역의 지하수층에서도 대수층의 지구화학적인 환경에 의해 Ca에 비해 Mg의 용해도가 높은 것으로 보여진다.

미량원소 중에서 공극수에 비해 지하수에서 농도가 높은 것은 As, Cr, Fe, Ga, Mo, Rb, Se, Sr, W 및 Zn이었다. Al, B, Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Sb 및 V은 지하수에 비해 공극수에서 상대적으로 농도가 높았다.

Table 14. Statistical summary of chemical parameters of soil pore water (n=77).

	Unit	Mean	StDev	Min.	Q1	Median	Q3	Max.	Skew.
PH		6.07	0.36	5.45	5.79	6.01	6.31	6.83	0.18
EC	$\mu\text{S cm}^{-1}$	64.11	25.09	27.52	49.10	55.40	79.50	138.40	0.74
TDS	mg L^{-1}	44.71	15.12	16.33	34.95	42.51	53.92	80.46	0.62
Hardness	mg L^{-1}	12.32	5.35	1.50	8.50	11.00	16.50	23.50	0.16
HCO ₃	meq L^{-1}	0.16	0.03	0.10	0.13	0.16	0.17	0.24	0.56
NO ₃	meq L^{-1}	0.09	0.13	0.00	0.00	0.01	0.15	0.40	1.28
Cl	meq L^{-1}	0.22	0.12	0.00	0.13	0.21	0.31	0.62	0.64
SO ₄	meq L^{-1}	0.11	0.09	0.01	0.04	0.08	0.13	0.37	1.35
Br	$\mu\text{eq L}^{-1}$	0.99	0.76	0.05	0.33	1.03	1.59	2.72	0.47
F	$\mu\text{eq L}^{-1}$	1.44	0.71	0.45	0.87	1.29	1.77	3.84	1.02
PO ₄	$\mu\text{eq L}^{-1}$	< 1.04							
Na	meq L^{-1}	0.20	0.07	0.11	0.15	0.18	0.24	0.45	1.44
Mg	meq L^{-1}	0.12	0.04	0.05	0.08	0.12	0.15	0.23	0.41
K	meq L^{-1}	0.05	0.06	0.01	0.01	0.03	0.06	0.19	1.29
Ca	meq L^{-1}	0.13	0.07	0.01	0.10	0.12	0.19	0.28	-0.03
SiO ₂	meq L^{-1}	0.10	0.05	0.02	0.05	0.08	0.16	0.20	0.33
Al	$\mu\text{g L}^{-1}$	8.81	14.96	0.08	1.05	2.43	8.10	73.19	2.56
As	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.22	0.09	0.03	0.15	0.22	0.27	0.51	0.66
B	$\mu\text{g L}^{-1}$	22.65	8.53	8.32	15.74	21.87	27.39	46.60	0.51
Ba	$\mu\text{g L}^{-1}$	41.94	28.53	4.06	23.36	37.86	54.97	147.32	1.30
Co	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.53	0.58	0.06	0.17	0.38	0.62	3.57	2.85
Cr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.55	0.49	0.04	0.23	0.39	0.75	2.67	2.00
Cu	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.74	2.57	0.05	0.10	1.02	2.03	17.93	3.75
Fe	$\mu\text{g L}^{-1}$	3.86	4.37	0.10	1.42	2.82	4.40	28.57	3.44
Ga	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.55	0.32	0.10	0.28	0.61	0.70	1.47	0.37
Mn	$\mu\text{g L}^{-1}$	24.20	19.42	0.70	7.70	21.05	34.39	88.00	1.11
Mo	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.09	0.90	0.23	0.53	0.77	1.35	5.18	2.30
Ni	$\mu\text{g L}^{-1}$	1.72	1.70	0.01	0.62	1.09	2.26	8.72	2.03
Rb	$\mu\text{g L}^{-1}$	2.83	2.30	0.44	1.00	2.18	3.69	8.16	1.13
Sb	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.62	0.66	0.03	0.21	0.29	1.08	3.38	1.76
Se	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.56	0.31	0.05	0.31	0.58	0.80	1.28	0.14
Sr	$\mu\text{g L}^{-1}$	18.28	9.53	3.61	10.70	17.00	24.39	37.54	0.48
Ti	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.57	0.33	0.09	0.39	0.48	0.75	1.51	0.93
U	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.14	0.11	0.05	0.09	0.10	0.11	0.42	1.72
V	$\mu\text{g L}^{-1}$	24.04	14.72	6.22	12.78	19.72	32.10	69.54	1.24
W	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.64	0.51	0.02	0.24	0.48	0.87	2.68	1.44
Zn	$\mu\text{g L}^{-1}$	20.50	14.76	2.24	10.28	16.59	27.10	70.78	1.37
Zr	$\mu\text{g L}^{-1}$	0.34	0.18	0.06	0.10	0.37	0.48	0.68	-0.29

For the concentration of Ag, Be, Cd, Ce, Ge, Pb, Tl, Tm, more than 50% of results is less than 0.1

$\mu\text{g L}^{-1}$.



2) 토양통별 공극수의 수질특성

① 토양통별 공극수의 pH, EC, TDS 및 경도

토양통별 공극수 분석결과 pH, EC, TDS, 경도의 변화폭이 컸다(Table 15). EC, TDS, 경도의 평균값은 녹산통이 가장 낮았으며 제주통에서 가장 높았다. 토양통별로 공극수중의 pH, EC, TDS, 경도의 분석치가 상이한 것은 토양의 불균일성과 토양이력이 상이하기 때문이다. 또한, 화산회토에서 물과 용질의 이동은 토양의 공극 스케일에서 비평형적으로 대공극(macropore)을 통하여 이동하는 것도 원인이 된다(Eguchi & Hasegawa, 2008). 제주통에서 EC, TDS, 경도의 값이 높은 것은 자연적인 요인이라기보다는 농업활동에 의해 인위적으로 무기 화학종이 유입된 것으로 보여진다.

토양통별로 토심에 따른 pH 변화양상은 뚜렷한 패턴을 보이지 않았다(Table 15). 다만, 농경지 토양인 이도통과 제주통의 pH가 산림 및 임야토양인 녹산통과 평대통에 비해 대체로 낮았다. 이도통과 제주통에서 pH가 상대적으로 낮은 이유는 화학비료의 사용에 의한 토양산성화에 기인하는 것으로 판단된다.

Table 15. Statistical summary of pH, EC, TDS and hardness of soil pore water (n=77) according to soil series. The data for groundwater(n=47) in Pyosun watershed were used as reference.

	Unit	Nogsan	Ido	Jeju	Pyungdae	Groundwater
pH	Mean	6.22	5.80	6.04	6.25	7.74
	Stdev	0.28	0.32	0.29	0.34	0.13
	Min	5.75	5.45	5.52	5.77	7.52
	Medium	6.29	5.71	6.01	6.23	7.71
	Max	6.64	6.55	6.63	6.83	8.23
EC	Mean	37.60	58.02	96.88	60.74	120.41
	Stdev	12.53	12.71	18.87	12.63	24.32
	Min	27.52	35.40	62.30	48.80	68.26
	Medium	33.05	54.40	101.70	54.30	119.64
	Max	74.90	90.30	138.40	87.60	207.43
TDS	Mean	28.75	45.07	65.46	37.74	121.90
	Stdev	8.07	7.42	9.17	5.04	16.98
	Min	16.33	35.39	52.21	30.96	77.38
	Medium	26.79	43.53	65.04	36.50	124.12
	Max	51.90	64.53	80.46	49.90	166.46
Hardness	Mean	5.91	12.90	15.53	13.74	34.37
	Stdev	2.89	4.29	4.74	4.32	6.15
	Min	1.50	7.50	8.00	7.50	18.13
	Medium	5.50	11.50	15.50	13.00	35.88
	Max	13.50	23.50	22.00	21.00	45.13

② 토양통별 공극수의 주요이온 농도

토양공극수의 주요이온 농도는 토양통별로 차이를 보이고 있다(Table 16). Na, K와 Cl, NO₃은 제주통에서 가장 높았고, SO₄는 이도통에서 가장 높았다. Cl은 제주통과 평대통에서 가장 높았다. Mg은 녹산통에서 가장 낮았다. 토양통별로 주요이온의 농도는 토양사용 용도 및 토양특성에 따라 차이를 보이는 것으로 나타났다.

Table 16. Concentration of major ions and silica in soil pore water (n=77) according to soil series.

		HCO ₃	NO ₃	Cl	SO ₄	Na	Mg	K	Ca	SiO ₂
Nogsan	Mean	0.152	0.008	0.139	0.071	0.187	0.069	0.015	0.032	0.072
	StDev	0.024	0.008	0.081	0.023	0.076	0.019	0.007	0.016	0.029
	Min	0.112	0.000	0.003	0.008	0.146	0.047	0.006	0.012	0.028
	Median	0.152	0.007	0.125	0.069	0.161	0.064	0.013	0.029	0.075
	Max	0.192	0.028	0.403	0.121	0.449	0.120	0.032	0.063	0.143
Ido	Mean	0.169	0.031	0.136	0.201	0.147	0.122	0.044	0.152	0.146
	StDev	0.034	0.038	0.062	0.127	0.023	0.028	0.009	0.053	0.044
	Min	0.112	0.002	0.055	0.025	0.109	0.068	0.028	0.071	0.077
	Median	0.168	0.016	0.108	0.251	0.147	0.120	0.042	0.133	0.164
	Max	0.244	0.152	0.242	0.370	0.208	0.184	0.062	0.284	0.202
Jeju	Mean	0.124	0.306	0.300	0.080	0.270	0.151	0.141	0.163	0.128
	StDev	0.014	0.061	0.124	0.026	0.065	0.051	0.036	0.039	0.044
	Min	0.104	0.168	0.166	0.042	0.191	0.082	0.079	0.114	0.049
	Median	0.124	0.310	0.248	0.086	0.258	0.175	0.151	0.179	0.149
	Max	0.156	0.403	0.623	0.110	0.405	0.233	0.193	0.220	0.178
Pyungdae	Mean	0.172	0.007	0.309	0.068	0.205	0.124	0.013	0.147	0.049
	StDev	0.022	0.007	0.037	0.053	0.040	0.031	0.005	0.049	0.023
	Min	0.144	0.001	0.210	0.020	0.134	0.076	0.006	0.106	0.020
	Median	0.168	0.003	0.302	0.034	0.203	0.139	0.011	0.119	0.045
	Max	0.232	0.021	0.370	0.163	0.277	0.158	0.022	0.236	0.126
Total	Mean	0.155	0.087	0.224	0.108	0.201	0.119	0.053	0.128	0.100
	StDev	0.031	0.131	0.116	0.092	0.069	0.044	0.055	0.065	0.054
	Min	0.104	0.000	0.003	0.008	0.109	0.047	0.006	0.012	0.020
	Median	0.156	0.013	0.207	0.079	0.181	0.116	0.032	0.119	0.083
	Max	0.244	0.403	0.623	0.370	0.449	0.233	0.193	0.284	0.202

All values are in meqL^{-1} , except SiO_2 , mmolL^{-1} .

③ 토양통별 공극수의 SiO_2 농도

토양통별로 공극수의 SiO_2 농도를 분석한 결과, 비화산회토인 이도통이 흑색화산회토인 녹산통과 평대통에 비해 약 2~3배 정도 높게 분석되었다(Fig. 32). 이는 화산회토의 SiO_2 함량이 비화산회토에 비해 낮은 것에 기인한다고 볼 수 있다. 녹산통과 평대통은 화산재가 가장 많이 포함된 흑색 화산회토로서 풍화에 약하기 때문에 SiO_2 가 용탈되어 토양중 함량이 낮아진 것으로 해석된다. 일반적으로 화산회토는 비화산회토에 비해 SiO_2 함량이 낮은 것으로 알려져 있다(안 등, 2006).

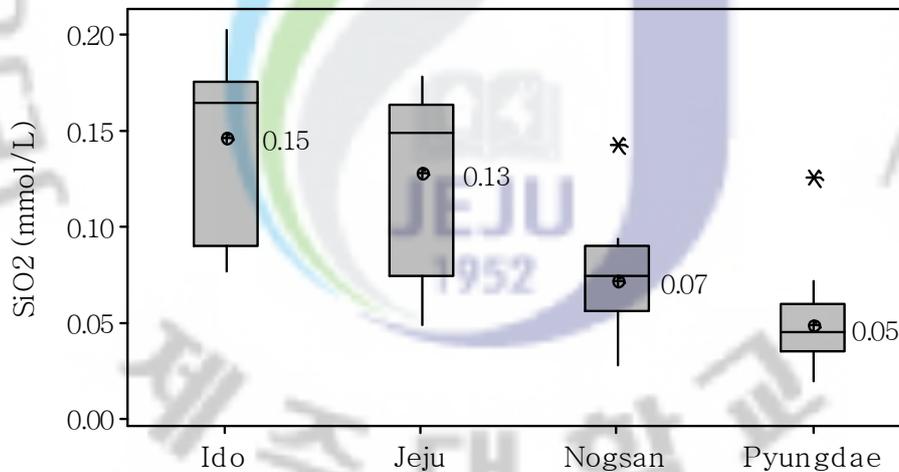


Fig. 32. Concentration of SiO_2 in soil pore water (n=77) according to the types of soil series.

④ 토양통별 공극수의 미량원소 농도

토양공극수중 미량원소 분석결과를 Table 17에 나타냈다. 토양공극수중 Ag, As, Be, Ce, Co, Cd, Cr, Ga, Ge, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, Tm, U, Zr 은 검출한계($0.1 \mu\text{gL}^{-1}$) 미만, 또는 $1 \mu\text{gL}^{-1}$ 이내로 검출되었다. 토양공극수중 평균값이 $1\sim 10 \mu\text{gL}^{-1}$ 수준으로 검출되는 화학종은 Al, Mo, Ni, Rb, Fe, Cu였다(Table 17). B, Ba, Mn, Sr, V, Zn은 $10 \mu\text{gL}^{-1}$ 이상으로 검출되었다.

토양공극수중 미량원소 농도는 토양통별로 다양하게 나타났다. 미량원소중 As, Cr, Cu, Mo, Fe, V, Zn 농도는 토양통별로 큰 차이를 보이지 않은 반면, Al, B, Ba, Mn, Ni, Rb, Sr는 상대적으로 차이가 컸다. 이러한 결과는 토양의 광물학적 조성과 더불어 토양사용 이력에 따른 물리화학적 특성의 변화가 미량원소의 용해 및 흡착특성에 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, 정확한 원인은 더욱 많은 토양시료를 대상으로 추후 규명이 필요하다.

Table 17. Concentration of minor elements in soil pore water (n=77) according to soil series.

		Al	As	B	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Rb	Sr	V	Zn
Nogsan	Mean	2.94	0.19	13.53	21.26	0.30	0.86	1.30	6.87	1.14	0.50	1.43	7.46	23.90	11.66
	St Dev	2.05	0.09	2.90	13.94	0.28	0.97	1.44	2.24	1.05	0.34	1.00	3.38	18.53	4.92
	Minimum	0.08	0.03	8.32	4.06	0.04	0.10	0.10	2.90	0.33	0.01	0.44	3.61	7.98	3.56
	Median	2.57	0.17	14.31	22.63	0.22	0.53	0.59	6.68	0.72	0.45	1.06	6.75	17.95	11.90
	Maximum	7.92	0.37	18.31	52.43	0.97	3.70	5.05	11.14	4.05	1.20	4.22	15.14	69.54	21.22
Ido	Mean	25.22	0.22	31.11	33.65	0.81	2.78	5.67	44.94	0.84	3.10	2.43	16.89	28.56	21.35
	St Dev	20.70	0.10	5.66	15.53	0.59	3.90	3.61	19.10	0.63	2.28	0.41	5.86	13.68	16.59
	Minimum	3.75	0.08	21.53	8.23	0.14	0.05	0.10	22.46	0.26	0.63	1.70	9.46	9.36	3.58
	Median	16.85	0.23	31.63	35.38	0.68	1.69	5.41	45.61	0.65	2.26	2.40	17.29	26.60	18.92
	Maximum	73.19	0.50	40.90	56.26	2.67	17.93	16.06	88.00	2.89	8.72	3.49	33.64	58.13	70.78
Jeju	Mean	1.86	0.27	22.97	73.20	0.58	1.63	3.04	24.86	1.06	2.11	6.39	30.86	20.23	24.53
	St Dev	2.00	0.10	5.48	31.12	0.57	1.99	1.45	14.62	0.75	1.31	1.47	4.97	13.64	16.99
	Minimum	0.10	0.12	14.98	32.87	0.08	0.10	0.40	3.31	0.45	0.46	3.69	19.46	7.46	4.79
	Median	1.07	0.26	21.92	74.40	0.36	1.11	2.84	23.00	0.82	2.12	6.98	31.54	17.48	18.96
	Maximum	8.10	0.51	33.95	147.32	2.28	6.32	5.98	50.26	3.44	6.29	8.16	37.54	67.94	65.10
Pyungdae	Mean	3.16	0.20	20.85	37.70	0.45	1.46	4.76	16.06	1.32	0.93	1.07	16.52	23.08	22.73
	St Dev	5.03	0.07	8.12	21.74	0.28	1.94	6.76	10.46	1.10	0.36	0.46	5.52	13.24	13.80
	Minimum	0.10	0.07	9.07	9.33	0.19	0.08	0.44	0.70	0.23	0.50	0.46	9.40	6.22	2.24
	Median	1.27	0.20	20.70	36.94	0.39	0.15	2.82	13.14	1.00	0.86	0.99	16.42	19.72	17.07
	Maximum	18.31	0.35	46.60	79.89	1.22	5.57	28.57	40.13	5.18	1.50	2.18	34.71	48.81	44.34
Total	Mean	8.809	0.223	22.650	41.937	0.548	1.739	3.861	24.198	1.087	1.723	2.830	18.276	24.043	20.497
	St Dev	14.960	0.093	8.530	28.529	0.490	2.566	4.367	19.415	0.899	1.701	2.301	9.527	14.721	14.760
	Minimum	0.076	0.028	8.320	4.061	0.037	0.052	0.100	0.704	0.234	0.007	0.444	3.611	6.218	2.240
	Median	2.433	0.217	21.875	37.864	0.393	1.023	2.816	21.053	0.767	1.093	2.181	17.005	19.717	16.593
	Maximum	73.189	0.506	46.602	147.323	2.672	17.931	28.569	87.996	5.181	8.715	8.157	37.541	69.544	70.781

All values are in μgL^{-1} .

3) 토양심도별 공극수의 수질특성

① 토심별 공극수의 pH, EC, TDS 및 경도

토심별 공극수 분석결과 토심에 따라 pH의 변화는 거의 없었으나, 토양공극수의 TDS, EC 및 경도는 토심이 깊어짐에 따라 감소하는 경향을 보였다(Fig. 33).

토심 90cm의 공극수중 pH의 평균값은 6.08로서 표선유역 지하수 평균값 7.74에 비해 낮았다. 토심 90cm의 공극수중 EC, TDS, 경도의 평균값은 표선유역 지하수에 비해 각각 약 1.8배, 3.0배, 3.6배 낮았다. 이는 강우가 토양층을 통과하면서 토양-강우의 상호작용에 의한 용존화학종의 농도 상승이 제한적임을 나타낸다.

② 토심별 공극수의 주요이온 농도

토심별로 공극수중 주요이온의 농도는 이온형태에 따라 다양한 변화패턴을 나타냈다(Fig. 34).

토양공극수중 Ca, Mg, Na, SO₄는 심토로 갈수록 농도가 대체로 감소하는 현상을 보여주었다. 이는 토양 심도별로 이온의 거동을 예측할 수 있는 지표항목인 EC, TDS 및 경도가 토심증가에 따라 감소하는 경향과 일치하였다(Fig. 33). K는 토심별로 거의 일정한 농도를 보였다. HCO₃는 토심이 증가함에 따라 증가하는 경향이였다. Na, Cl은 강우중 평균농도가 0.02 meq L⁻¹, 0.03 meq L⁻¹ 인 것을 감안하면(Fig. 30), 30cm 토심의 공극수에는 강우에 비해 평균적으로 12배, 8배 이상 각각 증가하였다.

90cm 토심의 공극수와 지하수중 주요이온의 농도를 비교하면, 공극수중 Na, Ca, Mg, HCO₃ 이온농도는 지하수에 비해 각각 평균적으로 약 38%, 33%, 22%, 22% 수준이었다. Na, Ca, Mg, HCO₃ 는 광물화 과정의 주요지표로서 표선유역 토양층에서 지하수 농도 대비 22~38% 수준으로 용해되고 있음을 보여준다. 음이온인 SO₄, Cl, NO₃는 토양 표토층에서 지하수와 유사한 농도로 형성되며,

지하수로 유입됨으로써 지하수의 이온 공급원의 역할 및 오염원으로서 작용하는 것으로 보여진다.

그러나, 토양층으로부터 대수층으로 유입된 이온과 화학종들은 대수층의 광물과 이온교환, 침전 등의 반응을 거치면서 평형상태에 도달하게 되므로 토양층으로부터 유입된 화학종이 지하수로 바로 유입되는 것은 아니다. 따라서, 대수층에서 토양층으로부터 유입된 화학종이 어떠한 거동을 보이는 지는 추후 연구가 필요한 분야이다.



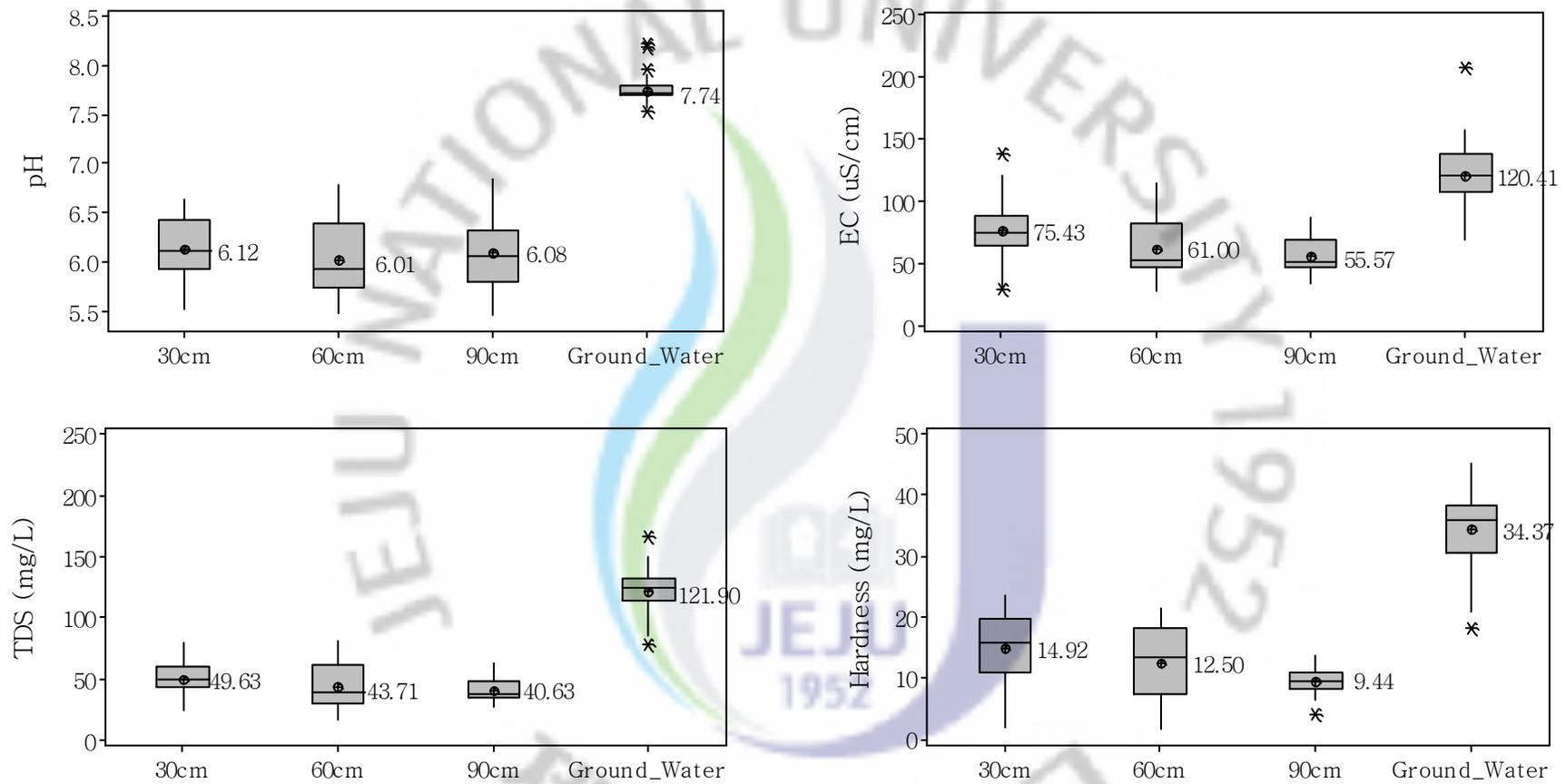


Fig. 33. Changing patterns of pH, EC, TDS and hardness in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.

(a) Major cations (Na, K, Ca, Mg) in soil pore water (n=77) according to soil depth.

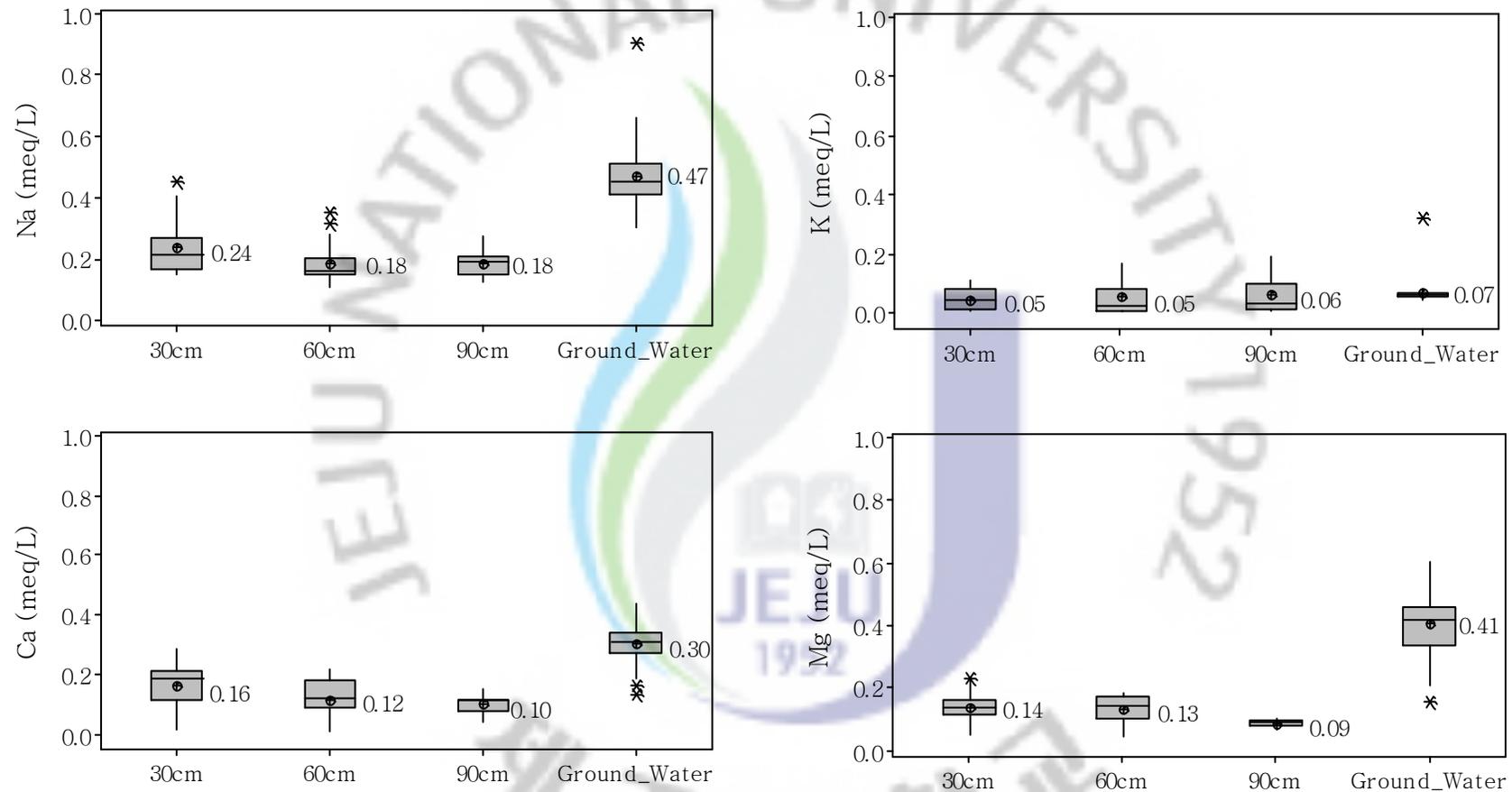


Fig. 34. Changing patterns of major cations (a) and anions (b) in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater(n=47) in Pyosun watershed were used as reference.

(b) Major anions (HCO_3 , SO_4 , NO_3 , Cl) in soil pore water ($n=77$) according to soil depth.

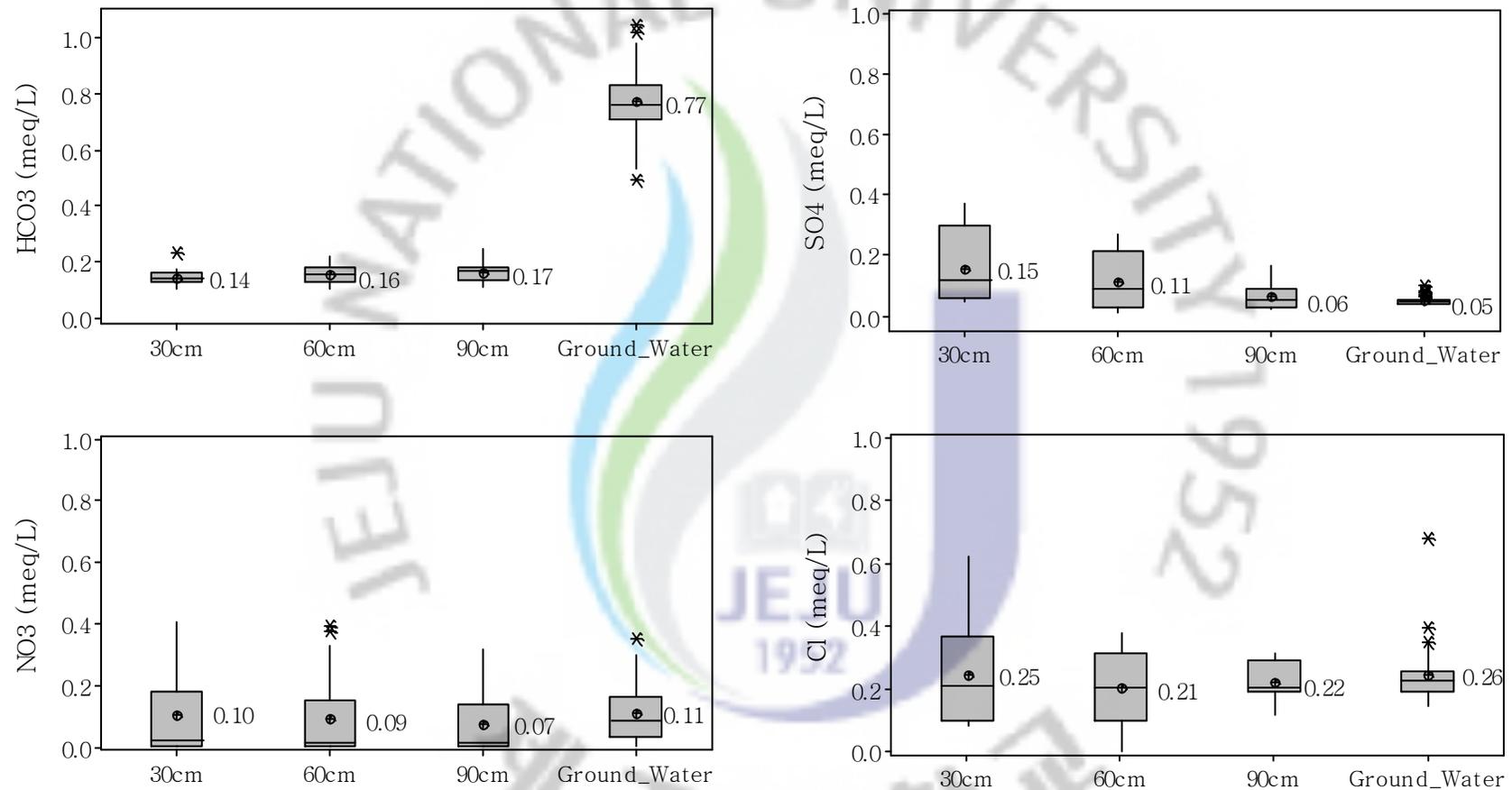


Fig. 34. Continued.

토양통의 종류와 토심을 고려하여 토양공극수중 K, NO₃, SO₄의 분포 특성을 Fig. 35에 나타냈다.

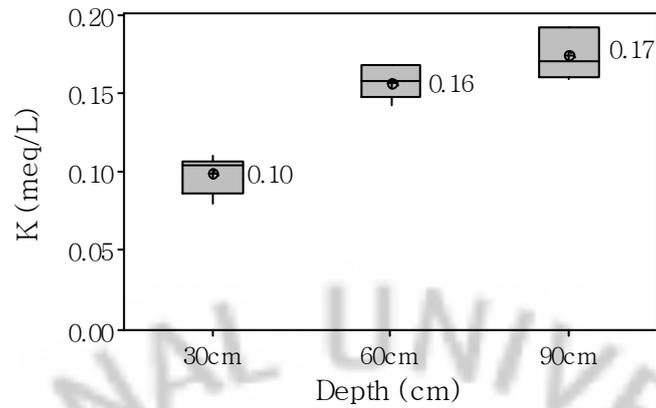
K는 제주통의 공극수에서 특이적으로 높게 검출되었다(Fig. 35 (a)). 토심별로는 30cm보다 90cm에서 약 1.8배 증가하였다. 이는 치환성 K나 토양중 함량이 제주통에서 높기 때문이 아니라, 비료시비에 의해 수용성의 K 함량이 증가했기 때문인 것으로 보여진다. 그러나, K는 시비 등에 의해 과도하게 공급되는 농경지 토양인 제주통과 이도통을 제외하면, 토양층에서 용해되는 K의 농도는 지하수 농도의 1/6 수준이었다. 따라서, K의 경우 토양층보다는 지하수에서 물-암석 반응에 의해 주로 용해되고 있음을 나타낸다.

NO₃는 농경지 토양인 제주통의 토양공극수에서 상대적으로 높게 검출되었는데, 이는 농업활동에 의한 시비의 영향인 것으로 보여진다(Fig. 35 (b)). NO₃는 용탈성이 높은데 반해 심토와 표토에서 모두 농도가 높았다. 이는 토양중에 지속적으로 NO₃가 방출되는 물질이 공급되거나 표층에서 질소질 화합물이 분해되어 지속적으로 심토로 용탈되는 것으로 해석된다.

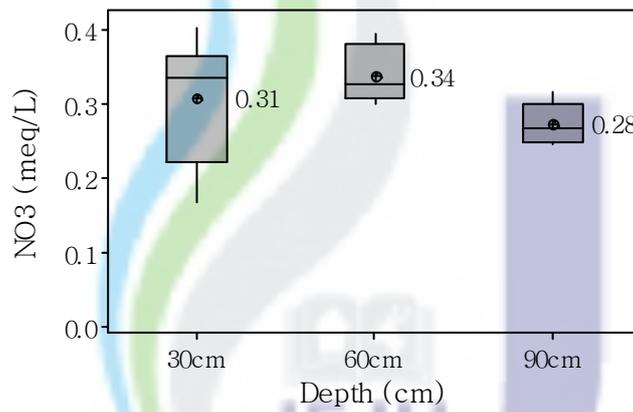
SO₄는 이도통의 30, 60cm 공극수에서 특이적으로 높았고, 90cm 심도에서는 지하수의 황산이온 농도 수준으로 감소되었다(Fig. 35 (c)). 이는 SO₄의 경우 토양 표층에 집적되어 토양중 이동성은 매우 낮음을 나타낸다. 자연 토양중 SO₄ 함량은 일반적으로 표토보다는 심토에서 높다는 것을 고려할 때(Jobbagy & Jackson, 2001), 이도통에서 SO₄ 함량이 높은 것은 비료시비에 의한 것으로 판단된다.

상기 결과로 볼 때, 양이온인 K와 음이온인 NO₃는 농경지 토양으로부터 지하수로 유입되고 있는 것으로 판단되었다. 이는 K와 N 함유 비료가 농경지 토양에 과도하게 투입되는 경우 주변지하수 및 하부지역의 지하수의 오염을 일으킬 가능성을 나타내고 있다. 토양의 종류, 사용이력 등에 따라서 토양의 특성이 상이하므로 이로 인하여 공극수의 수질특성도 많은 차이를 보이는 것으로 생각된다. 또한, 표선유역 200m 이하의 해안저지대에서는 농경활동에 의해 토양중 무기염류가 증가하여 지하수의 수질에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

(a) K in soil pore water (n=19) from Jeju series.



(b) NO₃ in soil pore water (n=19) from Jeju series.



(c) SO₄ in soil pore water (n=21) from Ido series.

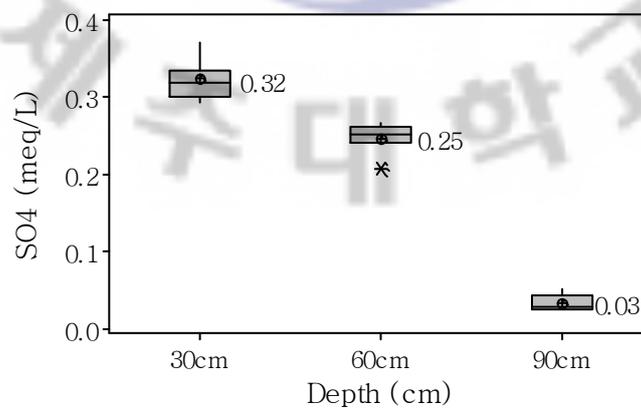


Fig. 35. Box-whisker diagrams showing abnormal increase of K, NO₃ and SO₄ in soil pore water according to soil depth by the anthropogenic effect.

③ 토심별 공극수의 SiO₂ 농도

SiO₂ 농도는 토심 90cm 공극수의 경우 지하수에 비해 평균적으로 약 6배 낮게 분석되었다(Fig. 36). 토양공극수중 SiO₂는 토심이 30cm에서 90cm까지 깊어지는 동안 약 15% 감소하였다. 이는 Asano et al.(2003)에 의한 토심별 SiO₂의 이동성 연구에서 토심에 따라 용존 SiO₂의 농도변화가 크지 않았다는 연구결과와 유사하였다.

90cm 토심의 공극수와 지하수중 주요이온의 농도를 비교하면, 공극수중 SiO₂ 농도는 지하수에 비해 평균적으로 약 17% 수준이었다. 90cm 토심의 공극수중 Na, Ca, Mg, HCO₃ 이온농도가 지하수에 비해 각각 평균적으로 약 38%, 33%, 22%, 22% 수준인 점을 감안할 때(Fig. 34), SiO₂는 광물화지표인 다른 화학종에 비해 토양층보다는 상대적으로 지하수층에서 주로 용해되고 있음을 보여준다..

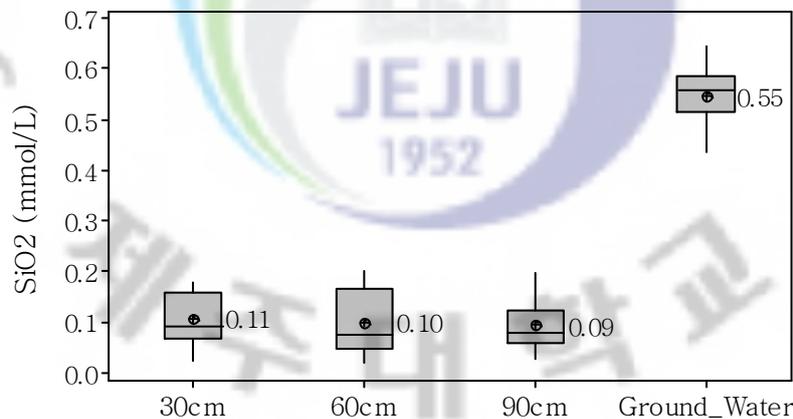


Fig. 36. Changing patterns of concentration of SiO₂ in soil pore water (n=77) according to soil depth. The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.

④ 토심별 공극수의 미량원소 농도

토심별 공극수의 미량원소의 농도분석 결과를 Table 18에 나타냈다. 또한, 공극수와 지하수의 미량원소의 농도비료를 위하여 1장에서 분석한 표선유역 지하수 47개소의 미량원소의 농도도 함께 나타냈다.

토양공극수중 대부분의 미량원소들은 토심 증가에 따라서 농도가 감소하였다. Rb은 유일하게 토심 증가에 따라 공극수중 농도가 증가하였다. 이는 자연적인 요인보다는, 제주통의 토양공극수에서 K의 함량이 비이상적으로 높아졌기 때문인 것으로 보여진다(Fig. 35 (a)). 토양수중 Rb은 K와 매우 강한 양의 상관성을 보였다(Fig. 45).

토심 90cm의 공극수의 As, Cr, Mo, Ni, Zn, Fe, Rb, Sr의 평균농도는 표선유역 지하수에 비해 낮았다(Table 18). Cr과 Ni은 제주도 토양에 과량으로 포함되고 있으며, 초기 염기성암 또는 그 풍화퇴적물을 대수층으로 하는 지하수에서 중금속 부화가능성이 알려져 있으나(안 등, 2006), 토양공극수 및 표선유역 지하수에서 검출농도가 매우 낮아 문제가 되지 않는 것으로 판단된다. 특히, Rb와 Sr은 공극수에 비해 지하수에서의 평균농도가 각각 3.5배, 2.2배 높았는데, 이는 지하 대수층에서 물-광물 반응에 의해 지하수로 용해되기 때문인 것으로 보여진다. 대부분의 미량원소들은 지하수로 용탈되는 과정에서 토양층, 불포화층 및 포화대수층에서 구성광물과의 흡착반응 및 pH 증가에 따른 용해도 감소 등에 의해 심부로 갈수록 함량이 낮아지는 것으로 해석된다(McLean & Bledose, 1992; Deutsch, 1997; Dudley et. al., 1988; 이 등, 2003b).

90cm 토심의 공극수의 Al, Cu, Mn, B, Ba, V의 평균농도는 지하수보다 높았다(Table 18). Mn의 평균농도는 토양공극수에 비해 지하수에서는 약 36.0배나 감소하여 검출한계 수준으로 분석되었다. 이는 Mn이 대수층의 약알칼리 조건에서 다가의 화학종이 형성되어 용해도가 급격히 감소하였기 때문인 것으로 해석된다(Deutsch, 1997). B, Ba, V의 평균농도는 90cm 토심의 공극수에 비해 지하수에서는 각각 약 2.4배, 5.3배, 2.3배 감소하였다. 이들 미량원소들은

지하지질층에서 토양층에 비해서는 용해력이 감소하였지만, 여전히 비교적 높은 농도로 지하수에 용해되고 있음을 보여준다. B, Ba, V의 용해도는 pH에 대한 의존성이 높지 않거나 불분명한 것으로 보고되어 있다(Frengstad et al., 2001).

상기의 결과를 종합하면, 표선유역의 화산회토층은 Al, Ni, Cr과 같이 화산토양에 다량 존재하는 중금속에 대한 여과력이 우수하여 지하수의 청정성에 기여하고 있는 것으로 나타났다. 또한, V와 같이 생리활성이 알려진 화학종은 토양층에서 지하수로의 이동성이 비교적 높은 것으로 나타났다.



Table 18. Concentration of minor elements in soil pore water (n=77) according to soil series.

		Al	As	B	Ba	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Rb	Sr	V	Zn
30 cm	Mean	16.06	0.22	24.15	47.18	0.66	2.43	5.06	35.36	1.43	2.82	2.53	20.90	29.68	27.70
	StDev	22.04	0.10	8.10	23.55	0.64	3.62	4.55	23.92	1.14	2.38	1.60	9.11	17.11	19.02
	Min	0.31	0.12	10.18	6.27	0.06	0.10	0.40	6.55	0.51	0.01	0.54	5.00	9.35	3.56
	Median	3.97	0.20	23.01	46.73	0.42	1.28	3.73	34.16	1.03	1.90	2.06	19.59	25.13	26.12
	Max	73.19	0.50	46.60	83.37	2.67	17.93	20.05	88.00	5.18	8.72	5.75	37.54	69.54	70.78
60 cm	Mean	7.42	0.22	20.69	43.15	0.47	1.58	4.06	20.02	1.01	1.48	2.87	17.42	22.17	19.43
	StDev	9.68	0.09	8.91	39.39	0.38	1.92	5.52	15.38	0.80	0.95	2.74	10.85	14.55	11.74
	Min	0.08	0.07	8.32	4.06	0.07	0.08	0.10	3.34	0.35	0.06	0.44	3.61	7.98	3.58
	Median	2.30	0.23	20.39	28.74	0.39	1.00	2.83	15.61	0.73	1.53	1.94	16.48	19.35	17.23
	Max	33.51	0.41	40.34	147.32	1.47	6.70	28.57	54.05	3.44	2.97	8.10	36.37	67.94	50.41
90 cm	Mean	2.71	0.22	23.13	35.22	0.51	1.19	2.41	16.94	0.81	0.83	3.10	16.44	20.13	14.12
	StDev	2.67	0.10	8.51	17.48	0.41	1.58	1.79	11.93	0.56	0.37	2.48	8.16	10.32	8.35
	Min	0.10	0.03	9.01	4.21	0.04	0.05	0.10	0.70	0.23	0.12	0.53	6.84	6.22	2.24
	Median	1.60	0.22	21.87	35.47	0.36	0.34	2.13	15.64	0.62	0.81	2.37	13.48	19.13	14.75
	Max	9.23	0.51	38.75	74.56	1.37	5.45	5.98	40.13	2.36	1.59	8.16	32.71	44.63	39.53
Groundwater	Mean	2.32	0.86	9.71	6.65	0.96	0.79	5.27	0.47	1.41	1.14	10.72	35.37	8.57	29.54
	StDev	2.02	0.20	1.31	0.62	0.32	0.84	6.17	0.75	0.77	1.18	4.60	8.12	1.90	57.48
	Min	0.60	0.56	7.61	5.04	0.46	0.28	2.00	0.21	0.85	0.18	6.07	15.75	4.85	0.66
	Median	1.53	0.82	9.46	6.70	0.88	0.53	4.07	0.29	1.18	0.74	10.12	36.67	8.57	6.22
	Max	9.79	1.80	14.93	7.63	1.89	5.87	45.33	5.25	5.33	6.35	40.49	49.44	13.34	280.59

All values are in μgL^{-1} .

4) 토양공극수 중 주요이온 농도비

K/Na, Mg/Ca, (Na+K)/(Mg+Ca), SO₄/Cl 값을 이용하여 토양공극수와 지하수에서의 주요이온의 농도비를 비교하였다(Table 19).

토심 90cm에서 채수한 공극수는 지하수에 비해 K/Na, Mg/Ca, (Na+K)/(Mg+Ca), SO₄/Cl의 평균값이 각각 약 2배, 0.7배, 1.7배, 1.6배로 나타났다. K/Na, Mg/Ca, (Na+K)/(Mg+Ca), SO₄/Cl 은 토양통별로도 많은 차이를 보여, 지하수에 비해 토양공극수에서 상대적으로 넓은 범위의 값을 나타냈다. 토양공극수와 지하수중 주요이온의 농도비는 상이한 것으로 나타났다. 이는 토양공극수중 주요 용존화학종의 용해거동이 지하수와 차이가 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 공극수중 주요 화학종의 농도가 토양의 물리화학적 특성에 기인한 자연적 요인과 토양사용 용도 및 이력에 기인한 인위적 오염요인에 의해 불균일적으로 영향을 받기 때문인 것으로 해석되었다.

Table 19. Ratios of major ions in soil pore water (n=77) of Pyosun watershed according to soil depth (a) and soil series (b). The data for groundwater (n=47) in Pyosun watershed were used as reference.

(a)

	30cm	60cm	90cm	Groundwater
K / Na	0.20	0.25	0.31	0.15
Mg / Ca	1.13	1.53	0.97	1.34
(Na+ K) / (Ca+ Mg)	1.17	1.16	1.31	0.78
(Na+ K) / HCO ₃	2.03	1.69	1.63	0.71
(Ca+ Mg) / HCO ₃	2.13	1.69	1.19	0.93
SO ₄ / Cl	1.12	1.12	0.31	0.20

All values are in meq L⁻¹ / meqL⁻¹

(b)

	Ido	Jeju	Nogsan	Pyungdae
K / Na	0.30	0.56	0.08	0.06
Mg / Ca	0.85	0.91	2.46	0.89
(Na+ K) / (Ca+ Mg)	0.73	1.39	2.09	0.86
(Na+ K) / HCO ₃	1.93	3.36	1.34	1.29
(Ca+ Mg) / HCO ₃	1.73	2.57	0.65	1.58
SO ₄ / Cl	2.14	0.31	0.67	0.22

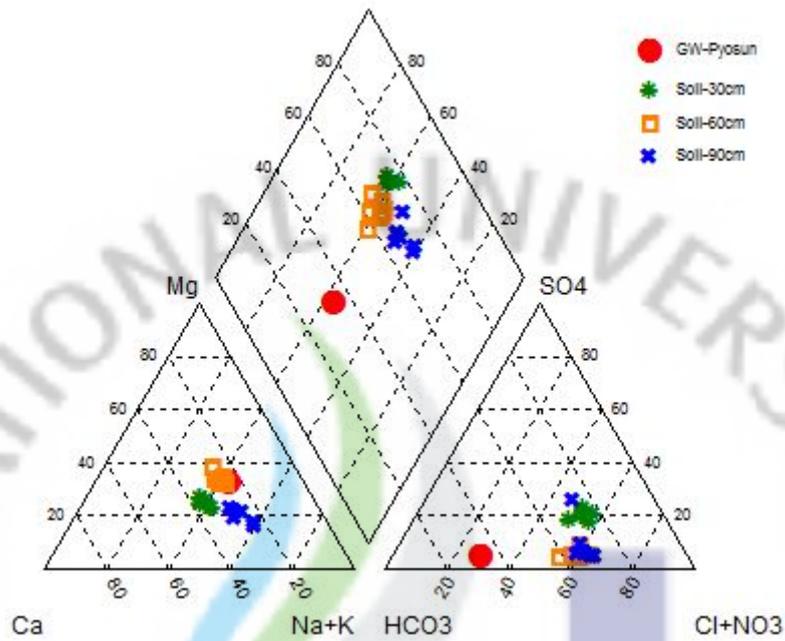
5) 토양공극수의 수질유형

토양공극수와 지하수의 수질변화 양상을 파악하기 위해 심도별, 토양통별 수질유형을 분석하고, 표선유역 지하수의 평균 수질유형과 비교하였다(Fig. 37 (a), (b), (c), (d)).

토양통별로 살펴보면, 평대통에서 채수한 공극수의 수질유형은 심도증가에 따라 Ca,Na-Mg-Cl, Na-Mg-Cl-HCO₃, Na-Ca-Cl-HCO₃의 형태로 순차적으로 변화하였다. 녹산통에서 채수한 공극수는 토심에 관계없이 대체로 Na-HCO₃-Cl 형을 나타냈다(Fig. 37 (b)). 제주통의 공극수는 토심 증가에 따라 Na-Mg-Cl,NO₃ 유형에서 Na-Ca-Cl-NO₃, Na-K-Cl,NO₃ 형으로 순차적으로 변화되었다(Fig. 37 (c)). 제주통의 공극수의 수질유형은 농업활동에 의한 비료시비의 영향으로 토양공극수중 NO₃의 농도가 높아졌음을 나타낸다. 이도통의 공극수는 토심 증가에 따라 Ca-Na-SO₄-HCO₃, Na,Ca,Mg-SO₄-HCO₃, Na,Ca,Mg-HCO₃-Cl 형으로 순차적으로 변화되었다(Fig. 37 (d)). 이도통은 토심 30cm, 60cm 공극수중 SO₄가 특이적으로 높았다.

토양공극수의 수질유형은 토양의 물리화학적 특성 및 토양 사용여부에 따라 토양통 및 심도별로 다양하게 나타나고 있으나, 지하수에서의 수질유형은 Na-Mg-HCO₃ 또는 Mg-Na-HCO₃ 형으로 단순화되고 있다. 토양공극수와 지하수의 수질유형의 특징적 차이를 가져오는 요인중 가장 중요한 이온은 중탄산이었다. 공극수중 중탄산은 토심별로 일정한 농도를 유지하나 지하수에서 농도가 상승하여 음이온중 70% 이상을 차지하고 있다. 이는 토양공극수의 수질차이 여부에 관계없이 대수층에서 물-암석 상호작용에 의해 생성되는 용존화합종의 조성이 지하수의 수질유형을 결정하고 있음을 의미한다.

(a) Water type of soil pore water (n=21) from Pyungdae series



(b) Water type of soil pore water (n=16) from Nogsan series

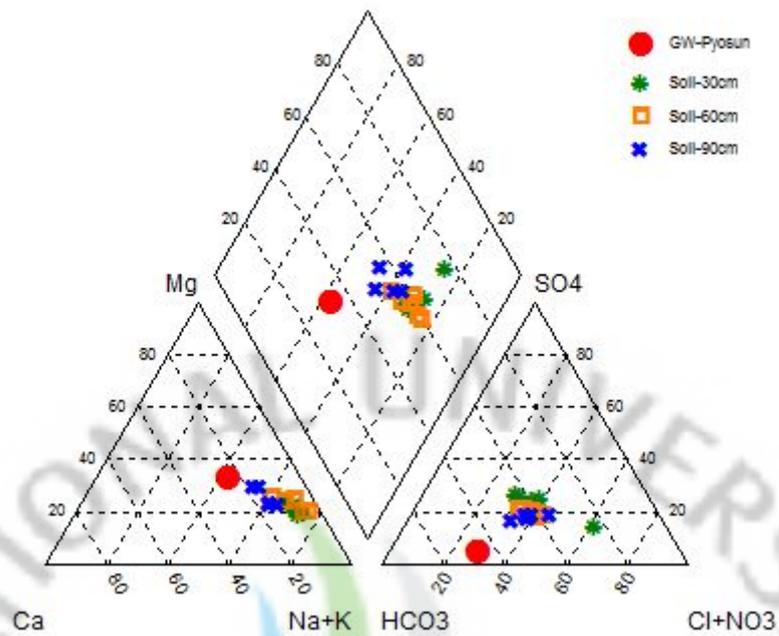
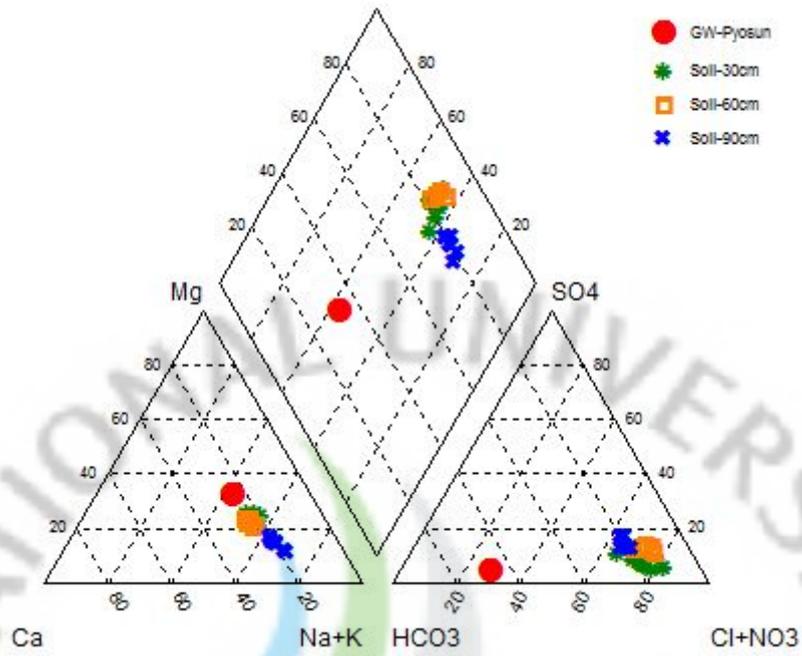


Fig. 37. Water type of soil pore water from Pyungdae (a), Nogsan (b), Jeju (c) and Ido (d) series according to soil depth. The mean value of groundwater (n=47) in Pyosun watershed were marked in diagram as reference.

(c) Water type of soil pore water (n=19) from Jeju series



(d) Water type of soil pore water (n=21) from Ido series

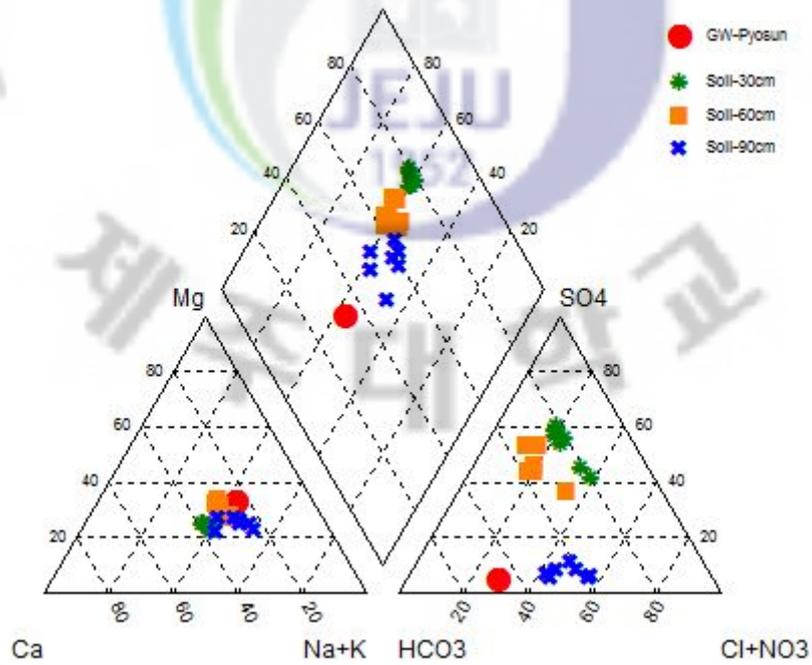


Fig. 37. Continued.

다. 토양공극수중 주요 화학종의 용존거동

1) 공극수중 주요 이온의 용존거동

토양공극수중 Na, K, Ca, Mg는 TDS와 높은 상관성을 보였으며, 주요 양이온중 TDS에 가장 많이 기여하는 이온은 Na였다(Fig. 38 (a), (b)). 특히, Ca-Mg간에는 상대적으로 강한 양의 상관성을 나타내고 있는 것으로 보아 토양공극수중 두 이온간에는 용존거동이 유사한 것으로 판단되었다.

토심 증가에 따라 HCO_3^- 농도가 증가함에도 불구하고, Na는 오히려 감소하였으며(Fig. 38 (a)), Ca와는 상관성을 보이지 않았다(Fig. 38 (b)). 이는 토양층에서 물-토양 상호작용의 양상은 통상적인 대수층에서의 물-암석 상호작용에 의한 용존화학종의 용해기작과 다름을 지시한다. 토양공극수중 토심에 따른 HCO_3^- 의 증가는 토양의 기상을 이루는 이산화탄소의 용해에 의한 것이며, 공극수중 양이온의 증가는 치환가능한 양이온이 강우에 용출되는 현상으로 설명될 수 있다.

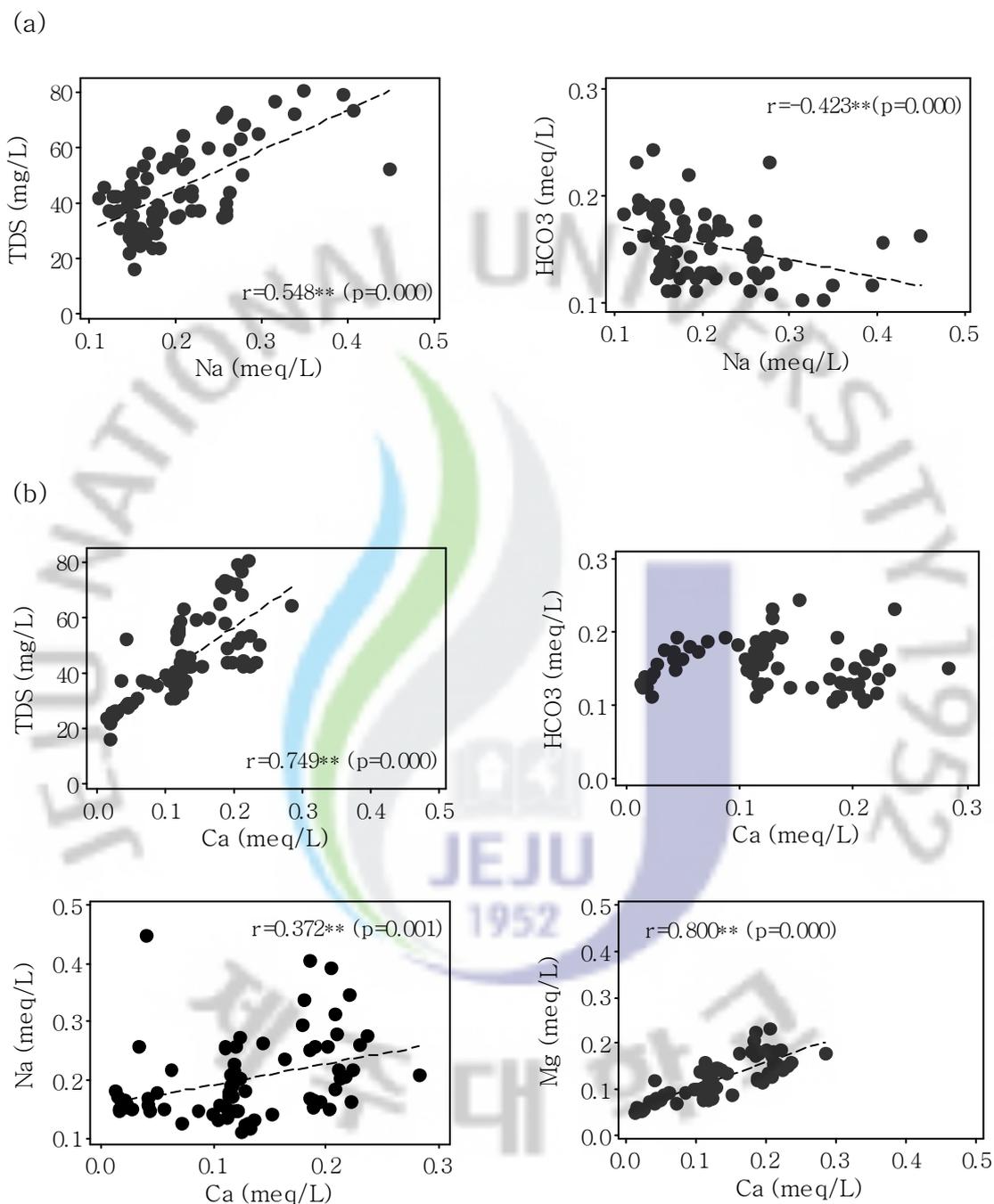


Fig. 38. Relationship of Na with TDS and HCO₃ (a), and Ca with TDS, HCO₃, Na and Mg (b) in soil pore water (n=77).

공극수의 주요이온중 K, NO₃, SO₄ 농도는 특이적인 농도변화 양상을 보이고 있다(Fig. 39). 이는 이온의 이동성과 관련된 자연적요인 외에도 토양통별, 토양심도별로 인위적 요인이 복합적으로 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다.

HCO₃의 경우 TDS 증가에 따라 증가하는 양상을 보이다가 감소하였다. 이는 HCO₃가 토양중 농도증가가 크지 않음에도 불구하고, K, SO₄, NO₃ 이온등이 급격히 증가하기 때문이다.

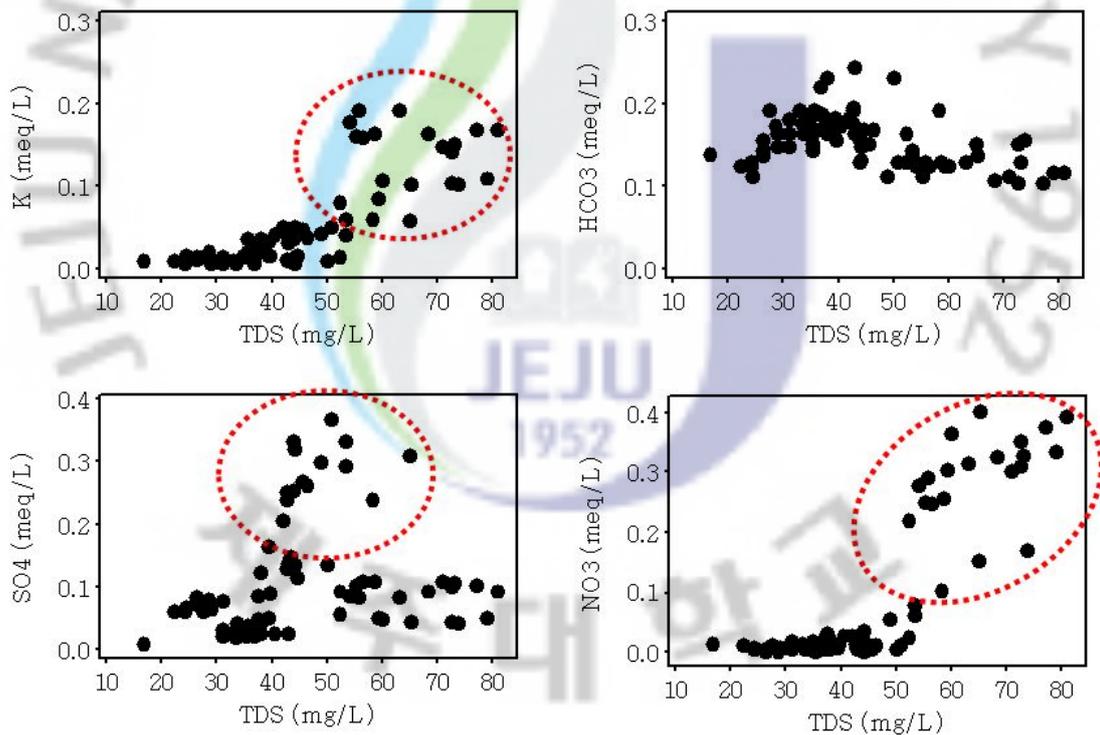


Fig. 39. Scatter plots for Na, K, Ca and Mg according to TDS in soil pore water(n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

Data in dotted circle suggest the concentration of K, SO₄ and NO₃ in pore water increased by anthropogenic effect.

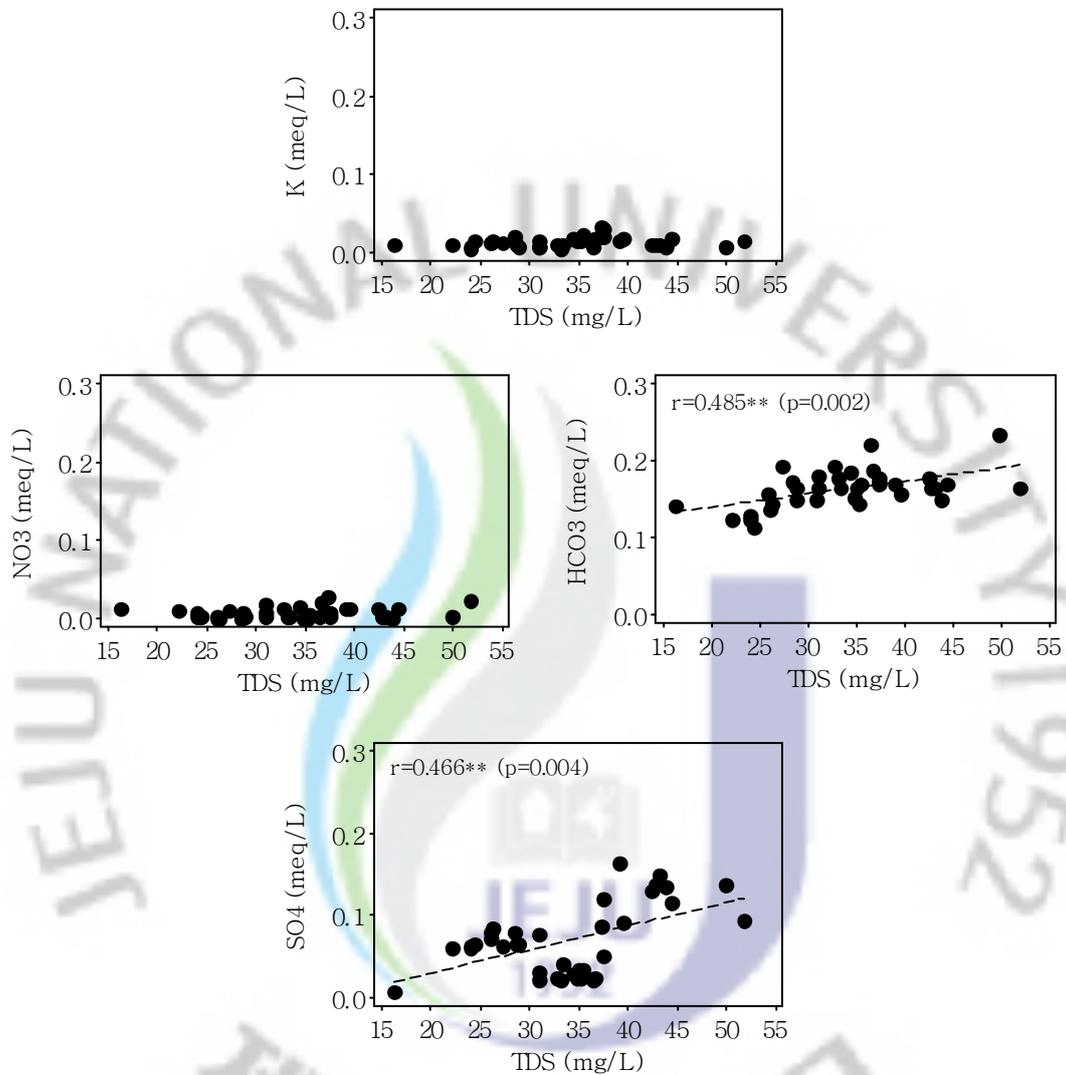
토양의 오염여부에 의한 주요이온의 농도증가 여부를 확인하기 위하여 임야 및 산림지 토양인 평대통, 녹산통과 농경지 토양인 이도통, 제주통을 구분하여 주요이온과 TDS간 산점도를 작성하였다(Fig. 40 (a), (b)).

Na, Ca, Mg는 농경지 토양 및 임야지 토양과 관계없이 TDS와 강한 양의 상관성을 보였다. K는 임야 및 산림지 토양의 경우 TDS에 전혀 영향을 주지 않았으나(Fig. 40 (a)), 농경지 토양의 경우 TDS와 양의 상관성을 보였다(Fig. 40 (b)). 이는 토양공극수중 K의 농도증가가 자연적 요인이 아니라 인위적 요인에 의한 것임을 나타낸다.

NO_3 는 임야 및 산림지 토양에서는 0.03 meq L^{-1} 의 매우 낮은 농도로 검출되어 TDS와 상관성을 나타내지 않았으나(Fig. 40 (a)), 농경지 토양에서는 TDS와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 40 (b)). 이는 농경지 토양에서 화학비료 등의 사용에 의해 NO_3 농도가 인위적으로 증가하였기 때문으로 판단된다. HCO_3 는 임야 및 산림지 토양에서 TDS와 양의 상관성을 보였지만, 농경지 토양에서는 음의 상관성을 보였다. SO_4 는 임야 및 산림지 토양에서 TDS와 양의 상관성을 보였으며, 농경지 토양에서는 제주통과 이도통별로 2가지의 농도변화 패턴을 보였다.

이러한 결과는 토심별 공극수중 주요이온의 농도변화 패턴은 토양의 사용형태에 따라서 양이온보다는 NO_3 와 SO_4 와 같은 음이온이 상대적으로 많은 영향을 주고 있음을 보여준다.

(a) Pore water (n=40) from Pyungdae and Nogsan series located at forest land.



(b) Pore water (n=37) from Ido and Jeju series located at farm land.

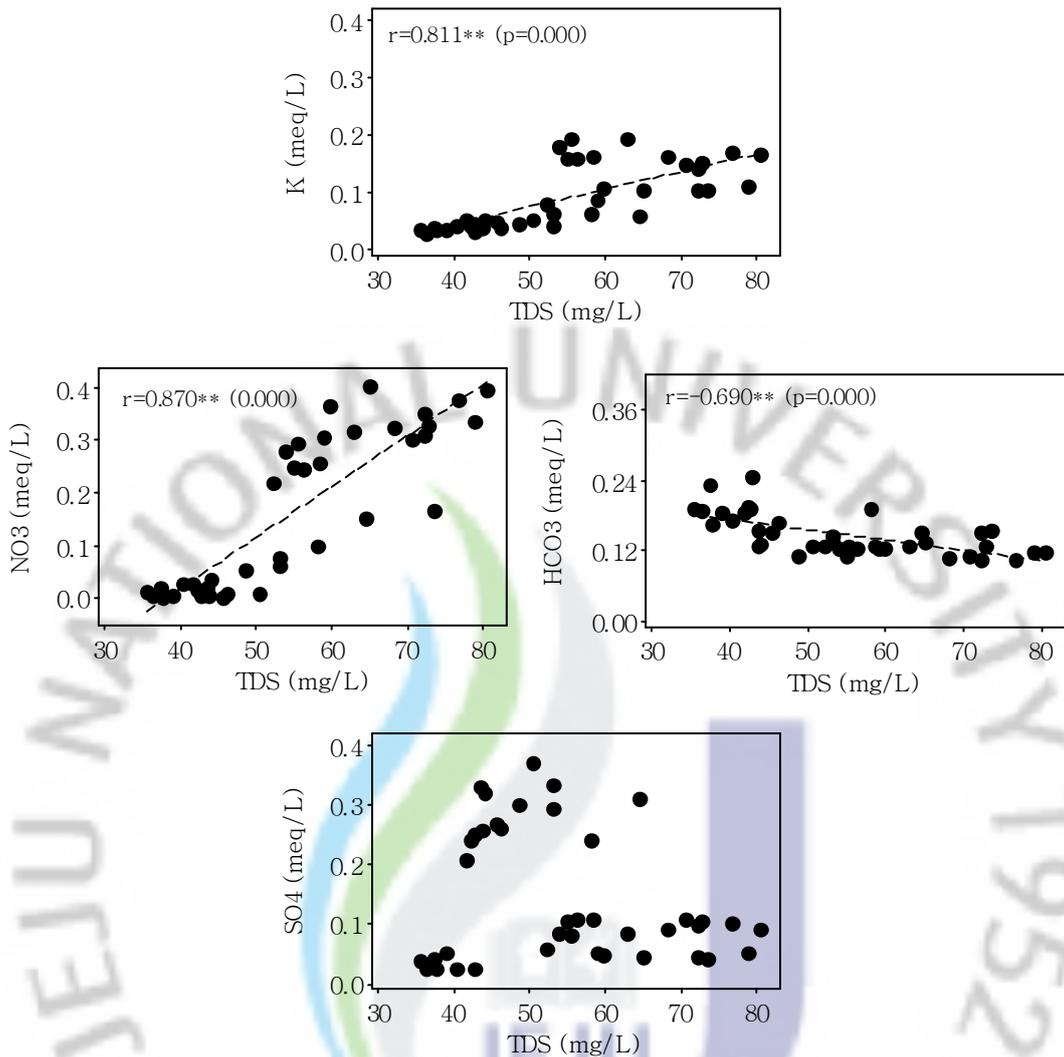


Fig. 40. Scatter plots for K, NO₃, HCO₃, SO₄ according to TDS of soil pore water from as forest land soils (a) and farm land soils (b).

2) 공극수중 SiO₂의 용존거동

공극수중 SiO₂는 TDS와는 양의 상관성을 나타냈으나 HCO₃와는 상관성을 보이지 않았다(Fig. 41). 또한, Ca-HCO₃간 상관성이 없고 Na-HCO₃간 음의 상관성을 보이며, HCO₃-SiO₂간에는 상관성이 없는 것으로 볼 때(Fig. 38), 공극수중 Na, Ca, HCO₃, SiO₂ 등의 주요 광물화 지표가 되는 화학종은 표선유역 지하수의 용존거동과 상이하였다.

이는 표선유역 토양층에서 광물-강우 상호작용은 단순용해나 이온교환 등의 반응에 의한 것으로 해석되며, 토양층에서의 SiO₂의 용해는 제한적임을 보여준다.

따라서, 용존실리카의 주요공급원은 토양층이 아니라 지하지질에 있음을 알 수 있었다.

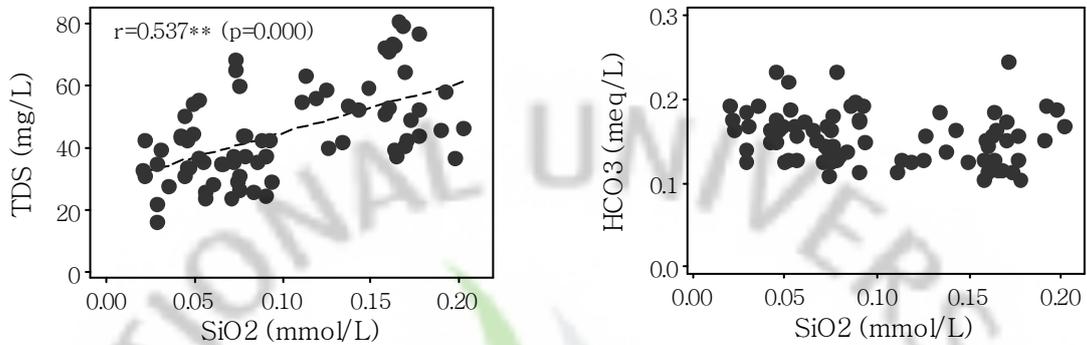


Fig. 41. Scatter plots for SiO₂ vs. TDS, HCO₃⁻ in soil pore water(n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

3) 공극수중 미량원소의 용존거동

토양공극수중 미량원소의 용존거동은 1장의 표선유역 지하수중 미량원소의 용존거동에서 검토된 Sr, V, Rb, Ba 및 Cr과 화산회토에 다량으로 함유되어 있는 Ni을 대상으로 분석하였다.

① 공극수중 미량원소와 TDS와의 상관성

토양공극수중 Ba, Rb, Sr, Ni은 TDS와 양의 상관성을 보인 반면, V과 Cr은 TDS와 상관성을 보이지 않았다(Fig. 42). 표선유역 지하수에서 TDS와 양의 상관성을 보이는 미량원소가 Ba, Cr, Sr인 점을 고려할 때(Fig. 16), 토양층과 대수층에서의 미량원소의 거동에는 차이가 있음을 보여주고 있다.

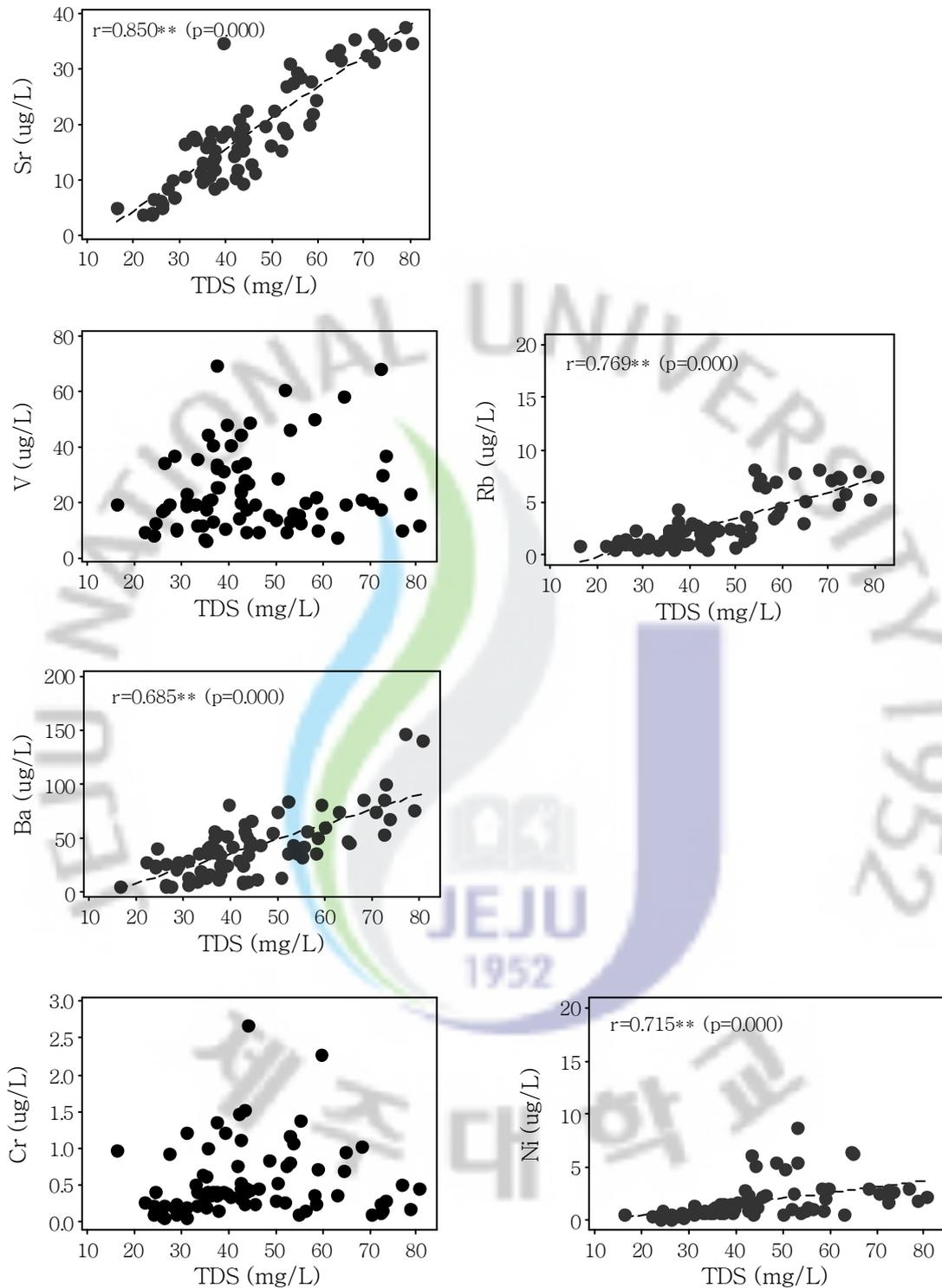


Fig. 42. Scatter plots for Sr, V, Rb, Ba, Cr and Ni according to TDS in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

② 공극수중 Sr의 용존거동

공극수중 Sr은 Ca, Na을 비롯하여 주요 양이온 및 SiO₂와 양의 상관성을

나타냈다(Fig. 43). 공극수중 Sr과 pH, HCO₃, Al, Cr과는 표선유역 지하수에서와는 달리 상관성을 나타내지 않았다(Fig. 17, Fig. 18). Sr은 미량원소 중에서 Ba과 표선유역 지하수와 마찬가지로 양의 상관성을 보였다. Sr은 추가적으로 Ni, Rb과도 강한 양의 상관성을 보였다. 이러한 결과는 Sr이 토양층에서 주요 양이온과 거동을 같이 하지만, 주요 양이온과 마찬가지로 단순한 이온교환 등의 반응에 의해 공극수로 용해되고 있음을 보여준다.

③ 공극수중 V의 용존거동

공극수중 V의 용존거동을 파악하기 위해 TDS, pH 및 주요 양이온과 미량원소간 상관성을 분석한 결과, V는 주요 양이온인 Na, Ca, K 와 상관성을 나타내지 않았다(Fig. 44). 이는 표선유역 지하수중 V가 Ca와 음의 상관 경향을 나타내는 것과 비교할 때, 공극수와 지하수중 V의 용존거동은 차이가 있는 것으로 나타났다. 공극수중 V는 pH와도 양의 상관성을 나타냈는데(Fig. 44), 이는 V가 토양공극수중 주요 양이온과 거동이 다르며, pH 환경에 의해 용해도가 영향을 받음을 나타낸다.

공극수중 V는 미량원소 중에서 Mo 및 Cu와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 44). 이는 토양공극수중 Ba, Ni, Rb, Sr의 용존거동과는 다른 양상이었다. 토양공극수중 V는 주요 양이온뿐만 아니라, 주요 양이온과 유사한 거동을 보이는 미량원소인 Ba, Ni, Rb, Sr 과 용존거동이 상이한 것으로 보여진다.

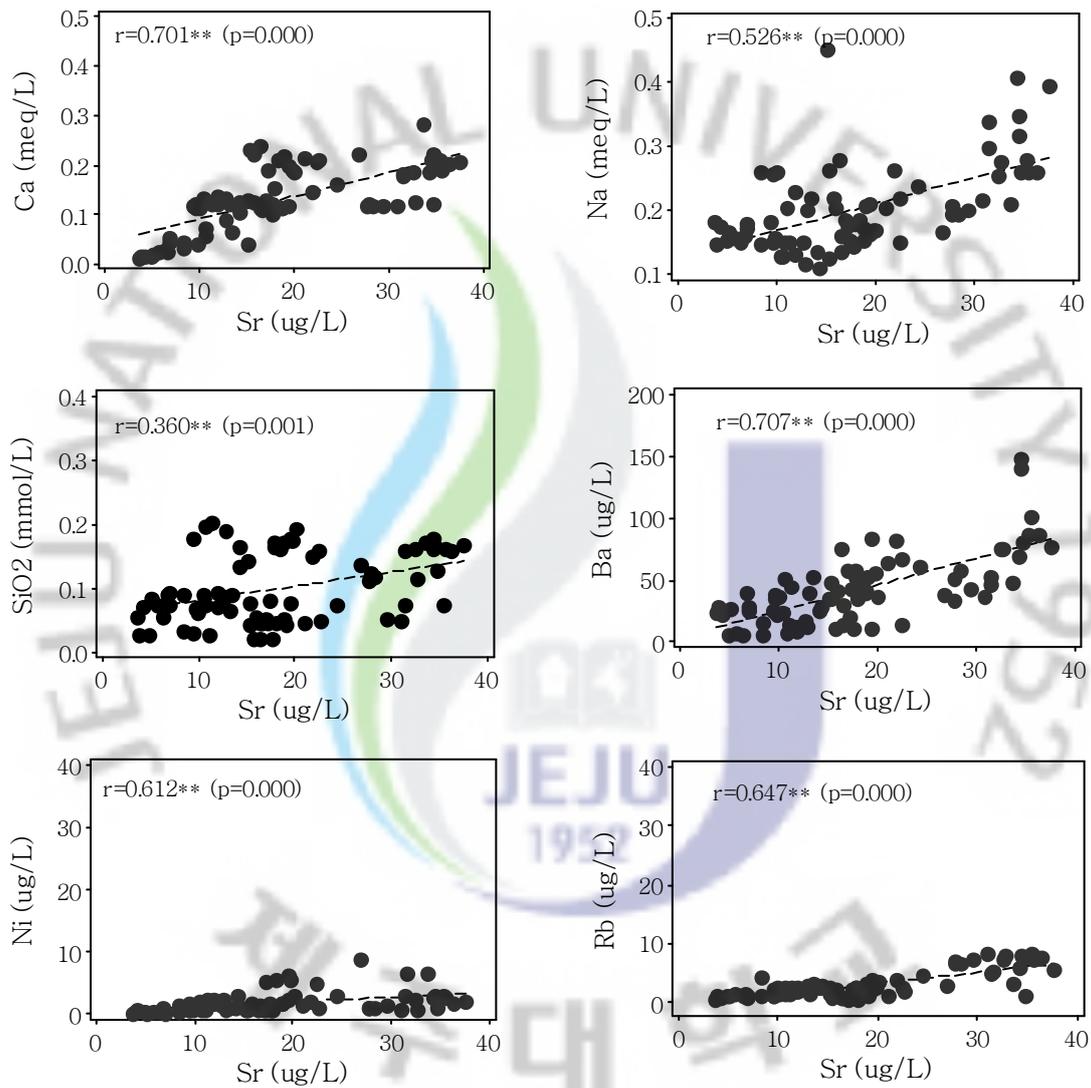


Fig. 43. Relationship of Sr with Ca, Na, SiO₂, Ba, Ni and Rb in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

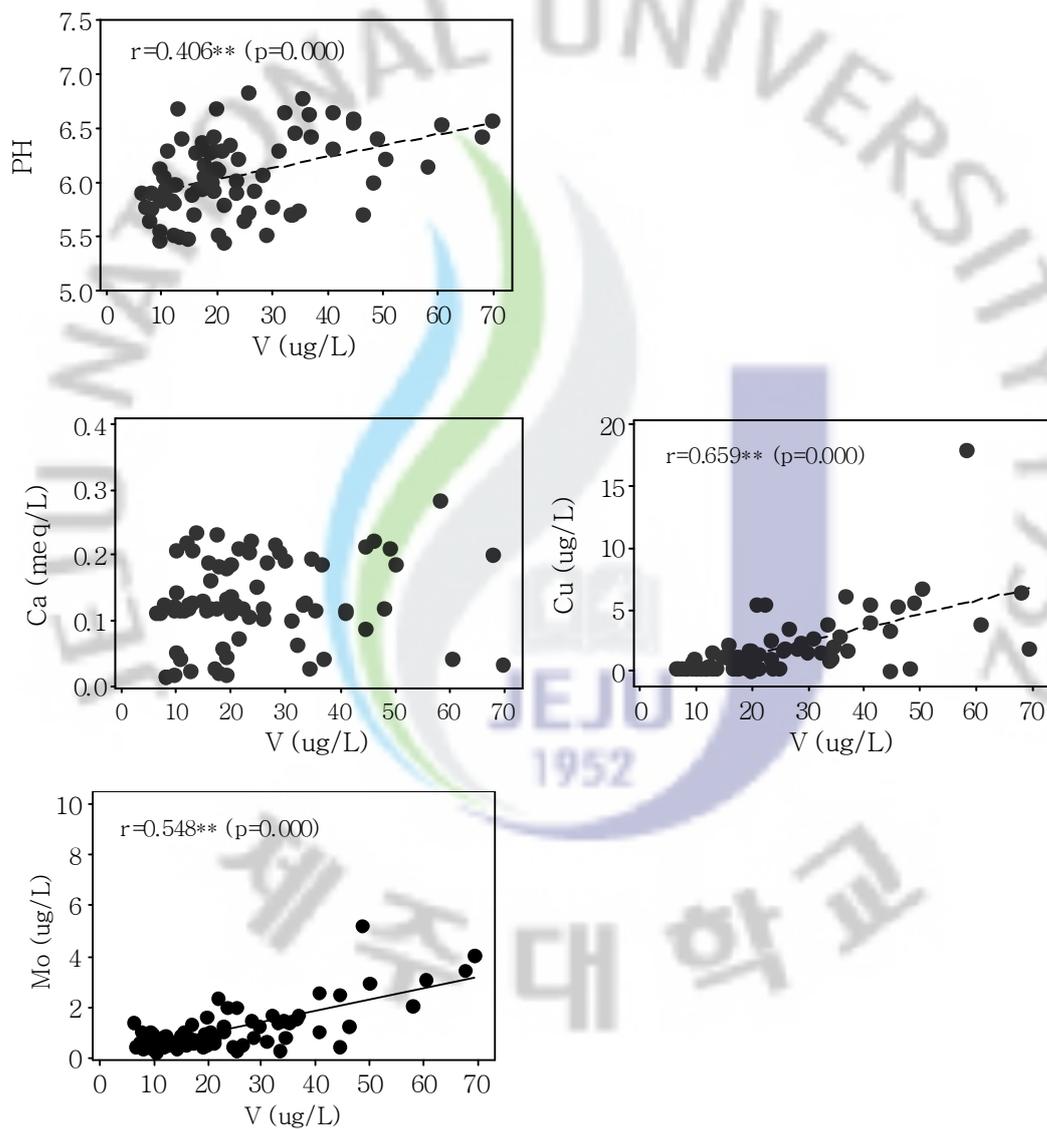


Fig. 44. Relationship of V with pH, Cu and Mo in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

④ 공극수중 Rb의 용존거동

공극수중 Rb은 표선유역 지하수와 같이 Ca, Mg을 비롯한 주요 양이온 및 HCO_3 와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 43). 공극수중 Sr과 Fe와는 표선유역 지하수에서와는 달리 상관성을 나타내지 않았다(Fig. 17, Fig. 18). 특히, 공극수중 Rb은 K와 매우 강한 양의 상관성을 나타내는 것으로 보아 동일한 기원으로부터 용해되는 것으로 보인다.



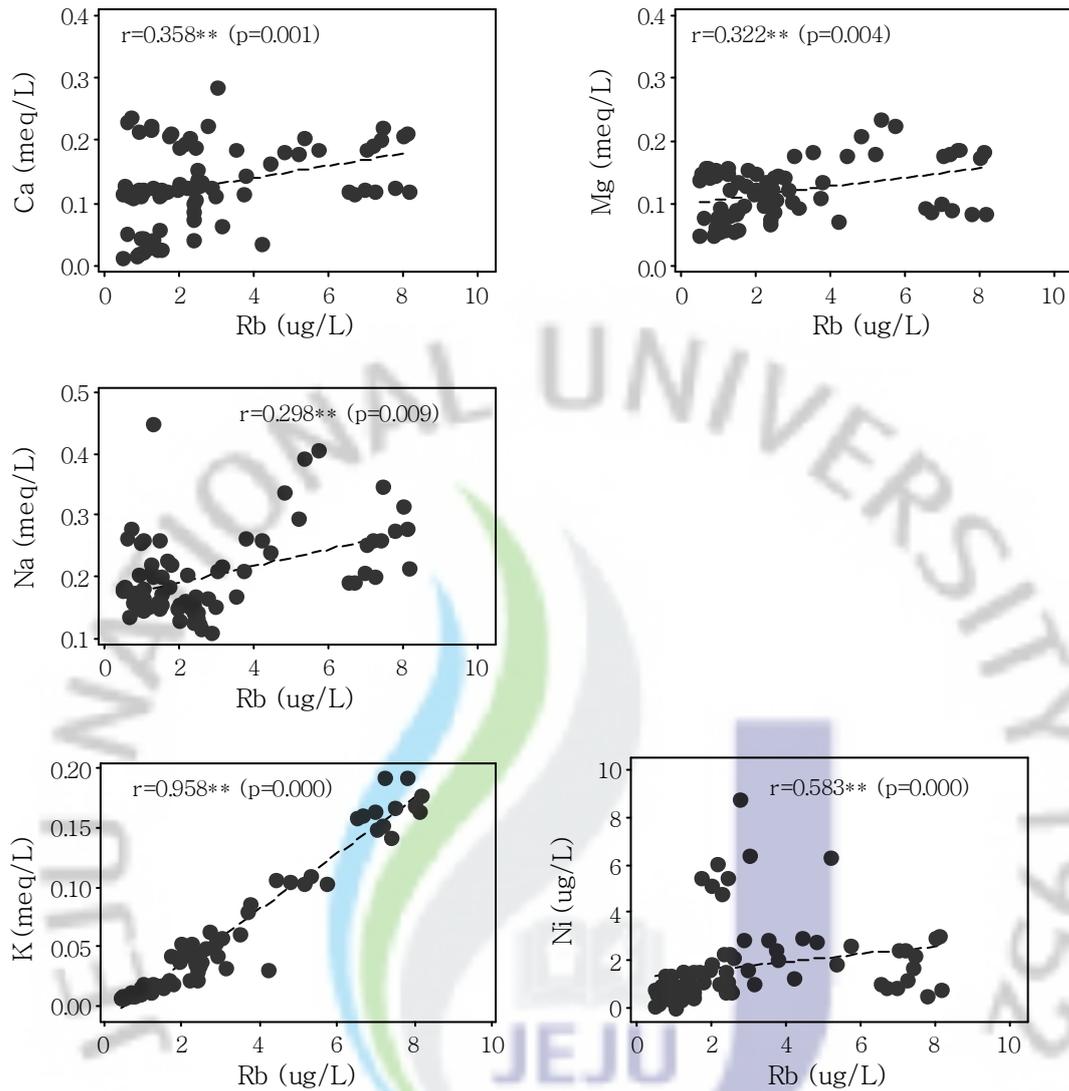


Fig. 45. Relationship of Rb with Ca, Mg, Na, K and Ni in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

⑤ 공극수중 Ba의 용존거동

공극수중 Ba은 표선유역 지하수와 마찬가지로 Ca, Na를 비롯한 주요양이온과 SiO₂, HCO₃와 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 46). 공극수중 Ba은 표선유역 지하수와는 달리 Al, Cr과는 상관성을 보이지 않는 반면(Fig. 21), Ni, Rb 등 다수의 미량원소와 양의 상관성을 나타냈다. Ba과 주요이온과의 용존거동은 공극수와 지하수에서 유사하나, 다른 미량원소와의 용존거동은 차이를 보였다.

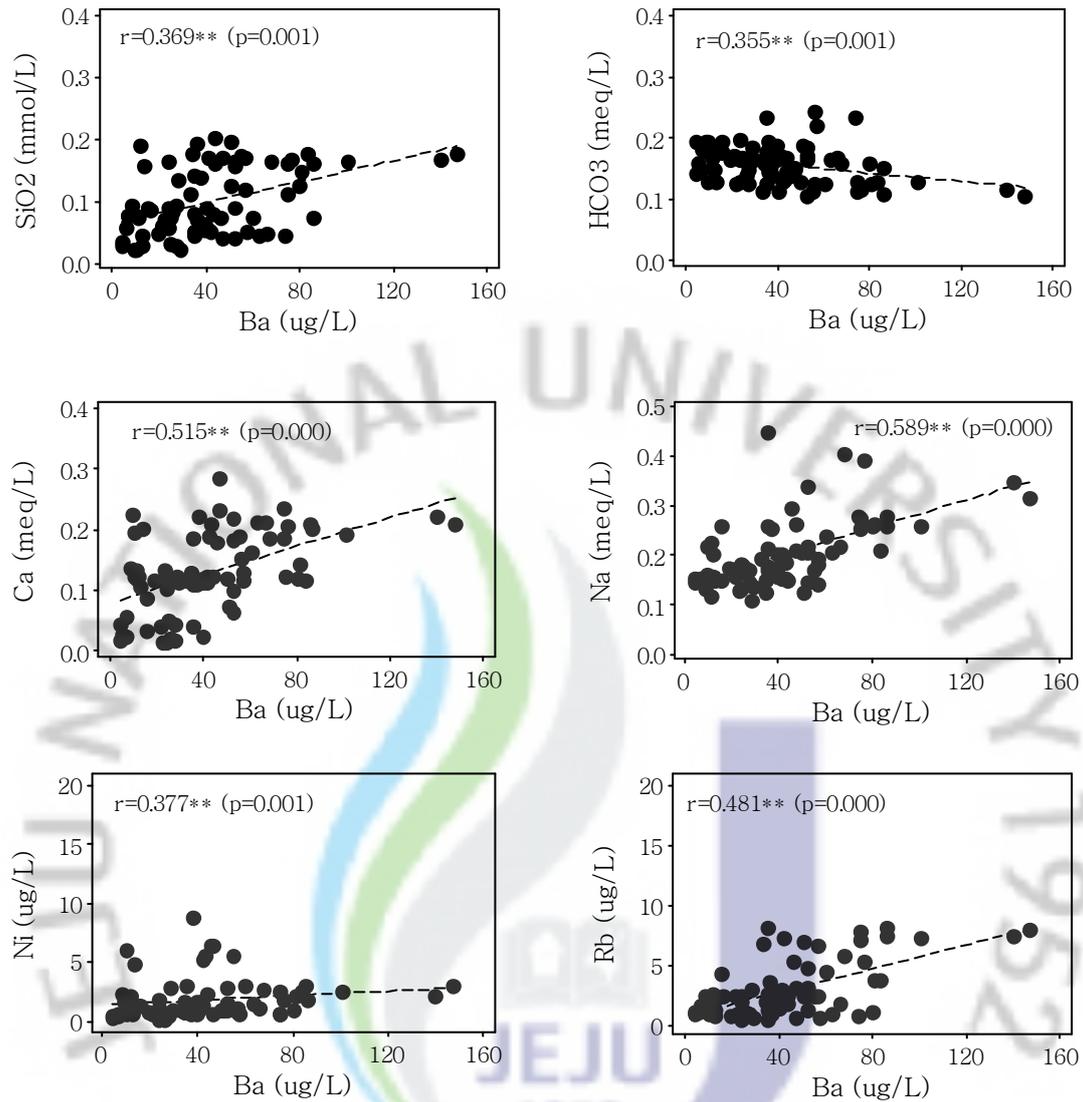


Fig. 46. Relationship of Ba with SiO₂, HCO₃, Ca, Na, Ni and Rb in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

㉔ 공극수중 Cr의 용존거동

공극수중 Cr은 표선유역 지하수와 마찬가지로 Ca, Mg와 양의 상관관계를 보였으나, HCO₃, SiO₂와는 상관성이 없었다(Fig. 48). 표선유역 지하수중 Cr이 Ba, Sr과만 양의 상관성을 보인 반면, 공극수중 Cr은 Ba, Sr과 상관성이 없었다. 공극수중 Cr은 Al, B, Fe, Mn, Ni 등의 다른 미량원소와는 양의 상관성을 보였다.

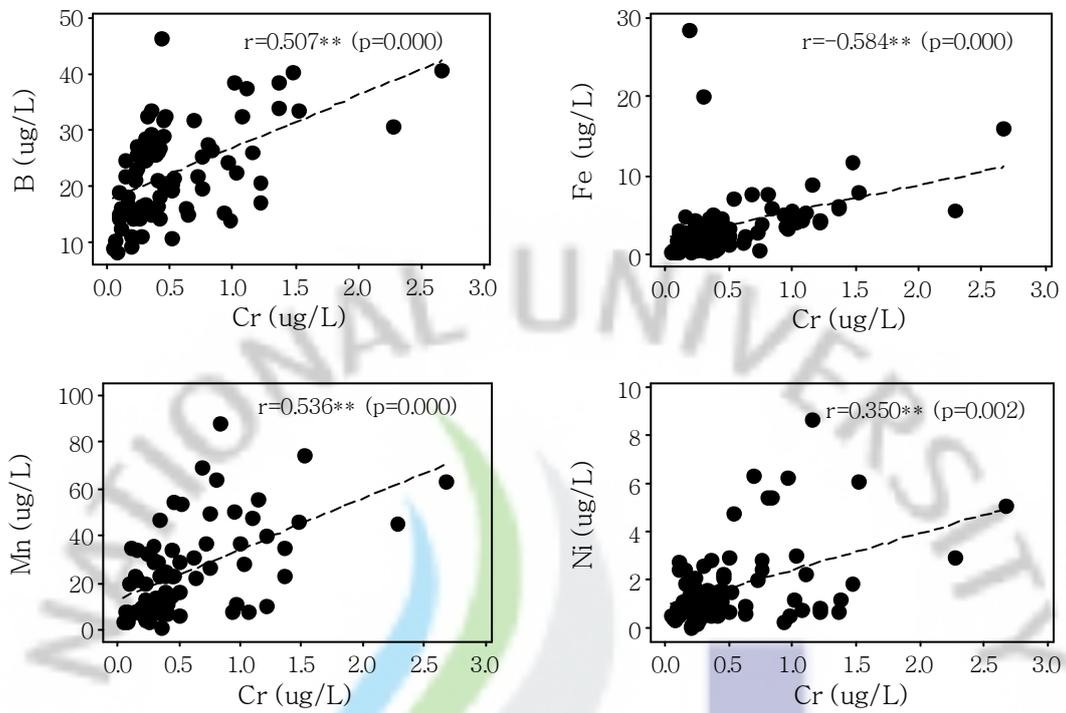


Fig. 47. Relationship of Cr with B, Fe, Mn and Ni in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

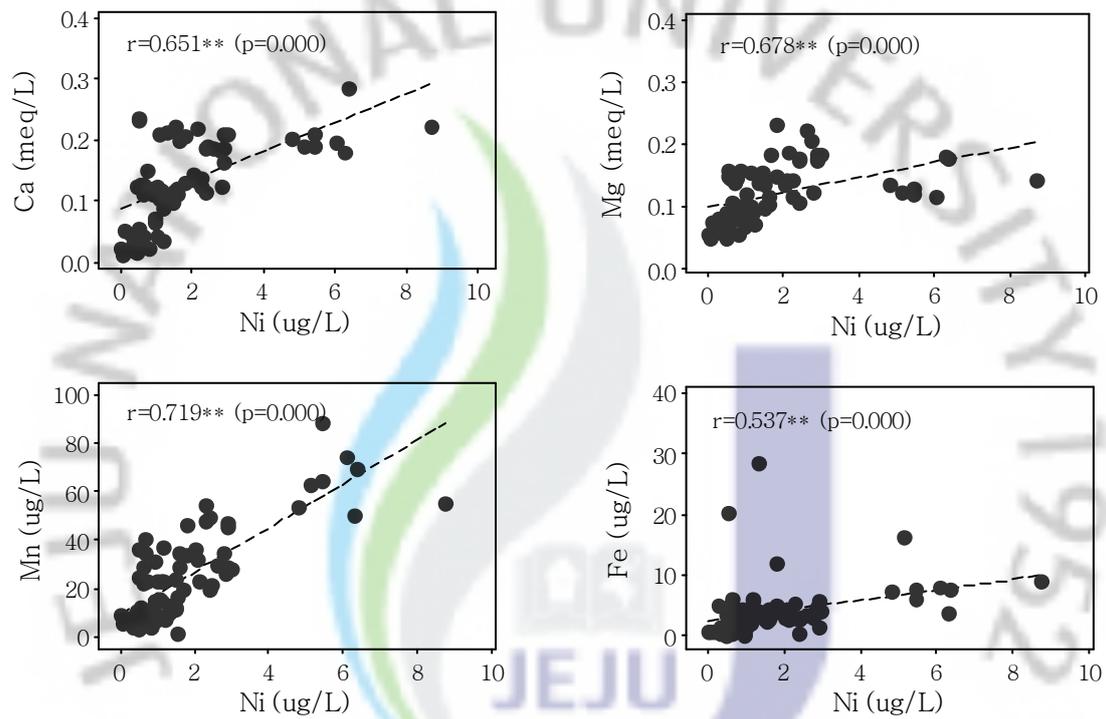


Fig. 48. Relationship of Ni with Ca, Mg, Na, K, Cu, Mn and Fe in soil pore water (n=77) from Pyungdae, Nogsan, Jeju and Ido series.

⑦ 공극수중 미량원소의 용존거동 요약

토양공극수중 Ba, Rb, Sr, Ni은 대부분 주요 양이온인 Ca, Mg, Na, K과 TDS와 양의 상관성을 보였다. 또한, Ba, Rb, Sr, Ni 간 뿐만 아니라 대다수의 미량원소간에 양의 상관성을 보였다. 이러한 결과는 토양공극수 중에서 Ba, Rb, Sr, Ni의 용존거동이 유사하며, 양이온과 거동을 같이하고 있음을 보여준다.

토양공극수중 미량원소의 용존거동은 표선유역 지하수와는 다른 양상이었다, 이는 토양층과 지하 대수층에서 미량원소의 용해도를 제어하는 수리지구화학적 환경이 다름을 나타내 준다.

연구지역에서 토양층과 대수층에서의 가장 중요한 수리지구화학적 환경의 차이는 pH였다. 시험토양의 pH(5%)는 4.91~6.48, 토양공극수의 pH는 5.45~6.83 로서 약산성을 나타내는 반면(Table 26, Fig. 33), 표선유역 지하수의 pH는 7.52~8.23(중간값: 7.71)로 알칼칼리성을 나타냈다. 토양층과 지하 대수층에서의 pH 환경의 차이는 중금속의 지하수로의 용존거동을 제어하는 역할을 한다(Frengstad et al., 2001). 즉, 토양층의 pH 조건에서 중금속 및 미량원소의 용해도가 높은데 반해, 대수층의 약알칼리성 조건에서 대부분의 중금속 및 미량원소의 용해도는 급격히 감소되며 침전 및 흡착 등의 기작에 의해 제거됨으로써 지하수중 농도가 급격히 감소되는 것으로 예측된다.

4. 요약

2장에서는 표선유역의 주요 토양통을 대상으로 토심별 공극수를 채취하여 토양층에서의 주요화학종의 분포와 용존거동을 평가하였다.

토양공극수는 흑색 화산회토인 평대통과 녹산통, 농암갈색 화산회토인 제주통, 암갈색 비화산회토인 이도통에 해당되는 지역에서 vacuum pressure suction cup sampler를 사용하여 토심별로 채수하였다. 채수된 토양공극수에 대해 주요 화학종 및 미량원소의 심도별 분포형태와 용존거동을 파악하였다. 토양공극수의 수질특성은 표선유역 지하수의 수질특성과 비교하여 토양층이 지하수 수질에 미치는 영향을 평가하였다.

(1) 강우수질 분석결과, Na, Cl, SO_4 의 평균농도는 각각 0.024, 0.031, 0.023 meqL^{-1} 수준이었으나, Mg, Ca, K, SiO_2 는 0.005 meqL^{-1} 미만으로 검출되었다. 이는 표선유역의 강우가 해무의 영향을 일부 받고 있음을 나타낸다.

(2) 토심증가에 따른 공극수의 pH 변화는 거의 없었으나 TDS, EC 및 경도는 감소하는 경향이였다. 토심 90cm 공극수의 EC, TDS 및 경도의 평균값은 표선유역 지하수에 비해 1.8~3.6배 낮았다. 토심 90cm의 공극수의 pH 평균값은 6.08로서 표선유역 지하수 pH 평균값 7.74에 비해 낮았다.

(3) 토양공극수중 Ca, Mg, Na, SO_4 는 심토로 갈수록 농도가 대체로 감소하는 경향이였다. K, Cl은 토심별 농도변화가 크지 않았으며, HCO_3 는 토심증가에 증가하는 경향이였다. Na, Cl은 강우중 평균농도가 0.02 meq L^{-1} , 0.03 meq L^{-1} 인 것을 감안하면, 표토층에서 용해되어 30cm 토심의 공극수 중에 평균적으로 12배, 8배 이상 각각 증가하였다.

(3) 90cm 토심의 토양공극수중 HCO_3 , Na, Mg, Ca의 당량농도의 평균치는 표선유역 지하수의 22~38% 수준이었다. 이는 지하수의 주요 용존이온들이 토양보다는 지하지질에서 물-암석 반응에 의해 농도가 증가하고 있음을 지지하고

있다.

(4) 토양통별 공극수 분석결과 토양통별로 pH, EC, TDS, 경도 및 주요이온 농도의 변화폭이 컸다. 이는 토양의 불균일성과 토양이력이 상이하기 때문이다. 농경지 토양인 제주통과 이도통에서는 NO_3 , SO_4 , K가 시비 등의 인위적 요인에 의해 증가하는 현상이 나타났다.

(5) 토심 90cm에서 채수한 공극수의 K/Na, $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Mg}+\text{Ca})$, SO_4/Cl 값은 평균적으로 표선유역 지하수에 비해 각각 약 2배, 1.7배, 1.6배 높았다. Mg/Ca비는 표선유역 지하수가 약 1.4배 높았다. 따라서, 공극수의 주요이온 조성은 지하수와는 차이를 보이고 있다.

(6) 공극수의 수질유형은 토양통별로 상이하였으며, 동일한 채수지역에서도 토심에 차이를 보였다. 토양통별, 토양심도별 공극수의 수질유형은 표선유역 지하수와 차이를 보였다.

(7) 토심 증가에 따라 공극수중 HCO_3 농도가 증가함에도 불구하고, Na가 감소하는 것은 토양-강우 상호작용에 의한 용존화학종의 방출은 대수층에서의 물-암석 상호작용에 의해 용존화학종의 증가하는 현상과 다름을 지시하고 있다. TDS와 Na간 양의 상관성을 보이는 것도 토양층에서 용해 또는 치환가능한 이온에 의한 것으로 보인다.

(8) 해발 200m 이하에 위치한 농경지 토양의 공극수에서는 해발 300m 이상의 중산간에 위치한 임야 및 산림지 토양에 비해 NO_3 , K, SO_4 의 농도가 증가하였다. SO_4 의 경우 저심도에서 농도가 높았으나, NO_3 와 K는 고심도에서도 농도가 높았다. 이는 질소 및 칼리질 함유비료 시비에 의해 NO_3 및 K가 지하수로 용이하게 용탈될 수 있음을 나타내준다.

(9) 공극수중 SiO_2 는 토심이 30cm에서 90cm까지 깊어지는 동안 평균적으로 약 15% 감소하였다. 토양통별로 공극수중 SiO_2 농도는 비화산회토인 이도통이 흑색 화산회토인 녹산통과 평대통에 비해 약 2~3배 정도 높게 분석되었다. SiO_2 농도는 토심 90cm 공극수에 비해 지하수에서 평균적으로 약 6배 이상 높게 분석되었다.

SiO₂는 TDS와는 양의 상관성을 나타냈으나 HCO₃⁻와는 상관성을 보이지 않았다. 이는 표선유역 토양층에서 광물-강우 상호작용에 의한 SiO₂ 용해가 제한적임을 보여준다. 이는 용존실리카의 주요 공급원이 토양층이 아니라 지하지질에 있음을 보여준다.

(10) 토양공극수중 미량원소의 평균값이 1~10 μgL⁻¹ 수준으로 검출되는 화학종은 Al, Mo, Ni, Rb, Fe, Cu였다. B, Ba, Mn, Sr, V, Zn은 10 μgL⁻¹ 이상으로 검출되었다. 공극수중 대부분의 미량원소들은 토심 증가에 따라서 농도가 감소하였다. 토심 90cm의 공극수와 표선유역 지하수중 미량원소 농도를 분석한 결과, As, Cr, Mo, Ni, Zn, Fe, Rb 및 Sr의 평균농도는 지하수에서 높았고, Al, Cu, Mn, B, Ba 및 V은 공극수에서 높았다.

결론적으로 물-토양 상호작용은 지하수의 수리화학적 특성 측면에서 제한적임을 알 수 있었으며, 대수층에서의 물-암석 상호작용을 통하여 조성 및 함량이 변화과정을 거치게 되는 것으로 예측되었다. 다만, 화산회토의 특성상 중금속에 대한 흡착력이 높아 토양층은 지하수의 청정수질을 형성하는 방어막의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

3장. 지하수 시추코어를 이용한 물-암석 상호작용 해석 연구

1. 서론

지하수의 수질은 강우가 토양층과 지하지질층을 유동하는 과정에서 물-토양 및 물-암석 상호작용에 의해 형성된다. 특히, 지하지질층에서의 물-암석 상호작용은 지하수의 수질을 형성하는 가장 중요한 수리지구화학적 과정으로 인식되고 있다.

제주지역 지하수를 형성하는 불포화 중간층 및 포화대수층은 층후를 달리하는 용암류 누층 사이에 스코리아 및 퇴적 클레이층(sedimentary clay layer) 등이 몇 겹으로 협재되어 분포하고 있다(제주특별자치도 수자원본부, 2006; 제주특별자치도개발공사 & 한국농어촌 공사 제주지역본부, 2009). 제주지역의 지하수의 수리지구화학은 화산 대수층의 복잡성과 다양성으로 인하여 아직까지 충분히 규명되지 못하고 있다.

제주지역 지하수에 대해서도 물-암석(지질)간 상호작용에 대한 연구가 일부 이루어져 왔다(고 등, 2006; 한국지질자원연구원, 2007). 고 등(2006)은 지하수 수질분석 결과와 기존의 암석조성 자료를 바탕으로 제주지역 지하수중 미량원소 농도가 물-암석 반응정도에 비례하여 증가하고, 지하수 체류시간과도 연관된다고 하였다. 그러나, 제주지역 지하지질층의 모든 구성요소를 고려한 수리지구화학적 연구는 매우 제한적이며, 대수층에서의 수리지구화학적 수질형성 과정에 대한 해석은 여전히 숙제로 남아 있다.

제주지역 대수층에서 스코리아는 투수성구조로서 지하수 함양의 통로역할을 하는 반면, 고기토양(paleosol)과 같은 퇴적 클레이층은 저투수성 요인으로 작용을 하는 것으로 알려져 있다(최 & 김, 1989; 한국동력자원연구소, 1990; 최, 1991). 클레이로 주로 구성된 고기토양층에는 상위지하수가 고기토양층을 따라 유동하거나 고여 있으므로(고, 2006), 지하수-고기토양간 상호작용이 일어날 것으로 예측되고 있다(2003). 스코리아를 포함하는 화산쇄설물층은 지하수의 주요 유동경로로서의

역할을 하기 때문에(Hwang et al., 2005), 지하수가 함양되거나 유동되는 과정에서 스코리아-지하수 상호작용이 일어날 것으로 예측된다. 따라서 표선유역 지하 대수층에서 물-암석 상호작용에 대한 연구를 위해서는 현무암류 암석뿐만 아니라 클레이층과 스코리아층 등의 다양한 지질구성 요소들이 고려되어야 한다.

지하 불포화층 및 대수층에서의 지하수-암석 반응에 대한 수리지구화학적 과정은 수문지질, 암석학 및 광물학 등의 자료를 기초로 한 통계학적 접근과 모델링 연구 등을 통하여 해석되는 경우가 대부분이다(이 등, 1997b; Aiuppa, 2000; 이 등, 2003b; 이 & 우, 2003; Chae et al., 2006; 김 등, 2007; Lorite-Herrera, 2008; Beaucaire et al., 2008). 또한, 지하지질층의 분쇄된 암석을 이용한 추출시험을 수행함으로써 암석-물 상호작용 해석을 위한 실험적 접근도 시도되고 있다(Chae et al., 2006).

본 연구에서는 표선유역의 지하지질층 중 암석, 스코리아 및 퇴적클레이층에 대한 화학조성 분석 및 추출시험을 통하여 지하지질층에서 물-암석 반응에 대한 수리지구화학적 과정을 실험적으로 파악하고자 하였다. 지하지질층 시료는 굴착심도 425m의 지하수 조사관측정을 시추하는 과정에서 회수된 시추코어를 이용하였다. 시추코어 시료는 암석 9종, 스코리아 5종, 퇴적클레이 6종이었다. 토양은 퇴적클레이층에 대한 비교군으로 사용하였으며, 2장에서 공극수를 채취한 4개의 토양통에 대해 토심별로 3군데를 채취하여 총 12개의 시료를 분석에 이용하였다. 지표토양과 시추코어 시료의 추출시험에는 탈이온수, 1M ammonium acetate 용액 및 0.1N HCl 용액을 이용하였다.

2. 재료 및 방법

가. 토양 및 시추코어 시료 채취

1) 표선유역 지질특성 조사

① 지표 지질의 특성

표선유역에는 주로 조면현무암류, 현무암류와 분석구가 분포하고 있다(Fig. 49 (a)). 조면현무암류는 유역면적의 약 70%, 현무암류는 약 15.7%, 분석구는 약 12.9%, 조면암류는 1.1%를 차지하고 있다(제주특별자치도개발공사, 2007).

유역에서 가장 넓은 면적을 차지하는 조면현무암류는 유역전역에 걸쳐 분포한다. 현무암류는 유역 중류부의 북쪽과 하류부의 동쪽에 분포하고 있다(제주특별자치도개발공사, 2007). 조면암류는 해발표고가 600~1,000m 되는 상류부에 분포하고 있다.

표선유역에는 아아용암류가 71.4%로 가장 넓게 분포하고 있다. 파호이호이용암류는 표선유역 하류부에 분포하며, 유역 면적의 15.5%를 점유하고 있다(Fig. 49 (b))(제주특별자치도개발공사, 2007). 아아용암류는 중산간 및 한라산 고지대에 넓게 분포하며, 투수성이 매우 양호한 “꽃자왈”이 발달되어 있다. 파호에호이용암류는 중산간 이하에 분포한다. 표선유역의 분석구는 약 63여개로 유역 상, 하류부에 고르게 분포하며, 표선유역의 12.9%를 점유하고 있다. 표선유역은 투수성이 매우 좋은 아아용암류, 분석구가 넓게 분포되어 있어 지하수 함양에 매우 양호한 조건을 나타내고 있다.

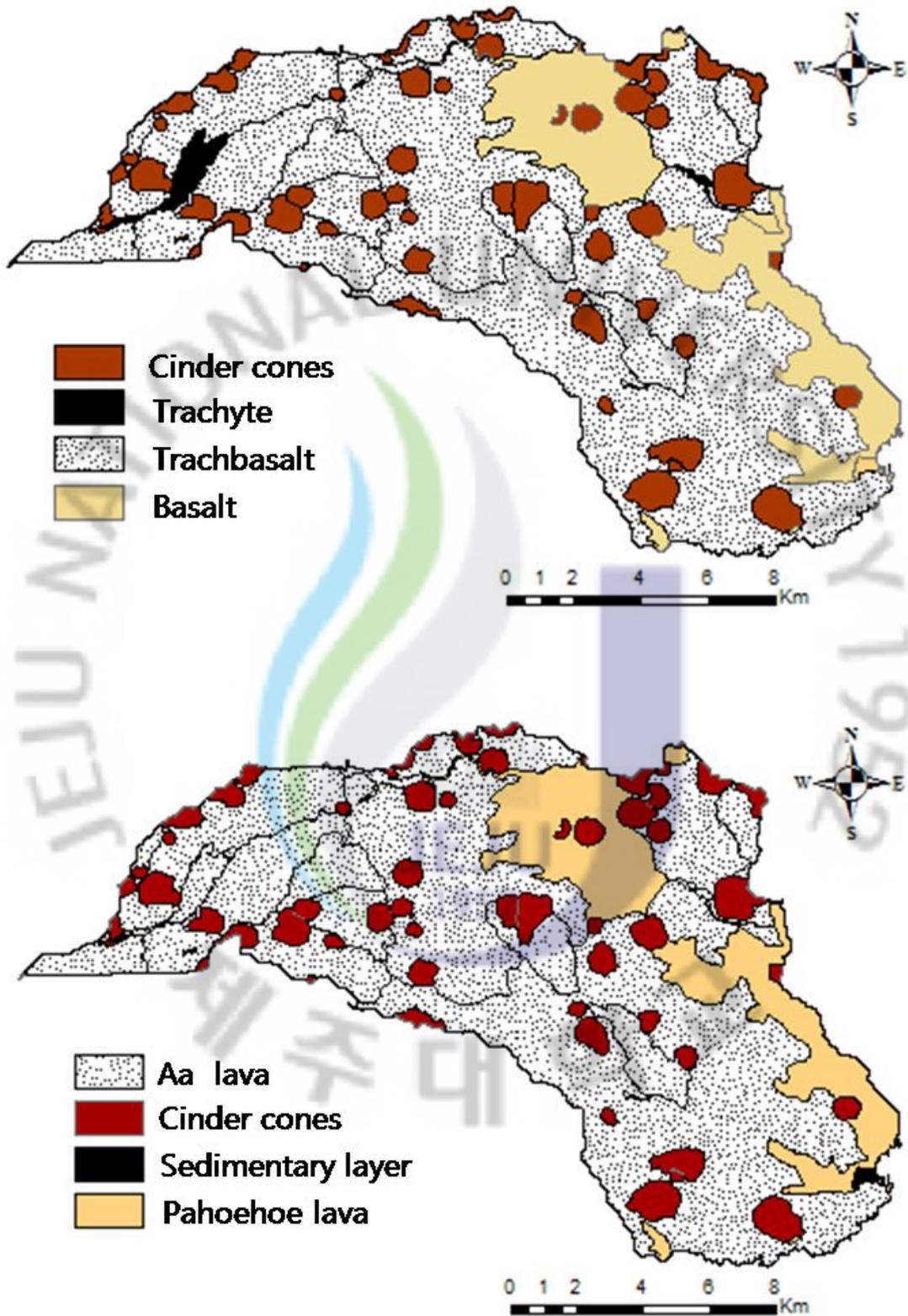


Fig. 49. Geological map of Pyosun watershed.

② 불포화 중간층 및 포화대수층의 지질특성

제주도는 유라시아 대륙판 위의 한반도 주변에 위치하는 신생대 화산지대로서 층후를 달리하는 용암류와 화산활동 휴지기 동안에 쌓인 다양한 종류의 퇴적층이 용암누층 사이에 협재된 지층구조를 이루고 있다(제주특별자치도수자원본부, 2006; 제주도개발공사, 2006, 2007; 제주특별자치도개발공사 & 한국농어촌공사 제주지역본부, 2009). 일반적으로 화산암류에는 물이 잘 침투할 수 있는 여러 가지 구조들이 발달하기 때문에 여타의 암석보다 투수성이 높지만 용암류의 수평적 불연속성, 용암류 두께의 변화, 용암류의 수직적 및 수평적인 암상의 변화 등으로 인하여 지질구조는 물론 지하수 부존 및 산출특성이 복잡한 양상을 나타낸다.

표선유역의 지하지질은 크게 화산암류, 퇴적층, 서귀포층, U층으로 구분된다. 화산암류는 현무암류에서 조면질안산암류의 특징을 갖는 비교적 다양한 조성의 암석으로 이루어져 있다.

표선유역에는 해안에서 표고가 높아질수록 담-염수 경계면을 갖는 기저지하수체에서 준기저지하수체로 변화되고 있다(제주특별자치도수자원본부, 2006). 자연수위도 해안에서는 해수면 근처에서 형성되나, 표고가 높아지면서 해발 400m 부근의 교래리 지역에서는 190~200m 사이에 형성된다(Fig. 50). 수문지질학적 측면에서 중산간 지역은 지하수의 하방 흐름이 우세한 지하수 함양지역이다. 중산간 비포화대는 200~300m로 매우 두껍고, 한라산과 분석구로부터 분출된 두께가 얇은 용암류가 누층을 이루며, 퇴적 클레이층은 심도와 두께를 달리하여 불연속적으로 분포하고 있다. 제주삼다수 취수정 및 감시정의 경우 퇴적 클레이층은 10겹 이상 분포하고 있다(Fig. 50).

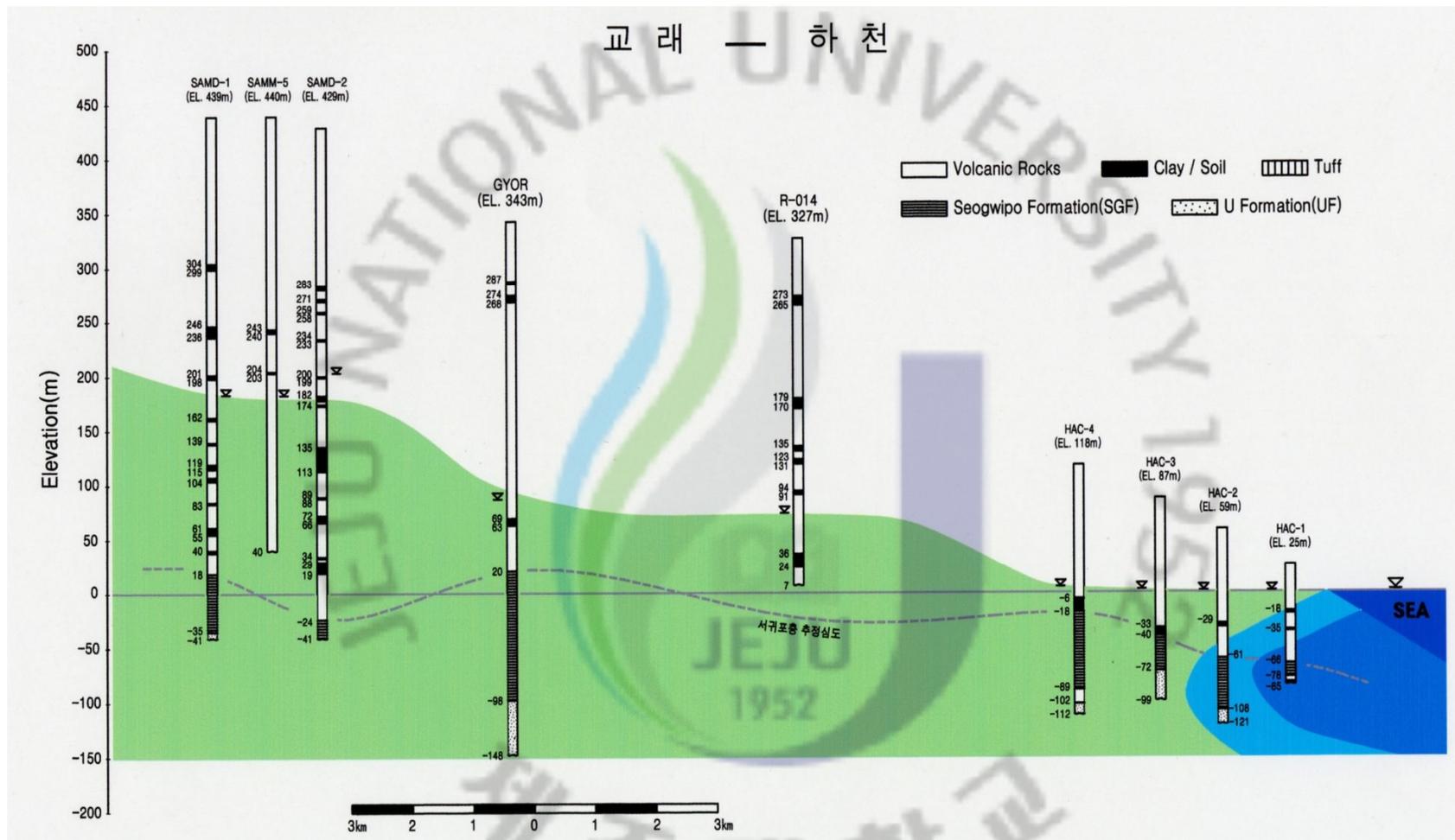


Fig. 50. Hydrogeologic cross section of Pyosun watershed connecting Gyoraе and Hachun (Jeju Special Self-Governing Province, 2006)

2) 지표토양 시료 채취

토양시료는 2장의 토양공극수를 채취한 4 군데의 지역에서 0~30cm, 30~60cm 및 60~90cm 위치에서 구간별로 채취하였다. 시료채취를 위해 하부 1m까지 토양단면을 확보한 후(Fig. 51), 해당구간의 5개소에서 동일량의 토양시료를 채취한 후, 채취시료를 합쳐서 분석용 시료로 사용하였다.

채취된 토양은 실험실로 운반하여 직사광선을 피하여 풍건시킨 다음, 나무망치로 덩어리를 깨쇄한 후 100 mesh의 표준체 통과분을 분석에 이용하였다.



Fig. 51. Field sectional profile of test soils.

3) 조사관측정 굴착 및 시추코어 시료채취

조사관측정은 한국농어촌공사에 용역 의뢰하여 시추코어를 회수하면서 굴착하였다. 조사관측정이 위치한 지역은 제주삼다수 취수정 상부 1km 지점에 위치하여 있다(Table 20). 본 연구에 사용된 시추코어 시료는 암석, 스크리아, 퇴적 클레이층으로 구별하여 교래지역 조사관측정 굴착과정에서 회수하였다(Fig. 53, Fig. 53, Fig. 54, Table 21). 본 연구를 위하여 시추코어중 암석 9종, 스크리아 5종, 퇴적클레이 6종을 채취하여 분석에 이용하였다(Fig. 55 (a), (b), Fig. 56).

Table 20. Location of investigating bore for this study.

Location	Elevation (El.m)	Depth (BGL.m)	Cord. X	Cord. Y
San70-2, Kyorae-ri, Jochon-up, Jeju-si, Jeju Province	467	425	169046	40756



Fig. 52. Map of investigating bore for this study. Investigating bore is located less than 1km from the bores for Jeju samdasoo.



Fig. 53. Drill cores collected from the investigating bore.

Table 21. Groundwater geologic columnar section of investigating bore.

Depth (m)	Thickness(m)	Lithology	Structure and Texture
0~0.8	0.8	Soil	Dark gray, dark brown top soil
0.8~50	49.2	OB Series	Gray-brown, vesicular, joint Pyroclastics(12.5m) Phenocryst: Augite and Olivine
50~84	34	FB Series	Gray-brown, vesicular, joint Pyroclastics(6m) Phenocryst: Feldspar
84~241	157	OB Series	Light-gray, massive > vesicular, joint Clay (3sheet: 18.5m), Scoria(14.0m) Phenocryst: Feldspar, Augite, Olivine
241~251	10	Ap-B Series	Light-gray, massive, flow band Trachytic Andesite
251~280	29	OB Series	Dark-gray, vesicular, joint Clay(1m), Scoria(5m) Phenocryst: Feldspar, Augite, Olivine
280~293	13	Ap-B Series	Light-gray, massive, flow band Trachytic Andesite
293~377	84	OB Series	Light-gray, massive, joint Clay(8.5m), Scoria(2sheet, 6.0m) Phenocryst: Feldspar, Augite, Olivine
377~414	37	Ap-B Series	Light-gray, massive, flow band Trachytic Andesite
414~425	11	OB Series	Light-gray, vesicular, joint Clay(9.0m) Phenocryst: Feldspar, Olivine

※ OB : Olivine Basalt, FB : Feldspar Basalt, Ap-B : Aphanitic Basalt

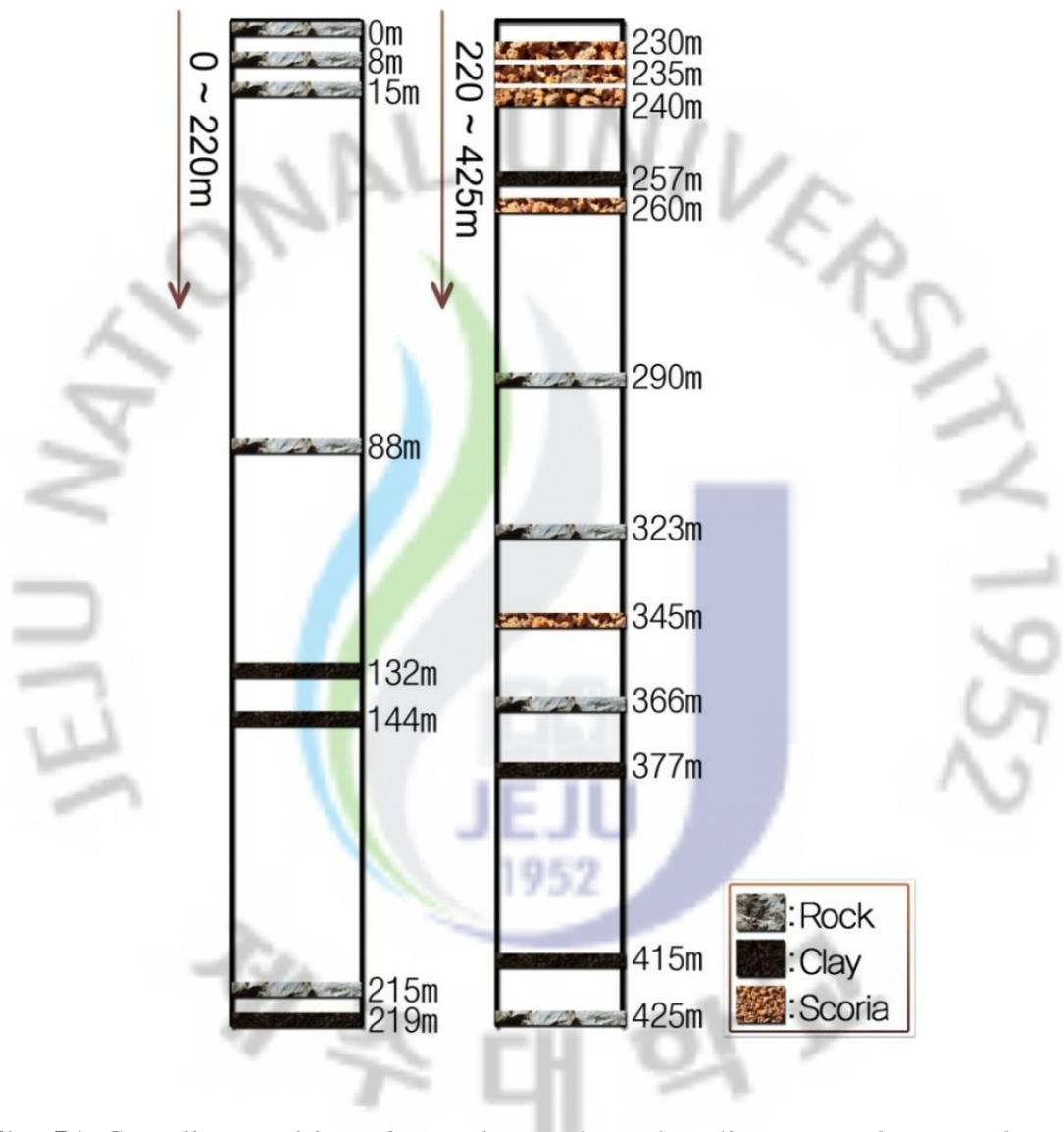


Fig. 54. Sampling positions for rock, scoria and sedimentary clay samples of drill cores.

(a) A rock sample of drill cores collected at 8m below ground level.



(b) Scoria sample of drill cores collected at 227-232m below ground level.



Fig. 55. A sample of rock (a) and scoria (b) from drill cores.



Fig. 56. Sedimentary clay samples of drill cores collected at different positions below ground level.

나. 시험토양의 물리화학적 특성 분석

지표토양 및 시추코어 시료중 퇴적 클레이에 대한 물리화학적 특성은 pH, EC, 토양유기물 함량 및 치환성 양이온에 대해 농촌진흥청 토양화학분석법에 준하여 분석하였다. 치환성양이온 농도는 meq kg^{-1} 단위로 표기하였다. meq 계산은 mg 값을 분자량으로 나눈 후 해당 양이온의 전하가를 곱하였다.

다. 토양 및 시추코어 시료의 구성광물 감정 및 성분조성 분석

1) XRD에 의한 토양 및 시추코어 시료의 구성광물 감정

토양 및 시추코어 시료의 주요 구성광물에 대한 감정은 한국지질자원연구원에 의뢰하여 X-ray diffractometry(XRD) (PHILIPS X'pert MPD)를 이용하여 분석하였다. XRD 기기분석 조건은 Table 22와 같다.

시추코어의 암석 및 스코리아 시료는 햄머를 이용하여 0.5~1 cm 크기로 작은 암편을 만든 후 50ml의 테플론 용기에 넣고 증류수를 이용하여 3차례 초음파 세척을 한 후 60℃에서 건조시켜 텅스텐-카바이드 라이닝이 장착된 미분쇄기 (JISICO사, 한국)로 미분쇄하여 100mesh의 표준체 통과분을 분석시료로 사용하였다.

Table 22. XRD operating conditions.

Item	XRD conditions	Item	XRD conditions
X-Ray tube	Cu tube	Scan speed(s)	0.04
Scan angle(2 theta)	3-65	Generator tension(kV)	40
Step size(2 theta)	0.02	Generator current (mA)	30
Time per steps(s)	0.5		

2) XRF에 의한 토양 및 시추코어 시료의 주요성분 분석

토양 및 시추코어 시료의 주요 구성성분인 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, MnO에 대한 분석은 한국지질자원연구원에 의뢰하여 XRF(X-ray fluorescence spectrometry)(Model: MXF-2400, SHIMADZU)를 이용하여 분석하였다. 시료는 전기로에서 1100℃로 10분간 용융시켜 분석에 이용하였다. XRF 기기분석조건은 Table 23에 나타냈다. 분석결과는 SiO₂를 제외하면 원소 단위로 중량함량(g kg⁻¹, 또는 mg kg⁻¹) 또는 당량함량(meq kg⁻¹)으로 표시하였다.

Table 23. XRF operating conditions.

Item	XRF conditions
X-Ray tube	Rh tube of end-window type
Max. Power	60 kV/140 mA, 4 kW
Measuring mode	Vacuum Mode, Multi-Channel type
Detector	Fixed monochromators detect (24 ea)
X-Ray irradiation Holder	Ø 30 mm
Measuring condition	Aperture : 30, Atmosphere : Vacuum 40 kV / 700 mA, 2.8 kW

3) 산 분해법에 의한 토양 미량원소 조성 분석

본 연구에서의 토양 및 시추코어 시료중 미량원소의 성분조성은 최 등(1994)이 제시한 비이커-가열판 방법을 사용하였다. 분석대상 화학종은 Ag 등 총 26 종이였다(Table 24).

100ml 테플론 비이커에 약 100mg 의 시료와 HF, HNO₃ 및 HClO₄ 의 비율이 4:4:1(v/v/v)인 혼합산 4ml 를 첨가한 후 가열판에서 200℃ 정도의 온도로 가열하면서 테플론 비이커 바닥에 하얀 결정들이 보일 때까지 산을 증발시킨 후 다시 2ml의 혼합산을 첨가하였다. 이 같은 과정을 4번 반복하고 마지막에는 거의 건조상태까지 증발시켰다. 여기에 1% 질산 약 20ml를 첨가하여 100℃ 정도에서 20분 정도 가열하였다. 시료를 식힌 후 1% 질산용액으로 100g이 되도록 희석한 후 Whatman No.2 여과지와 0.2 μ m 멤브레인필터(Chrom Tech, USA)로 순차적으로 여과시켜 별도의 희석과정 없이 분석은 ICP-AES(varian-720ES, USA)에 시료별로 3반복 주입하여 분석하였다(RSD < 10%).

각 원소별 표준용액은 분석대상 화학종의 농도가 각각 100 mgL⁻¹인 멀티표준용액(PARMA-CAL-415)을 사용하여 조제한 후 분석에 이용하였다. 성분함량은 당량함량(meq kg⁻¹)으로 나타냈으며, ICP-AES로 구한용액 중의 농도(mgL⁻¹)에 희석배수(1000)를 곱한 값에 분자량으로 나눈 후 전하가를 곱하여 구하였다. 분석법에 의한 토양 및 시추코어 시료중 미량원소의 검출한계는 Table 25에 나타냈다.

Table 24. ICP-AES detection limits for analyzing the chemical elements composed of soil and drill core samples.

Elements	Detection limit (as mg kg ⁻¹)
Ag, B, Ge, Mo, Ni, Sr, Tl, Tm, U, Zn	20
As, Pb, Se, W	50
Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Rb, Sb, V, Zr	10

라. 토양 및 시추코어 시료의 용출 시험

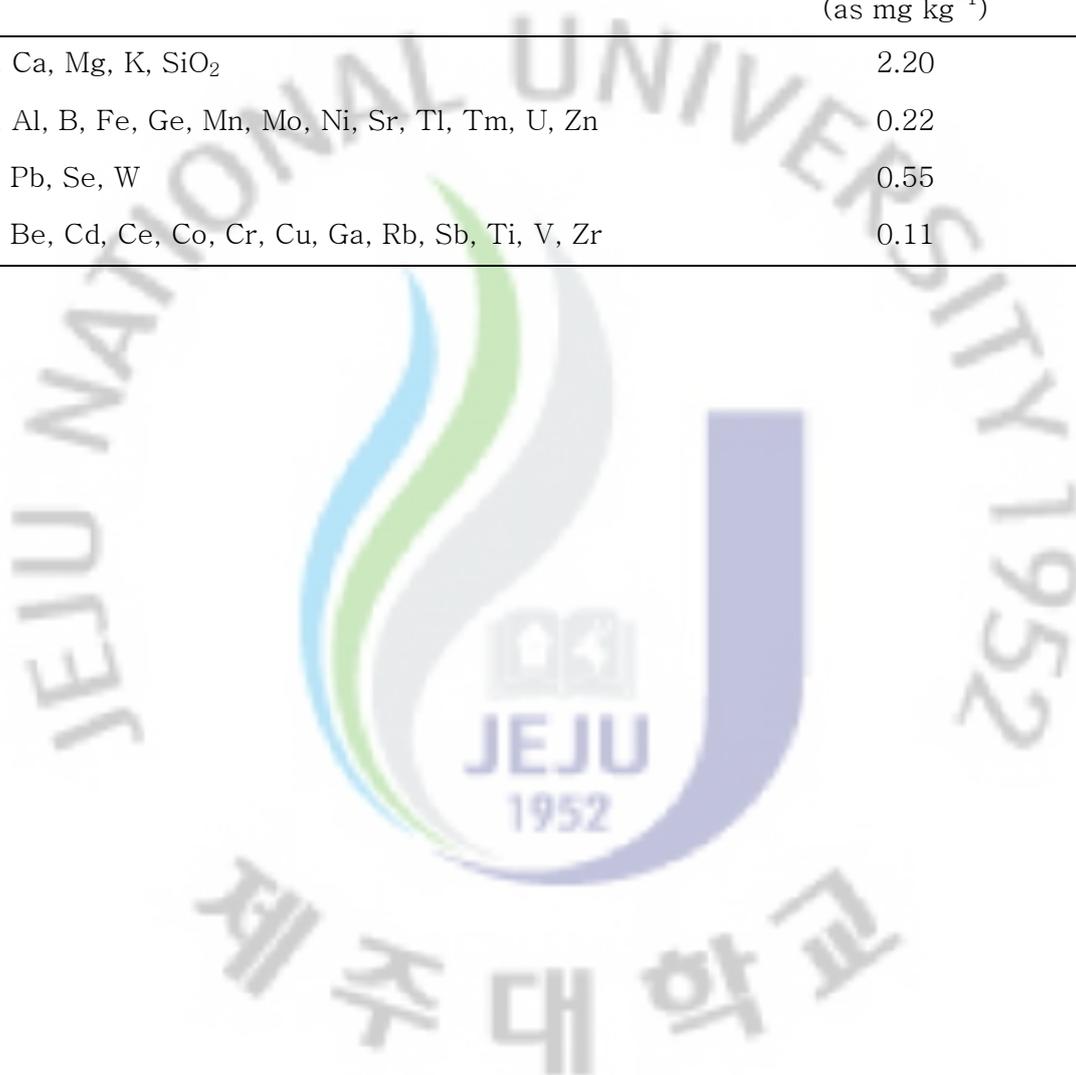
토양 및 시추코어 시료의 추출시험을 위해 탈이온수, 0.1N HCl 용액 및 1M ammonium acetate 용액을 이용하여 flask shaking 방법에 의해 용출시킨 후 용출액을 분석하였다. 0.1N HCl 용액은 토양오염공정시험방법(환경부)중 가용성 중금속 추출에 사용되는 것으로서 비교목적으로 사용하였다. 분석대상 화학종은 주요 양이온, 실리카, 미량원소를 포함하여 35종을 대상으로 하였다(Table 25).

풍건된 분석시료 5g을 100 ml 삼각 flask에 넣고, 50 ml의 용출용 용매를 넣은 후 30℃, 150 rpm의 속도로 30분간 진탕하였다. 진탕액은 Whatman No2 여과지와 0.2µm 멤브레인필터(Chrom Tech, USA)로 순차적으로 여과시켰다. 여액중 주요 양이온, 실리카, 미량원소의 분석은 ICP-AES(Varian-720ES, USA)를 이용하여, 시료별로 3반복 주입하여 분석하였다 (RSD < 10%).

각 원소별 무기물의 표준물질은 분석대상 화학종의 농도가 각각 100 mgL⁻¹인 멀티표준용액(PARMA-CAL-415, Inorganic Ventures사)을 사용하여 표준용액을 조제한 후 분석에 이용하였다. 성분함량은 당량함량(meq kg⁻¹)으로 나타냈으며, ICP-AES로 구한용액 중의 농도(mgL⁻¹)에 희석배수(11)를 곱한 값에 분자량으로 나눈 후 전하가를 곱하여 구하였다. 분석법에 의한 토양 및 시추코어 시료중 분석대상 화학종의 검출한계는 Table 25에 나타냈다.

Table 25. ICP-AES detection limits for extractable elements of soil and drill cores samples with deionized water, 0.1N HCl solution and 1.0 M ammonium acetate solution.

Elements	Detection limit (as mg kg ⁻¹)
Na, Ca, Mg, K, SiO ₂	2.20
Ag, Al, B, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, Sr, Tl, Tm, U, Zn	0.22
As, Pb, Se, W	0.55
Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Rb, Sb, Ti, V, Zr	0.11



3. 결과 및 고찰

가. 토양과 퇴적 클레이의 화학적 특성 비교

1) 지표토양의 화학적 특성

시험토양의 화학적 특성중 토양통별로 가장 뚜렷한 차이를 보이는 항목은 유기물함량이었다(Table 26 (a)). 각 토양통별 유기물 함량은 토심 0~30cm 시료에서 가장 큰 차이를 보였다. 흑색 화산회토인 평대통과 녹산통의 0~30cm 구간의 유기물함량은 각각 19.1%와 20.2%로서, 농암갈색 화산회토인 제주통과 암갈색 비화산회토인 이도통에 비해 2~2.5배 가량 높았다. 토심별 유기물함량은 평대통과 녹산통의 토표가 심토에 비해 5배 이상 높았다. 화산회토는 유기물-알루미늄 복합체 함량이 높을수록 색상이 흑색으로 변화하며(Takahashi & Shoji, 2002), 화산회토에서의 높은 유기물함량은 유해중금속과 유해 유기화합물이 지하수로의 이동을 차단해주는 역할을 한다(Ugolini & Dahlgren, 2002; Yagasaki et al., 2006).

토양 pH는 4.91~6.48 범위로서 토양통에 따라 심도별 변화양상이 다르게 나타났지만, 전체적으로는 토심 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다(Table 26). 이는 안 등(2006)이 제주지역 화산회토 10종을 이용한 분석결과와 유사하였다. 시험토양의 pH는 표선유역 지하수의 pH 중간값 7.72보다 낮았다.

EC는 토양통별로 이도통 > 제주통 > 녹산통 > 평대통의 순서였으나, 토심별로는 차이가 크지 않았다. 90cm 심도의 토양 EC는 표선유역 지하수에 비해 낮았다.

시험토양중 치환성 양이온의 당량농도는 평균적으로 $Ca > Mg > K > Na$ 순이었다. 그러나, 치환성양이온 농도는 토양통 및 토심별로 일관성을 찾을 수 없었다. 같은 흑색 화산회토인 평대통과 녹산통의 경우에도 치환성양이온 농도는 토심과 양이온 종류별로 유사성을 찾기 어려웠다. 이는 토양시료의 물리화학적 특성의 차이이외에도 토양특성이 불균일하고 토양이력이 상이하기 때문으로

생각된다.

2) 퇴적 클레이의 화학적 특성

시추코어중 퇴적 클레이 시료의 pH는 7.19~7.86으로 약알칼리성을 나타냈다 (Table 26 (b)). 클레이 시료의 pH는 지표토양의 pH 4.91~6.48에 비해서 큰 차이를 보였다. 클레이 시료의 EC는 지표토양과 유사한 수준이었으나, 예외적으로 414~417m에서 회수된 클레이 시료는 다른 시료에 비해 4.6~7.4배로 높았다. 유기물(organic matter, OM) 함량은 퇴적 클레이 시료 모두 0.3% 이하로서, 지표토양의 경우 최대 20% 인 점을 고려하면 매우 낮았다.

클레이층이 유기물을 거의 함유하지 않는 것은 과거 화산활동에 의한 것으로 예측된다. 한국동력자원연구소(1990)는 퇴적클레이층은 고기토양(paleosol)로서 모든 종류의 용암류가 토양이나 점토 또는 화산쇄설물을 덮어 용출할 때 이들을 고온으로 구워서 만들어진다고 하였다. 본 연구에 의한 지하수 조사관측공 시추과정에서 퇴적클레이층은 6겹이 나타났으며 다양한 색상으로 부존하고 있음을 확인하였다. 조사관측정 하부의 제주삼다수 취수정 및 감시정에서도 최대 10겹의 퇴적클레이층이 존재하고 있다(제주특별자치도 수자원본부, 2006).

치환성 양이온 농도는 굴착심도별 또는 클레이층별로 다양한 값을 나타냈다. 클레이층의 치환성 Na, Mg, K, Ca의 당량농도(단위: meq/kg)는 지표토양에 비해 평균적으로 4.1배, 23.0배, 5.4배, 33.6배 각각 높았다. 지하 클레이층은 지표토양에 비해 치환성양이온중 알칼리토금속의 농도가 특히 높은 것으로 나타났다.

Table 26. Chemical properties of soil and sedimentary clay samples.

(a) Soil samples

Soil samples	Depth(cm)	pH	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OM (%)	Exchangeable cations (meq kg^{-1})*				
					Na	Mg	K	Ca	
Pyungdae series	Black volcanic ash soil	0-30cm	5.47	22.3	19.1	1.62	3.29	3.63	8.43
		30-60cm	5.88	26.2	3.5	1.52	3.94	0.41	2.12
		60-90cm	5.83	18.9	3.5	1.10	3.06	0.61	3.99
Nogsan series	Black volcanic ash soil	0-30cm	5.01	46.3	20.2	1.71	3.76	1.26	5.93
		30-60cm	5.95	35.1	5.7	1.03	4.22	4.01	5.96
		60-90cm	6.48	50.2	2.6	2.17	12.23	1.12	14.59
Jeju series	Very dark brownish volcanic ash soil	0-30cm	5.74	40.2	9.8	2.27	5.36	0.83	5.05
		30-60cm	5.16	59.1	11.0	0.91	1.22	4.30	3.06
		60-90cm	5.71	43.1	5.8	0.66	2.38	2.78	6.95
Ido series	Dark brownish non-volcanic ash soil	0-30cm	5.11	71.4	8.1	1.53	4.03	3.77	11.01
		30-60cm	4.91	54.8	5.8	0.41	0.72	2.44	1.89
		60-90cm	5.89	68.3	6.8	0.88	0.90	2.28	2.12
Total (mean)		0-30cm	5.33	45.1	14.3	1.78	4.11	2.37	7.61
		30-60cm	5.48	43.8	6.5	0.97	2.53	2.79	3.26
		60-90cm	5.98	45.1	4.7	1.20	4.64	1.70	6.91

meq kg^{-1} was calculated by formula of $((\text{mg}/\text{MW}) \times \text{charge}) / \text{kg sample}$.

(b) Sedimentary clay samples

Sample (depth)	pH (1:5)	EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	OM (%)	Exchangeable cations (meq kg^{-1}) *			
				Na	Mg	K	Ca
132m	7.32	38.1	0.2	3.2	84.5	10.0	171.5
144m	7.74	50.2	0.3	4.7	86.1	10.2	195.7
218m	7.76	48.7	0.3	5.1	76.0	14.0	150.2
257-258m	7.86	61.4	0.3	5.4	149.2	13.8	320.0
377m	7.76	59.8	0.1	5.2	57.6	12.8	139.2
414-417m	7.19	283.6	0.2	9.0	64.7	13.9	216.6

나. 토양과 시추코어 시료의 구성광물 및 화학조성

1) 토양과 시추코어 시료의 구성광물

① 지표토양의 구성광물

토양시료에 대해 XRD를 이용하여 결정질광물을 감정한 결과, 석영(quartz, SiO_2), 중성장석(andesine), 녹니석(chlorite), 자철석(magnetite, Fe_3O_4)이 공통적으로 분석되었다(Table 27, Fig. 57). 그 밖에 적철석(hematite, Fe_2O_3), 깃사이트(Al_2O_3), 투휘석(diopside), 마그네슘-감람석(forsterite), 백운모(muscovite) 등이 분석되었다. 토양을 구성하는 광물의 특징은 현무암질 모재 기원임을 보여주는 철고토(ferromagnesian) 광물들(olivine, augite)이 관찰된다는 점이다. 대부분의 심토에서 깃사이트가 관찰되고 있는데, 이는 표토로부터 Al이 하부로 용탈되어 이차적으로 생성된 것으로 판단된다.

결정질광물 중에서 장석류(사장석, plagioclase)는 중성장석(andesine)으로 감정되었다. 중성장석은 회장석($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)과 조장석($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)이 혼합되어 있는데, 회장석의 비율이 30~50% 정도이다. 중성장석은 가수분해에 의해 풍화가 진행되며 풍화에 대한 저항성은 중간 정도이다(Elango & Kannan, 2007). 중성장석은 토양중 Na와 Ca, Sr의 주요공급원이다(Das & Krishnaswami, 2007).

휘석류(pyroxene)는 투휘석(diopside)이 감정되었다. 투휘석은 철고토 광물로서 $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$ 의 화학식을 가지며, 산화와 가수분해 기작에 의해 풍화가 진행되며 풍화에 대한 저항성은 중간 정도다(Elango & Kannan, 2007). 휘석류는 Ca, Mg의 주요 공급원이다(Das & Krishnaswami, 2007). 운모류(mica)는 백운모(muscovite)와 일라이트가 감정되었다. 백운모는 K,Al-silicate로 가수분해에 의해 풍화가 진행되며 풍화저항성이 높다. 감람석(olivine)은 마그네슘-감람석(forsterite)이 감정되었다. 마그네슘-감람석은 감람석의 마그네슘 단성분 광물로서, 산화와 가수분해에 의해 풍화가 비교적 빠르게 진행된다.



Table 27. XRD result of mineral assessment for soil samples.

Soil series	Depth	Minerals
Pyungdae	0-30cm	Quartz, andesine, hematite, diopside, chlorite, magnetite
	30-60cm	Quartz, gibbsite, andesine, forsterite, diopside, magnetite, chlorite
	60-90cm	Quartz, andesine, gibbsite, diopside, chlorite, hematite, illite, muscovite, magnetite
Nogsan	0-30cm	Quartz, andesine, hematite, magnetite, chlorite
	30-60cm	Quartz, andesine, chlorite, hematite, magnetite, gibbsite, diopside
	60-90cm	Quartz, andesine, chlorite, hematite, magnetite, gibbsite, diopside, illite, muscovite
Jeju	0-30cm	Quartz, andesine, diopside, chlorite, gibbsite, hematite, magnetite
	30-60cm	Quartz, andesine, hematite, diopside, chlorite, gibbsite, illite, muscovite, magnetite
	60-90cm	Quartz, andesine, hematite, diopside, chlorite, magnetite
Ido	0-30cm	Quartz, chlorite, andesine, magnetite
	30-60cm	Quartz, chlorite, andesine, gibbsite, diopside, magnetite
	60-90cm	Quartz, andesine, chlorite, gibbsite, magnetite

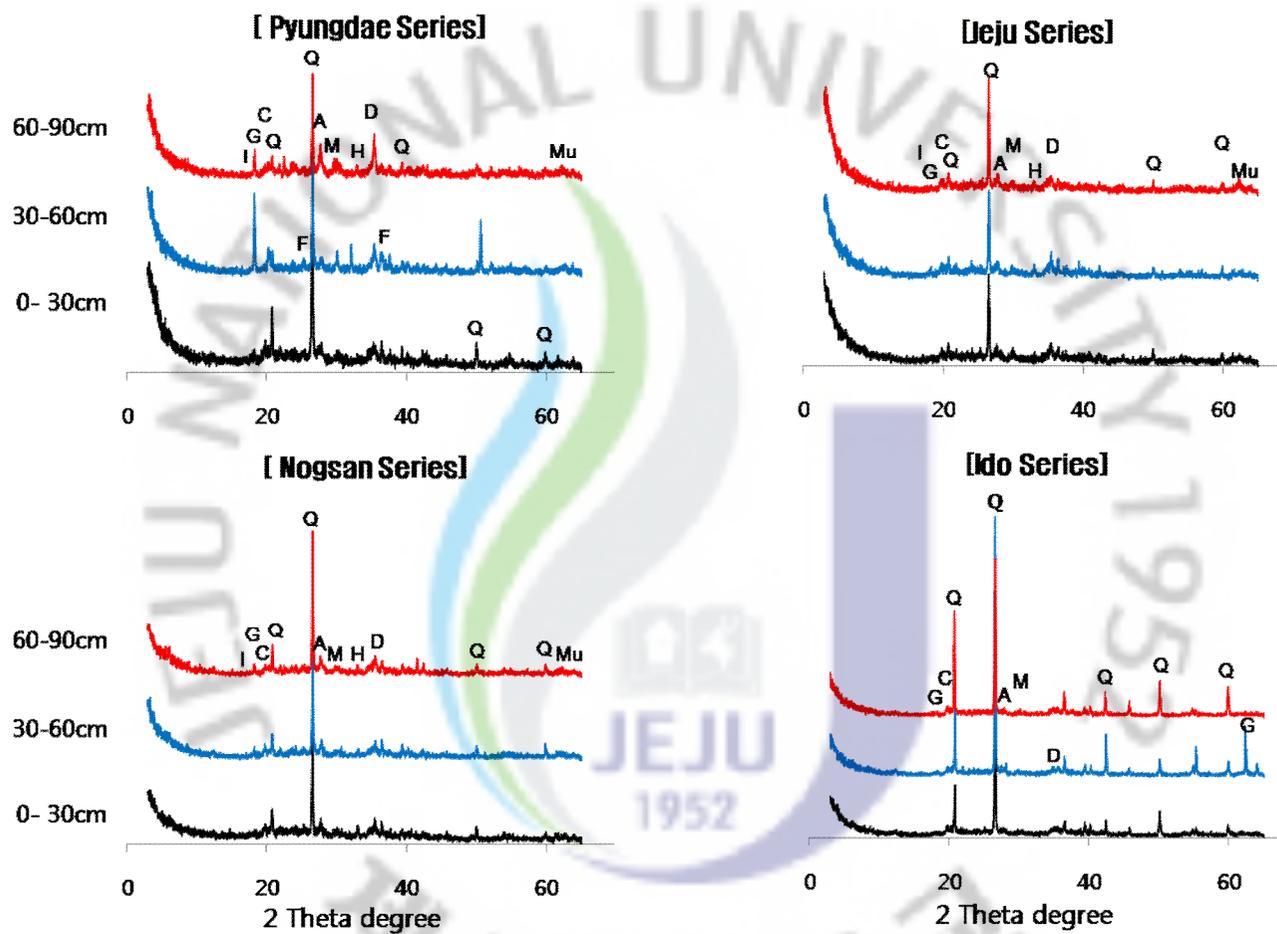


Fig. 57. X-ray diffractograms of soil samples.

Q: quartz, A: andesine, H: hematite, M: magnetite, C: chlorite, G: gibbsite, D: diopside, I: illite, Mu: muscovite, F: forsterite.

② 시추코어 암석, 스코리아 및 퇴적클레이의 구성광물

시추코어의 암석시료에는 중성장석(andesine), 투회석(diopside), 자철석(magnetite) 등이 공통적으로 분석되었다(Table 28, Fig. 58 (a)). 그 밖에 적철석(hematite), 새니딘(sanidine)이 대다수의 시료에서 분석되었다. 암석 시료는 석영과 풍화산물인 깃사이트가 관찰되지 않았으며, 토양시료에 비해 단순한 광물조성을 보였다.

시추코어중 스코리아 시료는 중성장석, 투회석, 적철석(hematite)이 분석되었다(Table 28, Fig. 58 (b)). 그 밖에 녹니석(chlorite), 새니딘, 자철석, 백운모(muscovite), 침철석(goethite)이 분석되었다. 스코리아 시료의 광물조성은 암석시료에 비해 녹니석, 백운모, 침철석 등이 추가로 감정되었으나, 새니딘은 감정되지 않았다. 스코리아의 경우에도 암석시료와 같이 석영과 풍화산물인 깃사이트는 관찰되지 않았다.

시추코어 퇴적클레이에 대한 광물감정 결과 석영, 중성장석, 녹니석, 자철석이 공통적으로 분석되었다(Table 28, Fig. 58 (c)). 그 밖에 새니딘, 적철석, 투회석, 백운모 등의 운모류, 카올리나이트(kaolinite), 몬모닐로나이트(montmorillonite) 등이 분석되었다. 시추코어 퇴적클레이도 풍화가 진행된 상태이며, 지표토양과 같은 종류의 광물이 대부분 감정되었다. 시추코어 퇴적클레이 시료에는 지표토양에서는 검출되지 않은 몬모닐로나이트와 암석의 주요 구성광물인 새니딘이 검출되었으며, 풍화산물인 깃사이트는 관찰되지 않았다. 새니딘은 칼륨장석의 일종으로 백운모 등의 운모류와 함께 클레이층에서 K의 공급원으로서의 역할을 하는 것으로 보여진다. 퇴적클레이는 표층토양에 비해 풍화가 덜 진행되었거나, 풍화된 광물 또는 상부로부터 이송된 화학종이 집적되어 있을 것으로 판단된다.

Table 28. XRD result of mineral assessment for rock, scoria and sedimentary clay samples of drill cores.

Sample type	Depth	Minerals
Rock	0m	Andesine, diopside, magnetite
	8m	Andesine, diopside, sanidine, hematite, magnetite
	15m	Andesine, diopside, magnetite
	88m	Andesine, diopside, sanidine, hematite, magnetite
	215m	Andesine, diopside, sanidine, hematite, magnetite
	287-292m	Andesine, diopside, sanidine, hematite, magnetite
	323m	Andesine, diopside, sanidine, magnetite
	366m	Andesine, diopside, sanidine, magnetite
	425m	Andesine, diopside, sanidine, magnetite
Scoria	227-232m	Andesine, hematite, diopside, illite, muscovite
	232-236m	Andesine, hematite, diopside, goethite
	237-241m	Andesine, hematite, diopside, goethite, magnetite
	258-263m	Andesine, hematite, diopside, illite, muscovite
	344-348m	Andesine, diopside, hematite, sanidine, magnetite
Sedimentary clay	132m	Quartz, andesine, diopside, chlorite, illite, muscovite, magnetite
	144m	Quartz, andesine, illite, muscovite, chlorite
	218m	Andesine, quartz, diopside, illite, muscovite, hematite, magnetite
	257-258m	Andesine, quartz, montmorillonite, illite, muscovite
	377m	Sanidine, quartz, diopside, illite, muscovite, chlorite, kaolinite, hematite, magnetite
	414-417m	Sanidine, quartz, illite, muscovite, diopside, magnetite

(a) Rock samples

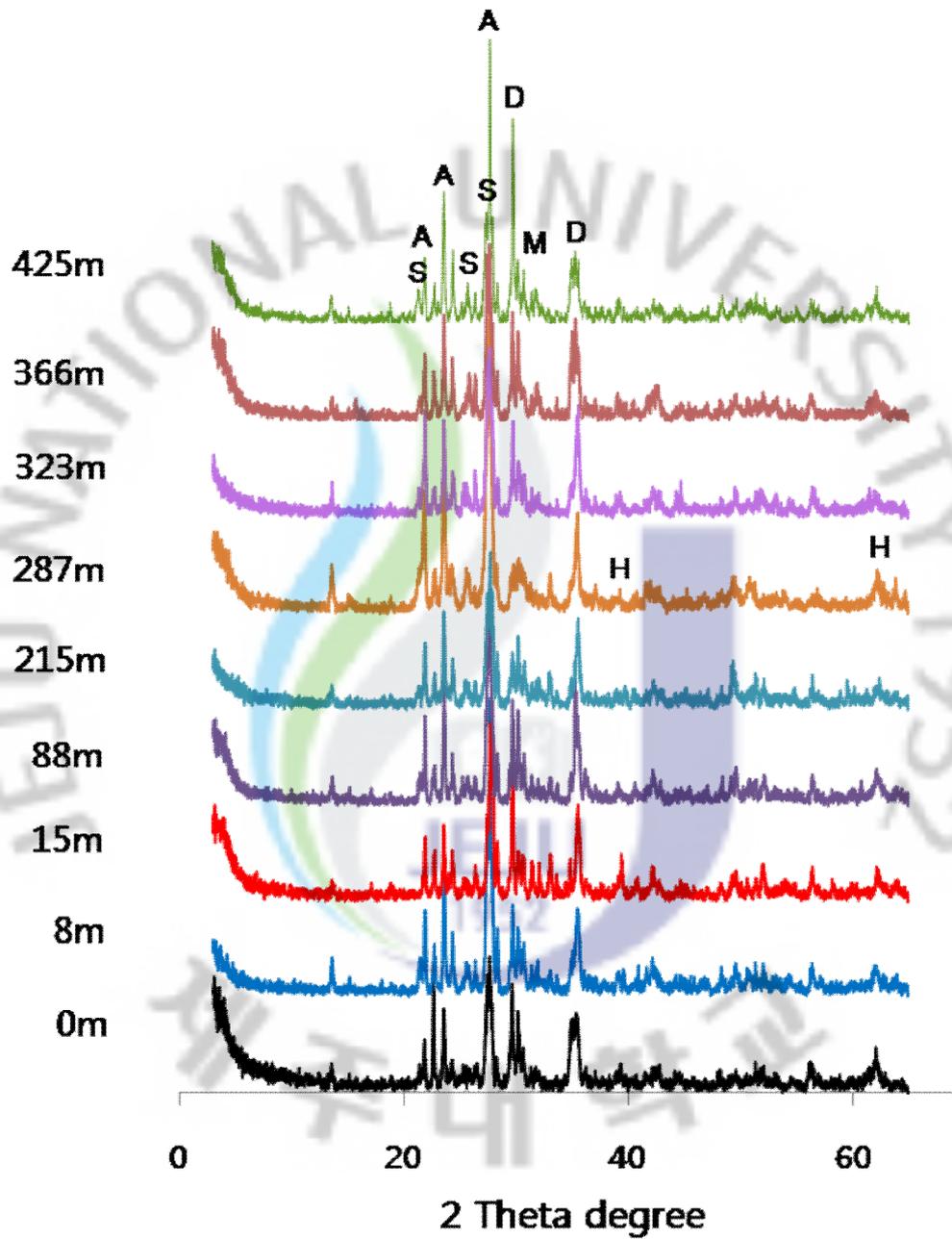


Fig. 58. X-ray diffractograms for rock (a), scoria (b) and sedimentary clay (c) samples of drill cores.

A: andesine, S: sanidine, H: hematite, M: magnetite, D: diopside

(b) Scoria samples

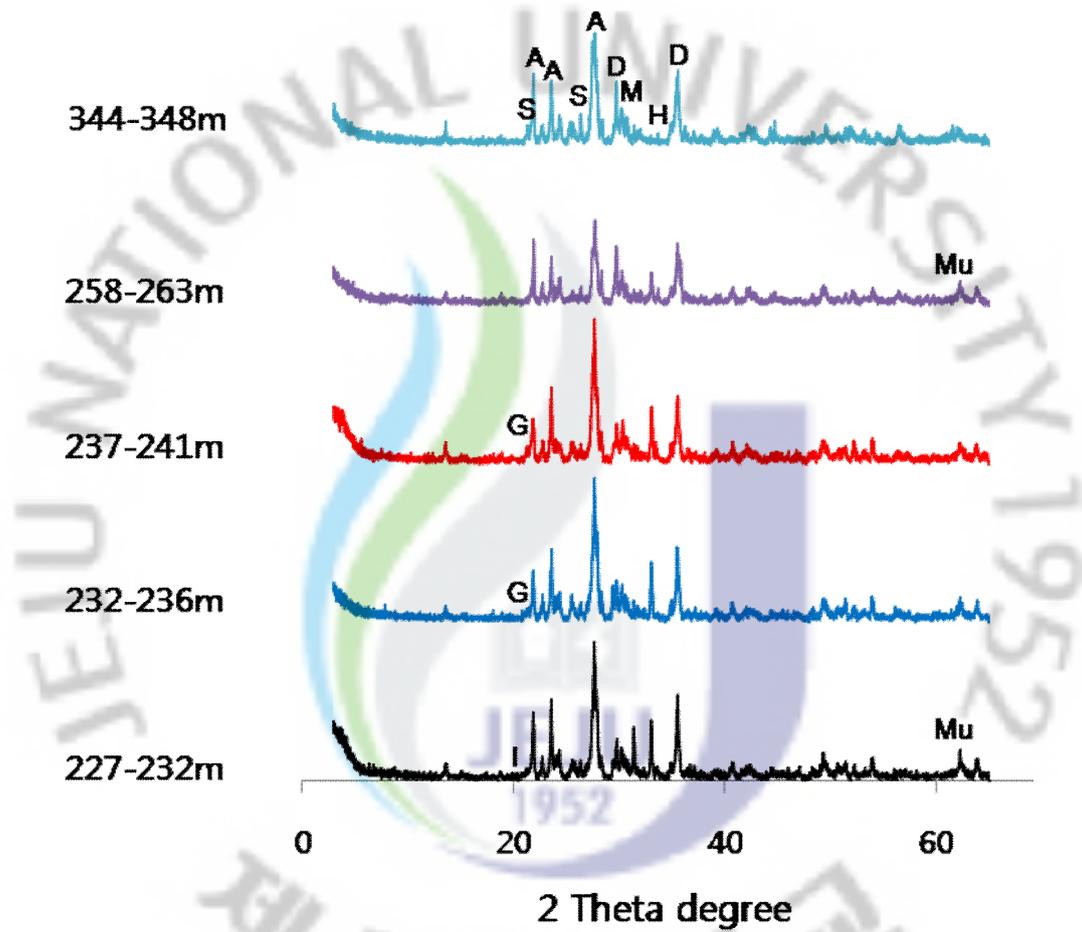


Fig. 58. Continued

A: andesine, S: sanidine, H: hematite, M: magnetite, D: diopside, Mu: muscovite, G: gibbsite

(c) Sedimentary clay samples

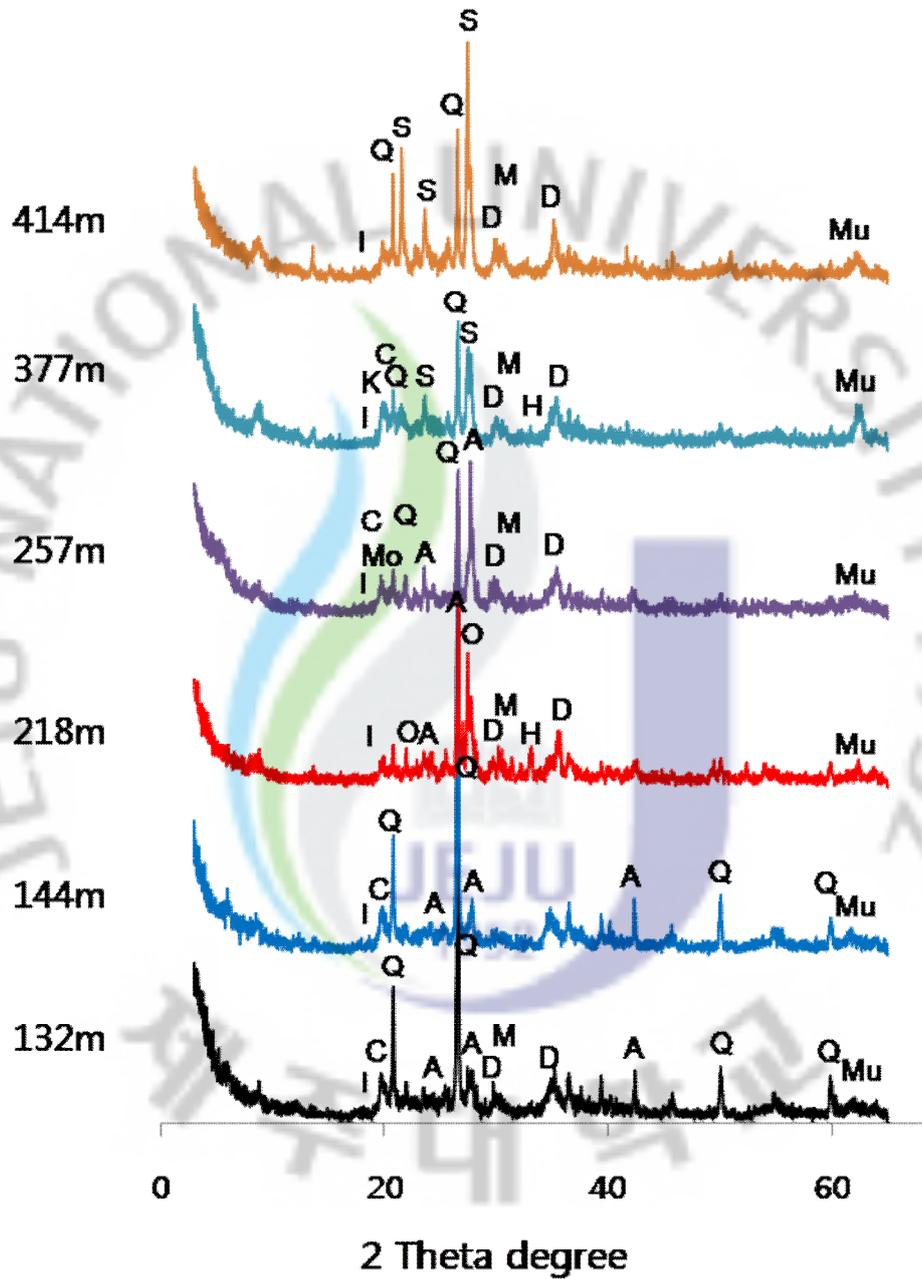


Fig. 58. Continued

Q: quartz, A: andesine, S: sanidine, H: hematite, M: magnetite,
 Mo: montmorillonite, C: chlorite, D: diopside, I: illite, Mu: muscovite, K: kaolinite



2) 토양과 시추코어 시료의 주요성분 조성

① SiO_2 , Al 및 Fe 함량

토양시료와 시추코어 시료의 SiO_2 함량을 비교한 결과(Table 29), 평균값 기준으로 퇴적클레이(517.8 g kg^{-1}) > 암석(488.9 g kg^{-1}) \geq 스크리아(482.1 g kg^{-1}) > 토양(383.9 g kg^{-1}) 순으로 높았다. Al 함량은 퇴적클레이(103.80 g kg^{-1}) > 토양(93.91 g kg^{-1}) > 스크리아(86.82 g kg^{-1}) \geq 암석(84.81 g kg^{-1}) 순이었다. Fe 함량은 토양(9.2 g kg^{-1}) > 스크리아(8.8 g kg^{-1}) > 암석(8.4 g kg^{-1}) > 퇴적클레이(7.5 g kg^{-1}) 순이었다.

이러한 결과는 토양광물 감정 결과와 연관시켜 볼 때, 스크리아와 암석은 풍화가 진행되지 않은 상태를 나타내며, 토양층은 풍화가 많이 진행되어 SiO_2 가 많이 용탈되었음을 나타낸다. 토양에 비해 퇴적클레이층에서 SiO_2 와 Al 함량이 동시에 높은 것은 퇴적클레이층의 구성성분의 용탈 정도가 상대적으로 작거나 또는 여러 요인에 의해 집적되어 있을 가능성을 나타낸다.

토양통별로 토양시료에 대한 주요성분 분석결과 암갈색 비화산회토인 이도통에서 SiO_2 함량은 가장 높았으며, Al과 Fe 함량은 가장 낮았다(Table 30). SiO_2 의 함량이 화산회토에서 낮은 것은 화산회토의 일반적 특성이며, 이는 비정질의 유리질 입자의 풍화속도가 빨라 용탈이 용이하게 일어나기 때문으로 알려져 있다(Ugolini & Dahlgren, 2002). SiO_2 함량은 토심이 깊어질수록 높아지는 현상을 보였는데, 이는 제주지역 화산회토의 층위별 성분분석에서 SiO_2 , Al, Fe 함량이 하부층위에서 증가하는 경향을 보인 전 등(2006)의 연구결과와 유사하다.

Table 29. Content of SiO₂, Al and Fe in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.

Sample type		SiO ₂	Al	Fe
Soil	Mean	383.9	93.9	9.2
	StDev	86.9	16.3	1.8
	Min	293.2	72.1	7.1
	Median	352.0	97.1	9.2
	Max	526.0	121.2	12.7
Sed_Clay	Mean	517.8	103.8	7.5
	StDev	31.7	9.1	1.2
	Min	480.0	94.9	6.1
	Median	518.2	99.9	7.1
	Max	555.8	116.8	9.4
Scoria	Mean	482.1	86.8	8.8
	StDev	17.6	7.8	1.1
	Min	455.5	76.0	8.0
	Median	491.1	91.7	8.1
	Max	499.1	92.7	10.4
Rock	Mean	488.9	84.8	8.4
	StDev	37.3	5.9	1.2
	Min	443.0	78.9	5.6
	Median	478.0	81.8	8.8
	Max	575.6	94.1	9.8

All values are in g kg⁻¹.

Table 30. Content of SiO₂, Al and Fe in surface soils according to soil series.

Soil series		SiO ₂	Al	Fe
Pyungdae	Mean	326.4	101.8	9.9
	StDev	41.2	25.0	2.8
	Min	293.2	73.5	7.1
	Median	313.5	110.6	9.9
	Max	372.5	121.2	12.7
Nogsan	Mean	376.3	94.3	8.6
	StDev	73.0	19.3	1.1
	Min	293.8	72.1	7.4
	Median	402.4	104.0	9.2
	Max	432.6	106.7	9.2
Jeju	Mean	324.1	99.7	10.8
	StDev	7.5	4.5	0.3
	Min	316.4	96.5	10.5
	Median	324.5	97.7	10.7
	Max	331.4	104.8	11.1
Ido	Mean	508.8	79.9	7.7
	StDev	26.1	1.1	0.1
	Min	478.8	79.0	7.6
	Median	521.6	79.6	7.7
	Max	526.0	81.2	7.7

All values are in g kg⁻¹.

② Na, K, Mg 및 Ca 함량

토양시료와 시추코어중 Na, K, Mg, Ca의 함량을 XRF로 분석한 결과를 당량함량(meq kg^{-1}) 단위로 Table 31에 나타냈다.

분석대상 시료중 Na, Ca, Mg의 당량함량은 퇴적클레이와 토양시료에 비해 스코리아와 암석에서 평균적으로 2~10배 가량 높았다(Table 31). 토양시료와 시추코어 시료의 Na, Ca, Mg 함량은 퇴적클레이와 토양시료에 비해 스코리아와 암석에서 평균적으로 2~10배 정도 높았다. Na, Ca, Mg 함량을 토양과 클레이간 비교하면, Ca와 Mg는 클레이가 평균적으로 2.9배, 2.2배 각각 높았고, Mg의 함량은 비슷하였다. 토양, 퇴적클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 당량함량비는 각각 5.0, 2.1, 0.9, 1.1로, Mg의 당량함량이 Ca보다 높았다.

이러한 결과는 토양과 퇴적클레이가 현재 토양환경 및 고기토양 환경조건에서 모암 및 스코리아에 비해 Na, Ca, Mg의 용탈이 진행되었음을 나타내고 있다. Na, Ca, Mg의 화학조성으로 볼 때, 지하수의 유동경로가 되는 스코리아층인 경우 대수층에서 물-암석 상호작용의 주요 기질일 가능성을 나타내주고 있다.

K는 클레이에서 가장 높았으며, 스코리아와 암석에 비해서는 평균적으로 약 1.2배, 토양에 비해서는 약 2.0배 높았다. 이는 K가 퇴적클레이에 집적되어 있음을 지시한다. 또한, K와 함께 Rb의 함량도 퇴적클레이층이 표층토양, 스코리아 및 암석에 비해 평균적으로 약 2배 이상 높았다. 고기토양에서 K가 집적되는 현상은 선캄브리아기 고기토양에서 흔히 발견되고 있다. Macfarlane & Holland(1991)에 의하면, 선캄브리아기 고기토양에서는 백운모(muscovite)가 주요 광물이고 K와 Rb이 토양상부에 집적된 것이 특징이며, 풍화가 진행되지 않은 모암에 비해 10배 이상 높은 함량을 나타낸다고 보고되었다. Wiggering & Beukes(1990)은 남아프리카의 Hotazel 지역의 시추코어에서 채취된 고기토양에서 견운모(sericite)의 부존에 의해 K의 함량이 높은 반면, Na, Ca, Mg는 용탈되었음을

보고한 바 있다. 이러한 현상은 열수변형 작용에 의해 K가 고기토양으로 새롭게 도입된 것으로 설명되고 있다(Macfarlane & Holland, 1991; Rye & Holland, 1998).

알칼리금속과 알칼리토금속은 스코리아층과 암석층에서 퇴적클레이와 토양에 비해 함량이 높았다(Table 31). 퇴적클레이와 토양간 알칼리금속과 알칼리토금속의 함량은 비교하면, 퇴적클레이가 상대적으로 높은 함량을 나타내고 있다. 이는 풍화가 진행되지 않은 암석자체 보다는 다공성의 스코리아와 비표면적이 넓은 퇴적클레이층이 대수층에서 주요 양이온의 공급원일 가능성을 나타내고 있다. 또한, 퇴적 클레이의 경우도 대수층의 수리지구화학적 환경에 따라 주요 양이온의 공급원으로서의 역할을 할 가능성을 나타낸다.

지표토양에 대해 토양통별로 Na, K, Mg, Ca 함량을 분석한 결과를 meq kg^{-1} 단위로 환산하여 Table 32에 나타냈다. Na, K, Mg 및 Ca 당량함량은 비화산회토인 이도통 시료가 화산회토인 제주통, 녹산통, 평대통 시료에 비해 대체적으로 낮았다. 토양중 Mg 함량은 Ca에 비해 높게 분석되었으며, 이는 안 등(2006)이 제주도 화산회토 10개 토양통을 대상으로 한 연구결과와 같은 경향이였다. Ca와 Mg 함량은 화산회토에서 토양통과 심도별로 변이가 많았으나, 비화산회토인 이도통에 비해서는 평균적으로 약 2~3배 높았다. 그러나, 토양중 주요 양이온의 함량과 공극수중 양이온 농도 사이에는 상관관계를 찾기가 힘들었다.

Table 31. Content of Na, K, Mg, Ca in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.

Sample type		Na	K	Mg	Ca
Soil	Mean	203.5	425.8	1370.2	273.1
	StDev	77.0	245.1	788.7	199.8
	Min	129.0	178.9	575.7	139.1
	Median	193.5	335.4	1079.4	233.6
	Max	383.9	922.2	2967.9	870.2
Sed_Clay	Mean	584.9	392.2	1262.2	610.4
	StDev	229.2	290.7	935.6	478.7
	Min	348.4	152.7	491.3	231.8
	Median	580.6	299.2	962.8	365.6
	Max	961.2	917.6	2953.0	1251.8
Scoria	Mean	1129.0	779.1	2507.3	2748.2
	StDev	233.8	295.9	952.2	275.1
	Min	841.9	532.1	1712.2	2542.8
	Median	1293.5	586.0	1885.9	2571.4
	Max	1309.6	1127.3	3627.9	3134.8
Rock	Mean	1106.0	926.9	2982.7	2736.6
	StDev	292.9	342.9	1103.3	605.4
	Min	774.2	243.7	784.1	1294.6
	Median	1070.9	1053.3	3389.7	2860.2
	Max	1745.1	1323.2	4258.2	3273.9

All values are in meq kg^{-1} .

Table 32. Content of Na, K, Mg, Ca in surface soil, sedimentary clay, rock and scoria samples.

Soil series		Na	K	Mg	Ca
Pyungdae	Mean	229.0	2000.1	621.5	425.6
	StDev	134.4	1259.7	391.5	390.4
	Min	141.9	575.7	178.9	139.1
	Median	161.3	2456.7	763.4	267.5
	Max	383.9	2967.9	922.2	870.2
Nogsan	Mean	252.7	1546.8	480.7	286.5
	StDev	58.2	694.0	215.7	60.1
	Min	196.8	804.0	249.8	217.5
	Median	248.4	1657.6	515.1	313.8
	Max	312.9	2178.7	677.0	328.1
Jeju	Mean	193.5	1204.3	374.2	234.2
	StDev	0.0	223.7	69.5	43.1
	Min	193.5	1022.4	317.7	185.5
	Median	193.5	1136.5	353.2	249.6
	Max	193.5	1454.1	451.9	267.5
Ido	Mean	138.7	729.6	226.7	146.2
	StDev	11.6	61.0	19.0	6.2
	Min	129.0	660.1	205.1	142.7
	Median	135.5	754.4	234.4	142.7
	Max	151.6	774.2	240.6	153.4

All values are in meq kg⁻¹.

3) 토양 및 시추코어 시료의 미량원소 조성

토양 및 시추코어 시료에 대한 미량원소 성분분석 결과를 중량함량(mg kg^{-1}) 단위로 Table 33에 나타냈다. 분석대상 화학종중 Ag, As, Be, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Se, Tl, Tm, W는 검출한계 이내였다.

B, Ba 및 Rb의 함량은 클레이 시료에서, Sr 함량은 스코리아층에서 가장 높았다. 암석시료에서는 V, Cr, Ni 및 U이 높게 분석되었고, 표층토양에서는 Cr, Ni, Zn와 같이 화산회토에서 함유량이 높은 중금속 함량이 높았다. Rb은 주기율표에서 K와 같은 족 화합물로서 K의 함량이 클레이층에서 가장 많은 것으로 볼 때, K와 Rb이 산출광물이 동일할 가능성을 나타낸다. K와 Rb이 고기토양에 함께 집적되어 있는 현상은 선캄브리기 고기토양에서 보고된 바도 있다(Macfarlane & Holland, 1991). 클레이층에서 B, Ba, Rb, V 등의 화학종이 다른 시료에 비해서 가장 높은 이유에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다. 암석시료와 표층토양에서 Cr과 Ni 등이 공통적으로 높게 분석된 것은 화산회토에 다량으로 포함된 Cr, Ni 등의 중금속이 토양의 모재인 현무암류 암석에서 기원된 것임을 지시한다. 특히, 화산회토로 구성된 표층토양에서는 Na, K, Mg, Ca 등의 주요원소가 용탈되어 함량이 낮았지만, A. Cr, Ni 등의 중금속은 화산회 및 유기물에 흡착되어 토양층에 집적되어 있는 것으로 해석되었다. 2장에서 토양심도별로 공극수의 중금속 농도를 분석한 결과와 종합하면 화산회토에서 토양하부로의 중금속의 이동성은 매우 제한적임을 알 수 있었다.

토양과 퇴적 클레이를 비교하면, B, Ba, Rb 및 Sr의 함량은 지표토양에 비해 클레이층에서 평균적으로 약 4.6배, 2.9배, 2.0배, 6.2배 각각 높은 반면, Cr, Ni, Zn의 함량은 클레이층보다 지표토양에서 평균적으로 약 1.3~1.4배 높았다(Table 33). U 함량은 지표토양층과 클레이층에서 유사하게 분석되었다.

Table 33. Content of minor and trace elements in rock, scoria, sedimentary clay and surface soil samples.

	B	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Rb	Sr	U	V	Zn	Zr
Rock Mean	558.2	514.5	93.5	52.8	160.1	72.4	26.2	88.1	79.2	666.6	120.9	136.6	140.8	219.0
SD	814.0	204.6	36.2	15.9	77.7	19.6	3.7	46.4	48.1	240.8	23.2	53.2	17.2	92.1
Min	20.0	221.3	54.2	12.7	29.2	42.7	22.0	10.5	12.4	394.8	62.9	10.0	121.4	115.5
Max	2540.5	885.2	164.2	65.6	258.0	96.6	32.3	154.3	160.6	1234.4	138.2	189.0	174.5	369.8
Scoria Mean	283.3	523.6	93.4	52.6	83.4	88.5	24.6	56.7	51.1	738.9	114.6	112.8	174.9	188.5
SD	100.6	126.6	17.9	14.5	64.3	25.5	1.1	48.0	17.1	49.3	20.2	52.7	66.1	34.4
Min	155.5	324.3	63.0	39.2	34.4	50.9	23.5	20.0	33.0	665.4	82.5	54.3	136.7	133.4
Max	407.7	612.3	106.1	68.4	159.5	122.7	26.4	119.6	79.4	785.7	136.0	177.4	292.5	228.2
Clay Mean	863.4	703.5	128.0	45.7	101.2	85.7	30.6	66.2	158.1	342.8	109.1	135.6	167.4	253.7
SD	666.0	296.5	45.3	13.8	54.7	32.6	3.0	38.9	83.5	177.1	32.4	46.5	25.3	125.0
Min	20.0	450.5	80.9	27.5	40.1	52.0	27.7	22.5	62.9	129.0	63.4	62.4	125.0	122.3
Max	1646.7	1224.1	198.8	61.3	185.8	136.2	35.2	118.6	314.6	636.9	139.4	188.7	197.4	453.9
Soil Mean	141.0	244.2	67.0	46.0	127.6	87.9	26.3	88.9	80.3	55.2	120.9	124.3	229.2	133.8
SD	112.8	56.5	12.5	11.3	24.3	14.9	3.6	26.5	16.7	16.1	43.0	18.5	191.8	27.1
Min	20.0	168.1	45.9	28.8	92.4	72.8	20.7	47.7	54.7	39.0	51.2	93.1	99.7	101.3
Max	316.9	338.4	82.9	65.8	161.5	115.7	32.0	123.6	109.8	95.2	164.9	152.2	662.1	186.0

All values are in mg kg^{-1} .

다. 토양과 시추코어 시료의 추출시험 결과

1) Na, K, Ca, Mg의 용해특성

표층토양 및 시추코어 시료중 탈이온수(deionized water), 1.0M ammonium acetate 용액 및 0.1N HCl 용액에 의해 용해된 Na, K, Ca, Mg의 농도를 시료중 당량함량(meq kg^{-1})으로 환산하여 Fig. 59에 도시하였다.

토양과 시추코어 시료에 대한 추출시험 결과, 토양과 퇴적클레이 시료를 1.0M ammonium acetate 용액로 추출하였을 때 모든 화학종에 대해 용해도가 가장 높은 경향이였다. 스코리아 시료에서는 Na과 K의 경우 1.0M ammonium acetate 용액을 이용한 경우 추출효율이 높았으나, Ca과 Mg은 0.1N HCl 용액이 추출효율이 높았다. 0.1N HCl 용액은 암석시료에 대한 추출효율이 높은 경향이였으며, 특이적으로 Na에 대한 추출력이 높았다.

Na, K, Ca, Mg의 용해력은 모든 추출용매에 대하여 대체적으로 클레이 > 스코리아 > 암석 > 토양의 순이었다. 특히, 퇴적클레이를 1.0M ammonium acetate 용액으로 추출한 경우 K, Ca, Mg의 용해도가 다른 추출용액에 비해 평균적으로 약 7.5~60배 정도 높았다. 이는 클레이와 스코리아가 지하 대수층에서 물-암석 상호작용의 주요 대상으로서 지하수의 수리지구화학적 과정과 연관되어 있을 가능성을 나타내고 있다.

토양 및 시추코어를 이용한 용출액중 토양, 스코리아 및 암석시료의 경우 Mg/Ca 평균 당량함량비는 모든 추출용매에 대해 0.2~0.8로서 Ca가 Mg에 비해 1.2~4.3배 용해도가 높았다. 다만, 퇴적클레이를 탈이온수로 추출한 경우의 Mg/Ca의 평균 당량함량비는 1.3으로 Mg의 용해도가 높았다. 이는 토양, 클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 평균 당량함량비가 각각 5.0, 2.1, 0.9, 1.1인 것과(Table 31), 표선유역 지하수중 Mg/Ca 평균 당량농도비의 1.29인 점을 고려하면(Table 10), 추출시험 결과는 예상과는 다르게 나타났다.

토양과 시추코어 시료중 Mg가 Ca의 당량함량보다 높았음에도 불구하고 용해도는 낮은 점에 대해서는 추가적인 원인규명이 요구하다. 실험실 조건에서 플라스크 교반법에 의한 용존화학종의 농도변화를 관찰하기 위한 실험은 실제 지하수의 유동, 물-암석 상호작용의 형태 및 대수층의 수리지구화학적 환경과는 매우 차이가 있기 때문에 향후 지하지질층을 모사한 칼럼용출 시험 등이 필요한 것으로 사료된다.



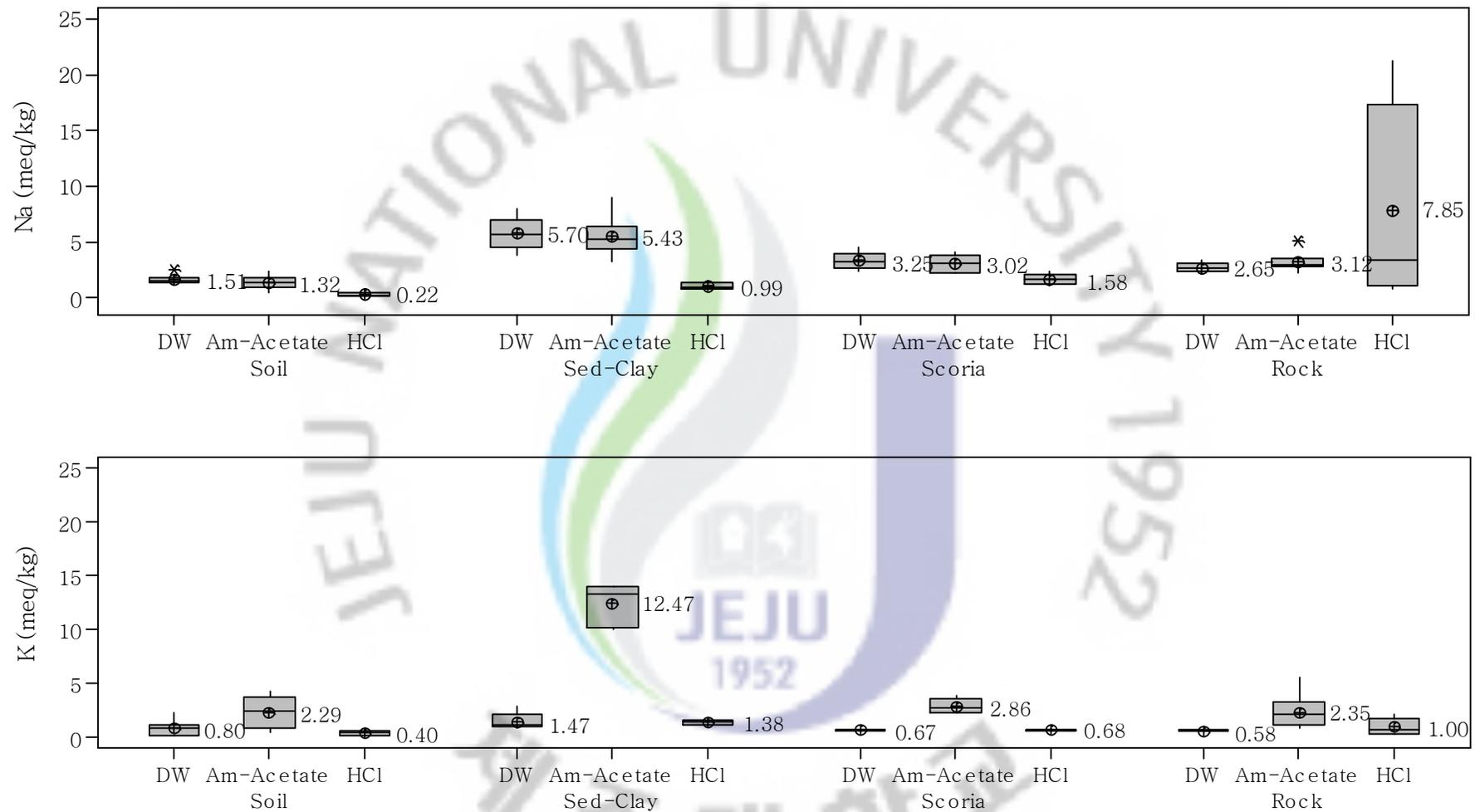


Fig. 59. Extractable Na, K, Mg, Ca of sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water(DW), 1.0M ammonium acetate solution(Am-Acetate) and 0.1N HCl solution(HCl).

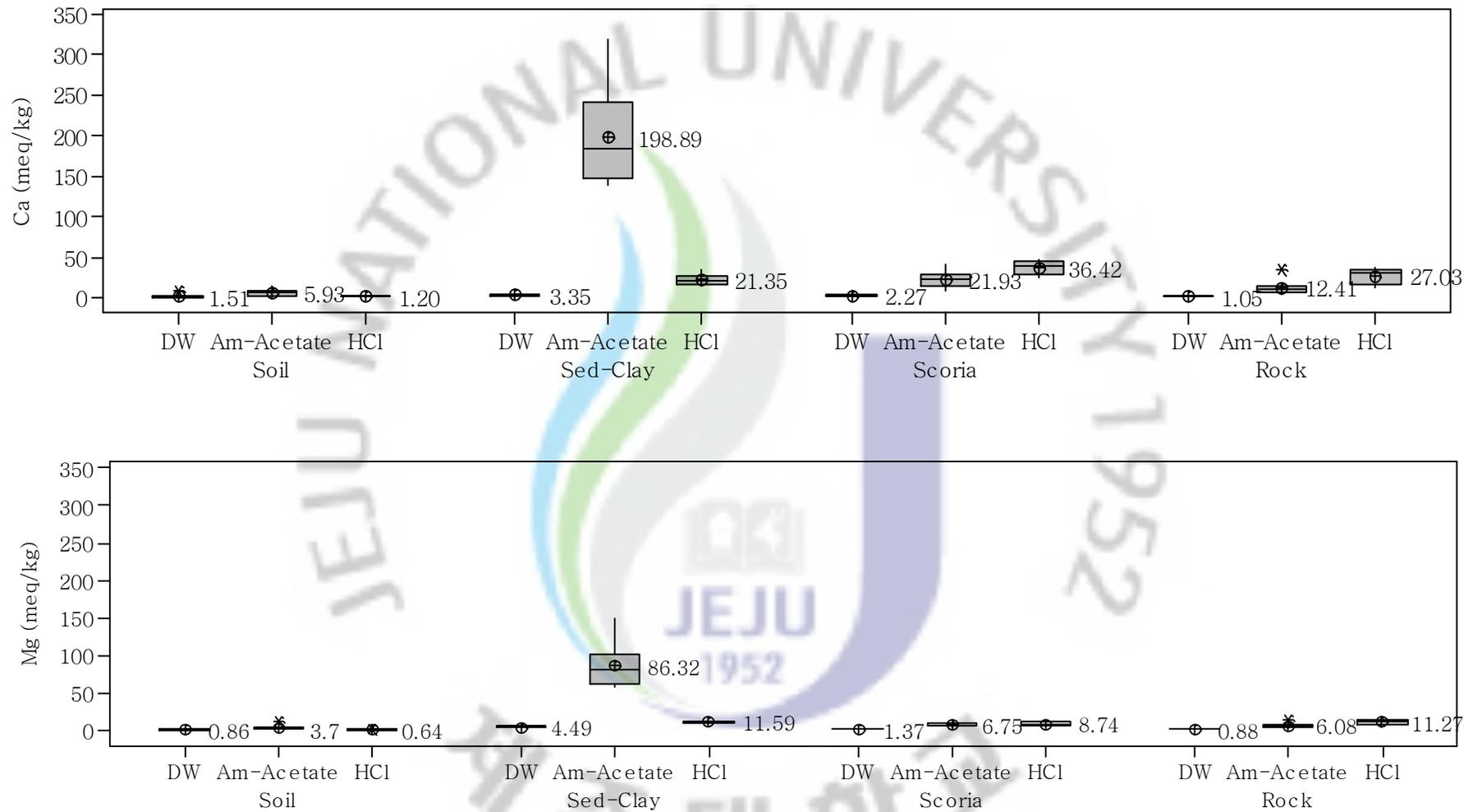


Fig. 59. Continued.

2) SiO₂의 용해특성

표층토양 및 시추코어 시료중 용출가능한 SiO₂의 함량을 Fig. 60에 나타냈다. SiO₂의 용해력은 0.1N HCl 용액을 제외하면 탈이온수를 이용한 경우가 가장 용해력이 높았으며, 1.0M ammonium acetate 용액을 추출용매로 이용한 경우가 가장 낮았다. 특히, 클레이 시료를 탈이온수로 용출시킨 경우 다른 시료에 비해 최대 70배 이상 용해도가 증가하였다. 이러한 결과는 불포화층 및 대수층에 수 겹으로 분포하는 클레이층이 지하수 대수층에서 SiO₂의 용해와 관련된 수리지구화학적 과정과 연관되어 있을 가능성을 나타낸다.

추출용매에 따라 SiO₂의 용해력이 크게 영향을 받는 것은 SiO₂의 반응성이 대수층의 수리지구화학적 환경에 따라 큰 영향을 받을 수 있음을 지시한다. McKeague & Cline(1963)에 의하면, 규산염광물은 물과 상호작용을 하면서 SiO₂의 용해 및 침전속도가 빨라서 신속하게 평형농도에 도달한다고 하였다. McKeague & Cline(1963), Wels et al.(1991) 및 Asano et al.(2003)는 규산염광물로부터의 SiO₂의 용해 정도는 지하수의 체류시간과는 실질적으로 관련이 없다고 보고하였다. 이러한 연구결과들은 지하수중 SiO₂의 용해가 규산염광물의 부존량에 의해서만 영향을 받는 것이 아니라, SiO₂가 용이하게 용해될 수 있는 지하수 수리지구화학적 환경이 중요함을 제시하고 있다.

상기 결과와 문헌자료로 보면, 표선유역의 지하수중 SiO₂ 농도가 높은 것은 대수층에서 SiO₂ 농도를 증진시키는 수리지구화학적 환경이 조성되어 있음을 뜻한다. 퇴적클레이가 표선유역 대수층에서 SiO₂의 공급원이 될 가능성은 표선유역 지하 대수층의 퇴적클레이의 분포(Fig. 50) 및 표선유역 지하수의 표고별 Ca, Mg, Na, HCO₃ 등 주요이온의 농도변화 패턴(Fig. 3), 표고별 SiO₂의 농도변화 패턴(Fig. 5)에 대한 자료와 연구결과로부터 유추해 볼 수 있다. 제주특별자치도 수자원본부(2006)의 연구결과에 의하면, 표선유역의 중산간 지역의 포화대와 비포화대는 두꺼운 반면 해안저지대로 갈수록 감소하며, 협재된 클레이층의 매수도 감소하는 것으로 나타나 있다(Fig. 50). 따라서, 표고 200~300m 부근까지는

지하수가 함양지역으로부터 유동되어 내려오면서 클레이가 주요기질로 작용하는 물-암석 지하수 상호작용에 의해 주요이온과 SiO_2 의 농도가 증가하며, 클레이 및 스코리아층이 부존량이 적은 해안지대로 유동하면서는 물-암석 상호작용이 약화되었다는 추정이 가능하다.

그러나, 실제 지하대수층의 수리지구화학적 환경이 본 연구의 실험실 조건과 다른 점을 고려할 때 지하대수층에서 주요이온 및 SiO_2 의 기원과 용출기작을 해석하기 위해서는 추가적인 수리지구화학적 연구가 필요한 것으로 판단된다.



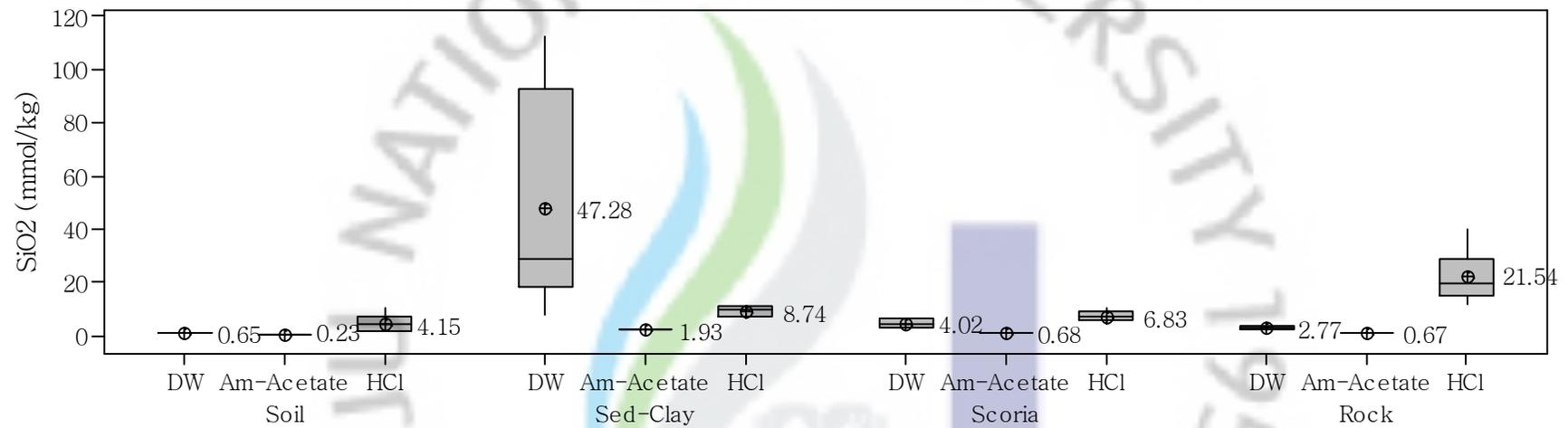


Fig. 60. Extractable SiO₂ of sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water, 1.0M ammonium acetate solution and 0.1N HCl solution.

3) 미량원소의 용해특성

표층토양 및 시추코어 시료중 용출가능한 미량원소의 함량을 Fig. 61 (a), (b), (c)에 나타냈다. 분석대상 화학종중 Ag, As, Be, Cd, Ce, Mo, Pb, Sb, Se, Tl, Tm, W는 검출한계 이하로 분석되었다.

미량원소의 경우 용매에 대한 추출력은 0.1N HCl 용액을 이용하는 경우에 탈이온수 및 1.0M ammonium acetate 용액과 비교하여 월등히 높았다. 이러한 결과는 Na, K, Mg, Ca에 대한 추출시험 결과와는 차이를 보였다. 이는 중금속 등 비교적 미량으로 존재하는 금속의 경우 산성조건에서 추출율이 높음을 의미한다. 그러나, 0.1N HCl 용액의 경우 시료와 혼합된 추출액의 pH가 산성을 나타내어 대수층의 pH 환경과는 차이가 크기 때문에 지하수로 미량원소의 용출가능성을 판단하기 위한 자료로는 적절하지 못하다고 할 수 있다.

중금속을 포함한 미량원소에 대한 추출효율은 탈이온수와 1.0M ammonium acetate 용액을 이용하는 경우 화학종마다 특징적인 양상을 보였다. Al, Fe, V 및 Cr은 탈이온수를 이용한 경우 용해력이 높았으며(Fig. 61 (a)), Ba, Rb, Sr 및 Mn은 1.0M ammonium acetate 용액에 의해 용해가 촉진되었다(Fig. 61 (b)). Zn는 시료 및 추출용매에 따라 차이를 보였다(Fig. 61 (c)).

토양 및 시추코어 시료로부터의 미량원소의 용해력은 시료의 종류와 용출용매에 따라 차이를 보였다. Al, Fe, V, Cr은 퇴적클레이, 스코리아, 암석 시료를 탈이온수를 이용하여 추출한 경우가 1.0M ammonium acetate 용액에 비해 최대 880배 이상 높았다(Fig. 61 (a)). 토양시료에서 Al, Fe, V, Cr의 용해력은 탈이온수와 1.0M ammonium acetate 용액을 이용하는 경우 모두 클레이층 시료에 비해 최대 350배 이상 낮았다. 이는 토양용액에 유기물 함량이 높아 흡착에 의해 용해도가 급속히 감소되었기 때문인 것으로 사료된다.

본 연구에 의한 플라스크 교반법(flask shaking method) 대신에 컬럼 용출법(column elution method)를 이용한 경우, 용출액중 Al, Fe의 농도는 주요 양이온이나 V, B 등의 다른 미량원소에 비해 상대적으로 급격히 감소되는

경향이였다(Kang, 2009). 따라서, Al과 Fe와 같이 점토입자에 대한 흡착력이 높은 화학종은 지하대수층과 같이 겹겹히 쌓인 지하대수층에서 지하수가 유동함에 따라 점토광물 등에 흡착되거나 침전되어 용해도가 급속히 감소될 것으로 해석될 수 있다. 다만, 본 연구의 플라스크 교반법에 의한 추출시험에서 Al, Fe 등의 함량이 높은 미분산된 점토입자가 분석결과에 영향을 주었을 가능성도 배제할 수 없으며, 추후 컬럼용출법 등을 통하여 미량원소의 이동성에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

Ba, Rb, Sr 및 Mn은 탈이온수를 사용했을 때보다 1.0M ammonium acetate 용액을 사용한 경우가 용해력이 높았다(Fig. 61 (b)). 특히, Rb과 Sr의 용해력은 1.0M ammonium acetate 용액을 사용했을 때 클레이 시료가 토양시료에 비해 평균적으로 6.4 배, 20.1 배 각각 높았다. 이는 Ba, Rb, Sr 및 Mn의 용해도가 클레이 및 스코리아 표면에서의 이온교환 반응에 의해 영향을 받을 가능성을 보여준다.

Al, Fe, V, Ba, Rb, Sr, Mn 등의 미량원소는 탈이온수와 0.1M ammonium acetate 용액 모두에서 토양, 스코리아 및 암석분말에 비해 클레이에서 용해도가 높음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 표선유역의 대수층에서 용암류 사이에 협재된 클레이층의 부존량과 부존형태, pH 등의 수리지구화학적 환경변화에 의해 용존화학종의 거동이 달라질 가능성을 보여주고 있다. 또한, 용해가 용이한 수리지구화학적 환경이 형성되는 경우 단기간에 미량원소의 용해 및 침전 등의 반응이 신속히 일어날 수 있음을 보여준다. 지하지질층 구성요소중 클레이층은 미량원소의 용존거동과 관련된 수리지구화학적 수질형성 과정과 밀접하게 연관되어 있는 것으로 판단된다.

(a) Al, Fe, V, Cr

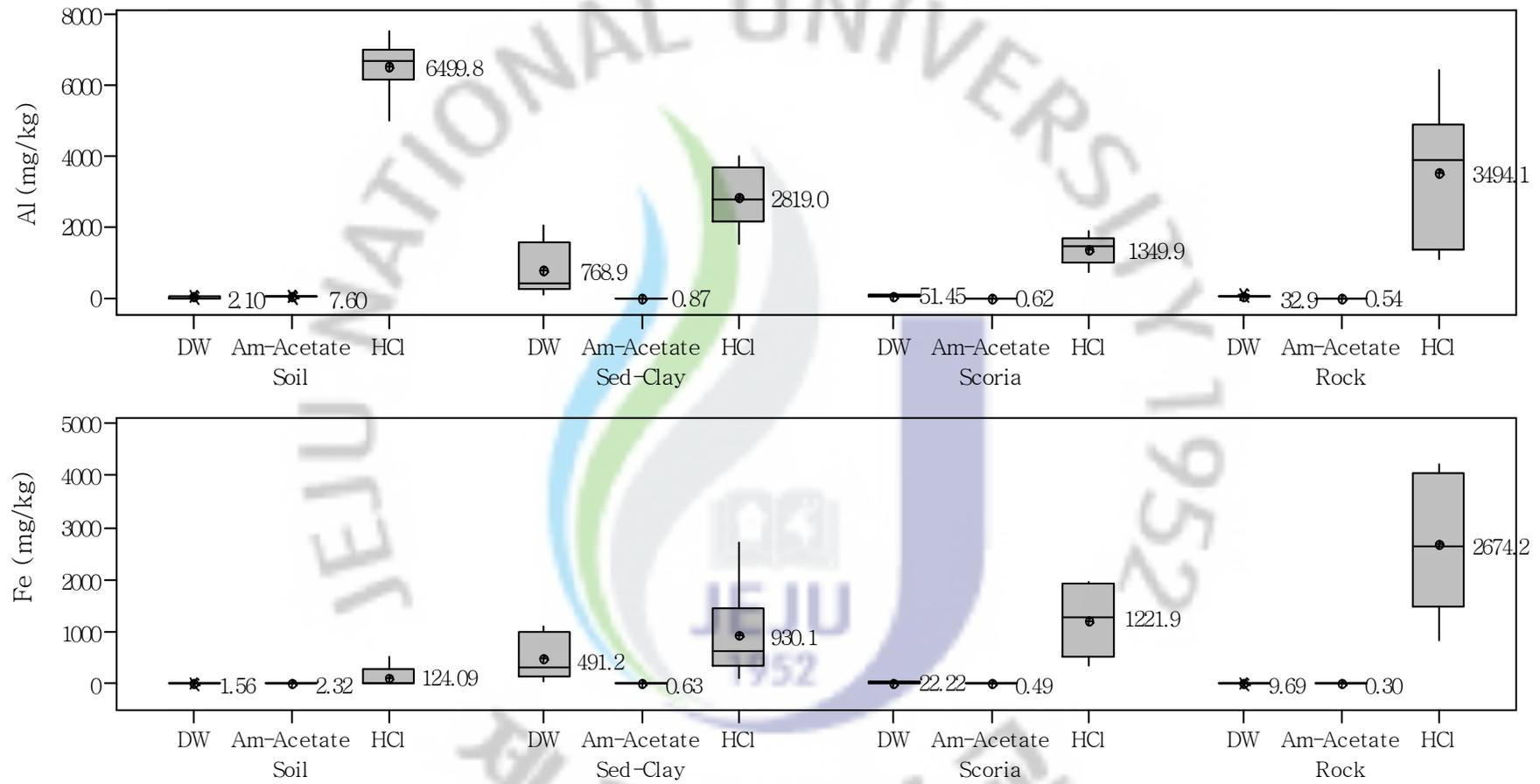


Fig. 61. Extractable minor elements, (a) Al, Fe, V, Cr, (b) Ba, Rb, Sr, Mn (c) Zn, from sedimentary clay, rock, scoria and surface soil by deionized water(DW), 1.0M ammonium acetate solution(Am-Acetate) and 0.1N HCl solution(HCl).

Minor elements were grouped by the difference of extractability with deionized water and 1.0M ammonium acetate solution.

(a) Al, Fe, V, Cr

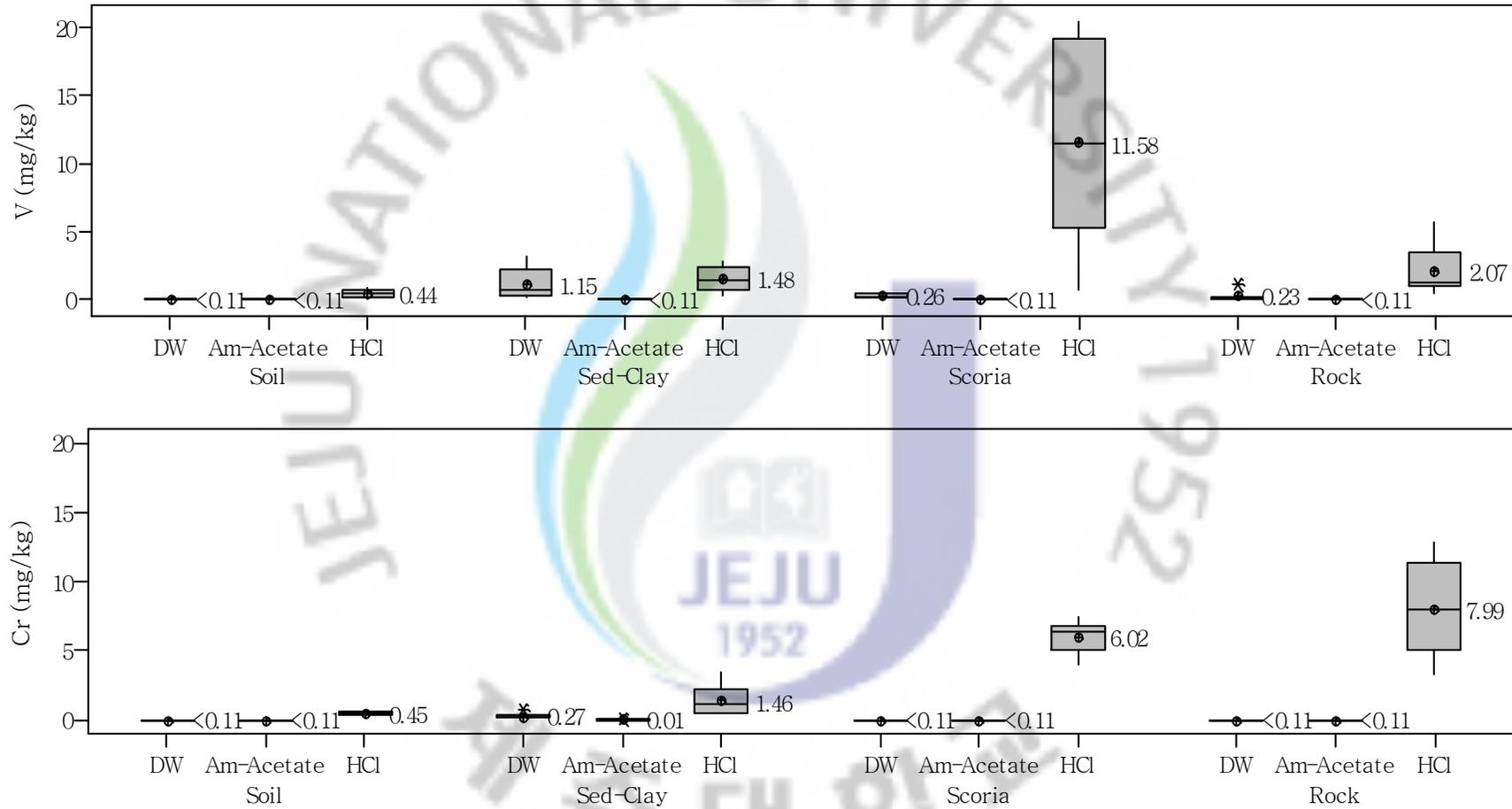


Fig. 61. Continued.

(b) Ba, Rb, Sr, Mn



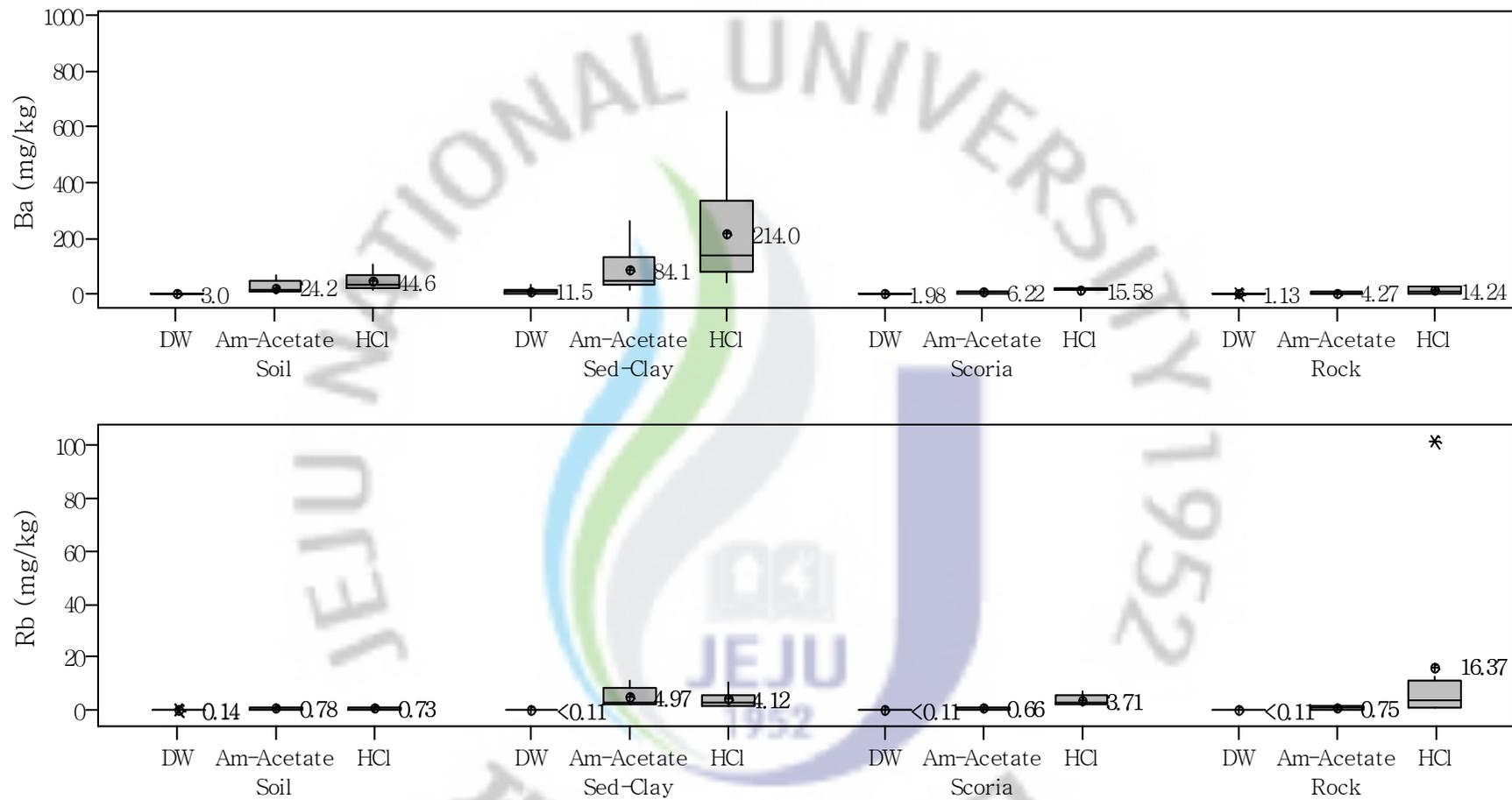


Fig. 61. Continued.

(b) Ba, Rb, Sr, Mn

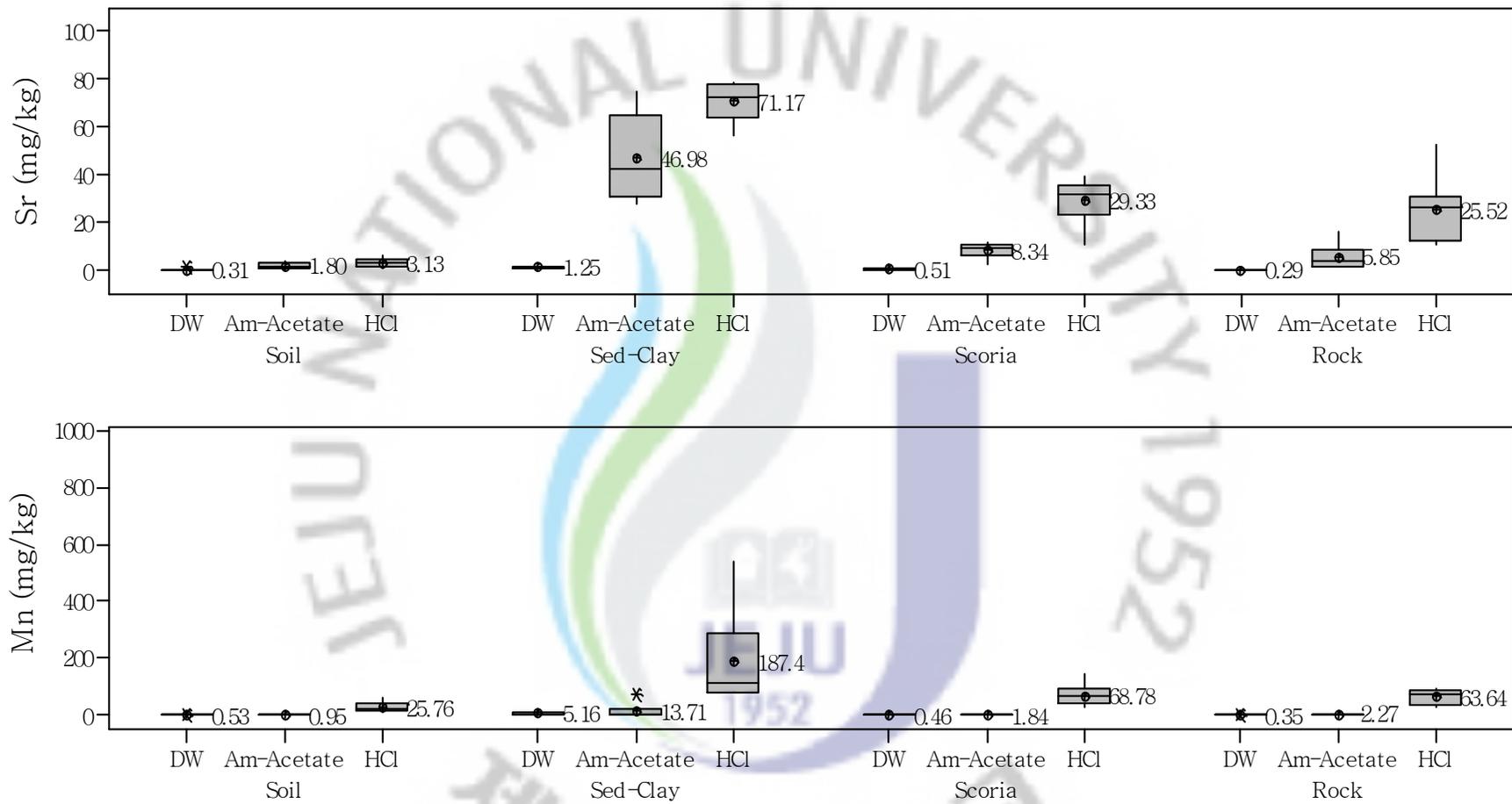


Fig. 61. Continued.

(c) Zn

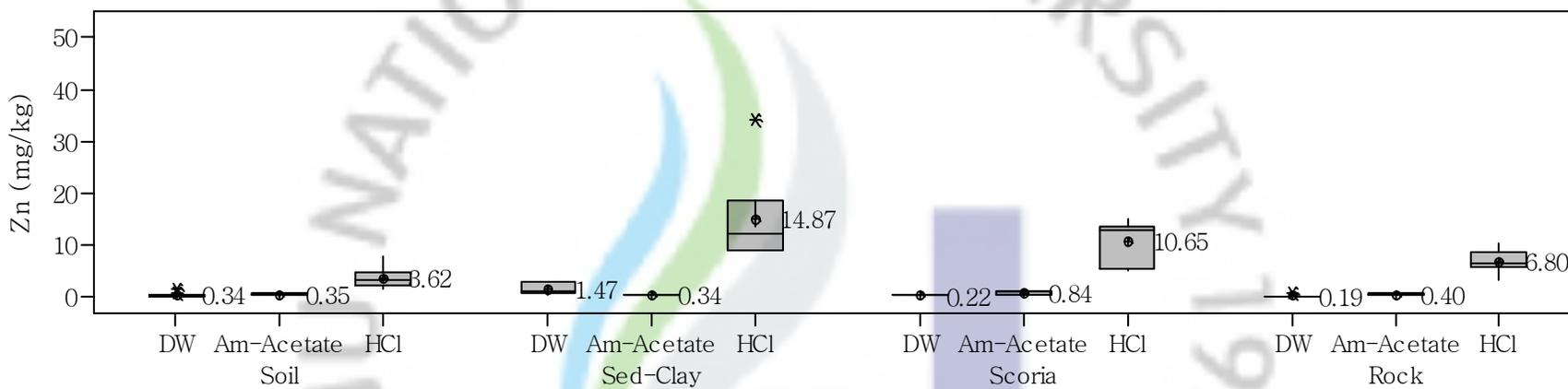


Fig. 61. Continued.

4. 요약

3장에서는 표선유역의 불포화 중간층과 포화대수층을 구성하는 암석 9종, 스코리아 5종, 퇴적클레이 6종 및 표층토양 12종 시료에 대해 구성광물을 감정하고 화학조성을 분석하였으며, 물-광물 반응 정도의 차이를 평가하기 위한 추출시험을 수행하였다. 화학 조성 분석을 위해 SiO_2 , Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn은 XRF를 이용하였고, 그외 미량원소 26종은 산분해법에 의해 구성성분을 완전히 용해시킨 후 희석과정 없이 ICP-AES를 이용하여 분석하였다. 토양과 시추코어 시료의 추출시험에는 탈이온수(deionized water), 1M ammonium acetate 용액 및 0.1N HCl 용액을 이용하였다.

(1) 지표토양은 지하대수층의 퇴적클레이와 비교하여 유기물함량, pH, 치환성 양이온농도에서 큰 차이를 보였다. 지표토양의 유기물 함량은 최대 20%였으나, 퇴적클레이는 0.3% 이하로 유기물이 거의 없었다. 퇴적 클레이 시료의 pH는 7.19~7.86으로 지표토양의 pH 4.91~6.48에 비해 알칼리성을 나타냈다. 치환성 양이온은 클레이 시료에서 최소 4배 이상 높았으며, 특히 Ca와 Mg는 클레이시료가 평균적으로 34배, 23배 각각 높았다.

(2) 지표토양에서는 중성장석, 투회석, 마그네슘-감람석 등이 감정되어 현무암질 모재기원임을 보였으며, 깃사이트가 심토에서 분석되는 것으로 보아 표토로부터 Al이 용탈되고 있는 것으로 나타났다. 대수층의 퇴적클레이에서는 토양에서 감정된 투회석, 백운모, 중성장석외에 새니딘, 몬모닐로나이트 등이 추가적으로 분석되었으나, 깃사이트는 감정되지 않았다. 시추코어의 암석시료에는 중성장석, 투회석, 자철석, 적철석, 새니딘 등 상대적으로 단순한 광물조성을 보였으며, 스코리아 시료는 암석에 포함된 광물외에 백운모, 침철석, 녹니석이 추가로 감정되었다.

(3) 토양시료와 시추코어 시료의 SiO_2 함량은 평균값 기준으로 퇴적클레이(517.8 g kg^{-1}) > 암석(488.9 g kg^{-1}) ≥ 스코리아(482.1 g kg^{-1}) > 토양(383.9 g kg^{-1})

순으로 높았다. Al 함량은 퇴적클레이(103.80 g kg^{-1}) > 토양(93.91 g kg^{-1}) > 스코리아(86.82 g kg^{-1}) \geq 암석(84.81 g kg^{-1}) 순이었다. 토양통별로는 암갈색 비화산회토인 이도통에서 SiO_2 함량이 가장 높았으며, Al 함량은 가장 낮았다.

(4) 토양시료와 시추코어 시료의 Na, Ca, Mg 함량은 퇴적클레이와 토양시료에 비해 스코리아와 암석에서 평균적으로 2~10배 정도 높았다. Na, Ca, Mg 함량을 토양과 클레이에 대해 비교하면, Ca와 Mg는 클레이가 평균적으로 2.9배, 2.2배 각각 높았고, Mg 함량은 비슷하였다. K는 클레이에서 가장 높았으며, 스코리아와 암석에 비해서는 평균적으로 약 1.2배, 토양에 비해서는 약 2.0배 높았다. 클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 당량함량비는 각각 5.0, 2.1, 0.9, 1.1로 Mg의 당량함량이 Ca보다 높았다.

(5) B, Ba 및 Rb의 함량은 클레이층에서, Sr 함량은 스코리아층에서 가장 높았다. 암석시료에서는 V, Cr, Ni 및 U이 높게 분석되었고, 표층토양에서는 Cr, Ni, Zn와 같이 화산회토에서 함유량이 높은 중금속 함량이 높았다. 암석시료와 표층토양에서 Cr과 Ni 등이 공통적으로 높게 분석된 것은 화산회토에 다량으로 포함된 Cr, Ni 등의 중금속이 토양의 모재인 현무암류 암석에서 기원된 것임을 지시한다. 토양과 퇴적 클레이를 비교하면, B, Ba, Rb 및 Sr의 함량은 지표토양에 비해 클레이층에서 평균적으로 약 4.6배, 2.9배, 2.0배, 6.2배 각각 높은 반면, Cr, Ni, Zn의 함량은 클레이층보다 지표토양에서 평균적으로 약 1.3~1.4배 높았다.

(6) Na, K, Ca, Mg의 용해력은 모든 추출용매에 대하여 대체적으로 클레이 > 스코리아 > 암석 > 토양의 순이었다. 특히, 퇴적클레이를 1.0M ammonium acetate 용액으로 추출한 경우 K, Ca, Mg의 용해도가 다른 추출용액에 비해 평균적으로 약 7.5~60배 정도 높았다.

토양 및 시추코어를 이용한 추출액중 Mg/Ca의 당량함량비는 퇴적클레이를 탈이온수로 추출한 경우를 제외하면 0.2~0.8로서 Ca가 Mg에 비해 1.2~4.3배 용해도가 높았다. 퇴적클레이를 탈이온수로 추출한 경우의 Mg/Ca의 당량함량비는 1.3이었다. 이는 토양, 클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 평균 당량함량비가

각각 5.0, 2.1, 0.9, 1.1인 것과, 표선유역 지하수중 Mg/Ca 평균 당량농도비가 1.29인 점을 고려하면, 추출시험 결과는 예상외로 Ca의 용해도가 Mg에 비해 높은 것으로 나타났다.

(7) 토양 및 시추코어 시료로부터의 SiO_2 의 용해력은 0.1N HCl 용액을 제외하면 탈이온수를 이용한 경우가 가장 용해력이 높았으며, 1.0M ammonium acetate 용액을 추출용매로 이용한 경우가 가장 낮았다. 특히, 클레이 시료를 탈이온수로 용출시킨 경우 토양 시료에 비해 평균적으로 약 73배 가량 용해도가 증가하였다.

(8) 토양 및 시추코어 시료로부터 미량원소의 용해력은 용출용매와 시료의 종류에 따라 차이를 보였다. Al, Fe, V, Cr은 탈이온수를 이용하여 퇴적클레이, 스크리아, 암석 시료를 추출한 경우가 1.0M ammonium acetate 용액에 비해 최대 880배 이상 높았다. Ba, Rb, Sr 및 Mn은 탈이온수를 사용했을 때보다 1.0M ammonium acetate 용액을 사용한 경우가 용해력이 높았다. 특히, Rb과 Sr의 용해력은 1.0M ammonium acetate 용액을 사용했을 때 클레이 시료가 토양시료에 비해 평균적으로 6.4 배, 20.1 배 각각 높았다.

탈이온수와 1.0M ammonium acetate 용액을 각각 이용하여 토양시료를 추출한 경우의 Al, Fe, V, Cr의 용해도는 클레이층에 비해서 최대 350배 이상 낮았다. 이는 토양용액에 유기물 함량이 높아 흡착에 의해 용해도가 급속히 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. Al, Fe, V, Ba, Rb, Sr, Mn 등의 미량원소는 탈이온수와 0.1M ammonium acetate 용액으로 추출하는 경우 토양, 스크리아 및 암석분말에 비해 클레이에서의 용해도가 높았다.

전체 요약

본 연구는 제주도 표선유역 지하수의 수리지구화학적 특성을 밝히기 위해 수행되었다. 표선유역은 지질학적으로 표층의 화산회토와 현무암류의 화산암으로 구성되어 있다. 화산회토는 일반 토양에 비해 양이온 교환용량이 크고, 중금속과 유해 유기물질에 대한 흡착력이 높은 특성을 갖고 있어 지하수의 수질에 영향을 줄 것으로 예상된다. 또한, 표선유역의 대수층에는 현무암류의 용암층, 화산쇄설물 및 퇴적 클레이층 등이 불연속적으로 겹겹이 분포하고 있어 지하수의 수리지구화학적 특성이 다양하게 나타날 것으로 보인다. 따라서, 본 연구를 통하여 표선유역 토양과 지하지질층의 다양한 광물의 화학적 특성과 토양공극수 및 지하수의 수리화학과 연관성을 대해 물-광물 상호작용 관점에서 해석하고자 하였다.

1장. 표선유역 지하수의 수리지구화학 특성

본 연구의 1장에서는 표선유역에 분포하는 지하수 관정 47개소를 대상으로 표선유역 지하수의 수리지구화학적 특성을 평가하였고, 이를 국내 먹는샘물 11종과 비교하였다. 특히, 표고에 따른 지하수의 수리화학적 특성의 변화양상을 주의깊게 분석하였다.

표선유역 지하수 수질은 표고 200~300m 부근을 경계로 특징적인 차이를 보였다. EC, TDS, pH 및 경도와 Ca, Mg, Na, HCO₃, SiO₂, Ba, Sr 등은 지하수 함양지역으로부터 유출지역으로 이동하면서 증가하다가 표고 200~300m 부근을 기점으로 정체 또는 감소되거나 완만한 증가를 보였다. 지하수 수질유형은 표고 200m를 기점으로 해안저지대에서 Cl+NO₃ 이온이 증가하는 패턴을 보였다. 따라서, 표선유역의 지하수의 수리지구화학적 특성은 표고 200m를 기점으로 중산간지대와 해안저지대에서 뚜렷한 차이를 보였다.

표고 200m 이상의 표선유역 지하수와 국내 먹는샘물의 수질특성에 대한 비교

분석결과, EC, 경도, TDS, Ca, HCO₃, SO₄, NO₃는 국내 먹는샘물이 높고, pH, K, Mg는 표선유역 지하수가 높았다. 주요이온의 당량농도비중 (Na+K)/(Ca+Mg)는 표선유역 지하수 0.76, 국내 먹는샘물 0.42로서 표선유역지하수는 알칼리금속과 알칼리토금속의 비가 상대적으로 균형적이었다. 수질유형은 표선유역 지하수가 Na-Mg-HCO₃와 Mg-Na-HCO₃가 주를 이룬 반면, 국내 먹는샘물은 Ca-Na-HCO₃형이 주를 이루었다.

표선유역 지하수중 Na, Ca, Mg, HCO₃, SO₄간에는 모두 양의 상관성을 나타낸 반면, 국내 먹는샘물의 경우 Na는 다른 주요이온과 상관성을 보이지 않았다. 이는 국내 먹는샘물중 다수가 대수층이 탄산염 광물로 구성되어 Na에 비해 Ca의 농도가 상대적으로 높기 때문인 것으로 파악되었다. 표선유역 지하수의 SiO₂ 농도의 중간값은 0.56 mmol L⁻¹로서 국내 먹는샘물 0.32 mmol L⁻¹ 보다 약 1.8배 높았다. SiO₂는 국내 먹는샘물과 달리, 표선유역 지하수에서는 pH, HCO₃, Ca, Mg, Na와 강한 양의 상관성을 나타냈다. 이는 표선유역 지하수에서 SiO₂가 물-광물 반응에 의해 용해됨을 보여준다.

표선유역 지하수와 국내 먹는샘물간 차이를 보이는 미량원소는 As, Rb, V, Sr이었다. As와 Sr은 국내 먹는샘물이, Rb과 V은 표선유역 지하수에서 높았다. 특히, V은 표선유역 지하수의 중간값이 8.14 µg L⁻¹로서 국내 먹는샘물 0.49 µg L⁻¹에 비해 약 17배 이상 높았다. 표선유역 지하수중 V는 Ca와 음의 상관성을 보인 반면, 국내 먹는샘물에서는 양의 상관 경향을 보였다. 이는 V의 용존거동이 서로 다름을 보여주고 있다.

2장. 표선유역 화산회토 공극수의 수질화학과 물-토양 상호작용 연구

2장에서는 표선유역의 4가지 토양을 대상으로 토심별 공극수를 채수하여 수질화학적 변화양상을 파악하고, 강우가 화산토양을 통과하여 지하수로 함양되는 과정에서의 용존화학종의 지구수리화학적 거동을 해석하고자 하였다.

강우수질 분석결과, Mg, Ca, K, SiO₂는 0.005 meq L⁻¹ 미만으로 검출된 반면, Na,

Cl, SO₄의 평균농도는 각각 0.024, 0.031, 0.023 meqL⁻¹ 수준으로 표선유역의 강우가 해무의 영향을 일부 받고 있음을 알 수 있었다.

토양공극수는 토심증가에 따라 pH 변화는 거의 없었으나 TDS, EC, 경도, Ca, Mg, Na, Cl, SO₄, NO₃ 는 토심증가에 따라 감소하는 경향이였다. 반면, HCO₃ 농도는 토심이 깊어지면서 증가하였다. Na, Cl은 강우중 평균농도가 0.02 meq L⁻¹, 0.03 meq L⁻¹ 인 것을 감안하면, 30cm 토심의 공극수에서 강우대비 평균적으로 8배 이상 증가하였다.

토심 90cm 공극수의 EC, TDS 및 경도, HCO₃, Na, Mg, Ca 당량농도의 평균값은 표선유역 지하수 대비 22~46% 수준이었다. SiO₂ 농도는 토심 90cm 공극수에 비해 지하수에서 평균적으로 약 6배 이상 높게 분석되었다. 또한, 90cm 토양공극수의 pH 평균값은 6.08로서 표선유역 지하수 7.74에 비해 낮았다. 이는 지하수의 주요 용존이온들이 토양보다는 지하지질에서 광물-물 반응에 의해 농도가 증가하고 있음을 지시하고 있다. 토심 90cm에서 채수한 공극수와 지하수의 양이온간 조성은 차이가 있었으며, 이는 토양과 대수층에서의 수리지구화학적 과정의 차이를 나타내준다. 토양수는 지하로 함양되는 과정에서 지하지질층과 이온교환 등의 상호작용을 통하여 수질조성이 상대적으로 단순화되는 것으로 해석되었다.

토심 증가에 따라 공극수중 HCO₃ 농도가 증가함에도 불구하고, Na가 감소하는 것은 토양층에서의 물-광물 상호작용에 의한 용존이온의 증가는 매우 제한적이고, 토양수의 TDS기원이 토양층에서 치환 또는 용해 가능한 이온에 의한 것임을 지시한다.

토양통별 공극수 분석결과 토양통별로 pH, EC, TDS, 경도 및 주요이온 농도의 변화폭이 컸다. 이는 토양의 불균일성과 토양이력이 상이하기 때문이다. 표고 200m 이하의 농경지 토양인 제주통과 이도통에서는 NO₃, SO₄, K가 시비 등의 인위적 요인에 의해 증가하는 현상이 나타났다. 따라서, 농경활동에 의해 지하수의 오염가능성이 있음을 알 수 있었다. SO₄의 경우 저심도에서 농도가 높았으나,

NO₃와 K는 고심도에서도 농도가 높았다. 이는 질소 및 칼리질 함유비료 시비에 의해 NO₃ 및 K가 지하수로 용이하게 용탈될 수 있음을 나타내준다.

토양공극수중 미량원소의 평균값이 1~10 µgL⁻¹ 수준으로 검출되는 화학종은 Al, Mo, Ni, Rb, Fe, Cu였으며, B, Ba, Mn, Sr, V, Zn은 10 µgL⁻¹ 이상으로 검출되었다. 공극수중 대부분의 미량원소들은 토심 증가에 따라서 농도가 감소하는 것으로 나타났다.

결론적으로 물-토양 상호작용은 지하수의 수리화학적 특성 측면에서 제한적임을 알 수 있었으며, 대수층에서의 물-암석 상호작용을 통하여 조성 및 함량이 변화과정을 거치게 되는 것으로 예측되었다. 다만, 화산회토의 특성상 중금속에 대한 흡착력이 높아 토양층은 지하수의 청정수질을 형성하는 방어막의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

3장. 시추코어를 이용한 물-광물 상호작용 해석 연구

3장에서는 지하수 시추코어로부터 회수된 현무암류 암석 9종, 스코리아 5종 및 퇴적 클레이 6종을 이용하여 광물감정, 화학조성 분석 및 추출시험을 수행하였으며, 이를 통하여 표선유역 지하수의 수리지구화학적 특성을 제어하는 대수층에서의 물-암석 상호작용의 양상을 해석하고자 하였다.

지표토양은 지하대수층의 퇴적클레이와 비교하여 유기물함량, pH, 치환성 양이온농도에서 큰 차이를 보였다. 지표토양의 유기물 함량은 최대 20%였으나, 퇴적클레이는 0.3% 이하로 유기물이 거의 없었다. 퇴적 클레이 시료의 pH는 7.19~7.86으로 지표토양의 4.91~6.48에 비해 알칼리성을 나타냈다. 치환성 양이온은 클레이 시료에서 최소 4배 이상 높았으며, 특히 치환성 Ca와 Mg의 함량은 클레이시료가 약 25배 이상 높았다.

지표토양에서는 중성장석, 투회석, 마그네슘-감람석 등이 감정되어 현무암질 모재기원임을 보였으며, 깃사이트가 심토에서 분석되는 것으로 보아 표토로부터 Al이 용탈되고 있는 것으로 나타났다. 대수층의 퇴적클레이에서는 토양에서 감정된

투회석, 백운모, 중성장석 외에 새니딘, 몬모닐로나이트 등이 추가적으로 분석되었으나, 깃사이트는 감정되지 않았다. 시추코어의 암석시료에는 중성장석, 투회석, 자철석, 적철석, 새니딘 등으로 상대적으로 단순한 광물조성을 보였으며, 스코리아 시료는 암석에 포함된 광물외에 백운모, 침철석, 녹니석이 추가로 감정되었다. 칼륨장석의 일종인 새니딘과 백운모 등의 운모류는 퇴적클레이층과 스코리아층에서 K의 공급원으로서의 역할을 하는 것으로 보여진다.

Na, Ca, Mg 함량은 퇴적클레이와 토양시료에 비해 스코리아와 암석에서 평균적으로 2~10배 정도 높았다. Na, Ca, Mg 함량을 토양과 클레이에 대해 비교하면, Ca와 Mg는 클레이가 평균적으로 약 2배 이상 높았고, Mg 함량은 유사하였다. K는 클레이에서 가장 높았다. 클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 당량함량비는 0.9~5.0으로 표선유역 대수층내의 지하광물중 Mg가 Ca에 비해 함량이 높음을 알 수 있었다. SiO_2 함량은 평균값 기준으로 퇴적클레이(517.8 g kg^{-1}) > 암석(488.9 g kg^{-1}) \geq 스코리아(482.1 g kg^{-1}) > 토양(383.9 g kg^{-1}) 순으로 높았다. 토양통별로는 암갈색 비화산회가 흑색 화산회토에 비해 높았다.

B, Ba 및 Rb의 함량은 클레이층에서, Sr 함량은 스코리아층에서 가장 높았다. 암석시료에서는 V, Cr, Ni 및 U이 높게 분석되었고, 표층토양에서는 Cr, Ni, Zn와 같이 화산회토에서 함유량이 높은 중금속 함량이 높았다. 암석시료와 표층토양에서 Cr과 Ni 등이 공통적으로 높게 분석된 것은 토양의 모재인 현무암류 암석에서 기원된 것임을 지시한다. 토양과 퇴적 클레이를 비교하면, B, Ba, Rb 및 Sr의 함량은 지표토양에 비해 클레이층에서 평균적으로 최소 2배 이상 높은 반면, Cr, Ni, Zn의 함량은 클레이층보다 지표토양에서 평균적으로 약 1.3배 높았다.

토양 및 시추코어 시료로부터의 미량원소의 용해력은 용출용매와 시료의 종류에 따라 차이를 보였다. Al, Fe, V, Cr은 탈이온수를 이용하여 퇴적클레이, 스코리아, 암석 시료를 추출한 경우가 1.0M ammonium acetate 용액에 비해 최대 880배 이상 높았다. Ba, Rb, Sr 및 Mn은 탈이온수를 사용했을 때보다 1.0M ammonium acetate 용액을 사용한 경우가 용해력이 높았다. 특히, Rb과 Sr의 용해력은 1.0M ammonium acetate 용액을 사용했을 때 클레이 시료가 토양시료에 비해

평균적으로 6.4 배, 20.1 배 각각 높았다. Al, Fe, V, Ba, Rb, Sr, Mn 등의 미량원소는 탈이온수와 0.1M ammonium acetate 용액으로 추출하는 경우 토양, 스코리아 및 암석분말에 비해 클레이에서의 용해도가 높았다. 이러한 결과는 지하대수층의 수리지구화학적 환경에 의해 중금속을 포함한 미량원소의 용해도가 좌우될 가능성을 나타냄에도 불구하고, 퇴적클레이층에서 물-광물 반응이 진행됨으로써 토양공극수에 비해 Sr, Rb 등의 농도가 증가된 원인임을 보여주고 있다.

Na, K, Ca, Mg의 용해력은 모든 추출용매에 대하여 대체적으로 클레이 > 스코리아 > 암석 > 토양의 순이었다. 특히, 퇴적클레이를 1.0M ammonium acetate 용액으로 추출한 경우 K, Ca, Mg의 용해도가 다른 추출용액에 비해 평균적으로 약 7.5배 이상 높았다. 용출액중 Mg/Ca의 당량함량비는 퇴적클레이를 탈이온수로 추출한 경우를 제외하면 0.2~0.8로서 Ca가 Mg에 비해 1.2~4.3배 용해도가 높았다. 퇴적클레이를 탈이온수로 추출한 경우의 Mg/Ca의 당량함량비는 1.3이었다. 이는 토양, 클레이, 스코리아, 암석 시료중 Mg/Ca 당량함량비가 각각 0.9~5.0인 것과, 표선유역 지하수중 Mg/Ca 당량농도비의 평균이 1.29인 점을 고려하면, 예상과는 다른 결과였다. 이에 대한 원인은 지하 대수층의 수리지구화학적 환경을 감안하여 추가적인 규명이 필요하다. 토양 및 시추코어 시료로부터의 SiO₂의 용해력은 1.0M ammonium acetate 용액에 비해 탈이온수를 이용한 경우가 용해력이 높았다. 특히, 클레이 시료를 탈이온수로 용출시킨 경우 토양 시료에 비해 평균적으로 약 73배 가량 용해도가 증가하였다. 추출용매에 따라 SiO₂의 용해력이 크게 영향을 받는 것은 SiO₂의 반응성이 대수층의 수리지구화학적 환경에 따라 큰 영향을 받을 수 있음을 나타낸다.

본 연구를 통하여 표선유역 대수층에 분포하는 퇴적클레이층과 스코리아층이 지하수의 수리지구화학적 특성에 영향을 미치는 주요 요소일 가능성을 제시하였다. 시추코어와 표층토양에 대한 광물감정과 화학조성 분석결과는 퇴적클레이와 스코리아층 시료에서 주요 양이온, SiO₂ 및 Sr 등의 미량원소의 함량이 높은

것으로 분석되었다. 스킨리아와 퇴적클레이층 시료를 이용한 추출시험 결과, Na, Ca, Mg, SiO₂, Sr 등의 화학종은 현무암류 암석이나 표층토양 시료에 비해 용해도가 높게 나타났다. 표선유역 지하수에 대한 수질분석 결과, SiO₂, Ca, Mg, Na, HCO₃, Sr 등의 화학종은 함양지역으로부터 유동하여 표고 200~300m 지점까지 증가하다가 정체되거나 감소되는 수리지구화학적 특성을 보였다. 이러한 결과를 통해 표선유역 대수층의 지하지질 특성이 지하수의 수리지구화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 가정하였다. 이는 표선유역 대수층에서 불포화 중간층과 포화대수층의 두께가 해안저지대에 비해 중산간 지대가 두꺼웠으며, 퇴적클레이층의 매수가 중산간 지역에서 많다는 점에 근거하였다. 따라서, 표고 200~300m 부근까지는 지하수가 함양지역으로부터 유동되어 내려오면서 클레이가 주요기질로 작용하는 물-암석 지하수 상호작용에 의해 주요이온, SiO₂ 및 Sr 등의 농도가 증가하는 반면, 클레이 및 스킨리아층의 부존량이 적은 해안지대에서는 물-암석 상호작용이 약화되었다는 추정이 가능하였다.

그러나, 실제 지하대수층의 수리지구화학적 환경이 본 연구의 실험실 조건과 다른 점을 고려할 때 지하대수층에서 주요이온 및 SiO₂의 기원과 용해거동을 포함한 지하수의 수리지구화학적 과정을 해석하기 위해서는 대수층의 수리지구화학적 환경을 고려한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

인용문헌

- 강봉균. 1997. 화산회토에서 요소·퇴비 시용에 따른 작물 생육 및 그들 성분의 토양중 용탈에 관한 연구. 제주대학교 박사학위논문. 105p.
- 강봉균, 조남기. 2001. Lysimeter를 이용한 시비비료의 화산회토 토양 중 이동에 관한 연구. 한국지하수토양환경학회지. 6 : 3-12.
- 강성원. 2002. 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)에 의한 지하수 오염에 관한 연구. 부산광역시 보건환경연구원보. 12 : 205-229.
- 한국수자원공사. 1993. 제주도 수자원 종합개발계획 수립보고서. 한국수자원공사, 건교부.
- 고기원. 1997. 제주도의지하수 부존특성과 서귀포층의 수문지질학적 관련성. 부산대학교 대학원 박사학위논문. 325p.
- 고동찬, 이대하, 박기화. 2002. 제주도지역 대수층들의 수직적 분포와 수리적 연결성. 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회지. 17-20.
- 고동찬, 고경석, 김용제, 이승구. 2004. 다변량 통계 분석 및 질량 균형법을 이용한 제주도 지하수의 수질 요소 분리. 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회지. 450-452.
- 고경석, 김용제, 고동찬, 이광식, 이승구, 강철희, 성현정, 박원배. 2005. 주성분분석과 지구통계법을 이용한 제주도 지하수의 수리지화학 특성 연구. 자원환경지질. 38 : 435-450.
- 고기원. 2006. 제주도 지하수의 특성과 수자원 관리(II) - 제주지하수의 수문지질학적 특성-. 물과 미래. 39 : 80-89
- 고경석, 조성현, 이진수, 김통권, 김재곤, 오인숙. 2006a. 지하수 수질과 토지이용, 토양특성 및 지질과의 정량적 통계분석. 한국지하수토양환경학회 춘계학술 발표회. 333-337.
- 고동찬, 전수현, 류종식, 박기화. 2006b. 제주도 배경 지하수의 미량원소 분포 특성: 예비 조사결과. 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회지. 355-358.
- 고일원, 이세용, 김경웅. 2007a. 토양라이시미터를 이용한 토양오염확산, 거동 예측을 위한 토양공극수 채취와 분석. 자원환경지질. 40 : 551-561.
- 고동찬, 전수현, 박기화. 2007b. 수리지구화학적 인자와 환경추적자의 주기적 관찰에 의한 제주도 지하수의 수질과 함양특성 분석. 한국지하수토양환경학회지. 12: 57-68.
- 고기원, 박준범, 박윤석. 2008. 제주도의 지질과 화산활동에 관한 연구 (I): 동부지역 저지대 시추코어 화산암류의 암석화학 및 절대연대. 자원환경지질. 41 : 93-113.
- 김성홍, 신승중, 오상실, 송영기, 오순미, 이신숙, 고정녀, 고현정, 고용구. 1993. 제주도 지하수의 염분변화에 대한 고찰. 대한위생학회지. 8 : 67-80.
- 김지영, 오윤근, 류성필. 2001. 제주도 동부지역 지하수의 염수화에 관한 연구.

- 한국환경과학회지. 10 : 47-58.
- 김경호, 윤성택, 채기탁, 최병영, 김순오, 김강주, 김형수, 이철우. 2002a. 금강 권역 충적층 지하수의 질산염 오염: 질산성 질소의 기원과 거동 고찰 및 안전한 용수 공급을 위한 제언. The Journal of Engineering Geology. 12 : 471-484.
- 김태현, 김성홍, 김길성, 김세라, 박인철, 고용구. 2002b. 제주도 지하수 수질특성. 제주도 보건환경연구원보. 13 : 125-141.
- 김태현, 김성홍, 김길성, 김세라, 박인철. 2003. 제주도 지하수 수질특성. 제주도 보건환경연구원보. 14 : 131-150.
- 김태현, 김영주, 김길성, 김세라, 오테권, 박인철. 2004. 표고별 제주도 지하수 수질의 특성 비교. 제주도보건환경연구원보. 15 : 149-171.
- 김종태, 박상주, 강미아, 추창오, 정교철. 2007. 지하수 수질과 지질의 통계학적 상관성 분석. The Journal of Engineering Geology. 17 : 445-453.
- 김재곤, 전철민, 이진수. 2008. 담수에 의한 밭 토양 공극수의 화학적 특성 및 영양분 농도 변화. 자연환경지질. 41 : 327-334.
- 김진호, 최철만, 이종식, 윤순강, 이정택, 조관래, 임수정, 최승출, 이경자, 권의석, 경기천, 엄미정, 김희권, 이유석, 김찬용, 이성태, 류중수. 2008b. 다변량분석법을 이용한 시설재배지 지하수 수질 특성. 한국환경농학회지. 27 : 1-9.
- 김경호, 신지연, 고은희, 고기원, 이장근. 2009. 지구온난화에 따른 제주도 근해의 해수면 상승과 제주도 동부 지역 지하수의 염수대 변화. 한국지하수토양환경학회지. 14 : 68-79.
- 농촌진흥청. 1976. 토양조사보고서.
- 두용균, 김준환, 김창수, 장덕. 2000. 국내 먹는샘물의 수질특성비교, 대한위생학회지. 15 : 88-94.
- 문용희, 김정연, 송윤구, 문희수. 2008. 구룡광산 광미층의 심도변화에 따른 물리.화학적 및 광물학적 특성. 자연환경지질. 41 : 183-199.
- 박창서, 김이열, 조성진. 1985. 화산회토 분류 및 CEC에 대한 유기물과 점토의 기여도. 한국토양비료학회지. 18 : 161-168.
- 박준범, 권성택. 1993. 제주도 화산암의 지화학적 진화: 제주 북부지역의 화산층서에 따른 화산암류의 암석기재 및 암석화학적 특징. 지질학회지. 29 : 39-60.
- 박윤석, 고기원, 강봉래. 2002. 제주도 동부지역 수문지질에 관한 연구(I). 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회지. 81-84.
- 백민훈, 박정균, 조원진. 2007. 환원환경에서 암반 균열을 통한 우라늄 이동 및 지연 특성. 한국방사성폐기물학회지. 5 : 113-122.
- 부성안, 정교철. 2000. 제주도 동부권역 담지하수 대수층에서의 염수침입. 지질공학회지. 10 : 115-130.

- 성익환, 추창오, 조병욱, 이병대, 김통권, 이인호. 1998. 선캄브리아기 변성암지역에 분포하는 먹는 샘물 지하수의 수리화학적 특성. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*. 5 : 203-209.
- 송관철. 1989. 제주도 대표토양의 andic properties에 관한 연구. 서울대학교 박사학위논문.
- 송관철, 류순호. 1991. 제주도 대표토양의 Andic 특성에 관한 연구 II. 하전특성. *한국토양비료학회지*. 24 : 241-247.
- 송영철, 고용구, 유장걸, 1999, $\delta^{15}\text{N}$ 을 이용한 제주도 지하수중의 질산염 오염원 조사, *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, 6, pp107-110.
- 송영철, 오상실, 현익현, 오태권, 김수미, 고기원. 2008. 제주도 지하수의 생리활성물질에 관한 연구. *제주특별자치도환경자원연구원보*. 1 : 287-298.
- 심상규, 강창희, 김용표. 1994. 제주도에서의 빗물 이온 농도 분석. *한국대기보전학회지*. 10 : 98-104.
- 안주성, 고경석, 이진수, 김주용. 2005. 자연적 지하수 비소오염의 국내외 산출특성. *자원환경지질*. 38 : 547-561.
- 안주성, 전철민, 김구영, 고경석, 박기화. 2006. 제주도 일부 화산회토양의 지화학적 특성 및 중금속 분포. *한국지구시스템공학회지*. 43 : 602-614.
- 안주성, 고경석, 전철민. 2007. 국내 지하수의 비소 산출양상. *한국지하수토양환경학회지*. 12 : 64-72.
- 오상실. 2000. 제주 감귤원 토양의 농약 흡착특성 및 용탈잠재성. 제주대학교 대학원 박사학위논문.
- 오태권, 김영주, 김길성, 김세라. 2006. 제주도 지하수중 질산성질소와 염소이온 농도 특성. *Journal of Environmental Research*. 3 : 1-14.
- 오태권, 오상실, 김세라, 김승환, 오상은. 2007. 지하수중 질산성질소 및 염소이온의 수질변동 특성. *제주특별자치도 보건환경연구원보*. 18 : 181-196.
- 오상실, 현익현, 송영철, 오태권, 김수미, 고기원. 2008. 라이시메타를 활용한 농경지 지하수오염 예측연구 -농경지 토양수가 지하수 수질에 미치는 영향. *제주특별자치도 환경자원연구원보*. 1 : 299-311.
- 이상규, 차규석, 김인탁. 1983. 제주도 화산회토의 이화학적 특성 및 유기물 성상에 관한 연구. *한국토양비료학회지*. 16 : 20-27.
- 이두호, 전효택. 1997. 국내 먹는샘물 개발지역의 토양 오염 평가 및 수리지구화학적 특성. *Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*. 4 : 41-53.
- 이인호, 김석기, 김은지, 김병철, 이재영. 1997b. 대구지역의 지질과 지하수의 수질형과의 관계. *J. Environ. Sci.* 11 : 73-86
- 이용두. 2001. 고도에 따른 제주도 지하수의 수질특성. *한국토양환경학회지*. 5 : 65-75.

- 이병선, 우남철. 2003. 수자원의 수질과 오염에 대한 기반암의 영향 연구 : 통계학적 접근. 자원환경지질. 36 : 415-429.
- 이용두, 안중기, 정차연. 2003a. 제주도 지하수 pH의 분포특성. 한국지하수토양환경학회 추계학술발표회지. 272-276.
- 이인호, 조병욱, 이병대. 2003b. 대구시 퇴적암 분포 지역의 지하수에 대한 환경지화학적 특성. The Journal of Engineering Geology. 13 : 1-16.
- 이은재, 우남철, 이병선, 김양빈. 2008. 경기도 지역 농경지의 천부 지하수내 질산염 오염특성과 변화. 자원환경지질. 41 : 393-403.
- 임현철. 2004. 먹는샘물 수질에 관한 연구. 지구물리. 7 : 41-49.
- 전철민, 안주성, 김구영, 박기화. 2006. 제주도 대표도양의 이화학 및 광물학적 특성과 중금속원소의 분포. 한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회지. 194-197.
- 정성욱. 2003. 제주 한림 지역 지하수의 환경 수리지화학적 특성 연구. 연세대학교 석사논문. 87p.
- 제주도, 한국수자원공사. 2003. 제주도 수문지질 및 지하수자원 종합조사 (3차). 167p.
- 제주도민속자연사박물관. 2000. 제주토양원색도감. 191p.
- 제주도지방개발공사. 2006. 제주삼다수 지하수영향조사서. 375p.
- 제주특별자치도 수자원본부. 2006. 제주삼다수 취수정 주변지역 지하수조사보고서. 218p.
- 제주특별자치도개발공사. 2007. 제주삼다수 지하수 정밀조사 보고서.
- 제주특별자치도개발공사, 한국농어촌공사 제주지역본부. 2009. 조천읍 교래지역 지하수 기초조사 및 조사관측정 시추조사 보고서. 111p.
- 조병욱, 성익환, 추창오, 이병대, 김통권. 1998. 대보화강암과 불국사화강암지역 먹는샘물의 수리지화학적 특성. The Journal of Engineering Geology. 8 : 247-259.
- 최순학, 김영기. 1989. 제주도 지하수의 수질특성. Jour. Geol. Soc. Korea. 25 : 230-238.
- 최순학. 1991. 제주도와 OAHU도의 지질구조 및 수자원의 특성. 제주도연구. 8 : 7-39
- 최만식, 정창식, 박계현. 1994. 암석용해방법에 따른 미량원소 분석결과 비교. Jour. Petrol. Soc. Korea. 3 : 41-48.
- 추창오, 성익환, 조병욱, 이병대, 김통권. 1998. 옥천계변성암 지역의 먹는샘물 지하수의 수리지구화학적 특성. 한국토양환경학회지. 3 : 93-107.
- 추창오. 2002. 대보화강암내 함우라늄 광물의 산출특징과 존재형태의 중요성. 한국광물학회. 15 : 11-21.
- 추창오, 김종태, 정일문, 김남원, 정교철. 2008. 화강암지역 지하수 수질의 특징과 불소원인에 관한 물-암석 반응 연구. 대한지질공학회지. 18 : 103-115.
- 한국동력자원연구소. 1990. 제주도 수자원의 환경학적 조사연구. 과학기술처. 39p.

- 한국동력자원연구소. 1991. 제주도 수자원의 특성과 수질오염연구(II). 과학기술처. 56p.
- 한국지질자원연구원. 2002. 먹는샘물 관리시스템 구축연구(V). 환경부. 428p.
- 한국지질자원연구원. 2006. 제주도 지하수 부존 특성에 대한 지구과학적 해석. 과학기술부. 173p.
- 한국지질자원연구원. 2007. 제주도 지하수 부족 특성에 대한 지구과학적 해석. 과학기술부. 203p.
- 한국지질자원연구원, 제주도. 2005. 제주도 지하수 부존 특성에 대한 지구과학적 해석. 과학기술부. 231p.
- 허승오, 문경환, 정강호, 하상건, 송관철, 임한철, 김정규. 2006. 난지권 화산회토양의 토색별 토양수분 특성곡선 및 단일화 추정모형. 한국토양비료학회지. 39 : 329-333.
- 현익현, 오상실, 오태권, 송영철, 고기원. 2008. 지하수 모니터링 자료를 활용한 수질특성 및 오염예방대책연구 -다변량 통계분석에 의한 지하수 모니터링 자료의 해석-. 제주특별자치도환경자원연구원보. 1 : 273-286.
- 현해남, 오상실, 고승학. 1994. 제주도 지하수중 오염물질의 농도와 토양중 그의 행동에 관한 연구 II. 서북부지역 양돈단지 주변 지하수중의 NO₃-N 농도와 다른 이온과의 관계. 한국환경농학회지. 13 : 151-159.
- 현해남. 1995. 제주도 흑색 화산회토의 살균제 chlorothalonil 흡착. 한국수처리 기술연구회. 3 : 25-34.
- 현해남, 장광만, 오상실, 정중배. 2007. Groundwater ubiquity score를 이용한 제주도 토양 특성별 농약의 지하수 오염가능성 평가. 농약과학회지. 11 : 144-153.
- 환경부. 2006. 2005 토양오염우려기준 초과지역 정밀조사 결과.
- Abdelgawad, M. A., K. Watanabe, S. Takeuchi, T. Mizuno. 2009. The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami area, Japan - Mineralogy and geochemistry implications. Engineering Geology. 108 : 76-85.
- Adachi, Y., I. Motomura, R. Ueda, H. Yashui, A. Kiyomasu, J. Takada, H. Sakurai. 2004. The physiological effects of the undercurrent water from Mt. Fuji on type 2 diabetic KK-A mice, Biomed. Res. Trace Elements. 15 : 76-78.
- Aiuppa, A., P. Allard, W. D'Alessandro, A. Michel, F. Parello, M. Treuil, M. Valenza. 2000. Mobility and fluxed of major, minor and trace metals during basalt weathering and groundwater transport at Mt. Etna volcano (Sicily). Geochimica et Cosmochimica Acta. 64 : 1827-1841.
- Anke, M., H. Illing-Gunther, U. Schafer. 2005. Recent progress on essentiality of the ultratrace element vanadium in the nutrition of animal and man. Biomed. Res. Trace Elements. 16 : 208-214.
- Appelo, C. A. J., D. Postma. 2007. Geochemistry, groundwater and pollution, 3rd edition.

A.A. Balkema Publishers. 649p.

- Ashano, Y., T. Uchida, N. Ohte. 2003. Hydrologic and geochemical influences on the dissolved silica concentration in natural water in a steep headwater catchment. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 47 : 1973-1989.
- Åström, M., H. Deng. 2003. Assessment of the mobility of trace elements in acidic soils using soil and stream geochemical data. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 3 : 197-203.
- Banks, D, B. Frengstad, A. K. Midtgård, J. R. Krog, T. Strand. 1998. The chemistry of Norwegian groundwater: I. The distribution of radon, major and minor elements in 1604 crystalline bedrock groundwater. *Appl. Geochem*. 10 : 1-16.
- Banks, D., O. M. Sæther, P. Ryghaug, C. Reimann. 2001. Hydrochemical distribution patterns in stream water, Trøndelag, central Norway. *The Science of Total Environment*. 267 : 1-21
- Beaucaire, C., J.-L. Michelot, S. Savoye, J. Cabrera. 2008. Groundwater characterization and modeling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Applied Geochemistry*. 23 : 2182-2197.
- Becquer, T., C. Quantin, M. Sicot, J. P. Boudot. 2003. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Sci. Tot. Environ*. 301 : 251-261.
- Bong, Y. S., J. S. Ryu, K. S. Lee. 2009. Characterizing the origins of bottled water on the South Korean market using chemical and isotopic compositions. *Analytica Chimica Acta*. 631 : 189-195.
- Burt, R., M. A. Wilson, M. D. Mays, C. W. Lee. 2003. Major and trace elements of selected pedons in the USA. *J. Environ. Qual*. 32 : 2109-2121.
- Chadwick, O.A., D. M. Hendricks, W. D. Nettleton. 1987. Silica in duric soils: I. A depositional model. *Soil Sci. Soc. Am. J*. 51 : 975-982.
- Chadwick, O. A., R. T. Gavenda, E. F. Kelly, K. Ziegler, C. G. Olson, W. C. Elliott, D. M. Hendricks. 2003. The impact of climate on the biogeochemical functioning of volcanic soils. *Chemical Geology*. 202 : 195-223.
- Chae, G.-T., S.-T. Yun, M.-J. Kwon, Y.-S. Kim, B. Mayer. 2006. Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal*. 40 : 95-102.
- Chae, G.-T., S.-T. Yun, K. Kim, B. Mayer. 2006. Hydrogeochemistry of sodium-bicarbonate type bedrock groundwater in the Pocheon spa area, South Korea: water-rock interaction and hydrologic mixing. *Journal of Hydrology*. 321 : 326-343.
- Cruz, J. V., C. S. Amaral. 2004. Major ion chemistry of groundwater from perched-water bodies of the Azores (Portugal) volcanic archipelago, *Applied Geochemistry*. 19 :

445-459.

- Cruz, J. V., M. O. Silva. 2001. Hydrogeologic framework of the Pico island (Azores, Portugal). *Hydrogeol. J.* 9 : 177-189.
- Custodio, E. 1989. Groundwater characteristics and problems in volcanic rock terrains. In: *Isotopic techniques in the study of the hydrology fractures and fissured rocks*. IAEA. Vienna. 87-137.
- Das, A., S. Krishnaswami. 2007. Elemental geochemistry of river sediments from the Deccan Traps, India: Implications to sources of elements and their mobility during basalt-water interaction. *Chemical Geology*. 242 : 232-254.
- Deutsch, W. J. 1997. *Groundwater Geochemistry – Fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. 221p.
- Dobrzyński, D. 2005. Silica origin and solubility in groundwater from the weathered zone of sedimentary rocks of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland, *Acta Geologica Polonica*. 55 : 445-462.
- Dudley, L. M., B. L. McNeal, J. E. Baham, C. S. Coray, H. H. Cheng. 1988., Characterization of soluble organic compounds and complexation of copper, nickel, and zinc in extracts of sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.* 16 : 341-348.
- Echeverría, J. C., M. T. Morera, C. Mazkaran, J. J. Garrido. 1998. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*. 101 : 275-284.
- Edwardson, J. A., P. B. Moore, I. N. Ferrier, J. S. Lilley, G. W. A. Newton, J. Barker, J. Templar, J. P. Day. 1993. Effect of silicon on gastrointestinal absorption of aluminum. *Lancet*. 342 : 211-212.
- Eguchi, S., S. Hasegawa. 2008. Determination and characterization of preferential water flow in unsaturated subsoil of Andisol. *SSSAJ*. 72 : 320-330.
- Elango, L., R. Kannan. 2007. Rock-water interaction and its control on chemical composition of groundwater, *Developments in Environmental Science*. 5 : 229-243.
- Endelman, F. J., D. R. Keeney, J. T. Gilmour, P. G. Saffigna. 1974. Nitrate and chloride movement in the plainfield loamy sand under intensive irrigation. *Journal of Environmental Quality*. 3 : 295-298.
- Fontana, M., F. Grassa, G. Cusimano, R. Favara, S. Hauser, C. Scaletta. 2009. Geochemistry and potential use of groundwater in the Rocca Busambra area (Sicily, Italy). *Environ. Geol.* 57 : 885-898.
- Frengstad, B., D. Banks, U. Siewers. 2001. The chemistry of Norwegian groundwater: IV. The pH-dependence of element concentrations in crystalline bedrock groundwater. *The Science of the Total Environment*. 277 : 101-117.

- Fuhr, F., R. J. Hance. 1992. Lysimeter studies of the fate of pesticides in the soil. BCPC monograph No. 53. 192p.
- Giammanco, S., M. Valenza, S. Pignato, G. Gimmanco. 1996. Mg, Mn, Fe and V concentration in the ground water of Mount Etna (Sicily). *Water Research*. 30 : 378-386.
- Giammanco, S., M. Ottaviani, M. Valenza, E. Veschetti, E. Principio, G. Giammanco, S. Pignato. 1998. Major and trace elements geochemistry in the ground water of a volcanic area: Mount Etna (Sicily, Italy). *Water Research*. 32 : 19-30.
- Gillette-Guoyonnet, S., S. Andrieu, B. Vellas. 2007. The potential influence of silica present in drinking water on Alzheimer's disease and associated disorders. *Journal of Nutrition, Health and Aging*. 11 : 119-124.
- Gislason, S. R., H. P. Eugster. 1987. Meteoric water-basalt interactions. II. A field study in N. E. Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 51 : 2841-2855.
- Gislason, S., S. Arnorsson. 1993. Dissolution of primary basaltic minerals in natural water: saturation state and kinetics. *Chem. Geol.* 105 : 117-135.
- Gislason, S., S. Arnorsson, A. Armannsson. 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. *Am. J. Sci.* 296 : 837-907.
- Griffioen, J. 2001. Potassium adsorption ratios as an indicators for the fate of agricultural potassium in groundwater. *Journal of Hydrology*. 254 : 244-254.
- Haines, T. S., J. W. Lloyd. 1985. Controls on silica in groundwater environments in the United Kingdom. *Journal of Hydrology*. 81 : 277-295.
- Han, G-H. 2009a. Contamination source assessment of groundwater nitrate in complex terrain. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 42 : 14-20.
- Han, G-H. 2009b. Regional-scale evaluation of groundwater susceptibility to nitrate contamination based on soil survey information. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 42 : 37-45.
- Hashimoto, S., M. Fujita, K. Furukawa, J. Minami. 1987. Indices of drinking water concerned with taste and health. *J. Ferment. Technol.* 65 : 185-192.
- Heredia, O.S, A.F. Cirelli. 2009. Trace elements distribution in soil, pore water and groundwater in Buenos Aires, Argentina. *Geoderma*. 149 : 409-414.
- Hwang, S., J. Shin, H. Oh, K. Park, S. Choi, Y. Park, K. Park. 2005. Geophysical well loggings to identify basalt sequences and aquifers in Jeju Islands, Korea. *Geophysical Research Abstracts*. 7 : 00780.
- Ingebritsen, S. E., M. A. Shell. 1993. The hydrogeology of Kilauea volcano. *Geothermics*. 22 : 255-270.

- Jobbagy, E. G., R. B. Jackson. 2001. The distribution of soil nutrients with depth: Global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry*. 53 : 51-77.
- Johnson, I. M., Y. Watanabe, B. Stewart, H. Ohmoto. 2009. Earth's oldest(~3.4Ga) lateritic paleosol in the Pilbara Craton, western Australia. *Goldschmidt Conference Abstracts*. A601.
- Join J-L., J. Coudray, K. Longworth. 1997. Using principal components analysis and Na/Cl ratios to trace groundwater circulation in a volcanic island: the example of Reunion. *Journal of Hydrology*. 190 : 1-18.
- Jonannesson, K. H. 2005. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems*, Springer. 293p.
- Jutras, P., J. V. Owen, R. S. Qullan. 2005. Evolution of groundwater pH trends through geological time according to the mineralogical and geochemical composition of paleosols and other sedimentary rocks. *Earth System Processes*. 2 : 51-2.
- Kang, K. G. 2009. Unpublished data.
- Kaplan, M. 2007. Fijian water in Fiji and New York: Local politics and a global commodity. *Cultural Anthropology*. 22 : 685-706.
- Kitta, T., S. Yamada, T. Asakawa, K. Ishihara, N. Watanabe, H. Ishiyama, Y. Watanabe. 2003. Effects of natural vanadium contained Mt. Fuji underground water on human hyperglycemia. 64 : 77-84.
- Koh, Dong-Chan, H. W. Chang, K. S. Lee, K. S. Ko, Y. J. Kim, W. B. Park. 2005. Hydrogeochemistry and environmental isotopes of ground water in Jeju volcanic island, Korea: implications for nitrate contamination. *Hydrological Processes*. 19 : 2225-2245.
- Koh, D., K. Ko, Y. Kim, S. Lee, H. Chang. 2007. Effect of agricultural land use on the chemistry of groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, South Korea. *Hydrology Journal*. 15 : 727-743.
- Kumar, A., V. Singhal, B. D. Joshi, J. P. N. Rai. 2004. Lysimetric approach for ground water pollution control from pulp and paper mill effluent using different soil textures. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 63 : 429-438.
- Laubenstein, M., D. Magaldi. 2004. Natural radioactivity of some paleosols from the Gran Sasso Range in the Italian Abruzzi - First results. *LNGS/GEO - 01/01. INFN - Laboratori Nazionali del Gran Sasso(Italy)*. 13p.
- Lee, S. T. 1996. Groundwater movement in the volcanic island of Cheju, Korea, PhD thesis, the University of Tsukuba. 140p.
- Lorite_Herrerea, M., R. Jimenez-Espinosa, J. Jimenez-Millan, K. M. Hiscock. 2008. Integrated hydrochemical assessment of the quaternary alluvial aquifer of the

- Guandalquivir River, southern Spain. *Applied Geochemistry*. 23 : 2040–2054.
- Macfarlane, A. W., H. D. Holland. 1991. The timing of alkali metasomatism in paleosols. *Canadian Mineralogist*. 29 : 1043–1050.
- Mahlknecht, J., B. Steinich, I. Navarro de Leon. 2004. Groundwater chemistry and mass transfer in the independence aquifer, central Mexico, by using multivariate statistics and mass–balance models. *Environmental Geology*. 45 : 781–795.
- Mann, A. W., R. D. Birrell, M. A. F. Fedikow, H. A. F. de Souza. 2005. Vertical ionic migration: mechanism, soil anomalies, and sampling depth for mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 5 : 201–210.
- Markovic, T., S. Miko, S. Kapelj, R. Buljan, O. Larva, Z. Peh. 2006. Behavior of metals and nutrients in soils and groundwater of a karst polje. *Journal of Geochemical Exploration*. 88 : 124–129.
- McLean, J. E., B. E. Bledsoe. 1992. Behavior of metals in soils. EPA/540/S–92/018. 25p.
- McKeague, J. A., M. G. Cline. 1963. Silica in soil solutions, I. The form and concentration of dissolved silica in aqueous extracts of some soils. *Can. J. Soil Sci.* 43 : 70–82.
- Mumford, K.G., J. F. MacGregor, S. E. Dickson, R. H. Frappa. 2007. Multivariate analysis of ground water and soil data from a waste disposal site. *Ground Water Monitoring & Remediation*. 27 : 92–102.
- NIAST. 2000. Taxonomical Classification of Korean Soils. National Institute of Agricultural Science & Technology.
- Negrel, P., P. Lachassagne. 2000. Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during the low water stage: implications for water–rock interaction and groundwater characteristics. *Journal of Hydrology*. 237 : 212–233.
- Nojiri, Y., M. Kusakabe, K. Tietze, J. Hirabayashi, H. Sato, Y. Sano, H. Shinohara, T. Njine, G. Tanyileke. 1993. An estimate of CO₂ flux in lake Nyos, Cameroon. *Limnol. Oceanogr.* 38 : 739–752.
- Özcan, H., H. Ekinici, A. Baba, Y. Kavdır, O. Yüksel, Y. Yiğini. 2007. Assessment of the water quality of Troia for the multipurpose usages. *Environmental Monitoring and Assessment*. 130 : 389–402.
- Pawar, N. J., J. B. Pawar, S. Kumar, A. Supekar. 2008. Geochemical eccentricity of groundwater allied to weathering of basalts from the Deccan volcanic province, India: Insinuation on CO₂ Consumption. *Aquat Geochem.* 14 : 41–71.
- Petalas, C., N. Lambrakis, E. Zaggana. 2006. Hydrochemistry of water of volcanic rocks: The case of the volcano sedimentary rocks of Thrace, Greece. *Water, Air, and Soil Pollution*. 169 : 375–394. The University of Michigan, PhD thesis. 196p.
- Peters, S. C. 2001. The origins and geochemical behavior of arsenic in a fractured bedrock

aquifer, New Hampshire.

- Peterson, F.L. 1972. Water development on tropic volcanic islands type example: Hawaii. *Ground Water*. 10 : 18-23.
- Rabemanana, V., S. Violette, G. de Marsily, H. Robain, B. Deffontaines, P. Andrieux, M. Bensimon, A. Parriaux. 2005., Origin of the high variability of water mineral content in the bedrock aquifers of Southern Madagascar. *J. Hydrol.* 310 : 143-156.
- Retallack, G. J. 2004. Late Oligocene bunch grassland and early Miocene sod grassland paleosols from central Oregon, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 207 : 203-237.
- Robles-Camacho, J. N. A. Armienta. 2000. Natural chromium contamination of groundwater at Leon Valley, Mexico. *J. Geochem. Explor.* 68 : 167-181.
- Rye, R., H. D. Holland. 1998. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: A critical review. *American Journal of Science*. 298 : 621-672.
- Shrestha, S., F. Kazama. 2007. Assessment of surface quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environmental Modelling & Software*. 22 : 464-475.
- Shibuichi, I., M. Yasue, K. Kato, Y. Watanabe. 2006. Consideration on the effects of natural water containing vanadium on diabetic mellitus, *Biomed. Res. Trace Elements*. 17 : 11-16.
- Shin, J. S., R. Tavernier. 1988. Composition and genesis of volcanic ash soils in Jeju Island. II. Mineralogy of sand, silt and clay fractions. *J. Miner. Soc. Korea*. 1 : 40-47.
- Shotyk, W., P. Stinmann. 1994. Pore-water indicators of rainwater-dominated versus groundwater-dominated peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology*. 116 : 137-146.
- Smith, C. N., R. F. Carsel. 1986. Stainless-steel soil solution sampler for monitoring pesticides in the vadose zone. *Soil Science Society America*. 50 : 263-265.
- Soil Survey Staff. 2006. Keys to soil taxonomy, 10th edition. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service. 331p.
- Soilmoisture Equipment Corp. 1999. 1900 Soil Water Samplers Operation Instructions. 16p.
- Takahashi, T., S. Shoji. 2002. Distribution and classification of volcanic ash soils. *Global Environment Research : IGAC Activities in Japan*. 6 : 83-98.
- Ugolini, F. C., R. A. Dahlgren. 2002. Soil development in volcanic ash. *Global Environmental Research : IGAC Activities in Japan*. 6 : 69-82.
- Van den Brink, C., G. Frapporti, J. Griffioen. 2007. Statistical analysis of anthropogenic versus geochemical-controlled differences in groundwater composition in The

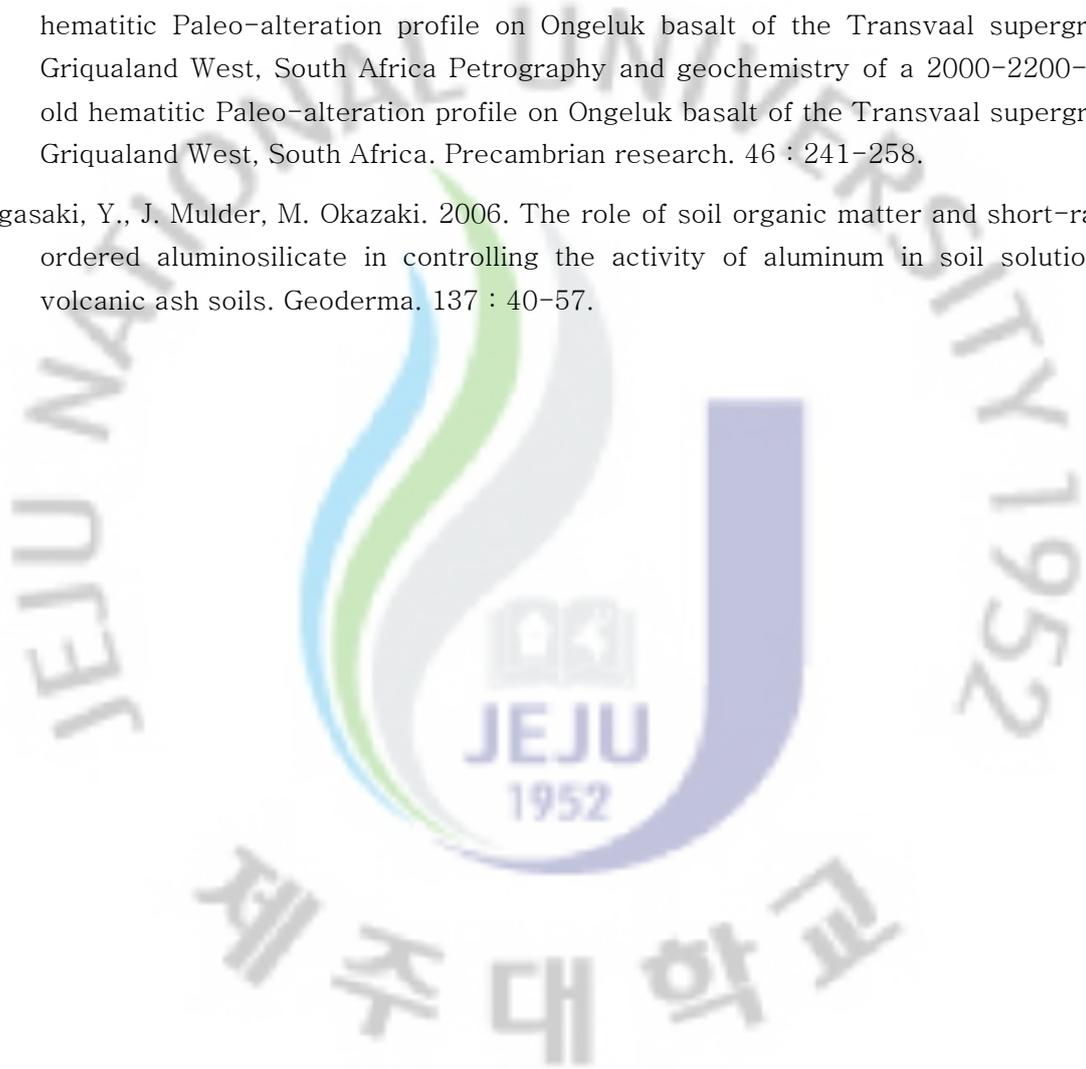
Netherlands. *Journal of Hydrology*. 336 : 470-480.

Vesper, D. J. 2002. Transport and storage of trace metals in a Karst aquifer: an example from Fort Cambell, Kentucky, PhD thesis of the Pennsylvania State University. ProQuest Information and Learning Company. 253p.

Wels, C. R. J. Cornett, B. Lazerte. 1991. Hydrograph separation: A comparison of geochemical and isotopic tracers. *J. Hydrol.* 122 : 253-274.

Wiggering, H., N. J. Beukes. 1990. Petrography and geochemistry of a 2000-2200-Ma-old hematitic Paleo-alteration profile on Ongeluk basalt of the Transvaal supergroup, Griqualand West, South Africa Petrography and geochemistry of a 2000-2200-Ma-old hematitic Paleo-alteration profile on Ongeluk basalt of the Transvaal supergroup, Griqualand West, South Africa. *Precambrian research*. 46 : 241-258.

Yagasaki, Y., J. Mulder, M. Okazaki. 2006. The role of soil organic matter and short-range ordered aluminosilicate in controlling the activity of aluminum in soil solution of volcanic ash soils. *Geoderma*. 137 : 40-57.



Appendices



Appendix 1. Chemical composition of soil and drill core samples analyzed by XRF.

Sample type	Soil series	Depth	SiO ₂	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	Ti	Mn	P ₂ O ₅	Igloss
Clay		132m	549.6	7.1	5.1	7.1	9.9	18.6	8.1	12.0	1.01	0.21	7.85
Clay		144m	555.8	6.9	6.0	6.9	13.4	20.4	8.0	10.1	0.93	0.27	7.71
Clay		218m	480.0	9.4	25.1	9.4	35.9	13.4	13.5	15.8	1.63	0.25	4.27
Clay		257-258m	485.0	8.7	23.9	8.7	20.3	13.4	13.2	16.8	0.93	0.40	7.47
Clay		377m	512.7	7.2	4.6	7.2	6.5	21.1	15.8	12.0	1.79	0.29	7.66
Clay		414~417m	523.7	6.1	8.6	6.1	6.0	24.6	22.1	9.4	1.17	0.64	7.29
Rock		0m	443.0	9.1	48.5	9.1	42.8	10.8	17.9	16.7	1.24	0.57	5.40
Rock		8m	507.1	7.8	52.3	7.8	31.8	16.5	28.2	13.9	1.09	0.59	-0.08
Rock		15m	464.8	9.1	65.6	9.1	51.7	5.3	17.8	15.0	1.32	0.38	1.40
Rock		88m	491.3	8.7	57.3	8.7	39.9	13.4	24.6	14.8	1.24	0.59	-0.24
Rock		215m	472.8	8.8	62.6	8.8	44.9	12.3	23.2	16.3	1.32	0.69	0.01
Rock		287-292m	575.6	5.6	25.9	5.6	9.5	30.6	40.1	6.7	1.48	0.49	0.14
Rock		323m	478.0	9.0	63.6	9.0	43.9	12.6	22.4	18.2	1.24	0.54	-0.45
Rock		366m	475.6	9.8	60.5	9.8	41.2	11.7	26.3	16.8	1.32	0.74	-0.34
Rock		425m	491.5	7.8	57.2	7.8	20.4	21.3	28.3	15.1	1.56	1.24	-0.02
Scoria		227-232m	491.1	8.1	51.0	8.1	22.4	15.8	30.1	17.2	1.40	0.80	0.88
Scoria		232-236m	491.3	8.1	51.5	8.1	22.9	16.6	29.8	17.0	1.40	0.79	0.68
Scoria		237-241m	499.1	8.0	51.0	8.0	20.8	17.3	29.8	16.9	1.32	0.75	0.65
Scoria		258-263m	455.5	10.4	62.8	10.4	44.1	8.5	19.4	22.8	1.32	0.54	0.51
Scoria		344-348m	473.4	9.2	59.0	9.2	42.1	11.6	20.8	18.8	1.32	0.63	0.42
Soil	Ido	0-30cm	478.8	81.2	7.7	2.9	8.0	10.1	3.5	11.4	1.56	0.32	20.16
Soil	Ido	30-60cm	526.0	79.0	7.6	3.1	9.4	10.1	3.1	10.1	1.32	0.24	16.21
Soil	Ido	60-90cm	521.6	79.6	7.7	2.9	9.2	10.1	3.0	10.2	1.32	0.23	16.19
Soil	Jeju	0-30cm	324.5	97.7	10.5	5.0	17.7	8.2	4.5	18.6	2.02	0.68	25.44
Soil	Jeju	30-60cm	316.4	96.5	10.7	5.4	13.8	7.9	4.5	19.1	2.02	0.53	27.04
Soil	Jeju	60-90cm	331.4	104.8	11.1	3.7	12.4	8.8	4.5	20.1	2.18	0.67	26.57
Soil	Nogsan	0-30cm	293.8	72.1	7.4	6.6	9.8	7.1	4.5	12.6	1.32	0.44	40.47
Soil	Nogsan	30-60cm	402.4	104.0	9.2	4.4	20.1	11.8	5.7	15.4	1.56	0.32	17.96
Soil	Nogsan	60-90cm	432.6	106.7	9.2	6.3	26.5	13.1	7.2	15.2	1.56	0.39	12.97
Soil	Pyungdae	0-30cm	313.5	73.5	7.1	2.8	7.0	8.2	3.3	11.8	1.09	0.49	39.49
Soil	Pyungdae	30-60cm	293.2	121.2	12.7	5.4	36.1	6.3	3.7	23.5	2.10	0.39	17.82
Soil	Pyungdae	60-90cm	372.5	110.6	9.9	17.4	29.8	8.6	8.8	17.4	1.63	0.49	15.42

All values are in g/kg, except P₂O₅ and Ig loss, % (wt/wt).

Appendix 2. Composition of minor elements of soil and drill core samples analyzed by ICP-AES.

Sample	Soil series	Depth	B	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Rb	Sr	U	V	Zn	Zr
Rock		0m	57.0	496.0	75.0	61.0	161.1	58.8	26.4	95.2	56.1	512.4	115.6	141.0	148.5	223.2
Rock		8m	20.0	477.1	88.3	50.0	147.3	73.4	24.1	84.2	76.6	579.5	131.1	121.9	121.4	181.6
Rock		15m	20.0	221.3	54.2	57.9	258.0	85.4	22.0	154.3	12.4	394.8	122.7	148.8	146.2	115.5
Rock		88m	403.1	463.2	81.5	61.6	190.5	44.1	27.0	128.9	50.9	690.1	135.6	157.4	155.3	218.8
Rock		215m	644.7	399.9	76.4	56.4	184.2	89.0	23.8	104.1	53.3	660.0	126.2	167.5	129.6	146.2
Rock		287-292m	164.0	885.2	141.4	12.7	29.2	42.7	25.4	20.0	160.6	602.0	62.9	10.0	125.2	361.9
Rock		323m	168.1	365.9	64.4	60.1	226.2	84.1	23.2	97.4	49.8	537.5	118.3	177.9	126.8	133.9
Rock		366m	2540.5	540.0	95.8	65.6	201.5	96.6	31.9	98.4	132.2	789.0	137.1	189.0	139.4	220.3
Rock		425m	1006.7	781.6	164.2	49.7	42.7	77.6	32.3	10.5	120.5	1234.4	138.2	116.0	174.5	369.8
Scoria		227-232m	407.7	612.3	104.4	43.1	37.8	91.8	25.0	25.3	46.2	758.2	111.3	79.7	141.0	197.8
Scoria		232-236m	357.0	607.0	106.1	43.9	37.4	50.9	24.1	21.3	48.3	785.7	117.0	54.3	149.3	228.2
Scoria		237-241m	267.7	604.9	101.6	39.2	34.4	88.1	23.5	20.0	79.4	771.9	82.5	94.3	155.1	192.6
Scoria		268-271m	228.7	324.3	63.0	68.4	147.9	122.7	24.1	97.4	33.0	665.4	136.0	177.4	292.5	133.4
Scoria		344-348m	155.5	469.4	91.8	68.2	159.5	89.0	26.4	119.6	48.6	713.2	126.0	158.5	136.7	190.7
Sed_Clay		132m	20.0	450.5	80.9	61.3	185.8	73.0	28.2	118.6	62.9	636.9	133.4	164.8	152.2	187.6
Sed_Clay		144m	1398.3	490.4	97.4	39.0	102.6	66.0	27.7	54.6	314.6	129.0	73.5	188.7	125.0	122.3
Sed_Clay		218m	529.2	547.5	117.2	57.1	105.9	136.2	35.2	94.7	144.6	327.1	139.4	106.9	172.1	209.6
Sed_Clay		257-258m	300.3	632.7	106.6	54.7	129.0	115.4	28.2	81.8	126.7	422.5	120.0	164.7	197.4	192.0
Sed_Clay		377m	1646.7	1224.1	167.0	34.4	43.9	71.6	32.4	24.8	151.9	209.2	125.0	126.0	178.0	356.9
Sed_Clay		414-417m	1285.6	876.0	198.8	27.5	40.1	52.0	31.6	22.5	147.7	332.3	63.4	62.4	179.5	453.9
Soil	Ido	0-30cm	294.6	175.3	45.9	28.8	93.0	75.8	22.1	47.7	64.1	39.0	51.2	101.0	132.6	101.3
Soil	Ido	30-60cm	316.9	168.1	52.4	30.1	104.8	77.0	22.5	52.1	62.5	39.0	58.8	106.0	99.7	108.5
Soil	Ido	60-90cm	238.1	250.6	66.7	52.0	135.5	115.7	30.0	90.6	94.8	47.9	143.7	145.5	141.6	152.4
Soil	Jeju	0-30cm	234.5	175.9	49.2	36.1	92.4	72.8	20.7	58.0	54.7	72.7	61.7	93.1	662.1	109.0
Soil	Jeju	30-60cm	177.5	250.5	60.7	50.6	116.7	87.5	27.8	82.0	87.5	60.4	141.8	134.8	593.0	138.2
Soil	Jeju	60-90cm	174.7	338.4	79.9	65.8	161.5	99.6	29.9	119.6	89.7	95.2	164.9	138.3	183.5	186.0
Soil	Nogsan	0-30cm	114.7	252.4	82.9	57.3	152.0	112.5	32.0	94.9	66.8	61.2	137.2	152.2	267.7	180.9
Soil	Nogsan	30-60cm	47.5	207.2	68.4	37.8	112.2	73.2	23.1	79.9	71.4	46.4	89.2	111.0	103.6	119.6

Soil	Nogsan	60-90cm	33.6	236.9	71.5	41.0	119.7	76.2	26.5	89.3	82.3	42.1	136.8	120.6	118.4	128.2
Soil	Pyungdae	0-30cm	20.0	249.3	69.5	47.9	139.5	82.0	25.1	108.9	80.6	49.4	159.7	122.6	144.2	122.1
Soil	Pyungdae	30-60cm	20.0	311.9	78.7	51.7	149.9	88.8	28.0	120.1	109.8	57.3	161.7	134.1	158.9	126.3
Soil	Pyungdae	60-90cm	20.0	314.0	77.7	53.0	153.9	94.3	27.4	123.6	99.1	51.6	144.2	133.1	144.4	133.6

All values of composition are in mg/kg.



Appendix 3. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from clay and scoria of drill core samples.

Extraction	Depth	Na	Mg	K	Ca	SiO ₂	Al	As	B	Ba	Cr	Fe	Mn	Rb	Sr	V	Zn
AA	132m	72.9	1026.6	391.1	3437.8	117.4	0.21	0.67	<0.22	38.69	<0.11	0.64	1.72	2.41	27.67	<0.11	0.36
AA	144m	108.5	1045.8	399.9	3922.2	122.4	0.77	0.60	2.26	49.32	<0.11	0.55	7.38	2.20	32.39	<0.11	0.25
AA	218m	116.6	922.9	549.3	3010.7	110.7	1.05	0.60	1.17	12.59	<0.11	0.80	0.95	11.17	50.76	<0.11	0.36
AA	257-258m	124.7	1812.2	541.3	6413.4	132.7	0.53	0.63	0.22	51.10	<0.11	0.49	0.85	7.65	61.88	<0.11	0.19
AA	377m	120.0	699.7	501.2	2790.1	116.6	1.68	0.64	0.22	262.91	<0.11	0.72	0.53	2.63	33.79	<0.11	0.34
AA	414-417m	206.1	785.7	543.5	4340.4	95.3	0.96	0.60	<0.22	89.81	<0.11	0.58	70.83	3.75	75.37	<0.11	0.55
DW	132m	121.9	89.9	109.2	63.6	5175.6	1378.0	<0.55	2.65	12.11	0.74	1104.9	6.50	<0.11	1.22	3.11	2.68
DW	144m	110.7	36.8	40.7	34.8	1281.8	283.8	<0.55	1.68	5.38	0.19	203.8	2.50	<0.11	0.55	0.41	0.75
DW	218m	85.3	36.0	42.0	44.1	1540.1	480.9	<0.55	1.19	5.84	0.22	296.0	3.50	<0.11	1.18	0.42	1.17
DW	257-258m	135.5	51.4	34.0	70.2	1878.6	354.9	<0.55	2.00	10.78	0.18	340.4	1.90	<0.11	1.22	0.86	1.24
DW	377m	182.8	55.7	74.0	65.4	6724.0	2009.5	<0.55	3.29	32.15	0.19	958.4	14.50	<0.11	1.71	1.97	2.68
DW	414-417m	150.5	56.7	45.2	124.1	419.5	106.2	<0.55	1.05	2.69	0.11	44.0	2.00	<0.11	1.64	0.11	0.28
HCl	132m	26.9	145.5	43.5	333.7	524.0	2325.1	0.55	<0.22	92.51	1.51	1017.9	106.20	1.70	56.6	1.54	12.36
HCl	144m	16.9	148.0	46.2	365.6	436.2	2334.3	0.55	<0.22	126.20	0.90	753.5	120.80	1.46	67.8	2.74	8.96
HCl	218m	22.6	151.4	67.2	416.2	585.0	3604.6	0.51	<0.22	41.75	3.41	516.3	201.90	10.83	78.4	0.73	11.68
HCl	257-258m	20.2	162.2	53.5	692.2	619.1	3193.8	0.62	<0.22	144.91	0.53	130.6	77.50	4.37	78.5	0.36	8.81
HCl	377m	18.1	112.5	54.0	288.6	338.1	1496.8	0.51	<0.22	650.30	0.51	440.4	79.60	2.41	66.9	2.21	13.47
HCl	414-417m	32.4	125.5	58.7	470.7	642.8	3959.4	0.76	<0.22	228.00	1.87	2721.8	538.30	3.95	78.8	1.31	33.93
AA	227-232m	93.2	114.6	133.3	462.0	43.0	0.51	<0.55	0.90	7.55	<0.11	0.42	1.06	<0.11	11.9	<0.11	0.32
AA	232-236m	85.7	125.6	111.4	487.4	39.3	0.67	0.60	0.68	6.51	<0.11	0.45	0.85	0.94	8.84	<0.11	0.30
AA	237-241m	76.3	67.1	87.6	806.0	54.4	0.56	0.74	0.73	5.75	<0.11	0.36	2.18	0.56	7.06	<0.11	0.93
AA	258-263m	50.0	66.9	96.3	303.0	36.1	0.64	0.61	0.22	5.63	<0.11	0.67	2.61	0.93	9.38	<0.11	1.35
AA	344-348m	48.8	83.7	92.3	418.7	38.0	0.76	0.65	0.22	9.83	<0.11	0.79	1.66	1.02	10.53	<0.11	0.99
DW	227-232m	103.3	17.8	27.6	38.9	347.7	68.85	<0.55	0.66	1.83	<0.11	24.25	0.48	<0.11	0.58	0.47	0.17
DW	232-236m	76.6	14.0	27.0	32.4	233.1	41.96	<0.55	0.50	1.97	<0.11	11.18	0.26	<0.11	0.44	0.37	0.22
DW	237-241m	82.8	21.1	28.8	97.5	164.0	25.89	<0.55	1.38	3.07	<0.11	11.69	0.27	<0.11	0.67	0.21	0.22
DW	258-263m	54.4	17.1	23.1	36.4	206.7	52.68	<0.55	0.71	1.66	<0.11	26.61	0.46	<0.11	0.52	0.20	0.20
DW	344-348m	59.5	24.5	27.7	55.2	333.6	97.43	<0.55	0.51	2.45	<0.11	52.06	0.93	<0.11	0.68	0.19	0.26
HCl	227-232m	38.7	95.3	34.5	860.8	412.8	1859.7	2.19	<0.22	17.47	6.62	560.4	40.76	3.37	39.76	18.66	5.41
HCl	232-236m	51.5	102.5	28.9	917.5	389.9	1578.8	2.05	<0.22	11.81	7.39	367.6	27.38	6.98	30.23	15.04	5.02
HCl	237-241m	34.2	77.6	24.6	898.5	342.4	1414.3	2.15	<0.22	13.41	5.32	1326.2	69.74	2.38	27.61	20.40	14.86
HCl	258-263m	21.6	149.4	24.2	480.1	490.8	1033.7	0.78	<0.22	11.92	6.37	1958.2	57.47	2.48	33.99	6.81	13.05
HCl	344-348m	44.1	152.0	27.5	645.9	590.4	1499.4	1.34	<0.22	17.38	6.41	1893.4	74.06	5.25	33.83	7.86	13.17

All values of concentration are in mg/kg core sample.

Appendix 4. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from rock of drill core samples.

Extraction method	Depth	Na	Mg	K	Ca	SiO ₂	Al	As	B	Ba	Cr	Fe	Mn	Rb	Sr	V	Zn
AA	0m	64.4	39.1	49.6	117.8	36.3	0.74	0.57	12.00	2.35	<0.11	0.48	5.75	0.21	1.70	<0.11	0.50
AA	8m	48.9	23.0	32.3	78.3	24.6	0.40	0.60	6.88	3.78	<0.11	0.29	0.79	0.13	1.76	<0.11	0.33
AA	15m	69.7	56.3	43.2	191.9	58.4	0.75	0.66	5.10	5.58	<0.11	0.44	2.67	0.24	2.60	<0.11	0.61
AA	88m	64.5	91.3	85.9	222.6	32.1	0.50	0.74	3.83	3.44	<0.11	0.27	1.04	0.91	6.85	<0.11	0.26
AA	215m	65.2	68.4	76.9	201.4	44.6	0.54	0.64	2.05	2.45	<0.11	0.28	1.20	0.28	3.32	<0.11	0.37
AA	287-292m	63.1	34.5	150.8	159.5	33.5	0.56	0.59	0.22	2.06	<0.11	0.22	2.69	0.53	2.37	<0.11	1.12
AA	323m	62.1	82.0	88.0	308.0	52.6	0.51	0.62	0.22	6.32	<0.11	0.27	4.86	0.91	9.24	<0.11	0.37
AA	366m	81.2	48.9	140.9	166.8	27.5	0.66	0.67	0.22	0.78	<0.11	0.21	0.54	1.58	4.65	<0.11	0.56
AA	425m	117.8	181.8	218.8	703.4	43.3	0.22	0.72	0.22	9.45	<0.11	0.19	1.30	1.72	16.68	<0.11	0.25
DW	0m	59.0	13.7	23.3	29.3	96.1	3.83	<0.55	0.99	1.18	<0.11	1.82	0.34	<0.11	0.31	0.11	0.68
DW	8m	52.6	6.4	26.8	12.2	163.3	24.71	<0.55	0.90	0.95	<0.11	9.41	0.36	<0.11	0.18	0.11	0.11
DW	15m	51.1	9.6	9.0	21.0	267.5	78.59	<0.55	2.14	1.11	<0.11	26.40	0.92	<0.11	0.24	0.20	0.20
DW	88m	67.9	10.5	20.9	21.7	198.2	38.65	<0.55	0.65	1.22	<0.11	11.31	0.31	<0.11	0.36	1.10	0.11
DW	215m	71.9	16.9	27.2	30.5	150.2	25.64	<0.55	0.73	1.65	<0.11	8.12	0.22	<0.11	0.36	0.18	0.11
DW	287-292m	71.9	5.2	23.9	12.6	161.3	21.90	<0.55	0.51	0.90	<0.11	7.56	0.36	<0.11	0.17	0.11	0.22
DW	323m	58.5	11.2	19.3	17.0	129.9	25.34	<0.55	0.53	0.95	<0.11	5.44	0.22	<0.11	0.25	<0.11	0.11
DW	366m	49.8	9.6	30.1	14.9	130.1	26.30	<0.55	0.73	1.03	<0.11	6.76	0.22	<0.11	0.23	<0.11	0.11
DW	425m	76.7	7.1	23.8	21.9	195.8	40.49	<0.55	0.49	0.97	<0.11	8.24	0.17	<0.11	0.40	<0.11	0.11
HCl	0m	15.7	126.9	17.2	232.8	1159.7	6420.4	0.83	1.15	30.59	3.26	3274.3	77.7	0.97	14.73	1.61	7.88
HCl	8m	26.8	164.6	12.7	664.8	685.4	1085.9	2.01	2.22	7.22	9.72	4009.4	87.2	0.53	11.77	1.26	10.13
HCl	15m	21.3	153.0	12.0	251.2	999.8	3863.1	0.72	0.22	13.92	7.04	1974.5	73.8	1.07	11.15	4.05	5.69
HCl	88m	31.9	186.1	21.7	686.7	824.8	1227.5	1.41	0.42	15.63	8.88	4205.9	93.0	1.95	31.31	1.23	8.50
HCl	215m	310.8	139.5	66.0	635.7	1873.5	3861.7	1.17	0.22	3.42	11.95	1630.2	50.4	5.88	25.80	5.69	6.27
HCl	287-292m	27.5	60.4	19.9	576.7	234.2	713.5	3.50	<0.22	21.46	4.00	1225.7	143.28	1.80	10.53	0.71	12.41
HCl	323m	121.5	195.1	29.5	576.6	1141.3	1779.5	1.17	0.80	4.60	12.81	4060.9	72.3	6.31	27.41	0.86	6.70
HCl	366m	428.1	92.4	83.1	556.0	1267.6	4788.4	1.36	0.22	29.81	5.42	1420.6	25.4	101.63	29.05	0.49	3.32
HCl	425m	488.4	37.6	70.5	729.4	2384.9	4925.9	1.56	0.22	8.69	4.86	818.0	29.4	12.58	52.90	1.34	5.93

All values of concentration are in mg/kg core sample.

Appendix 5. Concentration of extractable elements by deionized water(DW), 1M ammonium acetate(AA) and 0.1N HCl(HCl) from soil samples. All values of concentration are in mg/kg soil.

Soil series	Extraction	Depth	Na	Mg	K	Ca	SiO ₂	Al	As	B	Ba	Cr	Fe	Mn	Rb	Sr	V	Zn
Pyungdae	AA	0-30cm	37.1	40.0	141.9	168.9	11.9	19.04	<0.55	<0.22	3.84	<0.11	4.15	2.28	0.88	1.31	<0.11	0.21
Pyungdae	AA	30-60cm	34.9	47.9	16.0	42.5	13.8	0.41	<0.55	<0.22	10.53	<0.11	0.34	0.44	0.41	1.14	<0.11	0.76
Pyungdae	AA	60-90cm	25.3	37.2	23.7	80.0	21.4	4.54	<0.55	<0.22	67.46	<0.11	2.33	0.41	0.71	3.92	<0.11	0.25
Nogsan	AA	0-30cm	39.3	45.7	49.5	118.8	13.2	32.50	<0.55	<0.22	4.01	<0.11	4.46	3.08	0.68	1.14	<0.11	0.24
Nogsan	AA	30-60cm	23.8	51.3	156.8	119.5	13.3	3.46	<0.55	<0.22	21.01	<0.11	1.65	0.32	0.43	2.30	<0.11	0.20
Nogsan	AA	60-90cm	49.9	148.6	43.8	292.4	29.2	2.33	<0.55	<0.22	53.73	<0.11	1.72	1.04	1.36	3.50	<0.11	0.18
Jeju	AA	0-30cm	52.2	65.1	32.5	101.3	15.8	0.93	<0.55	<0.22	15.92	<0.11	0.32	0.44	0.90	1.69	<0.11	0.79
Jeju	AA	30-60cm	21.0	14.9	168.2	61.4	13.9	6.37	<0.55	<0.22	52.32	<0.11	2.23	0.46	0.57	0.84	<0.11	0.22
Jeju	AA	60-90cm	15.1	29.0	108.7	139.2	17.7	4.42	<0.55	<0.22	24.27	<0.11	3.97	0.22	0.40	3.35	<0.11	0.22
Ido	AA	0-30cm	35.2	49.0	147.4	220.7	6.0	7.51	<0.55	<0.22	8.51	<0.11	2.85	1.71	1.10	1.62	<0.11	0.67
Ido	AA	30-60cm	9.4	8.8	95.5	37.9	5.4	3.93	<0.55	<0.22	12.69	<0.11	0.77	0.48	1.03	0.37	<0.11	0.22
Ido	AA	60-90cm	20.2	10.9	89.2	42.5	7.2	5.72	<0.55	<0.22	16.00	<0.11	3.11	0.50	0.89	0.49	<0.11	0.22
Pyungdae	DW	0-30cm	38.8	33.3	91.7	78.6	42.9	0.82	<0.55	0.22	8.42	<0.11	0.22	2.04	<0.11	0.66	<0.11	1.27
Pyungdae	DW	30-60cm	25.9	3.3	4.8	4.7	21.5	1.23	<0.55	0.22	1.03	<0.11	0.84	0.11	0.11	0.11	<0.11	0.22
Pyungdae	DW	60-90cm	27.2	1.9	8.8	4.1	35.5	0.67	<0.55	0.22	0.61	<0.11	0.41	0.11	0.44	0.11	<0.11	0.22
Nogsan	DW	0-30cm	56.3	25.5	18.1	36.5	42.8	1.54	<0.55	0.22	4.95	<0.11	1.08	1.69	0.41	0.37	<0.11	0.83
Nogsan	DW	30-60cm	38.0	3.9	4.9	5.9	39.3	0.21	<0.55	0.22	1.50	<0.11	0.22	0.11	0.20	0.11	<0.11	0.22
Nogsan	DW	60-90cm	42.9	3.5	5.3	5.4	59.7	0.35	<0.55	0.22	1.12	<0.11	0.17	0.11	<0.11	0.11	<0.11	0.22
Jeju	DW	0-30cm	29.4	5.6	36.1	8.9	38.4	0.22	<0.55	0.87	2.45	<0.11	0.22	0.11	<0.11	0.11	<0.11	0.11
Jeju	DW	30-60cm	31.0	5.7	49.7	13.4	52.3	0.18	<0.55	1.10	2.79	<0.11	0.22	0.24	<0.11	0.11	<0.11	0.17
Jeju	DW	60-90cm	29.0	5.9	28.8	12.3	38.0	0.95	<0.55	1.11	2.83	<0.11	0.53	0.11	<0.11	0.11	<0.11	0.11
Ido	DW	0-30cm	35.6	13.0	51.8	30.0	43.9	16.78	<0.55	1.61	4.93	<0.11	13.24	0.98	<0.11	0.24	<0.11	0.42
Ido	DW	30-60cm	28.1	5.1	37.5	12.8	21.5	0.81	<0.55	1.29	2.59	<0.11	0.48	0.26	<0.11	0.11	<0.11	0.23
Ido	DW	60-90cm	34.6	18.1	35.7	151.7	30.6	1.44	<0.55	15.33	2.47	<0.11	1.07	0.50	<0.11	1.54	<0.11	0.11
Pyungdae	HCl	0-30cm	3.09	7.08	24.00	37.21	60.7	6775.2	0.55	0.22	14.55	0.31	10.92	53.89	1.15	2.87	0.48	7.98
Pyungdae	HCl	30-60cm	8.95	8.31	5.57	13.31	419.4	6360.3	1.27	0.22	18.28	0.50	514.67	25.26	0.35	1.99	0.77	3.45
Pyungdae	HCl	60-90cm	9.60	8.08	5.97	23.59	387.6	6049.5	0.99	15.36	107.34	0.37	370.85	24.40	1.04	6.39	0.69	4.75
Nogsan	HCl	0-30cm	5.92	8.16	9.94	31.77	80.1	7535.1	<0.55	10.71	14.81	0.31	10.47	60.76	0.93	2.62	0.34	7.52
Nogsan	HCl	30-60cm	5.39	10.22	4.09	22.71	375.0	7373.6	<0.55	7.40	25.79	0.23	19.02	12.29	<0.11	2.93	<0.11	1.39
Nogsan	HCl	60-90cm	9.62	24.29	9.80	38.37	575.9	6891.1	1.11	5.73	75.87	0.48	475.87	20.68	1.36	4.76	0.70	3.96
Jeju	HCl	0-30cm	3.12	8.56	25.15	26.90	272.9	7047.7	<0.55	2.56	43.75	0.48	10.67	16.38	0.11	4.28	0.14	3.11
Jeju	HCl	30-60cm	2.76	2.61	28.78	14.41	226.6	6869.6	0.55	2.20	108.46	0.34	6.08	15.57	0.67	1.46	0.24	2.57
Jeju	HCl	60-90cm	2.35	4.66	18.84	25.74	308.2	6589.3	0.57	2.09	42.08	0.40	15.19	7.41	0.06	5.47	0.17	2.96
Ido	HCl	0-30cm	3.46	7.83	23.33	35.97	66.9	4961.2	0.70	1.82	18.72	0.59	19.31	43.82	1.06	3.02	0.71	2.29
Ido	HCl	30-60cm	2.34	1.54	14.89	8.56	93.7	5155.6	0.71	1.44	24.96	0.63	23.03	17.96	1.09	0.71	0.62	2.06

Ido HCl 60-90cm 2.80 1.89 16.59 10.28 122.2 6389.0 0.65 1.47 41.18 0.71 12.95 10.67 0.86 1.01 0.39 1.37



감사의 글

오래전부터 꼭 하리라고 마음 먹었던 학위를 위해 이제 막 논문원고를 마무리 하면서 가슴 뿌듯한 반면, 한편에는 더 노력하면서 살아가야 하겠다는 다짐을 하게 됩니다.

늦은 나이에 고향으로 내려와 박사학위를 시작하면서 현해남 교수님께서 너무나 많은 도움과 배려로 저에게 배움의 길을 주셨습니다. 또한, 논문을 쓰고, 일하고, 다른 사람과 호흡하며 살아가는 방법을 가르쳐 주셨기에 더 많은 것을 배워갈 수 있었습니다. 그 가르침을 마음깊이 새기고 열심히 살아가겠습니다. 감사드립니다.

학위하는 동안 강영길 교수님, 송창길 교수님, 김동순 교수님, 전용철 교수님께 많은 가르침을 받았습니다. 논문 심사위원장을 맡아주신 서울대 김정한 교수님께서 석사과정을 할 때부터 줄곧 따뜻한 격려와 도움을 주셨습니다. 고려대 윤성택 교수님께서 논문내용에 대해 많은 지적과 격려를 해주시고, 해외 출장 전날까지 바쁜 시간을 쪼개서 논문작성에 직접 도움을 주셨습니다. 환경자원연구원의 오상실 박사님께서 몇일 동안 같이 직접 다듬어 주시고 조언을 주셔서 논문의 틀을 만들 수 있었습니다. 그 고마움들을 글로서는 이루 다 말씀드릴 수 없을 듯 합니다.

고계추 사장님으로부터 열정과 노력의 미덕을 배우면서, 또한 격려의 덕분으로 이 작은 성과를 마무리 지을 수 있는 힘을 얻었습니다. 고경수 소장님께서 새롭게 일할 수 있는 기회와 학위를 할 수 있도록 배려를 해주셨습니다. 마음 깊이 감사드립니다.

직장에서 많은 도움과 가르침을 주시는 박학용 이사님, 고종식 이사님, 한재호 실장님, 허철호 본부장님, 우용구 본부장님께 감사 드립니다. 연구소에서 같이 근무하는 김용덕 팀장님을 비롯하여 여러 선배 팀장님들과 직원 분들께도 감사의 말씀을 드립니다. 논문의 많은 부분에서 실험과 연구에 직접 도움을 준 동료직원인 문수형과장과 조진오에게 고마운 말씀 드립니다. 팀장이 학위 하느라 업무에 더 애써주신 동료직원에게도 감사 드립니다. 또한, 현은희 과장을 비롯한 연구소원 모두에게 고맙다는 말씀드립니다.

논문을 준비하고자 하는 초입에 여러 가지로 도움을 주신 안중기 박사님, 김진희 박사님, 이동림 계장님, 최호철님, 김병훈님 비롯한 농어촌공사 여러분, 송영철, 현익현, 오태권 연구사를 비롯한 환경자원연구원 여러분께 감사드립니다. 그리고, 어려운 과제를 맡아 열과 성을 다하여 이끌어 가시는 고기원 박사님과 박윤석 팀장님의 도움 감사드립니다. 시간에 쫓기는 와중에 논문인쇄를 맡아서 도와주신 고려대학교 지구환경과학과 최보원 학생께도 감사드립니다. 대학원 실험실 박사과정인 원표의 도움도 많이 받았습니다. 석형이와 규성이는 다음에 꼭 학위를 하시기 바랍니다.

저를 도와주신 많은 분들이 계셨기에 이 만큼이나마 제가 성장하고 즐겁게 지낼 수 있었습니다. 그 분들께 일일이 감사의 말씀 드리지 못한 점은 사과드리며, 이 지면을 빌어 감사를 드립니다.

아들의 새로운 시작에 믿음을 갖고 의연한 마음으로 대해주신 부모님이 계셨기에 지금의 제가 있었을 수 있었습니다. 그 은혜를 갚을 길이 없습니다. 장인어른과 장모님께서 주신 믿음도 많은 힘이 됐습니다. 누나 내외분, 동생내외분, 형님, 처남, 처형내외분 들이 노력하시고 열심히 살아가는 모습을 보면서 좀 더 노력하게 되었고, 즐겁게 지낼 수 있었습니다. 마지막으로 학위를 하는 동안 많은 도움과 인내로 뒷바라지를 마다치 않은 사랑하는 아내 임미선과 훌쩍 성장해버린 아들 지훈이에게 이 작은 결실을 드립니다.

2010년 1월

강경구 드림.