

풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성 연구

Hydrogeochemical and Environmental Isotope Study of Groundwaters in the Pungki Area

윤성택(Seong - Taek Yun)* · 채기탁(Gi - Tak Chae)* · 고용권(Yong - Kwon Koh)** ·
김상렬(Sang - Ryul Kim)* · 최병영(Byoung - Young Choi)* ·
이병호(Byoung - Ho Lee)*** · 김성용(Seong - Yong Kim)*

요 약 : 경북 풍기읍 일대의 선캠브리아기 편마암 지역에 부존하는 지하수계의 수리지구화학 · 수리지질학적 특성을 규명하기 위하여, 지표수, 천층 지하수(심도 <70 m) 및 심층 지하수(심도 500~810 m)를 대상으로 수리지화학, 다변량 통계, 열역학, 환경 동위원소(삼중수소, 산소-수소, 탄소, 황) 및 질량 보존 모델링을 포함한 종합적인 연구를 수행하였다. 천층 지하수의 수질은 Ca, Mg, SO₄ 및 NO₃의 함량이 높은 'Ca-HCO₃' 유형으로 특징되는 반면, 심층 지하수는 Na, Ba, Li, H₂S, F 및 Cl의 함량이 높고 방해석에 대해 포화 상태를 보이는 'Na-HCO₃' 유형으로 특징된다. 본 지역 자연수의 수질은 크게 두 유형, 즉 1) 지표수 및 천층 지하수와 2) 심층 지하수 및 일부 천층 지하수로 대분되며, 앞의 유형은 계절적인 조성 변화를 나타낸다. 다변량 통계 분석 결과, 심층 지하수의 수질을 지배하는 세 개의 요인이 도출되었다. 이들 요인은 총 86%의 설명력을 가지는데, 1) 사장석의 용해와 방해석의 침전, 2) 황산염의 환원, 3) 수산화 광물(특히 운모류)의 산성 가수 분해 반응으로 요약될 수 있다. 열역학적 해석 결과와 결합한 질량 보존 모델링을 통하여, 심층 지하수의 수질 특성을 지배하는 수/암 반응을 적절히 설명해 주는 네 개의 모델을 제시하였다. 각 모델은 사장석, 고령토 및 운모류 용해와 방해석, 일라이트, 로몬타이트, 녹니석 및 스멕타이트의 침전을 보여준다. 산소 및 수소 동위원소 연구 결과, 심층 지하수의 경우는 먼 거리의 고지대(소백산 일대)에서 충전된 강우로부터 기원한 후 광역적인 심층 순환을 하면서 상당한 정도의 수/암 반응을 수반한 반면, 천층 지하수는 근처의 저지대에서 충전되었음을 알 수 있다. 삼중수소 자료에 따르면, 심층 지하수(0.2 TU)의 충전 연령은 핵실험 이전인 반면, 천층 지하수(5.66~7.79 TU)는 핵실험 이후였다. 용존 황산염의 황 동위원소 조성 분석을 통하여, 본 지역의 심층 지하수에서 특징적으로 높은 함량을 보이는 황화수소(최대 3.9 mg/l)는 황산염의 환원에 기인함을 밝혔다. 또한, 용존 탄산염의 탄소 동위원소비는 토양 이산화탄소에 의한 탄산염 광물의 용해(천층 지하수의 경우), 또는 방해석의 재침전(심층 지하수의 경우)에 의해 조절되고 있음을 확인하였다. 본 지역에 부존하는 지하수의 기원과 유동 및 화학적 진화를 종합적으로 보여주는 모델을 제시한다.

Abstract : For various kinds of waters including surface water, shallow groundwater (<70 m deep) and deep groundwater (500~810 m deep) from the Pungki area, an integrated study based on hydrochemical, multivariate statistical, thermodynamic, environmental isotopic (tritium, oxygen-hydrogen, carbon and sulfur), and mass-balance approaches was attempted to elucidate the hydrogeochemical and hydrologic characteristics of the groundwater system in the gneiss area. Shallow groundwaters are typified as the 'Ca-HCO₃' type with higher concentrations of Ca, Mg, SO₄ and NO₃, whereas deep groundwaters are the 'Na-HCO₃' type with elevated concentrations of Na, Ba, Li, H₂S, F and Cl and are supersaturated with respect to calcite. The waters in the area are largely classified into two groups: 1) surface waters and most of shallow groundwaters, and 2) deep groundwaters and one sample of shallow groundwater. Seasonal compositional variations are recognized for the former. Multivariate statistical analysis indicates that three factors may explain about 86% of the compositional variations observed in deep groundwaters. These are: 1) plagioclase dissolution and calcite precipitation, 2) sulfate reduction, and 3) acid hydrolysis of hydroxyl-bearing minerals(mainly mica). By combining with results of thermodynamic calculation, four appropriate models of water/rock interaction, each showing the dissolution of plagioclase, kaolinite and micas and the precipitation of calcite, illite, laumontite, chlorite and smectite, are proposed by mass balance modelling in order to explain the water quality of deep groundwaters. Oxygen-hydrogen isotope data indicate that deep groundwaters were originated from a local meteoric water recharged from distant, topographically high mountainous region and underwent larger degrees of water/rock interaction during the regional deep circulation, whereas the shallow groundwaters were recharged from

*고려대학교 지구환경과학과(Dept. Earth & Env. Sci., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea)

**한국원자력연구소(Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 306-606, Korea)

***농어촌진흥공사(Rural Development Corporation, Anyang 430-600, Korea)

nearby, topographically low region. Tritium data show that the recharge time was the pre-thermonuclear age for deep groundwaters (<0.2 TU) but the post-thermonuclear age for shallow groundwaters (5.66~7.79 TU). The $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfate indicate that high amounts of dissolved H_2S (up to 3.9 mg/l), a characteristic of deep groundwaters in this area, might be derived from the reduction of sulfate. The $\delta^{13}\text{C}$ values of dissolved carbonates are controlled by not only the dissolution of carbonate minerals by dissolved soil CO_2 (for shallow groundwaters) but also the reprecipitation of calcite (for deep groundwaters). An integrated model of the origin, flow and chemical evolution for the groundwaters in this area is proposed in this study.

서 론

지하수의 수리화학적(수질) 특성은 부존 지역의 지질학적 특징 및 오염원의 존재에 따라 다양하며, 동일한 지역내에서도 부존 심도에 따라 변화한다. 따라서, 특정 지역에 부존하는 지하수계의 수리화학 및 환경동위원소 특성을 체계적으로 이해하기 위해서는 지하 수문 순환계의 수리적 특성에 대한 이해를 필요로 한다. 반대로, 특정 지역에 부존하는 자연수의 수리화학 및 환경동위원소 특성의 시·공간적 변화 경향을 밝힘으로써 지하수계의 수리적 특징을 효과적으로 규명할 수 있다. 최근 국내에서는 지하수의 기반암별 수리지구화학적 특성에 관한 연구가 비교적 활발하게 진행되고 있으나(정찬호 등, 1995; 이종운 등, 1996, 1997a, b; 나춘기 등, 1997; 이인호 등, 1997; 전효택 등, 1997; Yun et al., 1998a, b), 수리지구화학적 자료를 환경동위원소 분석 결과와 결부지어 지하수계의 수문 순환 특성과 주요 용존 성분의 기원 및 거동 특성을 규명한 연구는 별로 수행되지 못하였다. 한편, 외국에서는 기반암별로 지표수, 천층 및 심층 지하수의 이화학 자료를 환경동위원소 자료와 결합하여 수리지질학적/수리화학적 해석을 수행하는 연구가 일찍부터 수행되고 있다(예: Nordstrom et al., 1989).

본 연구는 소위 '소백산 육괴'의 북부에 해당되는 경북 풍기 지역에 부존하는 변성암 대수층 암반 지하수를 대상으로 하여, 지하수의 기원(특히, 용존 황화수소와 탄산염의 기원)과 수리화학적 특징 및 진화 양상, 그리고 유형별 자연수의 상호 관계(즉 수문 순환 특성)를 밝히고자 수행되었다. 이를 위하여, 연구 대상 지역의 수문 순환계를 대표할 수 있는 유형별 자연수(지표수, 천층 지하수, 심층 지하수)를 체계적으로 채수하여 수리화학 및 환경동위원소 분석 연구를 수행하였다. 이를 통하여, 1) 변성 기반암 지역 자연수의 순환 심도에 따른 수리지구화학적 진화 양상, 즉 용존 성분의 함량 변화와 거동 특성을 규명하고, 2) 환경동위원소(tritium, δD - $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$) 분석 연구를 통하여 심부 지하수의 기원 및 충전 특성(즉 수문 순환 특성)과 용존 탄산염 및 황화수소/황산염의 기원을 밝혔으며, 3) 평형열역학적 접근 및 질량보존모델링을 통하여 수/암 반응의 진화 특성을 정량적으로 해석하는 한편, 4) 다변량 통계 분석을 통하여 유형별 지하수의 수질을 지배하는 주요 요인을 확인하고 주요 용존 성분의 시간적(계절적) 변화 특성을 고찰하였다.

지형 및 지질 개요

연구 지역은 경북 영주시 풍기읍 창락리 일대로서 해발 고도는 290 m 내외이다. 연구 지역의 북서쪽에는 북쪽으로부터 비

로봉(해발고도 1439 m), 제1연화봉(1394 m), 도솔봉(1314 m)으로 연결되는 북북동 방향의 소백산맥이 위치해 있다. 본 지역의 남원천은 죽령(고도 620 m)에서 발원하여 영주시에서 죽계천으로 합류하는 수지상(dendritic) 수계를 형성하고 있다. 따라서, 본 연구 지역은 기본적으로 동쪽으로 개방되어 있는 산악 분지 지형으로 규정될 수 있으며, 이와 같은 지형적 특징은 지표수 및 지하수계의 수문 특성과도 밀접한 관련이 있을 것으로 보인다(Figure 1).

연구 지역의 지질은 주로 화강편마암, 미그마타이트질 편마암, 반상변정질 편마암으로 구성되는 선캄브리아기의 소위 '소백산 편마암 복합체'로 구성되어 있다(Figure 1). 화강편마암은 비로봉, 국망봉 일대와 본 연구 지역인 창락리 일대에 넓게 분포한다. 중립 내지 조립질로서 암질이 균질하여 지역적으로는 일반적인 화강암과 흡사하며, 주요 구성 광물로는 석영, 정장석, 사장석, 미사장석, 흑운모가 관찰되고 부속 광물로는 녹니석, 견운모, 석류석, 백운모 등이 관찰된다. 대부분의 장석류는 견운모화 작용을 받고 있다. 남원천 노두에서 채취한 화강편마암 시료의 전자현미분석(EPMA) 결과, 사장석의 평균 조성은 안데신($\text{Ab}_{0.72}\text{An}_{0.28}$)으로, 정장석은 98.1%가 K-장석의 함량을 보이는 것으로 나타났다(Table 1). 미그마타이트질 편마암은 풍기읍 지역에 분포하며, 화강편마암 및 반상변정질 편마암과는 접이적인 접촉 관계를 보인다. 주요 구성광물로는 석영, 정장석, 사장석, 흑운모, 백운모 등이다. 반상변정질 편마암은 연구 지역 외곽의 북동쪽 일대, 즉 소백산의 고지 일대와 조사 지역의 남부 일부에 분포하고 있다. 화강편마암과 달리 사장석을 다량 함유하고 있으며 특징적으로 석류석의 반상 변정이 산출된다. 주요 구성 광물로는 석영, 정장석(대부분 견운모화), 사장석, 흑운모 등이며, 견운모, 녹니석 등이 수반된다.

본 지역에는 서북서-남동남의 주향과 거의 수직인 경사를 갖는 '죽령단층'이 발달하여 수문계의 발달을 일차적으로 지배하고 있는 것으로 판단된다(Figure 1). 아울러 N30-45E의 주향을 갖는 소규모의 단층들이 발달하고 있다(이종혁 등, 1989).

시료 채취 및 분석 방법

조사 목적에 부합되는 대표적인 채수 장소 10개소를 선정하고(Figure 1), 계절적(시간적)인 수질 변화를 고려하기 위하여 1998년 5월 초순 및 하순(건기)과 7월 중순(우기)의 3회에 걸쳐 현장 조사 및 시료 채취를 수행하였다. 물시료는 표준방법(APHA et al., 1992)을 따라 채수하였는데, 지표수(계곡수) 2개소, 천층 지하수 4개소 및 심층 지하수 4개소이다. 심층 지하수는 온천 조사사업의 일환으로 농어촌진흥공사에서 시공한 시추

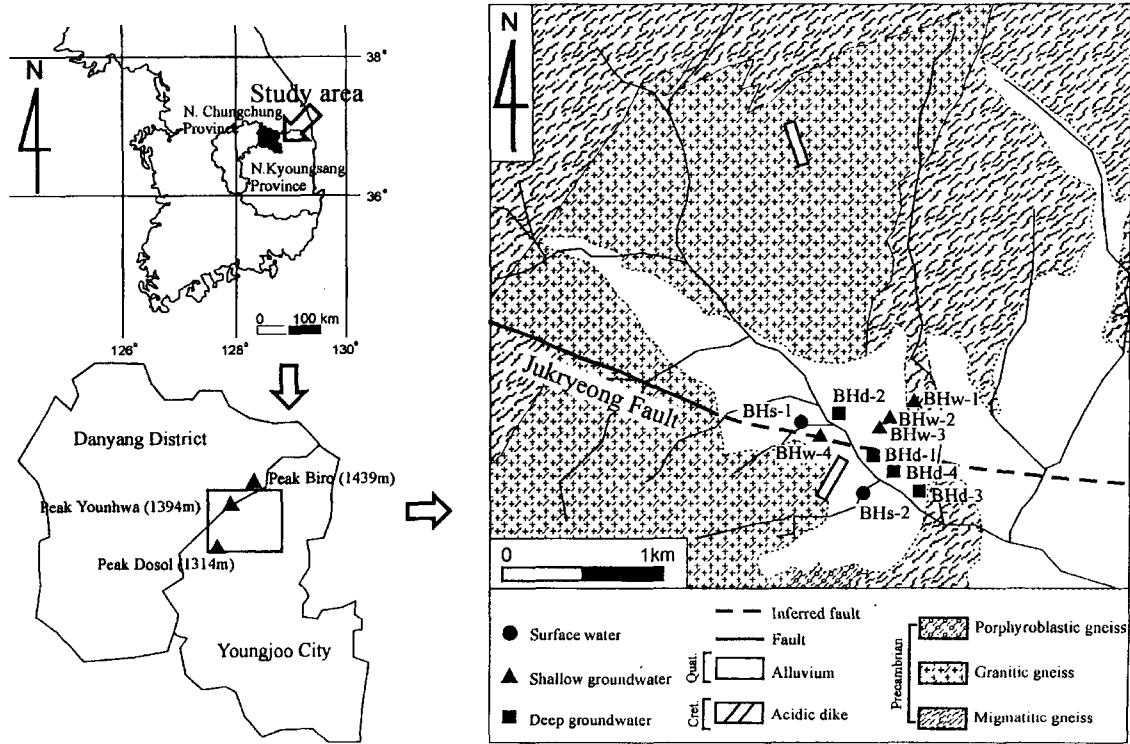


Figure 1. Maps showing the location and geology of the study area in the Pungki-Eup (modified after Lee *et al.*, 1989). Sampling locations with their water types, and the drainage system are also shown.

Table 1. Chemical compositions of some constituent minerals in granitic gneiss (determined by EPMA)

	Plagioclase (n=6)	K-feldspar (n=1)	Biotite (n=6)	Muscovite (n=1)	Chlorite (n=1)
SiO ₂	60.8-66.7	65.0	35.3-35.8	47.4	25.3
TiO ₂	0.0-0.1	0.2	1.5-3	0.3	
Al ₂ O ₃	20.9-24.9	18.0	17.6-19.7	35.4	20.5
Cr ₂ O ₃	0.0-0.2	0.0	0.0-0.3		
FeO	0.0-0.3	0.2	17.9-0.8	0.8	30.1
MnO	0.0-0.2	0.0	0.0-0.2		0.3
MgO			8.9-9.7	0.5	12.1
CaO	2.1-6.5	0.0	0.0-0.1		
Na ₂ O	7.5-10.2	0.2	0.3-0.4	0.4	0.3
K ₂ O	0.2-0.4	17.4	9.8-10.5	11.2	0.1
Total	99.7-100.8	101.1	94.7-96.7	96.1	88.7
Numbers of cation on the basis of 8 oxygen		Numbers of cation on the basis of 11 oxygen			
Si	2.7-2.9	3.0	2.7	3.1	2.7
Al(IV)	1.1-1.3	1.0	1.3	0.9	1.3
Al(VI)			0.3-0.5	1.9	1.3
Ti	0.0	0.0	0.1-0.2	0.0	
Fe(II)	0.0	0.0	1.1-1.3	0.1	2.7
Cr			0.0		
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Mg			1.0-1.1	0.1	1.9
Ca	0.1-0.3	0.0	0.0		
Na	0.6-0.9	0.0	0.0-0.1	0.1	0.1
K	0.0	1.0	1.0	0.9	0.0
Cation	5.0	5.0	7.8-7.7	7.0	10.0
Ab	66.8-89.0	1.9			
An	9.9-31.8	0.0			
Or	1.1-2.1	98.1			

심도 500~810 m의 관정(구경 8인치)에서 채수하였으며, 천층 지하수는 심도 10~70 m의 농업 및 생활용수용 우물에서 채수하였다(심도는 Table 2 참조). 특히, 본 지역 심층 지하수 관정에는 25°C 이상의 수온을 확보하기 위하여 비교적 심부(최소 150 m~최대 310 m)까지 케이싱을 설치하였고 양수 펌프 설치 심도 이전에도 그라우팅을 시행되었다. 따라서, 본 연구의 주요 대상이 된 심층 지하수 시료는 관정 내에서의 천층 지하수의 혼입 가능성이 최대한 배제된 것이며, 따라서 심부 지하수의 특성을 잘 반영해주는 것으로 판단된다. 한편, 수/암 반응을 정량적으로 규명하기 위하여 지하수 채수지에 인접한 남원천 노두에서 화강편마암 시료를 채취한 후, 편광현미경 관찰 및 일부 주요 조암광물(사장석, 정장석, 흑운모, 백운모, 녹니석 등)에 대한 전자현미분석을 수행하였다.

채수 지점에서는 양이온과 음이온 분석용 시료 각 60 ml, 산소 및 수소 동위원소 분석용 시료 60 ml, 삼중수소(tritium) 분석용 시료 1 l 이상을 채수하였다. 채수 시료는 셀룰로스 질산염 막필터(공극 크기 0.45 μm)를 이용하여 부유물질을 제거한 후에 폴리에틸렌 용기에 담았으며, 특히 양이온 분석용 시료에 대해서는 농질산을 첨가하여 수소이온농도를 2 이하로 유지하였다. 본 지역의 심층 지하수 내에 특징적으로 용존되어 있는 황화수소(H₂S)의 농도는 Giggenbach and Gougel(1989)의 방법에 따라, 현장에서 요오드로 고정한 후 실험실에서 티오황산나트륨 산화/환원 적정을 이용하여 측정하였다. 또한, 자연수의 탄소동위원소비 측정을 위하여 질소로 퍼징한 함염화바륨 진공용기를 이용하여 현장에서 탄산바륨 침전물을 획득하였다. 아

울리 용존 황산염의 황동위원소비 분석을 위하여 현장에서 황산바람 침전물도 획득하였다. 모든 채수 시료는 아이스박스 및 냉장고를 이용하여 운반 및 저장되었으며, 실험실에 돌아온 후 곧바로 분석되었다.

온도, 수소이온농도(이하 pH), 산화/환원전위(이하 Eh), 전기전도도(이하 EC), 용존산소(이하 DO) 등 물리화학적 특성 자료는 채수 즉시 Orion사의 pH미터, Eh 전용 미터, conductivity/TDS 미터와 DO미터를 이용하여 측정하였다. 특히 지하수의 채수 및 현장 측정은 온도와 EC 값이 일정해질 때까지 양수한 후에 특수 제작한 플라스틱 채집기를 이용하여 대기와의 접촉을 차단한 상태에서 수행하였다. 알칼리도(alkalinity)는 현장에서 지시약(페놀프탈레인 용액 및 메틸오렌지-브롬크레블루 혼합용액)을 이용한 산중화 적정법에 의해 측정되었으며, 실험실에 돌아와 그랜법(Gran method)을 이용하여 재검증하였다.

주요 용존 성분의 화학분석은 고려대학교 전략광물자원 연구센터내 '지하수 및 토양 환경분석연구실'과 기초과학지원연구소 서울분소에서 함께 수행되었다. 주요 양이온 및 음이온의 정량 분석은 Perkin Elmer사의 유도결합플라즈마 방출분광분석기(ICP-AES, 모델 XL3000; 특히 극미량 원소의 분석을 위해서 ultrasonic nebulizer를 이용함)와 Dionex사의 이온크로마토그래피(IC, 모델 120)를 이용하였는데, 측정값의 재현성과 최저 측정한계를 고려한 quality control하에서 세심히 분석되었다. 측정값은 전하균형(charge balance) 테스트를 통하여 신뢰성을 검증하였다. 분석된 양이온과 음이온은 각각 Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Li, Al, Si 및 Cl, SO₄, NO₃, F이다. 한편, 산소, 수소, 탄소 동위원소 분석은 전략광물자원 연구센터내 안정동위원소 연구실의 가스동위원소질량분석기(모델 Finnigan MAT252)를 이용하였으며, 황 동위원소 분석은 중국 지질광상연구소의 질량분석기(모델 Finnigan MAT 230C)를 이용하였다. 삼중수소 분석은 액체섬광 계수기(Liquid Scintillation Counter, 모델 Packard 3255)를 이용하여 원자력연구소에서 수행하였다. 동위원소 분석방법 및 분석오차 등에 대해서는 Yun *et al.*(1998a, b)에 기재되어 있다.

용존 성분의 분포 및 거동 특성

지표수, 천층 지하수 및 심층 지하수 등 유형별 시료에 대한 분석 결과는 Table 2에, 각 분석값에 대한 기술통계량(평균값, 중앙값, 표준편차, 범위, 최대 및 최소값)은 Table 3에 정리되어 있다. 참고적으로, 본 지역 심층 지하수의 분석값의 전하균형값(C.B.)은 -9%에서 -1%의 범위(대개 -4% 이하)를 나타내어 분석의 신뢰성은 대체로 높은 것으로 판단된다.

pH 및 Eh 자료를 살펴보면, 지표수(평균값: pH = 6.7, Eh = 14.5 mV)로부터 천층 지하수(평균값: pH = 6.6, Eh = 27.3 mV; 시료 BHW-1과 BHW-4를 제외하면 pH = 7.5, Eh = -18.0 mV)를 거쳐 심층 지하수(평균 pH = 9.6, Eh = -164.1 mV)로 진화함에 따라 pH는 체계적으로 증가하는 반면 Eh는 감소하는 뚜렷한 부의 관계를 보이고 있다(Table 3; Figure 2). TDS 값도 지표수(평균 45.6 mg/l), 천층 지하수(평균 168.8 mg/l, BHW-1과 BHW-4를 제외하면 125.6 mg/l), 심층 지하수(평균 186.3

mg/l)로 가면서 뚜렷히 증가하고 있다. 반면, DO값은 지표수(평균 7.4 mg/l), 천층 지하수(평균 4.5 mg/l, 시료 BHW-1과 BHW-4를 제외하면 3.5 mg/l), 심층 지하수(평균 1.0 mg/l)로 가면서 뚜렷히 감소하여 Eh 값의 감소 경향과 일치한다. 후술하는 바와 같이, 심도 증가에 따른 지하수의 pH 및 TDS의 상승은 지질 매체(토양 및 암석)와의 반응에 기인하며, Eh와 DO의 감소는 점진적인 환원 반응에 기인하는 것으로 판단된다(Chapelle and Knobel, 1985; White *et al.*, 1987).

순환 심도에 따른 용존 이온들의 함량 변화(즉 거동 특성)를 정성적으로 살펴 보고자, 수/암 반응의 정도와 지하수의 체류 시간 및 순환 심도 등을 종합적으로 나타내는 변수인 TDS를 기준으로 하여 상관 관계를 도시하여 보았다(Figs. 3, 4).

앞서 기재한 바와 같이 순환 심도의 증가와 더불어 자연수의 pH는 뚜렷히 증가하고 있다(Figure 3A). Ca의 함량은 천층 지하수에서 최대가 되지만 심층 지하수에서는 급격히 감소하는 경향을 보여주는데(Figure 3B), 이는 천층 순환하는 지하수의 경우에는 탄산염 광물의 용해가 주도적으로 진행되지만 어느 심도 이상에서는 탄산염 광물의 용해와 더불어 침전 반응이 일어나기 때문이다. 이 관계를 확인하고자 용존 탄산염중(DIC)의 함량 변화(Figure 3C)와 결부지어 각 시료에 대해서 방해석의 포화지수(S.I.; WATEQ4F 프로그램 이용)를 계산하여 보았다(Table 5 참조). 그 결과, 본 지역의 지하수는 순환 심도의 증가(즉 TDS의 증가)와 더불어 점차 방해석의 포화 조건에 도달하고 있음이 확인되었다(Figure 3D). 심층 지하수는 모두 방해석에 대해 포화 또는 과포화 상태에 있으며, 따라서 심층 지하수의 경우 방해석의 용해 반응은 더 이상 주도적으로 진행되지 않는 것으로 판단된다. Mg의 경우, 심층 지하수에서는 특이하게도 대부분 검출 한계 이하로 함유되고 있는데(Table 2), 이는 Mg²⁺(아마도 방해석 또는 용해성 함마그네슘 규산염 광물의 용해에 기인)이 2차 생성 광물(주로 점토 광물)의 이온 교환 격자 내로 들어가기 때문으로 판단된다.

Na와 SiO₂의 함량은 순환 심도의 증가와 더불어 양적으로 뚜렷히 증가하고 있다(Figure 3E, F). 따라서, 지표수 및 천층 지하수에서 주도적으로 일어나는 방해석의 용해 반응 이후에는 일부 규산염 광물, 특히 용해 속도가 빠른 사장석(본 지역의 경우, 평균 Ab_{0.72}An_{0.28})의 용해 반응이 수질 변화를 주도하고 있음을 알 수 있다.

F, Li 및 Cl의 함량은 심층 지하수로 가면서 뚜렷히 증가하고 있다(Figure 4A, B, C). 화강암질 편마암을 기반암으로 하는 심층 지하수인 경우에 Cl과 F는 함수 광물(특히 운모류)내의 수산기(-OH)를 치환한 것들이며, 따라서 이들은 상당히 진행된 수/암 반응과 더불어 운모류 격자로부터 용탈되어 나온 것으로 판단된다. 이 과정에서 운모류의 알카리 양이온(특히 K)을 치환한 Li도 함께 용출되었다. 한편, 본 지역 자연수의 경우, Na/Cl의 몰비는 지표수와 일부 천층 지하수를 제외하고는 1보다 훨씬 낮으며(Figure 4E), 따라서 Cl이 대부분 조암 광물내의 유체포유물로부터 기원하였을 가능성은 적다(Nordstrom *et al.*, 1989).

본 지역의 자연수에서는 그 부존 심도가 증가할수록 Na, Li, Ba의 함량은 뚜렷히 증가하는 반면, 알카리 토금속인 Mg, Ca,

Table 2. Physicochemical data of various kinds of waters from the Pungki area

Sample no.	Water type ¹⁾	Sampling date	Drilling depth (m)	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	EC ²⁾ (μS/cm)	TDS ³⁾	Dissolved constituents (mg/l)																
									Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Fe	Al	SiO ₂	H ₂ S	Cl	SO ₄	HCO ₃	CO ₃	NO ₃	F
BHs-1	S	May-98	0	6.5	26.0	7.0	55.6	33.8	1.1	0.6	0.9	3.6	0.05	0.3	0.00	N.D.	0.07	4.8	N.D.	2.7	2.9	8.5	n.d.	8.2	0.00
		Jul-98		6.3	25.3	9.4	94.0	54.8	1.6	0.8	2.0	9.7	0.07	0.3	n.d.	0.09	n.d.	5.6	N.D.	3.0	6.6	6.1	n.d.	18.8	0.02
BHs-2	S	May-98	0	6.9	4.3	5.6	62.9	44.6	1.3	0.7	0.9	5.1	0.04	0.2	0.00	N.D.	0.07	5.3	N.D.	3.3	4.2	13.4	n.d.	10.1	0.02
		Jul-98		6.9	2.2	7.6	67.0	45.5	1.5	0.5	1.2	7.2	0.05	0.2	n.d.	0.08	0.06	6.0	N.D.	2.1	5.3	9.2	n.d.	12.0	0.05
BHw-1	C	May-98	30	5.9	65.1	4.2	194.5	188.3	24.5	4.7	12.9	42.8	0.34	0.7	0.01	N.D.	0.07	6.3	n.d.	16.9	9.7	24.4	n.d.	45.1	0.01
BHw-2	C	May-98	15	6.5	23.2	3.5	139.9	87.7	3.3	0.8	1.9	11.2	0.12	0.3	0.01	N.D.	0.07	6.0	n.d.	7.3	12.6	25.9	n.d.	17.8	0.20
		Jul-98		6.4	86.3	4.9	222.0	144.8	6.7	1.2	4.0	21.7	0.16	0.2	0.01	0.08	0.06	10.4	N.D.	7.7	16.8	29.0	n.d.	46.6	0.23
BHw-3	C	May-98	70	8.6	-90.6	2.7	146.5	131.8	28.5	1.1	1.4	10.0	0.12	0.6	0.05	N.D.	0.10	9.8	3.88	4.5	7.0	56.4	3.0	3.3	2.01
		Jul-98		7.0	52.4	5.4	433.0	308.1	16.4	8.4	6.1	42.8	0.23	0.9	0.01	0.04	n.d.	11.4	1.79	17.3	20.1	102.2	n.d.	79.8	0.64
BHw-4	C	Jul-98	10	5.3	27.4	6.3	233.0	151.6	5.6	1.8	4.9	21.4	0.17	1.0	n.d.	0.05	n.d.	15.8	n.d.	9.9	16.7	21.4	n.d.	52.9	0.05
BHd-1	D	May-98	560	9.7	-153.2	0.5	194.2	199.3	52.0	1.2	n.d.	1.6	0.01	5.4	0.10	N.D.	0.14	18.7	2.27	8.9	2.1	64.1	31.5	0.7	10.68
		Jul-98		9.5	-152.0	1.3	213.0	176.3	47.1	0.7	0.0	4.5	0.01	5.2	0.07	0.11	0.12	18.1	2.55	5.8	1.5	56.4	24.0	0.0	9.96
BHd-2	D	May-98	810	9.5	-147.4	0.6	204.0	177.4	51.8	0.9	n.d.	2.7	0.02	3.4	0.11	N.D.	0.08	13.1	0.37	16.5	2.1	50.3	19.5	0.0	16.44
		Jul-98		9.4	-143.7	2.0	228.0	167.5	47.6	0.5	0.0	3.2	0.02	5.0	0.07	0.06	0.07	13.7	1.32	10.8	1.8	51.9	16.5	0.2	14.75
BHd-3	D	May-98	500	9.8	-159.0	0.7	208.0	201.8	54.4	1.0	0.0	1.9	0.03	4.4	0.15	N.D.	0.23	16.4	3.03	19.6	2.1	44.2	33.0	1.9	19.54
		Jul-98		9.6	-156.4	1.4	222.0	172.0	48.9	0.4	0.0	1.7	0.03	4.1	0.10	0.06	0.07	18.2	2.55	10.3	1.3	51.9	19.5	0.2	12.66
BHd-4	D	May-98	540	9.7	-154.3	0.7	235.0	191.6	55.8	0.8	n.d.	1.5	0.02	2.3	0.13	N.D.	0.13	15.2	0.03	9.7	3.4	58.0	33.0	0.1	11.58
		Jul-98		9.4	-246.8	0.8	237.0	189.2	54.4	0.3	0.0	1.7	0.02	1.7	0.10	0.03	0.08	24.2	0.26	6.7	3.5	61.0	24.0	0.2	11.03

1) D=deep groundwater, C=shallow groundwater, S=surface water; 2) EC=Electrical conductivity; 3) TDS=Total dissolved solids, n.d.=not detected; N.D.=not determined

Table 3. Descriptive statistics of physicochemical data for various kinds of waters from the Pungki area

Water type	Statistical variables	Drilling depth (m)	pH	Eh (mV)	DO (mg/l)	EC (μS/cm)	TDS	Dissolved constituents (mg/l)																	
								Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba	Li	Al	SiO ₂	H ₂ S	Cl	SO ₄	HCO ₃	CO ₃	NO ₃	F		
Surface water (n = 4)	mean	0.0	6.7	14.5	7.4	69.9	45.6	1.4	0.7	1.3	6.4	0.0	0.3	0.0	0.1	5.4	0.0	2.8	4.8	9.3	0.0	12.3	0.0	0.0	0.0
	median	0.0	6.7	14.8	7.3	65.0	45.0	1.4	0.7	1.1	6.2	0.0	0.3	0.0	0.1	5.5	0.0	2.9	4.8	8.9	0.0	11.1	0.0	0.0	0.0
	Std. Dev.	0.0	0.3	13.0	1.6	16.8	8.2	0.2	0.1	0.5	2.6	0.0	0.1	0.0	0.0	0.6	0.0	0.5	1.6	3.0	0.0	4.6	0.0	0.0	0.0
	Range	0.0	0.6	23.8	3.8	38.4	20.2	0.5	0.3	1.1	6.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.2	0.0	1.2	3.7	7.3	0.0	10.6	0.1	0.0	0.0
	Minimum	0.0	6.3	2.2	5.6	55.6	36.0	1.1	0.5	0.9	3.6	0.0	0.2	0.0	0.0	4.8	0.0	2.1	2.9	6.1	0.0	8.2	0.0	0.0	0.0
	Maximum	0.0	6.9	26.0	9.4	94.0	56.2	1.6	0.8	2.0	9.7	0.1	0.3	0.0	0.1	6.0	0.0	3.3	6.6	13.4	0.0	18.8	0.1	0.0	0.0
Shallow groundwater (n = 6)	mean	35.0	6.6	27.3	4.5	228.2	168.3	14.2	3.0	5.2	25.0	0.2	0.6	0.0	0.1	10.0	0.9	10.6	13.8	43.2	25.0	40.9	0.5	0.5	
	median	22.5	6.5	39.9	4.6	208.3	148.1	11.6	1.5	4.5	21.6	0.2	0.6	0.0	0.1	10.1	0.0	8.8	14.7	27.5	21.6	45.9	0.2	0.2	
	Std. Dev.	27.9	1.1	62.4	1.3	107.3	75.7	10.6	3.0	4.2	14.6	0.1	0.3	0.0	0.0	3.6	1.6	5.3	4.9	31.6	14.6	27.0	0.8	0.8	
	Range	60.0	3.3	176.9	3.6	293.1	220.3	25.2	7.6	11.5	32.8	0.2	0.8	0.1	0.1	9.8	3.9	12.8	13.1	80.8	32.8	76.5	2.0	2.0	
	Minimum	10.0	5.3	-90.6	2.7	139.9	87.7	3.3	0.8	1.4	10.0	0.1	0.2	0.0	0.0	6.0	0.0	4.5	7.0	21.4	10.0	3.3	0.0	0.0	
	Maximum	70.0	8.6	86.3	6.3	433.0	308.0	28.5	8.4	12.9	42.8	0.3	1.0	0.1	0.1	15.8	3.9	17.3	20.1	102.2	42.8	79.8	2.0	2.0	
Deep groundwater (n = 8)	mean	602.5	9.6	-164.	1.0	217.7	186.3	51.5	0.7	0.0	2.4	0.0	3.9	0.1	0.1	17.2	1.5	11.0	2.2	54.7	25.1	0.4	13.3		
	median	550.0	9.6	-153.	0.8	217.5	183.3	51.9	0.8	0.0	1.8	0.0	3.2	0.1	0.1	17.3	1.8	10.0	2.1	54.2	24.0	0.2	12.1		
	Std. Dev.	130.1	0.1	33.8	0.5	15.4	15.2	3.3	0.3	0.0	1.1	0.	1.4	0.0	0.1	3.5	1.2	4.7	0.8	6.4	6.6	0.6	3.3		
	Range	310.0	0.4	103.1	1.5	42.8	384.0	8.7	0.9	0.0	3.0	0.0	3.7	0.1	0.2	11.1	3.0	13.8	2.2	19.9	16.5	1.9	9.6		
	Minimum	500.0	9.4	-246.	0.5	194.2	167.4	47.1	0.3	0.0	1.5	0.0	1.7	0.1	0.1	13.1	0.0	5.8	1.3	44.2	16.5	0.0	10.0		
	Maximum	810.0	9.8	-143.	2.0	237.0	205.8	55.8	1.2	0.0	4.5	0.0	5.4	0.2	0.2	24.2	3.0	19.6	3.5	64.1	33.0	1.9	19.5		

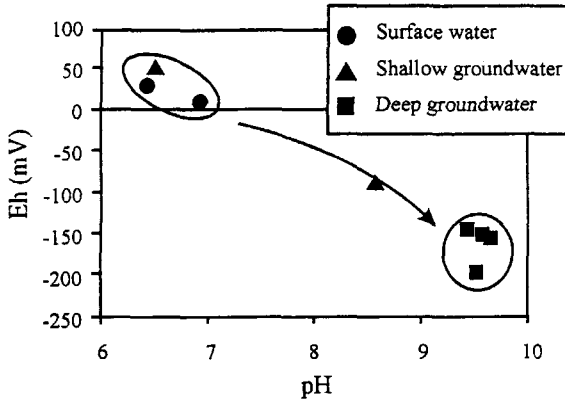


Figure 2. pH versus Eh diagram showing the variation of various kinds of water from the Pungki area. Each data represents the average value.

Sr의 양은 급격히 감소하는 특성을 나타낸다. K와 Al은 심도에 따른 변화가 뚜렷하지 않은데, 이는 함K 광물(주로 정장석)의 용해 반응이 아직 상당한 정도로 진행되지 않았음을 지시한다. 반면, 일부 천층 지하수에서는 K의 함량이 다소 높게 나타나고 있는데, 이는 농업 활동 등 인위적인 기원에 의한 것으로 사료된다. 따라서, 특정 양이온종들, 즉 Na, Li 및 Ba의 양적 변화는 천층 지하수와 심층 지하수를 구분짓는 중요한 성분으로 평가된다. 한편, 음이온 중에서는 심층 지하수로 갈수록 F와 용존 탄산염(DIC; $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) 및 Cl의 증가가 뚜렷하며, NO_3^- 와 SO_4^{2-} 는 급격히 감소한다(Table 3).

BHw-3 시료(건기인 5월 채수)를 제외한 본 지역의 천층 지하수는 비교적 높은 질산성 질소 함량(평균 10.8 mg/l)을 나타내고 있다. 특히, 창락 마을의 천층 지하수인 BHw-1 시료(Figure 1 참조)는 비교적 낮은 pH(5.9) 및 매우 높은 NO_3^- 함량(45.1 mg/l)을 갖는다. 7월(우기)에 채수된 천층 지하수 시료도 모두 비교적 낮은 pH(BHw-4 시료의 경우 5.3)와 높은 NO_3^- 함량(46.6~79.8 mg/l)을 갖는 것이 특징인데, 특이하게도 이들 시료는 높은 TDS 값을 나타내고 있다(Table 2). 천층 지하수, 특히 우기에 채수한 시료에서 나타나는 이러한 수질 특성은 지표 기원 산성 오염수의 유입 영향을 반영하는 것이다. 즉, 지역적·계절적으로 발생된 생활 오수 및 농축산업과 관련된 산성수가 지하로 유입되면서 비교적 낮은 pH 조건 때문에 표토 물질 및 기반암, 즉 탄산염 및 규산염 광물의 용해 반응이 다소 활발하게 진행된 결과로 생각된다.

SO_4^{2-} 의 함량 변화를 살펴 보면, 천층 지하수에서 가장 높고(최대값 20.1 mg/l; 7월 채수된 BHw-3) 심층 지하수에서는 다시 감소되고 있다(Figure 4D). 자연수내의 황산염의 대부분은 일차적으로 암석중의 황화광물(특히, 황철석)의 용해에 기원하는 것으로 알려져 있다. 본 지역의 경우, 심층 지하수로 향하면서, 특히 천층 지하수 시료인 BHw-3(시추 심도 70 m)를 지나면서 인지되는 황산염 이온의 양적 감소 현상은 다음과 같은 두가지 가능성으로 설명될 수 있다: (1) 2차 황산염 광물의 침전, (2) 무기적 과정 또는 박테리아에 의한 황산염 이온의 환원.

본 지역에 부존하는 심층 지하수의 독특한 수질 특성을 결정

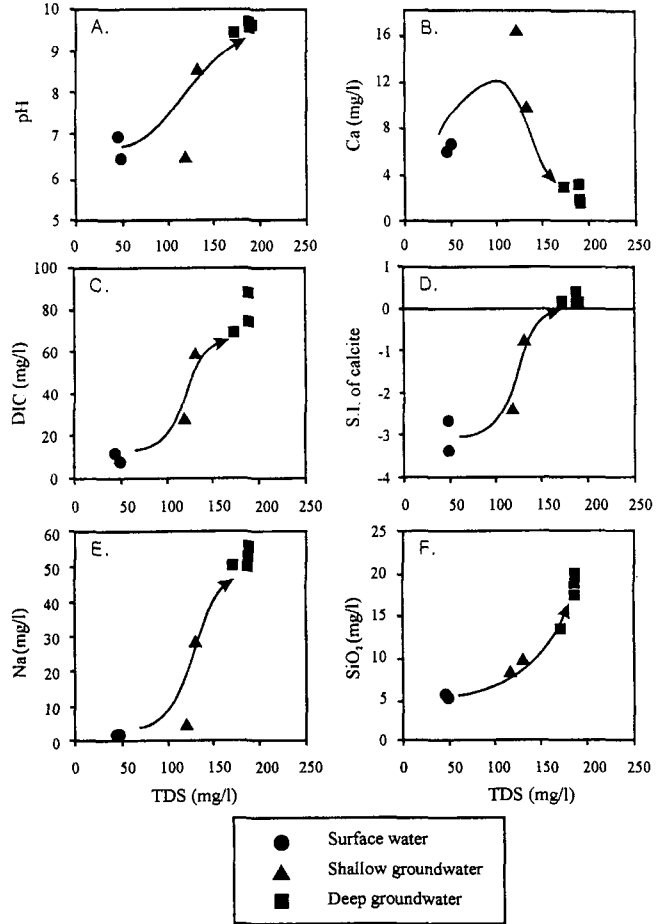


Figure 3. TDS versus pH (in A), Ca (in B), dissolved inorganic carbon (in C), saturation index of calcite (in D), Na (in E), and SiO_2 (in F) diagrams for various kinds of water samples from the Pungki area. Arrows indicate the probable evolution of water.

하고 있는 용존 황화수소(H_2S)의 함량은 시추공에 따라 다소의 차이가 있으나 최대 3.88 mg/l의 값을 보이며, 특히 1호공 및 3호공 심층 지하수에서 높은 함량으로 검출되고 있다(Tables 2, 3). 특이하게도 황화수소는 시추 심도 70 m인 천층 지하수(BHw-3)를 지나면서 검출되고 있는데, 위에서 기재한 바와 같이 본 심도 구간을 기준으로 SO_4^{2-} 의 함량은 심도 증가와 더불어 뚜렷히 감소한다. 본 지역의 경우, 비교적 낮은 지하 증온율에 비추어 볼 때 마그마 기원 함황화수소 기체의 존재 가능성은 매우 희박한 것으로 판단된다. 따라서, 본 지역의 심층 지하수에서 특징적으로 함유되는 용존 황화수소는, 자연수의 심부 순환, 즉 수/암 반응에 기인한 황산염 이온의 환원 반응($\text{S(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S(II)}$)에 의해 형성된 것으로 판단된다(Dowuona *et al.*, 1993; van Stempvoort *et al.*, 1994). 황산염-황화수소 산화/환원 반응에 대해서는 뒤에서 자세히 논의하고자 한다.

수질 유형과 계절적 변화 : 다변량 통계 분석

Figure 5는 주요 용존 이온종의 함량 변화를 보여주는 파이퍼

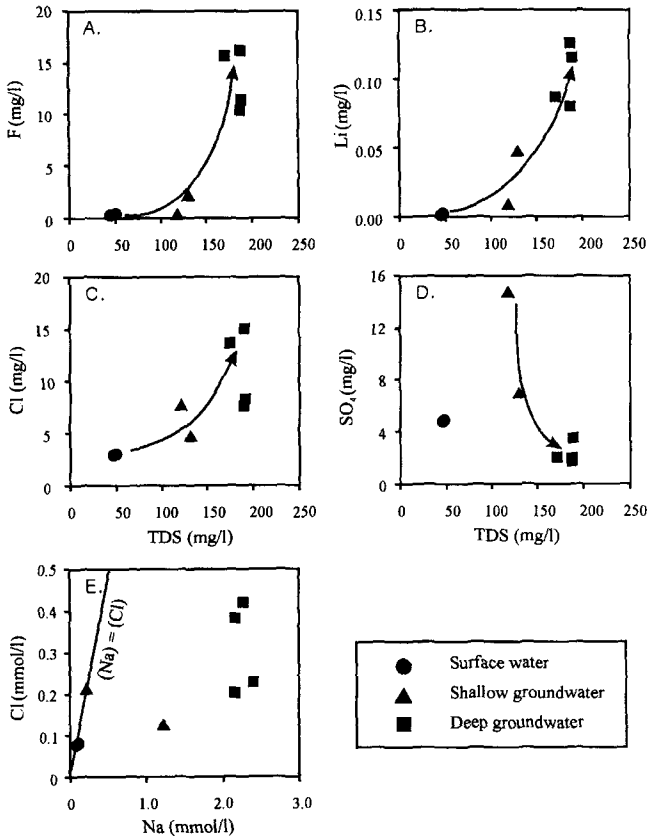


Figure 4. TDS versus F (in A), Li (in B), Cl (in C), and SO_4 (in D) diagrams, and Na versus Cl diagram (in E) for various kinds of water samples from the Pungki area. Arrows indicate the probable evolution of water.

다이아그램으로서, 용존 이온의 함량이 적은 지표수로부터 천층 지하수를 거쳐 심층 지하수로 변화함에 따라 'Ca(-Na)- HCO_3 ' 유형에서 'Ca- HCO_3 ' 유형을 거쳐 'Na- HCO_3 ' 유형으로 변화함을 뚜렷히 보여주고 있다.

물 유형을 정량적으로 구분하기 위하여 군집 분석(cluster analysis)을 수행하였다. 분석에 사용된 변수는 pH, Eh, EC, DO, Na, K, Ca, Mg, Ba, SiO_2 , DIC, Cl, F, NO_3 , SO_4 등 15개 변수의 표준화된 값이며, 유사성 측정은 유클리디안 제곱거리 (squared Euclidean distance) 방식, 군집화 방식은 평균 기준 결합(average linkage) 방식을 사용하였다. 분석 결과를 나타내는 덴드로그램(Figure 6)을 보면, 본 지역의 자연수는 크게 두 그룹으로 분류될 수 있다. 그룹 1에는 지표수 및 대부분의 천층 지하수가 포함되며, 그룹 2에는 모든 심층 지하수 및 일부 천층 지하수 시료(건기의 BHw-3)가 포함된다. 한편, 천층 지하수들은 pairwise 다이아그램에서의 도시 결과와 같이 지표수와 동일한 그룹으로 분류되고 있으며, 시료 채취 지점 및 채취 시기에 따라 세부적인 군집 변화를 보여준다. 따라서, 지표수 및 천층 지하수는 충분한 수/압 반응을 수반하지 않은, 즉 화학 조성이 지구화학적 반응 외 기타의 요인에 크게 좌우됨을 시사한다. 한편, 우기의 천층 지하수 시료 BHw-3는 어느 그룹에도 포함되지 않는데, 이는 계절적인 변화를 반영하는 것으로 판단된다.

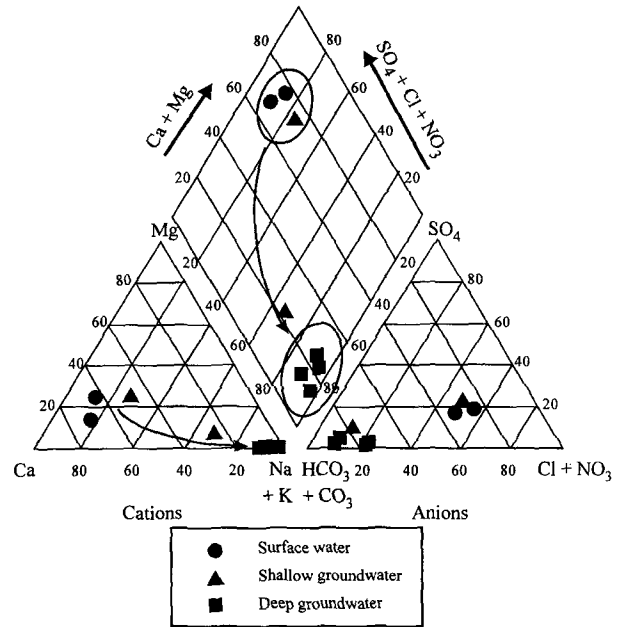


Figure 5. Piper's diagram showing the compositional characteristics of various kinds of waters from the Pungki area. Arrows indicate the probable geochemical evolution.

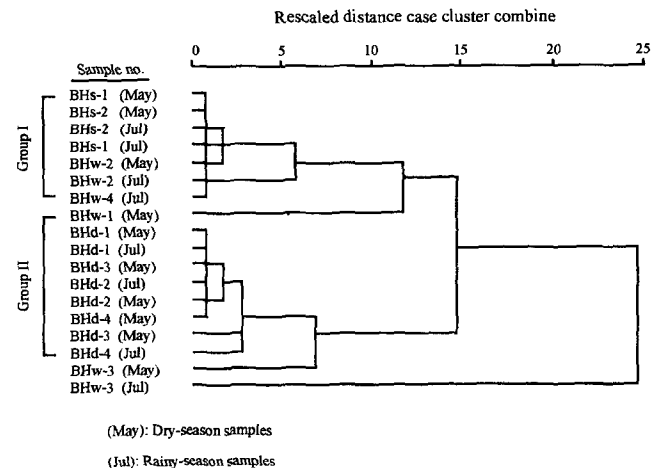


Figure 6. Dendrogram summarizing the result of cluster analysis for water samples from the Pungki area.

즉, 본 시료는 동적인 수문 순환계에 놓여 있어 그 수질 특성이 시간적으로 크게 변화됨을 시사한다.

수질 특성의 시간적(계절적) 변화 양상을 검토하고자 분산 분석을 실시하였다. 그 결과, 예측되는 바와 같이 계절적인 수질 변화는 지표수 및 천층 지하수에서만 나타나고 있으며 심층 지하수는 유의한 변화를 보이지 않았다. 이와 같은 결과는 본 지역의 천층 지하수와 심층 지하수의 수문 순환계가 대체적으로 서로 상이하게 독립되어 있음을 시사하는 것이다. 즉 천층 지하수의 경우에는, 지역적인 천층 수문 순환계에 놓여 있기 때문에 계절적인 요인 즉 강우량에 따른 지하수위와 유동 특성의 변화 및 농축산 폐수나 생활 오수 등 다양한 오염원의 첨가(특히 여름철) 등에 의해 수질 특성이 크게 변화됨을 보여준다.

천층 지하수 BHw-3 시료는 비교적 낮은 부존 심도(70 m)에도 불구하고, 5월(건기) 중에는 심층 지하수 처럼 비교적 높은 pH(8.6)와 용존 이온(특히, Na와 SiO₂) 및 황화수소 함량(3.88 mg/l)을 보여 주었다. 그러나 7월(우기)에는 천층 지하수의 전형적인 특징, 즉 탄산염 광물의 용해로 주도되는 수질 특성 및 지표 오염원에 의한 영향을 크게 반영하였다(실제로 K, Na, NO₃의 함량이 증가됨). 또한, 계절에 따라 Na, Cl 및 SO₄도 상대적으로 넓은 함량 변화를 보여주었다. 따라서, 본 천층 지하수 시료의 발달 구간은 심층 지하수로의 전이 환경에 놓여 있음을 알 수 있다. 즉, 본 대수 구간은 건기에는 본 지역에 발달하는 심층 지하수계의 영향을 주로 받지만, 계절적으로는 강우량의 영향을 많이 받아 지표수의 다량 충전이 야기되는 구간에 해당되는 것으로 판단된다.

심층 지하수의 수질 특성은 채취 지점과 계절에 관계 없이 매우 유사하며, 이는 천층 순환계와는 대체로 고립된 심층 순환 특성을 반영하는 것으로 판단된다. 본 지역 심층 지하수의 황화수소 함량은 2호공 및 4호공의 경우 0.5 mg/l 이하, 1호공 및 3호공의 경우는 5월에 2.27 및 3.03 mg/l과 7월에 모두 2.55 mg/l로 측정되었다. 따라서, 1호공 및 3호공의 심층 지하수가 보다 전형적인, 즉 천층 순환계와 더욱 분리된 심층 순환계의 특성을 반영하고 있는 것으로 사료된다.

지하 수문계의 분류 및 충전 특성 :
환경동위원소 연구

본 지역 부존 지하수의 기원과 충전 특성을 규명하기 위하여 물의 δD와 δ¹⁸O 분석(분석수는 각 10개) 및 삼중수소 분석(분석수는 6개)을 수행하였다. 그 결과는 Table 4 및 Figure 7에 정리되어 있다.

본 지역 자연수의 산소 및 수소동위원소 조성은 δD/δ¹⁸O의 관계 기울기가 8.17로서 강우 직선과 대체로 일치하고 있으며, 따라서 모두 강우 기원임을 알 수 있다. 부존 심도별 변화를 살펴 보면, 지표수(평균값: δD=-69.3%, δ¹⁸O=-9.9%), 천층 지하

수(평균값: δD=-66.9%, δ¹⁸O=-9.2%) 및 심층 지하수(평균값: δD=-79.3%, δ¹⁸O=-10.7%) 간에 유형별로 δD는 약 10%, δ¹⁸O는 약 1.5% 정도의 차이를 보이면서 뚜렷히 구분된다.

본 지역 자연수의 삼중수소 함량을 유형별로 보면, 지표수가 7.79 T.U., 천층 지하수가 5.66~6.22 T.U.(평균 5.94 T.U.) 및 심층 지하수가 0.0~0.2 T.U.(평균 0.11 T.U.)로서 뚜렷히 구분된다(Table 4). 따라서 앞서 기재한 바와 같이, 본 지역의 천층 지하수계와 심층 지하수계는 충전 특성이 매우 상이함을 알 수 있다. 핵 실험의 영향을 받지 않은 1950년대 이전의 강우에 대한 삼중수소 함량값(10 T.U.; James, 1988, Drever, 1998)과 국내 포항 및 대전 지역 강우의 연도별 삼중수소 함량 변화값(IAEA, 1992; Ahn and Koh, 1995; Koh *et al.*, 1996)을 이용하여 보면, 본 지역 심층 지하수의 충전 시기는 약 1920년대 이전인 반면 천층 지하수의 충전 시기는 비교적 최근(1990년대 이후)임을 알 수 있다.

삼중수소(T) 함량과 TDS와의 관계를 도시하면(Figure 7B), 두 변수간에 뚜렷한 음의 상관 관계를 보여주며 심층 지하수와 천층 지하수가 뚜렷히 구분된다. 따라서, 심층 지하수는 긴 체

Table 4. Oxygen, hydrogen, carbon and sulfur isotope data, and tritium contents of various kinds of waters from the Pungki area

Sample no.	Water type ¹⁾	δ ¹⁸ O (%)	δD (%)	δ ³⁴ S (%)	δ ¹³ C (%)	Tritium (T.U.)
BHs-1	S	-9.9	-69.6	N.D.	N.D.	N.D.
BHs-2	S	-9.8	-68.9	N.D.	N.D.	7.79
BHw-1	C	-9.0	-65.3	N.D.	N.D.	N.D.
BHw-2	C	-9.4	-67.4	3.1	N.D.	6.22
BHw-3	C	-9.2	-66.9	10.1	-14.52	5.66
BHw-4	C	-9.2	-67.8	N.D.	N.D.	N.D.
BHd-1	D	-10.5	-77.5	11.2	-13.75	0.12
BHd-2	D	-10.9	-80.1	N.D.	-10.67	0
BHd-3	D	-10.8	-80.2	N.D.	-13.97	0.2
BHd-4	D	-10.7	-79.2	11.5	-14.28	N.D.

1) D = deep groundwater; C = shallow groundwater; S = surface water
N.D. = not determined

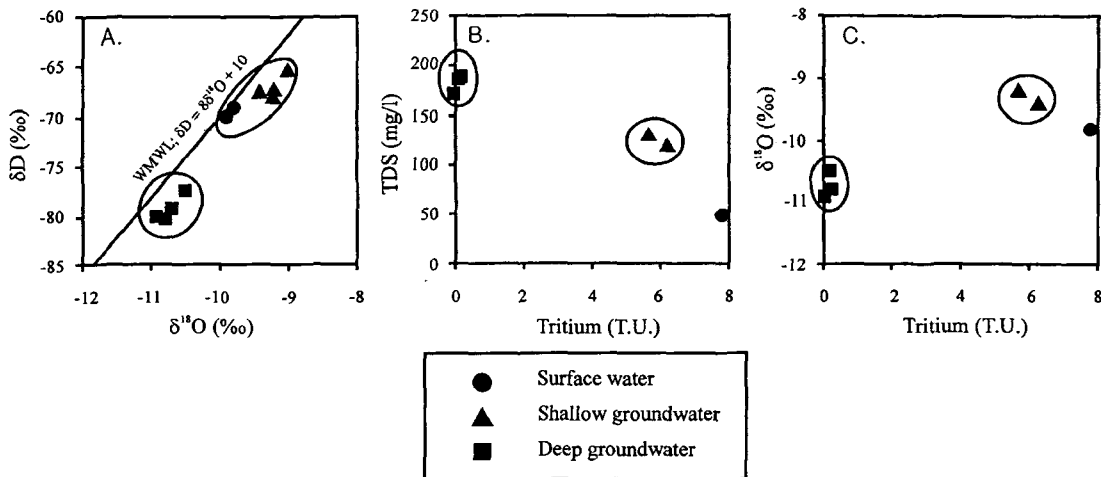


Figure 7. Diagrams showing the environmental isotopic characteristics of various kinds of water samples from the Pungki area. (A) δ¹⁸O versus δD diagram, (B) tritium content versus TDS diagram, (C) tritium content versus δ¹⁸O diagram.

류 시간(오랜 충전 연령) 동안에 그 만큼 충분한 수/암 반응을 수반하면서 TDS가 증가하였음을 알 수 있다. 한편, 광역적인 수문계의 화학 반응 체계는 계절별로는 변화되지 않는 특징을 보인다. 또한, 자연수의 상대적 충전 고도를 지시하는 $\delta^{18}\text{O}$ 와 상대적 충전 연령을 지시하는 삼중수소 함량(T) 사이의 관계를 살펴 보면(Figure 7C), 역시 천층 지하수와 심층 지하수가 뚜렷히 구분됨을 알 수 있다. 따라서, 충전 고도가 상대적으로 높은 심층 지하수는 보다 먼 거리의 열극 또는 공극을 따라 이동하면서 그만큼 긴 체류 시간 동안 수/암 반응을 충분히 한 것으로 해석된다.

특정 지역 지하수의 산소-수소 동위원소 조성 특성은 기원 강우의 충전 장소에 대한 정보를 제공해 준다. 김규환과 Nakai (1988)에 의하면, 국내 강우는 그 충전 고도가 100 m 상승함에 따라 산소동위원소비는 0.19‰, 수소동위원소비는 1.18‰의 비율로 감소한다고 보고하였다. 최근 Kim *et al.*(1998)도 비슷한 산소동위원소비의 고도 효과(-0.13‰/100 m)를 제시하였다. 한편 김규환과 Nakai(1988)에 의하면, 10월(늦가을)에 채수한 소백산 지역 강우의 동위원소값은 산소 -10.3‰ 및 수소 -72.7‰이다.

환경동위원소 연구 결과와 지형적 특성을 종합하여 보면, 본 지역 심층 지하수의 충전 장소는 북부의 소백산 일대일 것으로 판단된다. 강우의 동위원소값이 충전 연도별로는 변화되지 않았다고 가정하고 상기한 고도별 산소 동위원소 변화율을 고려하여 보면, 본 지역 심층 지하수의 충전 지역은 대부분이 고도가 높은 소백산(비로봉 1,439 m) 쪽으로, 천층 지하수는 고도가 낮은 창라리 일대(해발 약 300 m)로 판단된다. 따라서, 앞서 기재한 바와 같이 본 지역의 천층 및 심층 지하수는 그 충전 지역이 부분적으로 분리되어 있는, 즉 서로 고립된 수문계를 형성하고 있는 것으로 해석된다.

심층 지하수계의 수리지구화학적 진화 : 다변량 통계와 열역학적 해석 및 탄소-황 동위원소 연구

본 연구 지역 자연수의 반응 경로를 정량적 측면에서 살펴 보고자 다변량 통계 해석, 평형 열역학적 해석, 질량 보존 모델링 및 탄소-황 동위원소 분석 연구를 수행하였다. 이를 위하여 자연수의 반응계를 크게 규산염(및 탄산염)-H₂O-CO₂계와 SO₄-H₂S-H₂O계로 나누고, 각 계의 반응을 가수분해 반응과 산화/

환원 반응으로 나누어 고찰하여 보았다.

광물의 가수분해 반응

포화지수 : 특정 화학 반응, 즉 조암 광물의 용해/침전 반응의 가능성을 검토하고자 WATEQ4F 프로그램을 이용하여 광물의 포화지수(saturation index)를 계산하여 보았다(Table 5).

반응 속도가 비교적 빠른 방해석은 불포화 상태인 지표수로부터 천층 및 심층 지하수로 갈수록 포화 내지 과포화 상태로 변하고 있다. 이는 지표수 및 천층 지하수에서는 방해석의 용해 반응이 일어나고 있으나, 일정한 심도(대략 BHw-3 시료에 해당되는 70 m 부근) 이상에서는 평형 상태에 도달하여 더 이상의 용해 반응이 없음을 의미한다. 백운석(dolomite)은 모든 시료에 있어 불포화 상태에 있으며, 따라서 심층 지하수에서 나타나는 Mg 이온의 양적 감소는 탄산염 광물의 침전보다는 2차 변질 광물 격자로의 이온 교환에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, 주조성 조암 광물인 사장석은 모든 시료에서 불포화 상태에 있으며, 주요한 2차 변질 광물인 고령석(kaolinite)은 과포화(침전) 상태를 나타낸다. 석영과 비정질 실리카는 각각 과포화와 불포화 상태를 보인다. 녹니석과 로몬타이트(laumontite)는 심부로 진화하면서 용해 조건에서 침전 조건으로 바뀌며, 반면 깁사이트(gibbsite)는 침전 조건에서 재용해 조건으로 바뀌고 있다. 따라서, 본 지역의 암반 대수층에서 일어나는 화학 반응은 주로 규산염 광물이 2차 점토 광물로 바뀌는 비조화(incongruent) 용해 반응이며, 순환 심도가 깊어지고 수/암 반응의 정도가 커짐에 따라 각기 상이한 반응에 의해 수질 특성이 지배되고 있음을 알 수 있다.

상안정 관계 : 수/암 반응의 진화 경로를 예측하기 위하여, 포화지수의 계산으로부터 유추된 화학 반응을 근거로 Wolery (1983)의 열역학 자료를 이용하여 광물의 상안정도를 도출하였다(Figure 8). 그 결과, 심층 순환이 진행됨에 따라 지하수의 화학성은 1차 규산염 광물의 안정 영역을 향하여 점차 진화하고 있음을 보여 준다. 즉, 심층 지하수로 향하면서 점차 고령석의 안정 영역을 지나 알바이트의 안정 영역으로 진화하고 있으며(Figure 8A), 이는 포화지수로부터 유추된 결과와 잘 일치한다. 또한, 심층 지하수는 로오몬타이트 및 미사장석과 녹니석의 안정 조건을 향하여 점차 진화하고 있다(Figure 8B, C, D). 이와 같은 사실은 규산염 광물의 용해 반응이 평형에 도달할 정도로 충분히 진행되고 있음을 시사하며, 따라서 심부 대수층 내에서

Table 5. Calculated saturation indices (S.I.) of water samples with respect to some minerals

Sample no	Water type ¹⁾	Quartz	Albite	Anorthite	Muscovite	Chlorite	Laumontite	Analcime	Silica	Gibbsite	Kaolinite	Pyrophyllite	Calcite	Gypsum	Barite	Dolomite
BHs-1	S	0.12	-5.55	-7.65	5.02	-22.08	-3.73	-7.00	-1.24	0.55	1.63	3.47	-3.37	-3.61	0.06	-7.26
BHs-2	S	0.82	-4.42	-5.11	7.11	-15.40	-1.46	-5.82	-1.25	1.12	2.76	5.29	-2.65	-3.64	-0.14	-5.82
BHw-1	C	0.13	-4.32	-6.79	6.40	-20.95	-3.03	-5.77	-1.20	0.88	2.37	5.00	-2.60	-2.69	0.46	-5.53
BHw-2	C	0.25	-3.95	-5.55	7.05	-17.66	-1.54	-5.52	-1.09	1.01	2.87	5.66	-2.34	-2.81	0.35	-5.54
BHw-3	C	0.33	-1.36	-2.44	7.96	0.80	1.75	-3.01	-1.01	0.53	2.05	4.89	-0.17	-3.34	0.43	-1.02
BHd-1	D	0.51	-0.41	-2.34	7.02	0.70	2.23	-2.24	-0.84	-0.27	0.76	3.91	0.39	-4.54	0.74	-1.21
BHd-2	D	0.38	-1.00	-3.01	6.04	-1.54	1.30	-2.71	-0.96	-0.40	0.31	3.26	0.21	-4.48	0.68	-1.28
BHd-3	D	0.50	-0.29	-2.43	7.23	1.42	2.21	-2.12	-0.86	-0.18	0.94	3.72	0.14	-4.79	0.66	-1.33
BHd-4	D	0.44	-0.73	-2.90	5.75	-1.00	1.35	-2.47	-0.88	-0.58	0.11	3.83	0.15	-4.55	0.53	-1.66

1) D = deep groundwater, C = shallow groundwater, S = surface water

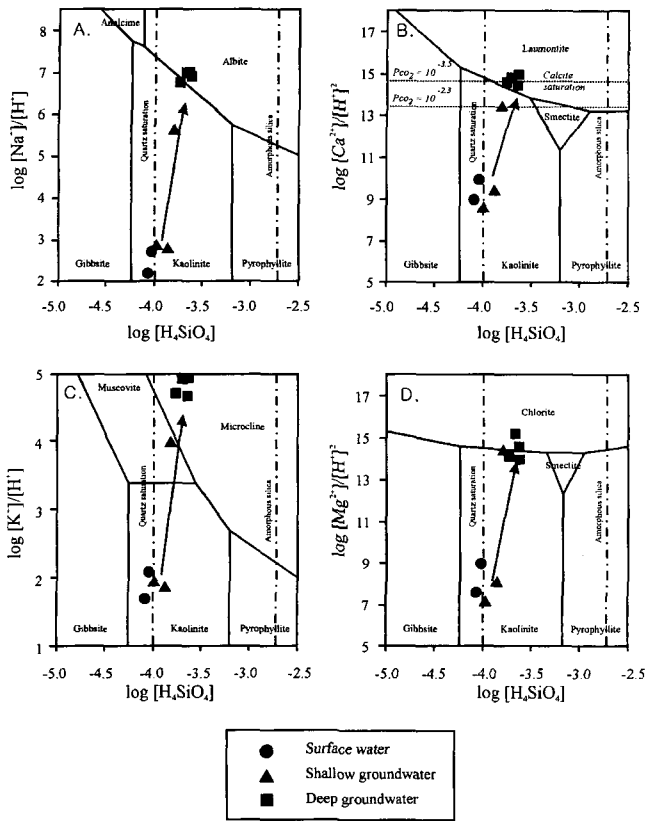


Figure 8. Diagrams showing the stability relationships of some silicate minerals in the system Na₂O (or CaO, K₂O and MgO)-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at 298 K and 1 atm. Plots show the geochemical conditions of various kinds of water samples from the Pungki area.

지하수의 체류 시간이 상당히 길었음을 나타낸다. 그러나 포화 지수의 검토 결과와는 달리, 일부 규산염 광물의 용해 반응이 심층 지하수에서 과포화 상태에 도달하고 있음을 보여주는데, 이러한 현상은 사용한 열역학 자료의 불확실성(특히, 점토광물의 경우) 및 실제 광물 조성의 불균질성 등에 기인하는 것으로 판단된다(Rogers, 1987, 1989; Coudrain-Ribstein and Gouze, 1993).

요인 분석 : 심층 지하수의 수질 특성의 변화 요인을 확인하기 위하여 R-모드 요인 분석(R-mode factor analysis)을 수행하였다. 그 결과, 전체 분산의 약 86%를 설명해 주는 3개의 베리맥스 회전 요인이 도출되었다(Table 6). 요인 1은 TDS에 관한 요인으로 설명되는데, pH, Na, DIC의 높은 양(+)의 적재량과 Ca와 DO의 높은 음(-)의 적재량을 나타내며, 전체 분산 중 약 43%의 설명력을 지닌다. 이 요인은 심층 지하수에 있어 TDS를 증가시키는 주요한 화학 반응을 표현하는 것으로서 규산염 광물(주로 사장석)의 산성 가수분해 및 방해석의 침전과 용존 산소의 소모(환원 반응)로 해석되며, 이는 심층 지하수에서의 수리지구화학적 용존 이온 거동과도 잘 일치한다. 요인 3은 약 19%의 설명력을 가지며, Cl 및 F의 높은 양의 적재량과 SiO₂의 높은 음의 적재량을 나타내고 있다. 심층 지하수에서 Cl과 F 함량의 동시 증가는 함수 광물(주로 운모류)의 OH기를 치환한

Table 6. Results of factor analysis for deep ground-waters from the Pungki area

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Commonalities
pH	0.840	0.366	0.231	0.892
log DO	-0.820	0.245	-0.003	0.734
Na	0.792	-0.585	0.009	0.979
Log Ca	-0.741	0.312	0.005	0.649
Ba	-0.155	0.916	0.006	0.868
log SiO ₂	0.227	-0.004	-0.773	0.651
DIC	0.699	-0.109	-0.637	0.906
log SO ₄	0.463	-0.822	-0.148	0.913
log F	0.008	0.003	0.951	0.914
H ₂ S	0.111	0.949	0.001	0.913
log Cl	0.289	0.004	0.949	0.987
TDS	0.969	0.000	-0.008	0.945
Eigen value	5.038	2.996	2.316	
Percent of variance	41.980	24.996	19.303	
Cumulative percent	41.980	6.945	86.248	

Cl과 F의 용해로 설명되며, 따라서 본 지역 심층 지하수에서는 운모류의 용해를 포함한 상당한 정도의 수/암 반응이 진행되었음을 시사해 준다. 즉, 요인 3은 심층 순환 수문계를 간접적으로 지시하는 요인으로 해석된다. 요인 2는 H₂S와 Ba의 양의 적재량과 SO₄의 음의 적재량을 보이며 전체 분산의 약 25%의 설명력을 가진다. Ba에 대한 지화학적 설명은 어려우나, H₂S와 SO₄ 사이의 관계는 위에서 언급되는 바와 같이 황중의 산화/환원을 시사하는 것으로 판단된다.

질량 보존 모델링 : NETPATH 프로그램(Plummer *et al.*, 1990)을 이용한 질량 보존 모델링을 통하여 심층 지하수에서의 주요 지구화학적 반응을 정량화해 보았다. 모델링에 포함된 원소는 C, S, Ca, Mg, Na, K, Si 및 Fe이며, 투입된 광물상은 사장석, 방해석, 백운모, 흑운모, 녹니석, 실리카, 황철석, 고령토, 일라이트, K-스펙타이트, Mg-스펙타이트, Ca-스펙타이트 및 로몬타이트(laumontite)이다. 주요 조암 광물의 화학 조성은 전자현미분석(EPMA) 결과 또는 이상 조성치를 투입하였으며, 점토 광물 등 2차 변질 광물의 경우는 NETPATH의 기준값을 적용하였다(Table 7). 이화학 및 열역학적 해석 결과에 근거하여, 사장석, 방해석, 흑운모, 고령토, 일라이트 및 CO₂는 모든 모델에서 반드시 나타나는 물질로 규정하였으며, 사장석과 흑운모는 반드시 반응(용해)되는 종으로, 반면 로몬타이트는 반드시 침전되는 종으로 것으로 처리하였다. 반응 초기의 자연수는 비교적 심도가 깊은 천층 지하수 시료 BHw-3를, 최종 생성물은 심층 지하수 시료 BHd-3를 대상으로 하였다. 모델링 결과, 가능한 28개의 모델 중에서 질량 보존의 측면에서 가능한 4개의 모델이 제시되었다(Table 8).

모델링 결과를 보면, 전체적으로 심층 지하수는 방해석의 침전이 일어나는 조건에 있으며, 사장석의 용해 반응이 수질 특성을 지배하고 있음을 알 수 있다. 또한, 본 지역 심층 지하수에서의 수질 특성과 용존 이온 거동은 사장석, 흑운모 및 고령토가 물과 이산화탄소와 반응하면서 방해석, 일라이트 및 로몬타이트를 생성하는 반응에 의해 설명될 수 있음을 보여 준다. 특히, 모델 4의 경우에는 사장석의 용해가 기타 규산염 광물(흑운모

Table 7. Constraints and phases used in mass balance modeling for groundwater evolution in the Pungki area

Constraints	
C, S, Ca, Mg, Na, K, Si, Fe	
Phase	
Dissolution only	
Plagioclase(Ca _{0.258} Na _{0.711} Al _{1.242} Fe _{0.002} Si _{2.752} O ₈)	Fix
Biotite(K _{0.985} Na _{0.053} Ca _{0.001} Fe _{1.233} Al _{1.433} Si _{2.712} O ₁₀ (OH) ₂)	Fix
Precipitation only	
Laumontite(CaAl ₂ Si ₄ O _{12.4} · H ₂ O)	Fix
Dissolution or Precipitation	
Kaolinite(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	Fix
Illite(K _{0.6} Mg _{0.25} Al _{2.33} Si _{3.5} O ₁₀ (OH) ₂)	Fix
Ca-smectite(Ca _{0.167} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂)	
Mg-smectite(Mg _{0.167} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂)	
K-smectite(K _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂)	
Na-smectite(Na _{0.33} Al _{2.33} Si _{3.67} O ₁₀ (OH) ₂)	
Chlorite(Na _{0.069} K _{0.011} Ca _{0.001} Fe _{1.233} Al _{1.433} Si _{2.708} O ₁₀ (OH) ₈)	
Muscovite(K _{0.94} Na _{0.045} Mn _{0.053} Fe _{0.064} Al _{2.47} Si _{3.124} O ₁₀ (OH) ₂)	
Calcite(CaCO ₃)	Fix
Pyrite(FeS ₂)	
Silica(SiO ₂)	
Carbon dioxide(CO ₂)	Fix

Fix = always be input in the modeling

Table 8. Results of NETPATH modeling, showing the appropriate geochemical evolution from shallow groundwater (sample BHw-3) to deep groundwater (sample BHd-3)

Model 1; "Shallow groundwater" + 1.405 Pl. + 0.103 CO ₂ + 0.155 Kaol. + 0.028 Bt. + 0.013 Ms. = "Deep groundwater" + 0.353 CaCO ₃ + 0.222 Illite + 0.9181 Laum. + 0.044 Pyrite
Model 2; "Shallow groundwater" + 1.413 Pl. + 0.077 CO ₂ + 0.249 Kaol. + 0.127 Bt. = "Deep groundwater" + 0.327 CaCO ₃ + 0.222 Illite + 0.884 Laum. + 0.094 Chl. + 0.044 Pyrite
Model 3; "Shallow groundwater" + 1.411 Pl. + 0.014 CO ₂ + 0.277 Kaol. + 0.033 Bt. = "Deep groundwater" + 0.246 CaCO ₃ + 0.069 Illite + 0.831 Laum. + 0.228 Mg-smec. + 0.044 Pyrite
Model 4; "Shallow groundwater" + 1.401 Pl. + 0.167 CO ₂ + 0.294 Kaol. + 0.033 Bt. + 0.091 K-fd. = "Deep groundwater" + 0.417 CaCO ₃ + 0.222 Illite + 0.984 Laum. + 0.044 Pyrite

Bt. = biotite, Kaol. = kaolinite, K-fd. = K-feldspars, Laum. = Laumontite, Mg-smec. = Mg-smectite, Pl. = plagioclase.

와 K-장석)의 용해에 비해 두드러지게 나타나는데, 이는 전술한 광물의 용해 속도의 차이와도 잘 일치한다.

탄소 동위원소 : 규산염 광물의 비조화 용해 반응에 참여하는 탄산염 이온의 기원과 수리지구학적 진화 경로를 규명하기 위하여, 5개의 지하수 내에 용존되어 있는 용존 탄산염을 대상으로 탄소 동위원소 연구를 수행하였다(Table 4). δ¹³C_{PDB} 값을 보면, 천층 지하수 BHw-3는 -14.52%, 심층 지하수는 -10.67~ -14.28% (평균 -13.17%)의 비교적 좁은 범위의 값을 나타내었다. 한편, 본 지역 지하 대수층의 탄산염계는 이산화탄소 기체의 공급이 부분적으로 이루어지고 있는 소위 '부분적 폐쇄계(partial closed system)'로 판단된다.

열역학적 해석에 의해 확인된 바와 같이, 비교적 심도가 깊은 (70 m) 천층 지하수 BHw-3의 탄소동위원소 조성은 대기화 토양 기원 CO₂에 의한 방해석의 용해에 기인한 용존 탄산염의 동

위원소 조성을 반영하고 있을 것으로 판단된다. 이를 확인하고자, 다음과 같은 탄소동위원소 질량 보존식(Hadzišehovic *et al.*, 1995)을 적용하여 보았다: δ¹³C_{HCO3(BHw-3)}} = [δ¹³C_{CO2(soil)}} × mDIC_{(BHw-2)}}* + δ¹³C_{CaCO3}} × mCa²⁺_{(BHw-3)}}*] / mDIC_{(BHw-3)}}* (here, * = calculated by WATEQ4F). 토양층의 δ¹³C_{CO2}}는 -25‰로 가정하였으며(Pearson and Hanshaw, 1970), 용해 방해석의 동위원소값은 심도가 낮은 천층 지하수 BHw-2(15 m) 지역에서 획득한 방해석의 동위원소값(약 -7‰)을 이용하였다. 계산 결과, BHw-3 시료의 이상적인 탄소동위원소값은 약 -14.3‰이며, 이는 실제의 측정값(-14.5‰)에 근접하고 있다(Table 9).

한편, 방해석에 대해 포화 내지 과포화 상태를 보이는 심층 지하수(BHd 계열)에서는 천층 지하수로부터의 탄산염의 부분적인 공급과 방해석의 재침전에 의한 탄산염의 제거에 의해 복합적으로 그 탄소동위원소 조성이 결정될 것으로 판단된다. 이 과정은 다음과 같은 질량 보존식으로 평가될 수 있다(Andrews *et al.*, 1994): δ¹³C_{HCO3(BHd)}} = [δ¹³C_{CO2(soil)}} × mDIC_{(BHw-2)}}* + δ¹³C_{HCO3(BHw-3)}} × mDIC_{(BHw-3)}}* - (δ¹³C_{CaCO3}} - lnα_{CaCO3-HCO3}}**)] / mDIC(BHd), here * = calculated by WATEQ4F, and ** = lnα_{CaCO3-HCO3}}. 계산 결과를 보면, 전형적인 심층 지하수들의 이론적인 탄소동위원소값은 -14.5에서 -11.4‰이며(Table 9) 이 값은 실제의 동위원소 측정값(-14.3~-10.7; Table 4)에 근접하고 있다.

따라서, 본 지역 심층 지하수에서의 탄산염계의 지화학적 거동은 동위원소적으로 가벼운 지표 기원 토양 CO₂의 부분적인 유입과 더불어 방해석의 용해 후 재침전에 의하여 좌우되고 있음을 알 수 있다. 반면, 천층 지하수계에서는 단순히 토양 CO₂에 의한 방해석의 용해 반응에 의해 조절되고 있다. 아울러, 상기한 동위원소적 접근에서는 천층 지하수로부터 공급되는 용존 탄산염과 토양 CO₂ 사이의 혼합비를 고려하지는 않았으나, 지하수문계에서의 탄산염계의 거동 특성을 정량적으로 평가하는데 매우 유용하게 활용될 수 있음을 보여준다.

산화/환원 반응 : 황화수소/황산염의 기원 및 거동

열역학적 해석 : 앞서 기재한 R-모드 요인 분석 결과, 총 25%의 설명력을 갖는 요인 2는 H₂S와 Ba의 높은 양의 적재량과 SO₄의 높은 음의 적재량을 보이고 있다. 이 요인은 2차 황산염 광물의 침전 또는 황산염 이온의 환원으로 해석될 수 있다. 포화지수 계산 결과 심층 지하수는 중정석(barite)에 대하여 포화(침전) 상태를 보이고 있다(Table 5). 그러나, Ba과 SO₄의 적재

Table 9. Comparison between analyzed and theoretically calculated carbon isotope values (δ¹³C_{PDB}) for shallow and deep groundwaters from the Pungki area

Sample no.	Water type ¹⁾	Analyzed	Calculated ²⁾
BHw-3	C	-14.52	-14.31
BHd-1	D	-13.75	-11.39
BHd-2	D	-10.67	-14.47
BHd-3	D	-13.97	-13.28
BHd-4	D	-14.28	-11.65

1) D = deep groundwater; C = shallow groundwater

2) See text for the calculation method

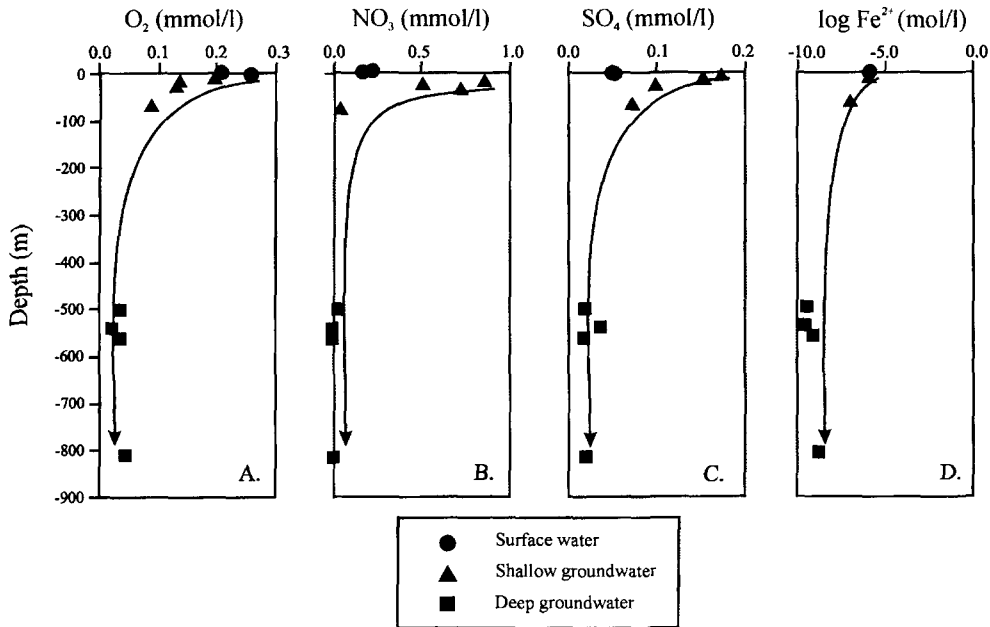


Figure 9. Concentration variations of some redox-sensitive species (O₂, NO₃, SO₄, and Fe²⁺) with respect to the sampling depth for water samples from the Pungki area. The Fe²⁺ contents were calculated using the program WATEQ4F.

량이 서로 반대인 점으로 보아 중정석의 침전이 황산염 이온을 제거하는 주된 반응이었다고는 생각될 수 없다. 따라서 요인 2는 황산염의 환원을 지시하는 것으로 해석된다. 이를 확인하기 위하여 열역학적 해석을 시도하였다.

Eh, 용존산소(DO; O₂), NO₃⁻, Fe(II), SO₄²⁻, H₂S 등 산화/환원 반응을 반영하는 성분들의 채수(부존) 심도별 변화를 살펴 보면(Figure 9), 일반적인 환원 순서, 즉 산소(O₂ → H₂O), 망간(Mn⁴⁺ → Mn²⁺), 질산염(N(V)O₃⁻ → N(III)H₄⁺), 철(Fe³⁺ → Fe²⁺), 황산염(S(VI)O₄²⁻ → H₂S(-II) 및 황화물), 탄소(C⁴⁺ → C⁴⁻) 및

물(H₂O → H₂)의 순서와 대체로 부합되고 있다. 이러한 사실을 기초로 하여, 화학종의 산화/환원 안정 조건을 나타내는 Eh-pH 관계도를 도시·검토하여 보았다(Figure 10). 모든 채수 시료는 질산염이 암모늄염으로 환원되는 조건을 보여주며(Figure 10A), 심층 지하수는 모두 철 화학종 중 철수산화물(Fe(OH)₃) 이 안정한 영역에 놓인다(Figure 10B). 즉, 심층 지하수 환경에서는 규산염 광물(흑운모) 또는 황철석의 용해에 의해 공급된 철(II) 이온이 철(III) 수산화물로 산화·침전되는 조건임을 시사한다. 이러한 철 산화 반응에 의해 공급된 자유전자(e⁻)는 황

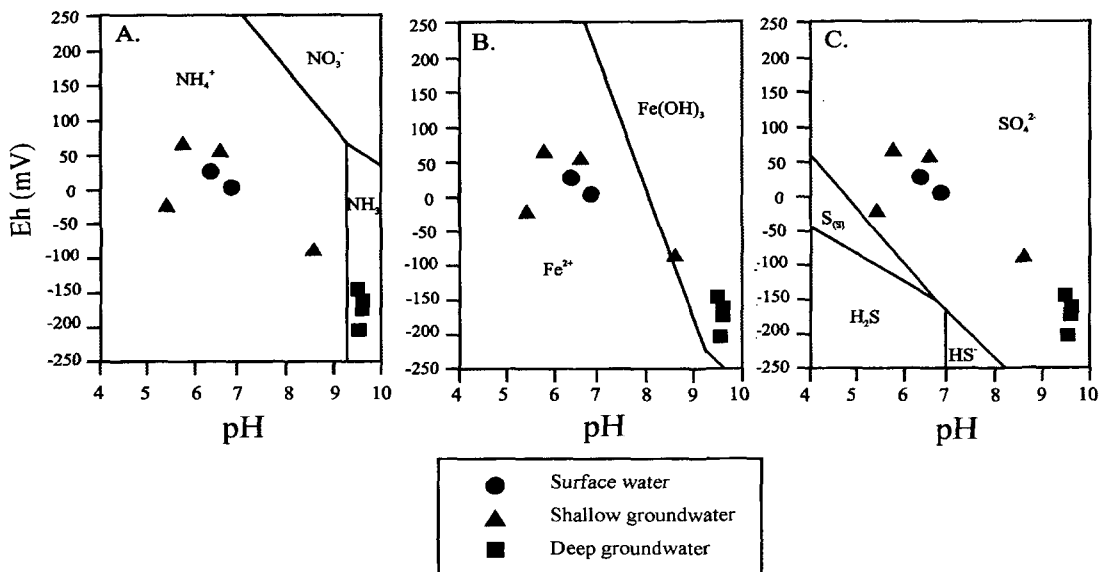


Figure 10. Eh versus pH diagrams showing the redox conditions (at 25°C) in the systems NH₄-NH₃-NO₃ (in A), Fe(II)-Fe(OH)₃ (amorphous) (under the ΣFe = 10⁻⁶ mol/l; after Drever, 1998) (in B), and S-SO₄-H₂S-HS (under the ΣS = 10⁻² mol/l; after Stumm and Morgan, 1996) (in C). Plots show the geochemical conditions of water samples from the Pungki area.

산염의 부분적인 환원 반응(황화수소의 생성)을 유도하였을 것으로 생각된다.

반면, 황 화학종의 안정 관계를 보면(Figure 10C) 모든 시료가 황산염(SO₄)의 안정 영역에 도시되고 있다. 그러나, 이러한 결과가 황산염의 환원을 설명할 수 없다고는 생각되지 않는다. 왜냐하면, 환원 반응의 단계적 진행과 더불어 자유전자(e⁻)의 활동도는 감소하게 되며 이에 따라 잔류 화학종의 환원 반응의 발생 비율도 점차 감소하게 되므로, 일반적으로 지하 대수층에서 측정되는 Eh 값은 통상 최대값으로 과평가되기 때문이다(Edward and Bruce, 1988). 본 지역에서도 Eh 값이 과평가되었을 가능성이 있으며, 따라서 실제의 Eh 조건을 고려한 안정 조건은 황산염/황화수소 반응 경계 또는 그 아래에 위치할 것으로 생각된다.

황 동위원소: 본 지역 지하수의 황 동위원소비($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ relative to CDT standard) 분석 결과, 천층 지하수(3.1~10.1%)와 심층 지하수(평균 11.3%) 간에 차이를 보이고 있다(Table 4). 이러한 현상은 다음과 같은 두가지 가능성으로 설명될 수 있다. 첫째, 두 유형의 지하수 간에 황산염의 기원 물질이 달랐을 가능성이 있다. 즉, 천층 지하수의 SO₄는 주로 인위적인 지표 기원 물질로부터, 반면 심층 지하수의 경우는 황철석의 산화로부터 기원하였을 가능성이 있다. 둘째, 지하수가 지표에서 천층을 지나 점차 심층으로 순환하는 동안 수문 환경(특히 Eh)의 변화가 수반되면서 황산염이 황화수소로 환원된 결과, H₂S/SO₄ 사이의 동위원소 분별이 일어났을 가능성이 있다.

첫번째 가능성의 경우에 지표 기원 황산염의 황 동위원소 조성은 3.1%(BHw-2 시료의 값) 내외였을 것이다. 그러나, 천층

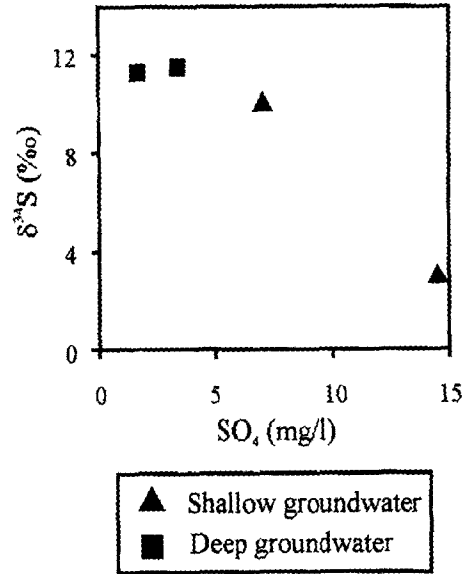


Figure 11. $\delta^{34}\text{S}$ versus SO₄ diagram for shallow and deep groundwaters from the Pungki area.

지하수 시료 BHw-3(5월 건기에 채수)의 황동위원소 조성은 10.1%로서 동일한 천층 지하수 간에 큰 조성 차이를 보이고 있다. 또한 본 지역의 지하수에서는 황산염의 농도 감소와 더불어 황 동위원소비의 증가가 인지되며(Figure 11), 앞서 기재한 바와 같이 심층 지하수로 가면서 황산염의 농도 감소와 황화수소의 농도 증가가 뚜렷하다. 황화수소/황산염의 상대 농도 변화

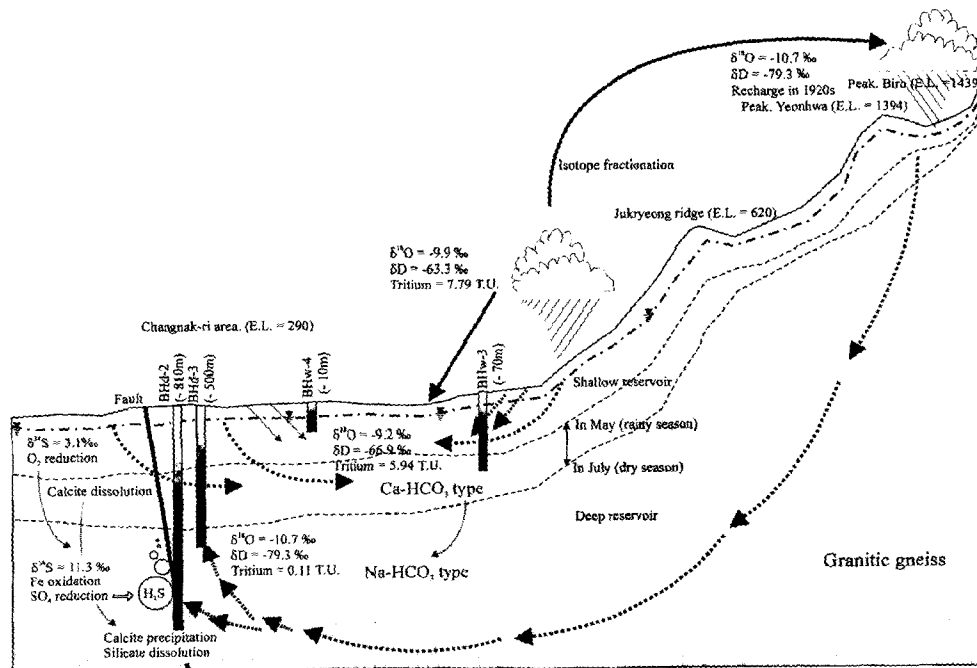


Figure 12. A sketch showing the proposed model for hydrogeologic and hydrogeochemical setting of the groundwater system in the Pungki area. Probable circulation paths (determined by environmental isotope data) of the deep groundwater (wells BHd-2 and BHd-3) and shallow groundwater (wells BHw-3 and BHw-4) are shown as thick dashed arrows. The characteristics and major causes of hydrogeochemical and environmental isotopic evolution of groundwater during the circulation and water/rock(gneiss) interaction are also shown as thin dotted arrows. See text for details.

에 수반되는 황 동위원소비의 이러한 변화는 황산염의 환원 반응에 따른 황 동위원소 분별 효과로 설명될 수 있다. 즉, 황산염의 환원에 의해 황화수소가 점차 증가되면서 동위원소적으로 무거운 ^{34}S 가 황산염 쪽으로 더욱 분배됨에 따라 잔류 황산염의 황 동위원소비는 점차 커진 것으로 해석된다. 이때, 유기 탄소의 산화 또는 황 환원 박테리아의 활동이 개입되면 그 효과는 더욱 커지게 된다(Orr, 1974, 1977; Edmunds *et al.*, 1984; Chapelle *et al.*, 1988; Kimblin and Johnson, 1992). 본 지역의 경우 황산염의 환원제로서 유기 탄소의 존재를 정량적으로 확인하지는 못했지만, 탄소 동위원소 조성 특성으로 보아 토양층으로부터 유기 탄소가 공급되고 있음이 예상된다. 아울러 앞서 기재한 바와 같이, 함철 광물의 가수분해 과정에 방출된 철(II) 이온도 황산염의 환원제로서 역할을 하였을 것으로 생각된다 (Edward and Bruce, 1988).

결 론

경북 영주시 풍기읍 일대의 선캠브리아기 변성암류 지역에 부존하는 지하 수문계에 대한 수리지구화학적 특성 규명을 위하여, 지표수, 천층 지하수(심도 70 m 미만) 및 심층 지하수(심도 500~810 m)를 대상으로 수리화학 및 환경 동위원소 분석 연구를 수행하였다.

본 지역의 자연수는 지표수에서 천층 지하수를 거쳐 심층 지하수로 변화(순환)함에 따라 $\text{Ca}(-\text{Na})-\text{HCO}_3$ 유형에서 $\text{Na}-\text{HCO}_3$ 유형으로 진화하고 있으며, 아울러 pH와 TDS는 체계적으로 증가하는 반면 Eh와 DO는 감소하는 경향을 보인다. 지표수 및 천층 지하수 구간에서 일어나는 주요한 화학 반응은 방해석의 용해 및 일부 지표 기원 오염 물질의 유입이며, 특히 천층 지하수의 수질은 계절적인 변화에 상당한 영향을 받고 있다. 심층 지하수에서는 방해석에 대하여 포화 상태에 도달하였으며, 사장석과 운모류 등 규산염 광물의 비조화 용해 반응과 황산염의 환원 반응(황화수소의 생성)이 지배적으로 일어나고 있다. 따라서, 심층 지하수에서는 Na, Li, Ba, Cl, F 및 H_2S 의 함량이 증가되고 있으며 SO_4 의 함량은 현저히 감소하고 있다.

물의 유형과 심층 지하수에서의 주요 반응을 도출하기 위하여 다변량 통계 분석을 수행한 결과, 본 지역의 수질은 크게 지표수-천층 지하수 및 심층 지하수의 두 그룹으로 명확히 분류되며, 천층 지하수의 수질은 다소 분산성이 강하다. 심층 지하수의 수질 특성은 총 86%의 설명력을 가지는 세가지 요인으로 설명되어 지는데, 이들은 각각 사장석의 용해/방해석의 침전, 황산염의 환원, 운모류의 가수 분해로 요약하여 설명된다.

광물의 포화지수와 상안정도에 대한 열역학적 해석을 통하여 수/암 반응에 의한 심층 지하수의 진화 경로를 확인한 결과, 심층 지하수에서는 방해석의 침전 반응이 일어나고 있으며, 지표수가 천층 지하수를 거쳐 심층 지하수로 진화할수록 고령도의 안정 영역을 지나 로몬타이트, 녹니석 및 알바이트의 안정 조건으로 변화하고 있음을 확인하였다. 또한 본 지역의 심층 지하수에서 특징적으로 함유되는 황화수소는 철(II) 이온 또는 유기탄소의 산화에 수반된 황산염의 환원 반응에 의해 생성되고 있음이 확인된다. 이와 같은 해석 결과는 질량 보존 모델링 및 황-탄

소 동위원소 연구 결과와도 잘 일치하고 있다. 한편, 본 지역 부존 지하수의 탄소 동위원소 조성($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -14.5 \sim -10.7\%$)은 토양 CO_2 에 의한 방해석(열수 기원)의 동적인 용해 및 재침전 반응에 의해 조절되는 반면, 황 동위원소 조성($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4(\text{CDT})} = 3.4 \sim 11.5\%$)는 황산염의 환원 반응에 의해 조절되고 있음을 지시한다.

산소-수소 동위원소 분석 연구에 의하면, 본 지역의 지하수는 모두 충진 강우에서 기원하였다. 심층 지하수는 소백산 일대의 고지대에서 충진한 강우로부터 기원하여 광역적인 심층 수문 순환계를 이루고 있으나, 천층 지하수는 주로 창락리 일대의 저지대에서 충진된 강우로부터 기원하여 심층 지하수계와는 수문학적으로 다소 분리된 부분적인 폐쇄계를 이루고 있는 것으로 판단된다. 삼중수소 분석 결과, 천층 지하수계와 심층 지하수계의 충진 시기는 1950년대 이전과 이후로서 확연히 구분됨이 확인되었다. 따라서, 천층 지하수계와는 달리 심층 지하수계는 심부 순환, 즉 긴 체류 시간을 통하여 상당한 정도로 규산염 광물의 가수 분해 반응을 수반하고 있는 것으로 해석된다.

이상과 같은 해석 결과를 종합하여, 본 지역에 부존하는 수문 순환계의 수리지질학적 및 수리지구화학적 특성을 요약하면 Figure 12와 같다. 이 모델은 국내의 선캠브리아기 변성암 지역 지하수계에도 잘 적용될 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 1997년도 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비(과제명: 북부 소백산육괴의 지각진화와 환경지질)의 지원에 의해 이루어졌다. 아울러 수질 및 동위원소 분석은 전략광물자원 연구센터의 부분적인 지원을 받았다.

참고문헌

- 김규한, Nakai, N., 1988, 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성, 지질학회지, 24, p. 37-46.
- 나춘기, 이무성, 이인성, 박희열, 김옥배, 1997, 전주 죽림지역 온천수의 화학적 및 동위원소적 특성, 자원환경지질, 30, p. 25-33.
- 이인호, 이재영, 김통권, 1997, 대구시 지하수의 수질에 대한 지하학적 연구, 자원환경지질, 30, p. 327-340.
- 이종운, 김선준, 전용원, 1996, 영천도수터널 주변 지하수의 수리지구화학, 한국자원공학회지, 33, p. 210-224.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997a, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성, 지하수환경, 4, p. 199-211.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997b, 대수층 지질 및 온도에 따른 국내 지하수의 지구화학적 특징 -화강암질암내 지하수와 비교연구-, 지하수환경, 4, p. 212-222.
- 이종혁, 이상훈, 장태우, 1989, 한국지질도 풍기 지역 도폭(1:50000) 및 설명서, 국립지질조사소, p. 1-6.
- 전효택, 이희근, 이종운, 이대혁, 류동우, 오석영, 1997, 동해신광산 터널굴착공사와 관련된 지표수 및 지하수의 유동변화에 대한 조사연구(II) -수리지구화학적 고찰, 지하수환경, 4, p. 27-40.
- 정찬호, 고용권, 김수진, 김천수, 1995, 삼광광산 편마암에서의 수리지구화학 및 물-암석 상호반응, 지질학회지, 31, p. 91-105.
- Ahn, J. S. and Koh, Y. K., 1995, The tritium monitoring of pre-

- precipitation and dating of groundwater in Korea, *Fusion Technology*, 28, p. 793-796.
- Andrews, J. N., Fontes, J.-C.H., Aranyosy, J. F., Dodo, A., Edmunds, W. M., Joseph, A. and Travi, Y., 1994, The evolution of alkaline groundwaters in the continental intercalaire aquifer of the Irharazer Plain, Niger, *Water Resour. Res.*, 30, p. 45-61.
- APHA, AWWA and WEF, 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater(18th ed.), Washington D.C., APHA Pub.
- Chapelle, F. H. and Knobel, L., 1985, Stable carbon isotopes of HCO₃ in the Aquia Aquifer, Maryland: evidence for isotopical heavy source of CO₂, *Ground Water*, 23, p. 592-599.
- Chapelle, F. H., McMahon, P. B. and Lovley, D. R., 1988, Some impact of bacterial metabolism on the groundwater geochemistry of deep coastal plain aquifers, *Proceeding of the Groundwater Geochemistry Conference*, p. 153-174.
- Coudrain-Ribstein, A. and Gouze, P., 1993, Quantitative study of geochemical process in the Dogger aquifer, Paris Basin, France, *Appl. Geochem.*, 8, p. 495-506.
- Dowuona, G. N., Mermut, A. R. and Krouse, H. R., 1993, Stable isotope geochemistry of sulfate in relation to hydrogeology in southern Saskatchewan, Canada, *Appl. Geochem.*, 8, p. 255-263.
- Drever, J. I., 1998, *The geochemistry of natural water: surface and ground water*, Prentice Hall, p. 130-158.
- Edmunds, W. L., Miles, D. C. and Cook, J. I., 1984, A comparative study of sequential redox processes in three British aquifers, *IAHS(Intl. Assoc. Hydrogeol. Sci.)-AISH(Assoc. Intl. Sci. Hydrogeol.) Publ.*, 150, p. 55-70.
- Edward, I. and Bruce, H. F., 1988, Evaluation of ground-water redox condition in basalt aquifers of the Handford site, southeast Washington, *Proceeding of the Groundwater Geochemistry Conference*, p. 219-243.
- Giggenbach, W. F. and Gouguel, R. L., 1989, Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharge, Fourth ed., Report CD2401, Chemistry Division, DSIR, New Zealand, p. 3-33.
- Hadzisehovic, M., Dangic, A., Miljevic, N., Sipka, V. and Golobocanin, D., 1995, Geothermal-water characteristics in the Srdulica Aquifer, *Ground Water*, 33, p. 112-123.
- IAEA(International Atomic Energy Agency), 1992, Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitation, *Technical Reports Series No. 331*, IAEA, Vienna, 781p.
- James, I. D., 1988, *The geochemistry of natural waters (2nd ed.)*, Prentice Hall Inc., New Jersey, 379p.
- Kim, S.R., Yun, S.T. and Chae, G.K., 1998, Hydrogeochemical characteristics of groundwater from the Youngcheon diversion tunnel: preliminary results, *Proceedings of Symp. Korea Inst. Mineral & Energy Resour. Eng.*, April 1998, p. 38-43.
- Kimblin, R. T. and Johnson, A. C., 1992, Recent localised sulphate reduction and pyrite formation in a fissured Chalk aquifer, *Chem. Geol.*, 100, p. 119-127.
- Koh, Y. K., Kim, C. S., Jeong, C. H., Bae, D. S. and Park, M. E., 1996, Hydrogeochemistry in the Chungyang area, Korea, In *Conference Proceedings of the International Conference on Deep Geological Disposal of Radioactive Waste*, Canadian Nuclear Society, Sept. 16-19, 1996, Manitoba.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J. and Whittmore, D., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 1727-1740.
- Orr, W. L., 1974, Changes in sulfur content and sulfur isotope ratios during petroleum maturation -Study of Big Horn basin Paleozoic oils, *Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull.*, 50, p. 2295-2318.
- Orr, W. L., 1977, Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas, In *Campos, R. and Goni, J., Eds., Advances in Organic Geochemistry*, Enadimsa, Madrid, p. 571-597.
- Pearson, F.Jr. and Hanshaw, B. B., 1970, Sources of dissolved carbonate species in ground water and their effects on carbon-14 dating, In *Isotope Hydrology 1970*, Vienna, International Atomic Energy Agency, p. 271-285.
- Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee, R. W. and Hanshaw, B. B., 1990, Geochemical Modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming, and South Dakota, *Water Resour. Res.*, 26, p. 1981-2014.
- Rogers, R. J., 1987, Geochemical evolution of groundwater in stratified-drift and arkose bedrock aquifers in north central Connecticut, *Water Resour. Res.*, 23, p. 1531-1545.
- Rogers, R. J., 1989, Geochemical comparison of ground water in area of New England, New York, and Pennsylvania, *Groundwater*, 27, p. 690-712.
- Stumm, W. and Morgan, J. J., 1996, *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rate in natural waters*, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 148-206.
- van Stempvoort, D. R., Hendry, M. J., Schoenau, J. J. and Krouse, H. R., 1994, Sources and dynamics of sulfur in weathered till, western glaciated plains of North America, *Chem. Geol.*, 111, p. 35-56.
- White, A. F. and Chuma, N. J., 1987, Carbon and isotopic mass balance models of Oasis Valley-Fortynmile Canyon groundwater basin, southern Nevada., *Water Resour. Res.*, 23, p. 571-582.
- Wolery, T. J., 1983, EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations: users guide and documentation, UCRL-53414, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Yun, S. T., Koh, Y. K., Kim, C. S. and So, C. S., 1998a, Geochemistry of geothermal waters in Korea: environmental isotope and hydrochemical characteristics I. Bugok area, *Econ. Environ. Geol.(Korea)*, 31, p. 185-199.
- Yun, S. T., Koh, Y. K., Choi, H. S., Youm, S. J. and So, C. S., 1998b, Geochemistry of geothermal waters in Korea: environmental isotope and hydrochemical characteristics II. Jungwon and Munkyeong areas, *Econ. Environ. Geol.(Korea)*, 31, p. 201-213.