

전주 죽림지역 온천수의 화학적 및 동위원소적 특성

나춘기* · 이무성** · 이인성*** · 박희열**** · 김옥배****

Hydrochemical and Isotopic Properties of the Thermal Spring Water from Chonju Jukrim District, Korea

Choon-Ki Na*, Mu-Seong Lee**, In-Sung Lee***, Hee-Youl Park**** and Oak-Bae Kim****

ABSTRACT : The purpose of this study is to examine the feasibility of using stable isotopes as a hydrologic tracer, and to elucidate the groundwater circulation system and the source of S component dissolved in thermal water of the Chonju Jukrim thermal spring district based on the O, H and S isotopic variabilities of environmental materials including bedrock, rainwater, surface water, shallow subsurface water and thermal spring water. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD of subsurface waters and surface water show highly restricted range and plotted on the same meteoric water line as a $\delta\text{D}=8\delta^{18}\text{O}+19$ line, and deviate from the mean annual isotopic composition of the rain water but are analogous to those of rain waters precipitated during winter season, indicating that ground waters are originated from the meteoric water and are strongly affected by the seasonal variation of air mass. Thermal spring waters are more depleted in $\delta^{18}\text{O}$ and δD than those of shallow ground water and surface water. It can be explained by the difference of recharge area. The hydrochemical properties of subsurface waters and surface water divide into two groups: Ca (HCO_3)₂ type including shallow subsurface water and surface water, and Na (HCO_3) type of thermal spring waters. The $\delta^{34}\text{S}$ values of thermal spring water show very high positive and quite distinct from those of shallow subsurface water and surface water that are similar to those of bed rocks, indicating that sulfate dissolved in thermal spring water has not only a terrigenous origin, but also originates partially from the foreign source containing very heavy $\delta^{34}\text{S}$ component such as an ancient sea water. However, the presence of H_2S can not be ignore the affect of the isotopic fractionation to explain the heavy $\delta^{34}\text{S}$ of thermal spring water. Overall, the Oxygen and Hydrogen stable isotopes can identify the source and the circulation system of the natural waters and the S-isotopes can provide a crucial clue on tracing the dissolved material transports in the circulation system of the natural water.

서 론

현대 산업사회의 발달과 인구 증가에 의한 필요 수자원량의 증가와 각종 오염원의 배출량 증가로 인한 지표수질 악화로 지표수 자원이 한계에 이르게 됨에 따라 지하수 자원의 확보 및 지하수질 보존문제는 물의 안정적 공급을

위해서 필수불가결한 문제가 되고 있다.

지하수의 개발과 지하수의 오염은 과학적 개념에서 인식되고 다루어져야 할 중요한 환경문제이다. 과거 이 두문제는 서로 다른 분야로 인식되어져 왔지만 이들은 서로 복잡하게 연관되어 있기 때문에 상호간의 이해없이 해결될 수 없다. 따라서, 지구표층계에서 일어나는 자연수 순환과정을 파악하는 것은 최근 더 심각해지고 있는 물 문제를 이해하고 대처함에 있어서 매우 중요한 과제이다. 그러나, 자연수 순환계를 지배하는 요인이 대기권-수권-암석권-생물권을 포함하는 다권계이며 또한 이러한 요인들은 밀접하게 상호 관련되어 있어 자연수 순환계의 파악 및 이에 유입된 환경영향인자의 기원을 추적하는데 많은 어려움을 초래한다. 최근 이러한 다권 순환계를 대상으로 하는 연구에서 안정동위원소 (Krouse, Case, 1981; Peterson *et al.*,

* 목포대학교 환경공학과 (Dept. of Environmental Sciences, Mokpo National Univ., Muan 534-729, Korea)

** 한국자원연구소 (Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejon 305-350, Korea)

*** 기초과학지원연구소 (Korea Basic Science Institute, Taejon 303-333, Korea)

**** 전북대학교 자원공학과 (Dept of Mining and Mineral Resources, Chonbuk National Univ., Chonju 561-756, Korea)

1985; Kitamura *et al.*, 1993; 나춘기 등, 1995a) 및 방사성 동위원소 (Grautein, Armstrong, 1983; Åberg *et al.*, 1990; Nakano *et al.*, 1993; 나춘기 등, 1995b) 가 유효한 물질순환의 추적자로서 이용되고 있다. 자연수중에 포함되어 있는 환경동위원소는 O ($\delta^{18}\text{O}$), H (δD), C ($\delta^{13}\text{C}$), N ($\delta^{15}\text{N}$), S ($\delta^{34}\text{S}$) 등 안정동위원소와 ^3H , ^{14}C , ^{87}Sr 등 방사성 기원의 동위원소가 있으며, 이들 동위원소는 자연수의 기원, 자연수의 순환, 자연수의 오염원 추적, 자연수와 주변암석의 반응, 자연수의 연령측정 등에 광범위하게 이용되고 있으며 그 결과에 대해 매우 신뢰성이 높은 것으로 인정되고있다.

이 연구는 지하수의 건전한 개발과 지하수질의 보존 및 오염방지 등 지하수 자원관리를 위해 기초적 자료가 되는 대기수-지표수-지하수 간에 일어나는 자연수 순환과정을 추적하므로써 환경동위원소의 유용성을 검토하고 체계화할 목적으로 유황천으로 알려진 전주 죽림온천지구를 사례연구 대상으로 하고 지표수, 천부 지하수, 심부 온천수 및 주변 암석권의 물리·화학적 특성 및 산소, 수소, 황 동위원소를 분석하고 각 수계의 기원 및 상호관련성을 고찰하였다.

지형 및 지질구조

죽림온천 지역은 육천지향사대 중 남부에 속하는 지역으로 지형은 대체로 습곡대의 방향과 평행한 NE-SW 방향의 능선을 이루나, 화산암류의 분포지에서는 불규칙한 산악지형을 보여주고 있다. 본 지역은 대체로 평야가 적고 대부분이 산지로 이루어져 있으며, 주요한 산봉은 옥녀봉 ($\Delta 578$.

7 m), 갈미봉 ($\Delta 539.9$ m), 피재재 ($\Delta 422.5$ m) 탁지봉 ($\Delta 420$ m), 상은봉 ($\Delta 403$ m) 등으로 북동-남서 방향으로 연이여져 있다. 이 지역의 수계는 전주천 상류와 그 지류들로 이루어져 있는데, 북서류하여 만경강으로 유입된다.

이 지역에 분포하는 암석은 백악기 퇴적암 및 안산암으로 구성되어 있으며, 그 외에 소규모의 석영반암이 관입해 있다. 백악기 퇴적암류는 소위 진안통에 속하는 암석들로 상부 백악기의 하부에 속하며 대체로 사암, 응회암질 사암 및 셰일로 구성되어 있으며, 대부분 조사지역 북동-남서방향으로 대상분포하고 있다 (Fig. 1). 이 지역의 대표적인 암석인 셰일은 약간의 변성작용을 받은 셰일으로써 매우 세립의 퇴적물이 속성작용을 받아 퇴적암화한 후, 내부에 형성된 틈새를 탄질물이 충전한 매우 치밀한 조직을 보인다. 일반적으로 이러한 암석조직에서는 절리 (틈)가 존재하지 않는 한 지하수의 이동은 극히 제한을 받기 때문에 이 지역에서 지하수가 풍부하게 존재한다는 것은 지하에 많은 절리 혹은 파쇄대가 발달되어 있다는 것을 의미한다.

죽림온천 지역의 지질구조는 N20~50E와 N50~70W로 발달된 배사 (anticline) 형태의 습곡구조에 의해 규제되어 있어 압축력과 장력에 의해 퇴적층이 횡압력을 받았음을 시사하며 이로 인해 많은 절리가 발달되어 있다 (Fig. 2). 주 구성암인 셰일의 절리형태는 주로 판상절리로 이루어졌다. Fig. 3은 죽림온천 지구를 개발할 때 조사된 시추 주상도를 바탕으로 작성한 지하 지질구조로서 죽림온천 지구에는 두개의 지하수대가 존재하고 이들 상하반은 모두 암질상 불투수 제한층일 것이므로 양 대수층은

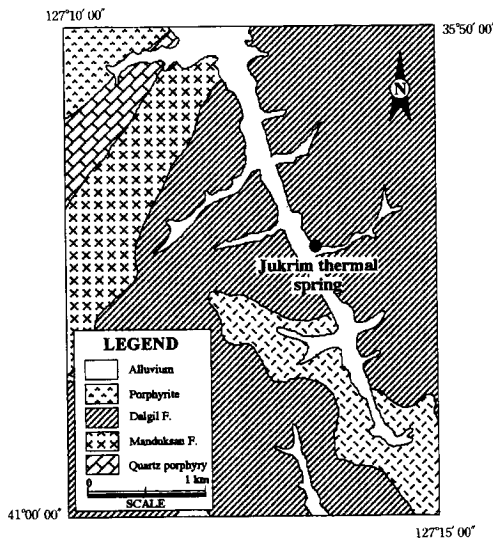


Fig. 1. Geologic map of Chonju Jukrim area.

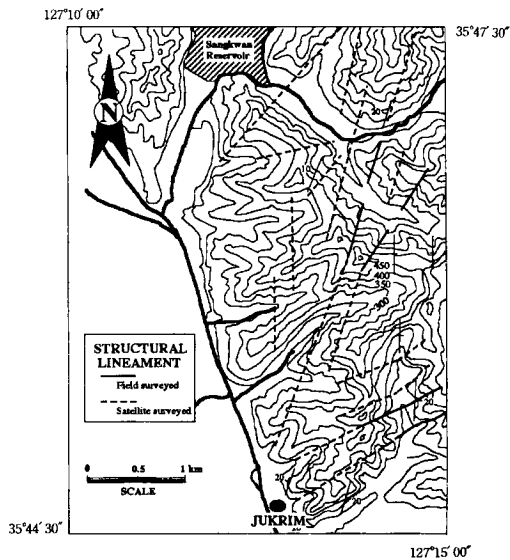


Fig. 2. Map showing structural lineaments developed in Chonju Jukrim area.

모두 피압 대수층 또는 제한 대수층임을 시사한다. 그러나 만일 지표에서 조사한 것처럼 지하에도 절리의 발달이 양호하다면 두개의 대수층 사이에 존재하는 암석층은 누수 제한층일 가능성이 높다 (동력자원연구소, 1990).

실험방법

각 죽림 온천공 5개 지점의 지하수, 왕대밭 식당의 지하

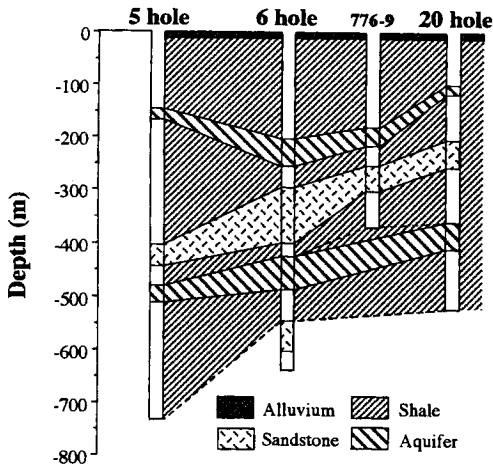


Fig. 3. Map showing the underground geology inferred from boring cores of Jukrim area.

수, 인근 하천의 하천수, 인근의 용출수를 세정된 플라스틱 용기에 10 l를 채수, 실험실로 운반한 후, 0.45 μm 여과지로 여과하여 부유물질을 제거하였다. 시료채취 위치도는 Fig. 4와 같다. 시간 경과에 따라 시료 용기 벽면에 양이온이 흡착되거나 화학 원소들 간의 변질을 방지하기 위해서 양이온 분석시료에는 농질산을 가해 pH를 2이하로 조정하였다. 시료 채취 이후 분석까지 모든 운반 및 저장은 아이스박스과 냉장고를 이용하여 저온상태를 유지하였다.

수소이온농도 (이하, pH), 산화-환원전위 (이하, Eh), 수온, 전기전도도 등 지하수의 물리적인 특성은 portable pH-Eh meter와 conductivity meter를 이용하여 현장에서 직접 측정되었으며, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ 등 양이온의 정량분석은 ICP-AES 및 AAS를, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻를 포함하는 음이온 분석은 Ion Chromatography (IC)를 각각 이용하여 수행하였다. HCO₃⁻는 페놀프탈레인 용액과 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합용액을 이용하여 alkalinity를 적정법으로 구한 후 계산에 의해서 얻었다.

수소와 산소 동위원소의 분석시료는 온천수 및 지하수의 경우 채수시 오염을 최소화하기 위해서 수증펌프를 이용하여 최소 10분이상 양수한 후 가능한 한 대기와 접촉하지 않도록 원수관에서 100 ml/ 유리병에 채취하여 현장에서 완전 밀봉하였다. 하천수의 경우 가능한 한 생활하수의 오염을 방지하기 위해 촌락의 영향이 없을 것으로 판단되는

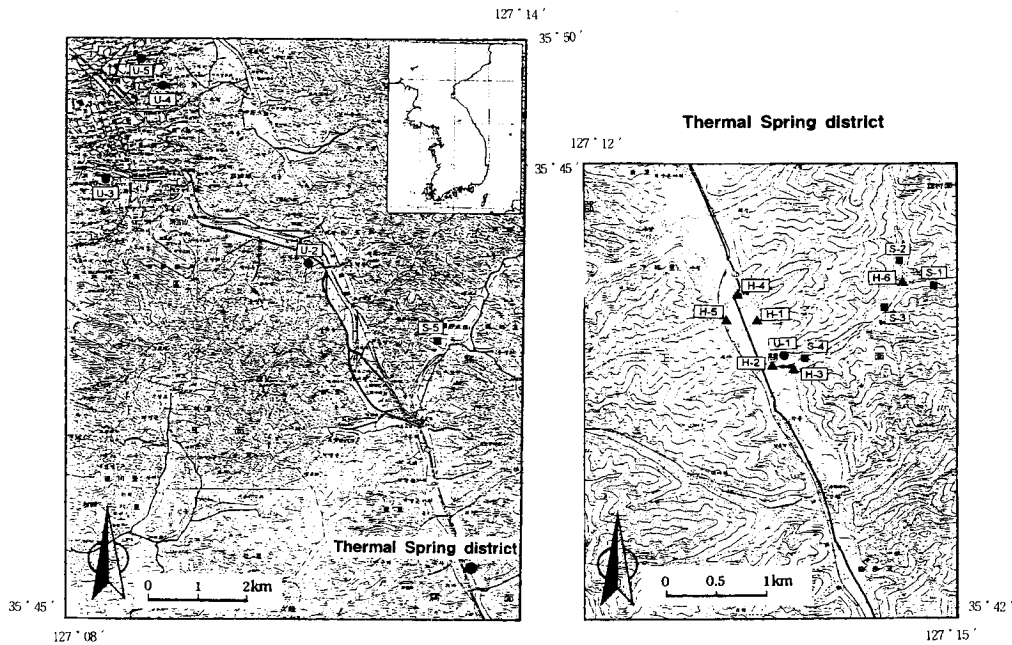


Fig. 4. Map showing the sample sites for subsurface and surface water samples.

주변 산의 상부 계곡에서 채취하여 밀봉한 후 운반하였다. 산소 동위원소는 CO₂-H₂O 평형법 (Epstein, Maeda, 1953)으로, 그리고 수소 동위원소는 아연에 의한 환원법 (Coleman *et al.*, 1982; Kendall, Coplen, 1985)으로 시료를 전처리한 후 기초과학연구원 센터의 질량분석기 VG ISO-TECH PRISM II로 산소와 수소 동위원소비를 측정하였다. 측정값은 표준평균해수 (SMOW)에 대한 천분률편차 δD_{SMOW} (‰)와 $\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰)로 나타냈으며 분석정밀도는 $\delta^{18}O$ 는 $\pm 0.1\%$, 그리고 δD 는 $\pm 1\%$ 이었다.

황동위원소 측정용 시료는 수소와 산소 동위원소용 분석시료 채취지점과 동일지점에서 20 l 플라스틱 용기에 채취하여 실험실로 운반, 적정량의 시료에 적량의 10% 염화바륨 (BaCl₂) 용액을 첨가하는 전처리방법 (나춘기 등, 1995b)으로 용존 SO₄²⁻를 황산바륨 (BaSO₄)형태로 침전, 농축하였다. 이렇게 황산바륨으로 추출된 황은 최종적으로 이산화황 (SO₂)으로 변환시켜 상기 질량분석기를 이용하여 동위원소비를 측정하였다. 결과는 국제표준시료 CDT에 대한 천분률편차 $\delta^{34}S_{CDT}$ (‰)로 나타냈다. 분석의 정밀도는 동일시료의 반복측정에 의해 $\pm 0.3\%$ 정도로 추산되었다.

결과 및 고찰

원소화학적 특성

죽림 온천수 및 하천수, 천층 지하수의 물리적 특성 및 양이온과 음이온의 화학분석 결과와 각 원소의 epm을 Table 1에 나타내었다.

심층 지하수인 온천수와 천층 지하수 및 하천수의 물리적 특성을 서로 비교해보면, 온도, 전기전도도 (EC)는 하천수가, 용존산소 (DO)는 심층 지하수인 온천수가 각각 최저치를 보이고 천층 지하수가 양자의 중간치 정도를 나타내고 있다. 이들 특성은 각 지하수의 저류지인 대수층의 심도차이를 직접적으로 반영한 결과라고 판단된다. 그러나 pH와 Eh는 온천수가 pH>8.0, Eh<-150으로 알칼성 및 환원환경을 나타내는 반면 천층 지하수는 pH 6.8, Eh -11로 주변 하천수 (pH 7.15, Eh -39)에 비해 약간 산성-산화환경을 나타내고 있다. 이러한 특성을 온천수와 천층 지하수의 대수층의 지구화학적 환경이 서로 상이하다는 것을 의미하고 있다.

용존 주요 성분의 누적 epm은 하천수가 3.886인데 반해 천층 지하수는 4.118, 온천수는 4.899~9.193로 심도가 증가함에 따라 증가하고 있다. 각 양이온의 용존함량에 따라, Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺인 그룹과 Ca²⁺Na⁺>Mg²⁺인 그룹으로 나누어지며 모든 죽림온천수는 전자에 속하는 반면 하천수와 천층 지하수는 후자의 그룹에 속하는 수질 특성을 보였다. 한편 음이온의 경우, 양이온과는 달리 모든 시료에서 HCO₃⁻가 가장 우세한 음이온 종류로 용존되어 있

Table 1. Physical and chemical properties of surface and subsurface water in Jukrim thermal spring district.

	H-1 6 hole	H-2 5 hole	H-3 1 hole	H-4 20 hole	H-5 2 hole	H-6 artesian	S-1 stream	U-1 shallow	
Depth (m)	636	724	654	512	644	-	0	80	
Temp. (°C)	24.0	20.9	26.3	19.9	23.3	18.5	6.8	15.9	
pH	8.09	8.39	9.48	8.22	8.83	8.88	7.15	6.82	
Eh (mV)	-247	-206	-263	-150	-199	-163	-39	-11	
EC (μs/cm)	419	267	296	333	609	421	205	251	
DO	0.1	0.0	0.1	0.0	1.4	1.5	9.2	4.5	
Na ⁺	mg/l epm	96.5 4.174	58.1 2.526	62.4 2.713	65.4 2.843	103.4 4.496	82.1 3.570	5.30 0.230	14.78 0.643
K ⁺	mg/l epm	0.45 0.012	0.26 0.07	0.26 0.007	0.44 0.011	0.42 0.011	0.35 0.009	1.02 0.026	1.25 0.032
Mg ²⁺	mg/l epm	0.03 0.003	0.10 0.008	0.02 0.002	0.49 0.041	0.03 0.003	0.10 0.008	2.07 0.173	2.22 0.185
Ca ²⁺	mg/l epm	0.67 0.034	1.67 0.084	1.10 0.055	5.04 0.252	0.85 0.043	1.02 0.051	29.99 1.500	20.56 1.028
Cl ⁻	mg/l epm	28.66 0.807	13.99 0.394	9.83 0.277	20.33 0.573	28.66 1.089	8.99 0.253	5.99 0.169	17.33 0.488
SO ₄ ²⁻	mg/l epm	92.85 1.934	11.90 0.248	14.28 0.298	36.90 0.769	33.33 0.694	9.52 0.198	22.02 0.459	32.74 0.682
HCO ₃ ⁻	mg/l epm	136.00 2.229	99.60 1.632	112.46 1.843	103.30 1.693	167.38 2.743	185.65 3.042	81.08 1.329	64.06 1.050

으나 타 음이온에서는 온천수의 일부 즉 5호공, 2호공 및 용출수에서 Cl에 비해 SO₄²⁻가 우세한 반면 기타 시료에서는 SO₄²⁻에 비해 Cl이 우세하였다. 이를 종합해보면 죽림 온천수는 모두 NaHCO₃형으로 분류되는 반면 천층 지하수는 주변 하천수와 함께 Ca (HCO₃)₂형으로 분류되어, 화학적 성분 면에서 온천수와 천층 지하수는 서로 상이한 수질 특성을 보였다.

대수층에서의 지하수의 유동은 일반적으로 수직이동에 비해 수평이동이 크다. 따라서 상하부 대수층의 지하수의 수직적 혼합은 대수층과 대수층사이의 층간물질 (제한층)의 투수율에 따라 지배되거나 일반적으로 극히 제한적이다. 그러나 제한층에 국부적으로나 전체적으로 절리가 발달할 경우 상하 대수층에 부존하는 지하수는 서로 유의한 속도로 혼합되어질 수도 있다. 천층 지하수를 온천수가 하천수에 의해서 단순 희석된 것으로 가정할 경우, 천층 지하수의 용존성분의 농도는 온천수 성분과 하천수 성분의 혼합선상에 놓이게 될 것이다. 이러한 관점에서 각 수체의 용존성분의 농도를 단순 비교해 본 결과, Ca²⁺, Na⁺, HCO₃⁻의 함량은 온천수가 가장 높고 천층 지하수, 하천수 순으로 그 함량이 낮아져 상기의 희석 가설을 뒷받침하고 있으나 기타 성분들은 일관된 농도 특성을 보이지 않았다.

동위원소화학적 특성

수소 (δD)와 산소 (δ¹⁸O) 동위원소

물 분자를 구성하는 수소와 산소 동위원소의 조합은 ¹H¹H¹⁶O (99.48%), ¹H²H¹⁶O (0.32%), ¹H¹H¹⁸O (0.24%)의 3종류로 지리적 여건이나 지질환경적 여건에 따라 각각 특정 혼합비율로 존재할 수 있으며, 특히 ¹H²H¹⁶O와 ¹H¹H¹⁸O는 모두 지하수 중에 용존하고 있는 기타 용존 화학성분보다 높은 농도로 포함되어 있어 물에서 ²H (D)와 ¹⁸O의 존재량의 변화는 지하수 유입지의 차이, 지

하수의 거동 그 자체를 직접 반영하므로 물 그 자체의 기원 및 순환과정의 추적자로서 매우 유용하게 이용되고 있다.

1995년 12월 및 1996년 3월에 채취된 온천수, 주변 지하수 및 지표수의 산소 및 수소동위원소비의 측정 결과를 Table 2에 나타냈으며, 이들 각 물의 산소-수소동위원소비의 관계를 전주 지역에서 1994년 10월부터 1996년 3월에 걸쳐 채수한 강수의 동위원소비 (나춘기, 미발표 자료)와 함께 Fig. 5에 도시하였다. 하천수의 산소 (δ¹⁸O)와 수소 (δD)는 각각 -8.8‰와 -51‰의 조성을 보였으나 온천수의 경우 δ¹⁸O=-8.9~-9.6‰, δD=-52~-59‰로 하천수에 비해 산소 및 수소 모두에서 지표수인 하천수에 비해 보다 가벼운 동위원소가 농축되어 있는 경향을 보였다. 반면 천층 지하수의 산소 및 수소동위원소비는 각각 -8.5‰와 -49‰를 보여 하천수 및 온천수에 비해 상대적으로 무거운 동위원소가 농집되어 있음을 보였다.

각 수체의 이러한 차이에도 불구하고 죽림지역의 하천수, 온천수 및 천층 지하수의 산소 및 수소동위원소 값은 Fig. 5 (A)에 나타낸 바와 같이 동일 직선 즉 δD=8δ¹⁸O+19의 순환수선 상에 도시되고 있음은 매우 주목할 만한 사실이다. 즉, 이들 세 수체는 모두 순환수 기원임을 나타내고 있으며 산소의 편이현상 즉, 물-암석 상호반응에 의해 지하수나 열수 (온천수)의 산소 동위원소값이 순환수에 비해 무거운 쪽으로 편이하는 현상 (Sheppard, 1984)이 없다는 것은 조사 지역의 지하수나 온천수가 물-암석 상호반응이 일어나지 않을 정도로 온도가 낮으며 저류시간이 짧았음을 시사한다. 또한 1995년 12월에 채취된 시료들의 d 값 (deuterium excess, d=δD-8δ¹⁸O)은 +19.0~+19.8의 범위를, 1996년 3월에 채취된 시료들의 d 값은 +15 전후의 범위로 강수의 평균 d 값 +10에 비해 오히려 높은 값 즉, 산소동위원소값이 순환수에 비해 가벼운 쪽으로 편이된 현상을 보이고 있을 뿐만 아니라 채취시기에 따라 그 편이율이 달라지는 경향을 보였다 (Fig. 5A). 지

Table 2. Oxygen and hydrogen isotopic compositions of surface and subsurface water in Jukrim thermal spring district. (Unit in ‰)

Thermal spring water				Subsurface water				Surface water			
S.N	δ ¹⁸ O	δD	d	S.N	δ ¹⁸ O	δD	d	S.N	δ ¹⁸ O	δD	d
H-1	-9.5	-57	19.0	U-1	-8.5	-51	19.4	S-1	-8.8	-51	19.4
H-2	-9.2	-54	19.6	U-2	-8.3	-54	12.4	S-1*	-8.1	-49	15.8
H-3	-9.6	-57	19.8	U-3*	-7.7	-48	13.6	S-2*	-8.0	-48	16.0
H-4	-8.9	-52	19.2	u-4*	-7.8	-51	11.4	S-3*	-7.8	-49	13.4
H-5	-9.6	-59	19.8	U-5	-7.7	-52	9.6	S-4*	-7.7	-47	14.6
H-6	-9.5	-57	19.0					S-5*	-7.6	-45	15.8
H-6*	-8.9	-56	15.2								

* Collected on March, 1996, the others are collected on December, 1995

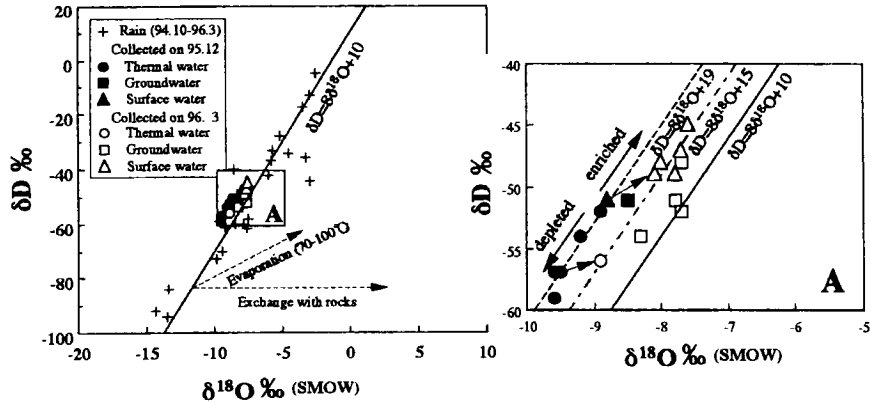


Fig. 5. Oxygen and hydrogen isotope ratios of each water samples.

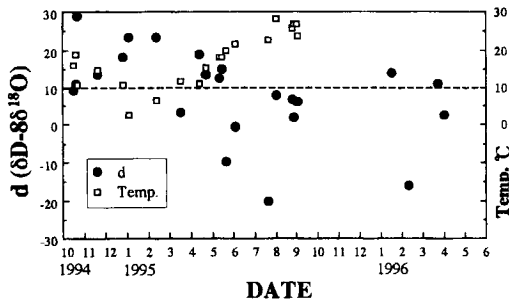


Fig. 6. Seasonal variations of $\delta^{18}\text{O}$ and temperature of rainwater precipitates in Chonju-city.

구표층계에서 이러한 분배경향을 보일 수 있는 것은 순환수(강수)로 알려져 있다(이광식, 장병우, 1994). Fig. 6은 전주 지역에 내린 강수의 온도와 d 값의 채취시기별 변화를 나타낸 것으로 온도와 d 값이 서로 역상관관계가 있음을 잘 보여주고 있다. 즉 강수의 d 값이 겨울에는 높고($10 >$), 여름에는 낮아지는(< 10) 주기적 변화를 보여 우리나라에 강우를 가져오는 기단의 계절별 특성을 잘 반영해 주고 있다. 하천수의 기원은 대부분 강수에 의한 것으로 지표수와 지하수로 구성되며, 주로 지표수에 의해 이루어지는 하천수의 산소 및 수소 동위원소비는 계절적 변화를 보이는 반면 단일 기원의 지하수에서 유래되는 하천의 하천수는 동위원소값의 변화가 작은 것이 일반적이다(김규한, 1991). 이는 지표수가 온도에 따른 동위원소 분별효과를 반영하여 그 동위원소 값이 계절에 따라 현저히 변할 수 있는 강수에 의해 주로 지배되는 반면 지하수의 경우 느린 순환속도가 계절적 변화를 누적시켜 어느 정도 평균화하므로 지표수에 비해 그 변화율이 작아지기 때문이다. 이러한 일반적 특징과는 달리 이 조사지역의 하천수는 물론 천층 지하수 및 심층 지하수인 온천수에서

조차 이 지역에 내리는 강수와 조화적으로 동위원소값의 변화가 보여진다고 하는 사실은 이들 수체의 동위원소값이 강수에 의해 직접적으로 지배되고 있음을 나타낸다. 즉, 본 지역의 지하수체가 강수의 계절적 변화를 누적시켜 평균화할 수 없을 만큼 빠른 속도로 충전된 강수 기원의 표층수로 이루어져 있음을 의미한다.

한편 이 연구지역의 세 수체는 동일 순환수선에 도시되면서도 각각의 동위원소값은 일관적인 특징을 보이고 있다(Fig. 5). 즉, 하천수와 비교해서 온천수는 보다 가벼운 동위원소값의 영역인 좌하부에 도시되는 반면 천층 지하수는 보다 무거운 동위원소값의 영역인 우상부에 도시되는 동위원소적 차이를 보이고 있다. 동일 순환수 선상에서의 동위원소값의 변화는 일반적으로 온도효과에 의한 위도효과, 고도효과, 내륙효과 등에 의해 지배된다. 즉 온도가 낮을수록, 고도가 높을수록, 내륙으로 갈수록 동위원소값은 낮아져 순환수선의 좌하부 쪽으로 이동한다(김규한, 1991). 따라서 세 수체간에 보여지는 동위원소값의 차이는 각 수체의 발원수를 제공하는 충전지역(recharge area)의 차이를 반영한 결과로 판단된다.

김규한과 나카이(1981)는 남한에 분포하는 온천수의 동위원소 성분, pH, 화학성분 및 지리적 분포 등을 고려해서 남한의 온천을 백암형 온천, 온양형 온천, 해운대형 온천으로 분류하였다. 백암형의 온천은 한반도 중동부에 분포하는 오색, 척산, 덕구, 수안보 온천 등이 이에 속하며, 온양형은 한반도 중서부에 분포하는 덕산, 유성, 이천 온천 등을, 해운대형은 한반도 동남부에 분포하는 부곡, 포항, 동래, 마급산 온천 등을 포함한다. 각 온천형의 동위원소 조성 범위를 죽림 온천과 대비시켜 Fig. 7에 도시하였다. 온양형과 해운대형의 산소 및 수소동위원소 조성은 서로 중복되는 경향을 보이나 그 화학성분에서 매우 상이하다. 즉 온양형은 알칼리성이며 온천수중의 Na^+ , Cl^- ,

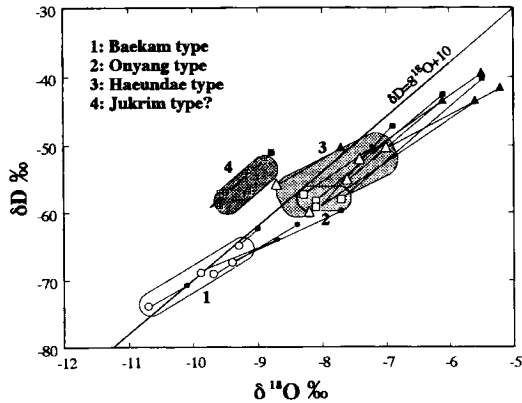


Fig. 7. Comparison of Oxygen-Hydrogen isotopic characteristics of various hot spring types in Korea (Opened symbols; thermal spring water, Closed symbols; surface water).

SO₄²⁻ 함유량이 적고 F가 많은 반면, 해운대형은 중성으로 Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ 함유량이 높다. 죽림 온천은 이들 세 그룹의 온천형과는 상이한 동위원소 범위를 보여 그 어느 쪽에도 속하지 않는 특성을 보인다. 이는 죽림온천이 상기 세가지 형과는 위도 혹은 지형적으로 상이한 한반도 남서부에 위치하고 있다는 점을 고려할때 남서부에 분포하는 온천들의 동위원소적 특징을 반영하고 있다고 판단된다. 이를 제4형으로 분류하기 위해서는 이 지역에 분포하는 온천에 대한 동위원소적 자료의 축적이 우선적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

황 동위원소 (δ³⁴S)

자연에 존재하는 물질 중의 황동위원소비는 그 기원과 그 물질의 생성환경에 따라 다양한 범위의 동위원소 분별과정을 거치기 때문에 각기 다른 값의 범위를 가진다. 일반적으로 화성기원의 황은 운석의 황과 유사하고 좁은 범위의 동위원소비를 보이지만 변성암이나 퇴적암에서 유래된 황은 매우 변화폭이 큰 동위원소비를 갖는다. 특히 퇴적암의 황은 생물학적 반응속도론적 동위원소 분별 효과 때문에 δ³⁴S값이 +40~50%까지 매우 큰폭으로 변화한다. 해수의 황동위원소비는 각 지질시대의 해양환경의 변화에 따라 다양하게 변화되어 왔다. 현생 해수에 용존되어 있는 SO₄²⁻의 황동위원소값은 +20% 내외로 일정하나 선캄브리아기에는 최대값인 +32%를 보이는 반면 페름기에는 최소값인 +11%로 그 변화가 다양했다 (Schidlowski *et al.*, 1983). 따라서 지하수나 지표수 중에 용존되어 있는 황의 동위원소비는 발원수의 기원을 반영할 뿐만 아니라 그들이 이동하는 지질매체의 종류에 대

Table 3. Sulfur isotopic compositions of surface and subsurface water in Jukrim thermal spring district. (Unit in ‰)

Thermal spring water	Shallow subsurface water		Stream water	Wall rocks	
	S.N	δ ³⁴ S		δ ³⁴ S	rock type
H-1	23.5			shale 1	9.5
H-2	16.8			shale 2	8.8
H-3	28.1			shale 100 m	11.7
H-4	9.9	10.0	9.8~10.9	shale 200 m	12.8
H-5	24.4			sandstone 1	7.4
H-6	28.6			quartz 2	7.7

* δ³⁴S of rain precipitated in Chonju city; 0.0~2.0‰ (Na *et al.*, 1995)

한 정보를 제공해준다. 지금까지 밝혀진 바에 의하면 우리나라 온천은 대부분 비화산성 온천으로 온천수에 포함된 황산이온의 기원은 세가지 형태로 나누어 진다 (김규한, 나카이, 1981). 즉, 높은 황동위원소값 (>20%)을 갖는 해운대와 포항을 포함하는 해수 기원형, 낮은 황동위원소값 (<10%)을 갖는 이천, 온양, 유성, 백암, 도고 등을 포함하는 화성암 기원형과 부곡, 수안보, 동래 등을 포함하는 양자의 혼합형(10% < δ³⁴S < 15%)으로 나누어지고 있다.

죽림지역의 온천수, 하천수 및 천층 지하수 중에는 매우 다양한 농도의 황산이온이 용존되어 있다. 하천수 중에는 29.9 ppm, 천층 지하수 중에는 56.3 ppm, 온천수 중에는 각공에 따라 8.9~56.9 ppm의 황산이온이 용존되어 있어 농도만으로는 하천수와 온천수 또는 지하수의 차이를 구별할 수 없었다. 따라서 이들 황산이온의 기원을 추적하고 이들의 상호관계를 규명하기 위해서 각 수체와 주변암석의 황동위원소비를 측정하였다 (Table 3).

죽림지역에 존재하는 수체 중에 함유된 황산이온의 동위원소비는 9.8~28.6%의 넓은 범위를 보인다. 이를 세부적으로 나누면 9.8~10.9%의 낮은 황동위원소비 범위를 갖는 집단과 23.5~28.6%의 무거운 동위원소인 ³⁴S가 고도로 농축되어 있는 집단으로 나눌 수 있으며, 낮은 동위원소비 집단에는 하천수, 천층 지하수와 20호공 (H-4)의 온천수가 포함되며 이들은 주변모암의 황동위원소비 (7.4~12.8%)와 중복되는 범위를 보여 이들 집단에 용존된 황산이온은 주변 모암에 그 기원을 두고 있음을 시사한다. 반면 나머지 온천수는 주변 지질환경에서 찾아볼 수 없는 높은 황동위원소비를 보여 이들 황의 기원이 지표수와 주변암석 상호간의 단순한 반응계에 있지 않음을 시사한다. 따라서 이들 황의 기원을 설명하기 위해서는 온천수의 형성과정에서 온천수에 많은 ³⁴S를 농축시킬 수 있는 특정

동위원소 분별현상이나 높은 황동위원소비를 갖는 제3의 물질과의 혼합을 추론해야할 필요가 있다. 죽림 온천의 특징적인 성분 중의 하나는 황화수소 (H_2S)로 그 함유량이 1 ppm 이상이 되어 유황천으로 분류되고 있다 (동력자원연구소, 1990). 이 조사에서 측정된 온천수의 pH와 Eh를 바탕으로 평형상태에서 계산된 $[SO_4^{2-}]/[H_2S]$ 의 존재비는 10^{18} 이상으로 평형상태에서 본 온천수에 존재할 수 있는 H_2S 의 양은 극히 적다 (Garrels, Christ, 1965). 그럼에도 불구하고 현재도 온천수의 양수정에서 황 냄새를 느낄 정도로 가스상의 황 성분 (H_2S)이 탈가스되는 특징을 보인다. 이는 온천수가 황에 대해서 비평형적 상태에 있거나 대수층내에 H_2S 가 상당량 존재할 수 있는 특정 환경 (강한 환원환경?)이 형성되어 있음을 암시한다. H_2S 의 생성 메카니즘, 존재비율, 동위원소 조성 등에 대해 추가적 연구가 필요하지만, 대수층 중에서 SO_4^{2-}/H_2S 의 환원분배가 일어나고 생성된 H_2S 가 탈가스되고 있다는 사실은 적어도 기원수와 온천수간의 황동위원소비를 변화시킬 수 있는 동위원소 분별효과가 일어날 수 있음을 의미하며 일반론에 비추어 기원수에 비해 온천수에 더 많은 ^{34}S 가 축적될 수 있음을 추론할 수 있게 한다. 황동위원소비를 변화시킬 수 있는 또 다른 요인으로는 상기한 바와 같이 온천수의 이동경로 또는 대수층 중에 존재하는 표층 지질환경에서 찾아볼 수 없는 높은 황동위원소비를 갖는 제3의 물질의 존재이다. 온천수의 화학적 조성은 제3의 물질을 추정하는데 있어 중요한 정보를 제공하고 있

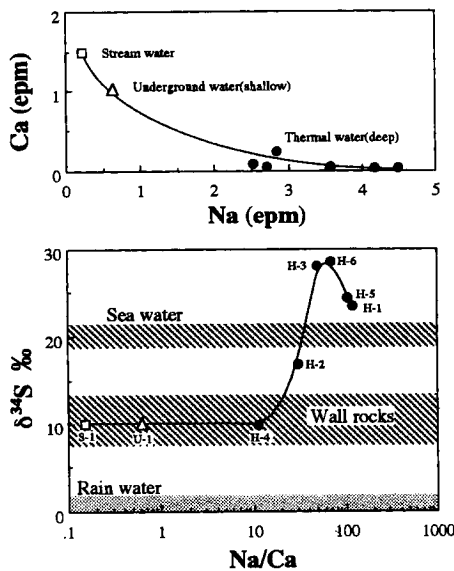


Fig. 8. Relations in Ca vs. Na and $\delta^{34}S$ vs. Na/Ca of thermal spring water.

다. 즉, 조사지역의 지표수나 천층 지하수의 경우 $Ca > Na$ 인 반면 온천수는 $Na > Ca$ 의 경향을 보이며 특히 황동위원소비가 높아질수록 Na/Ca , Cl/Ca 비가 높아지는 경향 (Fig. 8)을 보이고 있어 제3의 물질이 해수성분일 가능성을 높게하고 있다. 또한 본 온천수의 황동위원소비가 우리나라에 분포하는 온천들과 비교할 때 해수기원으로 분류되고 있는 포항 (29.3%)이나 해운대 (20.3%)와 유사하다는 점 역시 해수성분의 혼입 가설을 뒷받침하고 있으나, 해수의 특징적 원소들 (Na , Cl , SO_4 등)의 함유량이 다른 해수기원 온천수에 비해 매우 낮다는 점으로 미루어 그 혼입율은 매우 작으며, 본 지역이 해안이 아닌 내륙부에 위치하고 있음을 고려할 때 현생 해수의 영향이라기 보다는 오히려 잔류 고해수 성분에 그 기원이 있을 것으로 판단된다. 이러한 기원설에 대한 추정은 온천수의 Sr 동위원소 조성에서도 뒷받침되고 있다 (Fig. 9). 일반적으로 특정 물질의 Sr동위원소비는 Rb의 방사성 붕괴와 서로 다른 동위원소 조성을 갖는 물질의 혼합으로 변화될 수 있으나 ^{87}Rb 의 붕괴상수가 $1.42 \times 10^{11}/yr$ 로 매우 작기 때문에 지하수 순환계와 같은 단시간의 환경을 대상으로 할 경우 오직 후자에 의해서만 변화할 수 있다 (나춘기 등, 1995b). 따라서 Fig. 9에서 보이는 바와 같이 온천수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비가 지표수-모암의 반응계에 낮은 쪽으로 변화하고 있음은 표층 지질계에 비해 낮은 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비를 갖고 지표수에 비해 높은 Sr함유량을 갖는 제3의 물질이 혼입되었음을 시사하고 있다. 이 관계에서도 제3의 물질을 해수 ($Sr=8$ ppm, $^{87}Sr/^{86}Sr=0.709$)로 가정해도 타당한 혼합관계를 얻을 수 있다. 이상의 결과로부터 죽림 온천수에서 보여지는 높은 황동위원소비는 동위원소 분별효과와 고해수 성분의 혼입이 복합적으로 작용된 결과라고 판단된다.

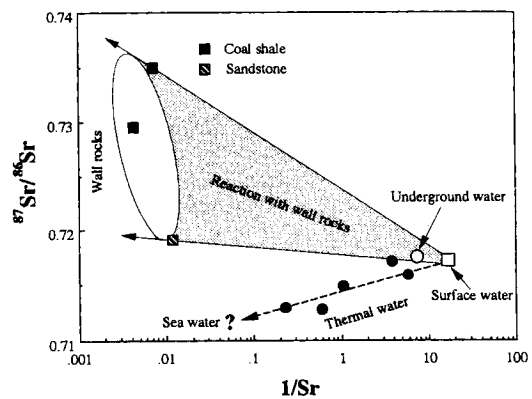


Fig. 9. Sr isotopic compositions of water and bedrocks.

결 론

대기수-지표수-암석권-천층·심층 지하수간에 일어나는 물질 순환계를 파악하기 위하여 지표수와 지하수계를 중심으로 화학조성 및 산소, 수소, 황 동위원소 조성을 고찰해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

죽림온천 지구에 존재하는 수체의 산소 ($\delta^{18}\text{O}$)와 수소 (δD) 동위원소비는 온천수가 $-9.3 \pm 0.3\%$ 와 $-56 \pm 2\%$ ($d = 19.4 \pm 0.3$), 주변 지하수가 -8.5% 와 -51% ($d = 19.4$), 하천수가 -8.8% 와 -51% ($d = 19.4$)로 온천수하천수지하수의 순으로 가벼운 동위원소가 농집된 특징을 보이면서도 모두 $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 19.4$ 의 관계를 갖는 동일 순환수선상에 도시되어 죽림온천 지구내의 심층 지하수인 온천수와 천층 지하수가 서로 다른 층진지역에서 지표수가 침하되어 이루어지는 순환수에 그 기원을 두고 있음을 보인다. 95년 12월에 채수된 모든 시료가 $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 19.4$ 의 순환수선상에 도시되는 반면 96년 3월에 채수된 시료는 $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 15$ 의 순환수선상에 도시되는 계절적 변화를 보였다. 이러한 특징은 이 지역의 지하수계가 강수의 계절적 변동을 반영할 정도로 빠른 순환계를 형성하고 있음을 나타내고 있다. 그럼에도 불구하고 온천수와 지하수의 수질은 물리적인 측면에서나 화학적인 측면에서 대부분 상이한 특성을 보였다. 즉, 온천수는 그 수질이 알카리성-환원환경이며 원소 화학적으로는 NaHCO_3 형으로 분류되는 반면 지하수의 수질은 중성-산화환경으로 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 형으로 분류되어 각 대수층의 환경 지질학적 차이를 반영하고 있다. 또한 죽림지역 각 수체의 황 동위원소비는 주변 지하수 및 하천수가 9.8~10.9‰로 주변모암 (7.4~12.8‰)과 중복되는 경향을 보이는 반면 대부분의 온천수는 23.5~28.6‰의 범위를 보여 단순한 지표수-모암간의 반응계로 설명할 수 없는 특징을 보였다. 온천수의 화학적 특성 및 Sr 동위원소비의 특징으로부터 이러한 황 동위원소적 특성이 온천수의 형성과정에서 동위원소 분별효과와 함께 주변지질 환경에서 찾아볼 수 없는 제3의 성분 즉 심층 지하수인 온천수의 이동경로에 잔존하는 고해수 성분의 혼입이 복합적으로 작용된 결과일 것으로 판단된다.

결과적으로 산소 및 수소 동위원소는 지하수 자체의 기원 및 순환계를 파악하는데 있어 매우 유효한 반면 황 동위원소는 용존성분의 기원을 추적함에 있어 매우 유용한 정보를 제공한다.

참고문헌

김규한 (1991) 동위원소 지질학. 대우학술총서 자연과학 74,

민음사.

- 김규한, Nakai, N. (1981) 한국온천수의 수소, 산소 및 황 동위원소. 일본지구화학 15, p. 6-16.
- 김규한, Nakai, N. (1988) 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성. 지질학회지, 24권, p. 39-46.
- 나춘기, 김선영, 전서령, 이무성, 정재일 (1995a) 전주지역 강수의 황동위원소비와 대기 오염 원의 추적자로서 그 유용성. 자원환경지질, 28권, p. 243-249.
- 나춘기, 송재준, 정재일 (1995b) 산사면지 환경구성인자들의 Sr 동위원소조성으로 본 대기권-수권-생물권-암석권에서의 물질순환계. 지구과학회지, 16권, p. 206-214.
- 동력자원연구소 (1990) 완주 상관지구 온천공 조사보고서. 온천조사보고서 90-10 (No. 49).
- 이광식, 장병우 (1994) 우리나라 대전과 서울지역 강수의 안정동위원소 성분. 지질학회지, 30권, p. 475-481.
- Åberg, G., Jacks, G., Wickman, T. and Hamilton, P.J. (1990) Sr isotope in trees as an indicator for calcium availability. Catena, v. 17, p. 1-11.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E. and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem., v. 54, p. 993-995.
- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta, 4, p. 213-224.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965) Solutions, Minerals and Equilibria. Happer & Row, p. 215.
- Grautein, W.C. and Armstrong, R.L. (1983) The use of strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to measure atmosphere transport into forested watersheds. Science, v. 219, p. 289-292.
- Kitamura, Y., Sugiyama, M., Ohhashi, T. and Nakai, N. (1993) An estimation of the origin of sulfate ion in rain water in view of sulfur isotopic variations. Geochemistry (Japan), v. 27, p. 109-118.
- Krouse, H.R. and Case, J.W. (1981) Sulfur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant Alberta. Water Air Soil Pollut., v. 15, p. 11-28.
- Nakano, T., Tazawa, K., Na, C.K., Itoda, N. and Kaneshima, H. (1993) Sr isotopic composition of stalactite in the cave of Gyokusendo, Okinawa. Ann. Rep. Inst. Geosci., Univ. Tsukuba, Japan, v. 19, p. 78-82.
- Peterson, B.C., Howarth, R.W. and Garritt, R.H. (1985) Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs. Science, v. 227, p. 1361-1363.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M., Kaplan, I.R. (1983) Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen, nitrogen. In: Schopf, J.W. (ed.) Earth's earliest biosphere: Its origin and evolution. Princeton Univ. Press, p. 149-186.
- Sheppard, S.M.F. (1984) Isotopic geothermometry. In: Lagache, M. (ed.) Thermometric et barometric geologiques. Soc. Fr. Mineral Cristallogr., p. 349-412.
- Yurtsever, Y. and Gat, J.R. (1981) Atmospheric waters, In stable isotope hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle (eds J.R. Gat and G. Gonfiantini). IAEA Technical Reports Series, No. 210, p. 103-142.

1997년 1월 6일 원고접수