

## 지하수의 Br : Cl 함량비를 이용한 울산지역 해수침입 연구

조병욱\* · 이병대 · 윤욱 · 임현철  
한국지질자원연구원 지하수지열연구부

### Study on the Possibility of Seawater Intrusion in the Ulsan Area Using Br : Cl Weight Ratios of Groundwater

Byong-Wook Cho\*, Byeong-Dae Lee, Uk-Yun and Hyun-Chul Im

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

Using 171 groundwater chemistry data, seawater intrusion in the Ulsan area was studied. The area near the downstream area of the Taehwa River shows the higher Cl concentrations(11,300 mg/L in maximum), whereas the Cl concentrations are generally low in the eastern coastal area maybe due to the geology of the area. When Cl concentrations are very low, groundwater shows Br:Cl weight ratios significantly deviating from the Br:Cl ratio of seawater( $34.7 \times 10^{-4}$ ). However, Br:Cl ratios are very close to the value of seawater when Cl concentrations are higher than 100 mg/L. Eleven groundwater samples having very high Cl concentrations(>500 mg/L) show that ionic ratios for Ca, Mg,  $SO_4$ ,  $HCO_3$  and  $SiO_2$  are considerably different from those of seawater. This indicates that the origin of the high Cl groundwaters occurring along the Taehwa River are likely to be the residual salines from the salterns previously located on the alluviums rather than the seawaters intruded recently. These waters seem to be accumulated in the sediments before the drastic expansion of the city. Considering the characteristics of the urban groundwater system where the inflow exceeds the out-flow, it is anticipated that the high Cl concentration in the groundwater show a decreasing trend in the future.

**Key words :** groundwater, seawater intrusion, Br, Cl, concentration

울산광역시에 대한 해수침입 가능성을 171개 지하수 수질분석 자료를 이용하여 연구하였다. 연구지역에서 Cl의 함량이 높은 지역은 남구의 태화강 주변 저지대로서 최대 11,300 mg/L이고, 동구 해안일대는 지질학적 특성 때문에 상당히 낮은 Cl 함량을 보인다. Cl의 함량이 낮을수록 해수의 Br:Cl 함량비인  $34.7 \times 10^{-4}$ 에서 크게 벗어나지만, Cl의 함량이 100 mg/L 이상인 지하수는 해수의 Br:Cl 비인  $34.7 \times 10^{-4}$ 에 근접함을 보인다. 171개 지하수 중 Cl의 함량이 500 mg/L 이상 되는 11개 시료의 Cl, Br, K, Na의 조성비는 해수와 비슷하나, Ca, Mg,  $SO_4$ ,  $HCO_3$ ,  $SiO_2$ 의 조성비는 해수와 다르다. Cl 함량이 500 mg/L 이상인 11개 지하수 시료의 Na/Cl 몰비는 0.35~2.08의 범위이며(해수 0.75), Ca/Cl 몰비는 0.001~0.20의 범위(해수 0.02), Mg/Cl 농도비는 0.001~0.22의 범위(해수 0.09)를 보인다. 따라서 현재 태화강 일대 지하수의 Cl 함량이 높은 것은 해수침입보다는 과거 도시화 이전 충적층에 축적되어 있었던 염분이 고립되어 나타나는 현상으로 추정되며, 이 염분의 농도는 지하수 유출량보다는 유입량이 더 많은 도시지역 지하수 시스템을 고려할 때 시간이 지남에 따라서 점점 낮아질 것으로 예상된다.

**주제어 :** 지하수, 해수침입, 브롬, 염소, 함량

### 1. 서 론

최근 산업발달로 인한 지표수의 오염증가와 양적 부족으로 인하여 지하수의 중요성은 커지고 있다. 이에

따라 지하수의 고갈과 오염 방지에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특히 해안지역의 해수침입에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 해수침입이란 수리역학적으로 해수와 연결되어 있는 육지쪽의 담수체와 해수가

\*Corresponding author: cbw@kigam.re.kr

이루고 있던 수두 균형이 내륙으로 이동, 즉 담수와 해수의 경계면(transition zone)이 육지쪽으로 이동하는 현상을 말한다(Freeze and Cherry, 1979). 해수침입은 해수면의 상승 등의 자연적인 요인에 의해서도 발생하지만, 주로 지하수의 과잉양수 등 인간활동에 의해 해수와 담수의 경계면이 내륙쪽으로 이동하는 현상을 가르킨다(Fetter, 1994; Domenico and Schwartz, 1990; Deming, 2002). 해수침입으로 인해 일어날 수 있는 현상은 담수 지하수의 염 농도가 해수침입 이전보다 높아져서 지하수 이용에 제한을 받게 된다.

울산광역시의 중심지인 중구, 남구의 태화강 주변 일대는 해안에 인접한 인구 밀집지역으로서 해수침투의 개연성이 존재하고 있다. 이러한 이유로 인해, 울산광역시의 지하수공 수와 지하수 이용량은 타 대도시에 비해서 상대적으로 적은 편이지만(건설교통부, 2001), 연구지역 일부 지하수의 염소 함량이 최고 11,300 mg/l까지 보고된 바 있다(성익환 등, 2002). 해수침입을 확인하기 위한 방법으로는 지하수의 수위, 수질변동과 조석과의 상관성, 안정동위원소 이용기법, 지하수

와 해수의 성분 비교 등의 방법이 있으나, 본 연구에서는 지하수의 수질분석 자료 중에서 비반응성의 할로겐원소인 Br과 Cl의 함량비를 이용하여 해수침입 여부를 추정하였고, 부수적으로 해수와 지하수의 주성분들 간의 함량비를 비교하였으며, 아울러 연구지역의 토지 이용 변화와 지하수리 시스템을 고찰하였다.

## 2. 수문지질

연구지역은 울산광역시 중구, 동구, 남구, 북구이다. 주 하천은 태화강으로서 연구지역의 서쪽에서 동남방향으로 흘러 울산만에 유입되고 있으며, 태화강의 지류인 동천은 연구지역의 북쪽에서 남으로 흘러 태화강에 합류되고 있다. 연구지역의 토지이용은 대부분이 산림이나, 태화강 주변과 이남 지역, 동구의 방어동 부근은 주거·상업지역으로 이용되고 있다. 남구의 동측과 북구 효문동 일대, 동구 미포동 일대는 공업지역으로 이용되고 있다(성익환 등, 2002). 특히, 태화강과 동천이 합류되는 저지대는 도심이 개발되기 전에는 과거

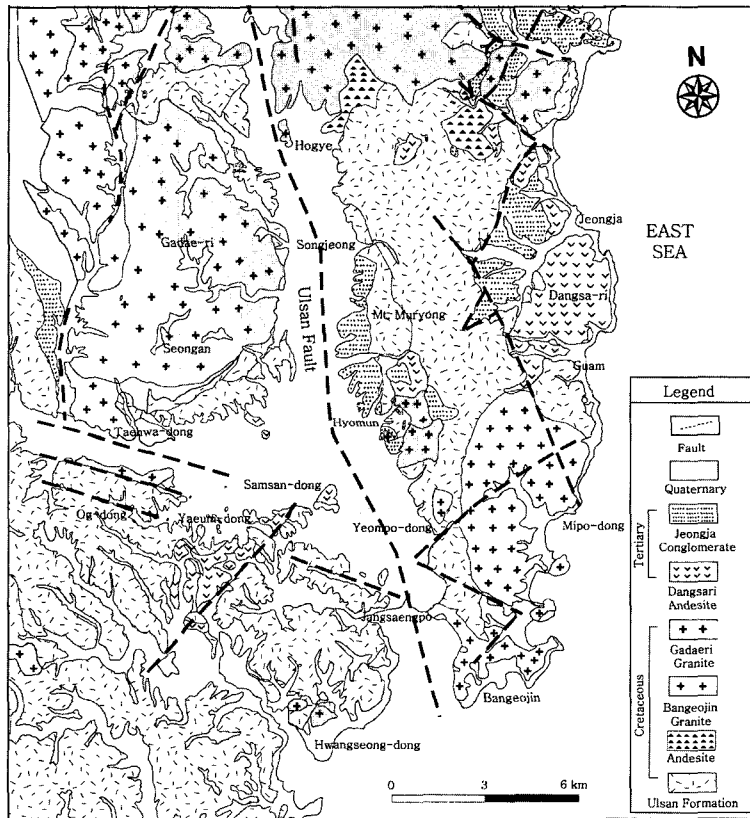


Fig. 1. Geological map of the study area.

습지, 염전 등으로 이루어진 곳이었으나 현재는 성토 되어 도심지를 이루고 있다.

연구지역의 지질은 경상누층군 하양층군에 속하는 백악기 울산층과 이를 관입 또는 분출한 백악기 유천층군의 안산암, 그리고 백악기 말 내지 제 3기초의 불국사 화강암류인 흑운모화강암, 각섬석화강암, 규장반암, 화강반암, 규장암, 산성 및 염기성 암맥으로 구성되어 있으며, 이를 제3기의 당사 안산암과 정자역암이 관입 피복하고 있다(Fig. 1). 울산단층을 따라서 북에서 남으로 흐르는 동천과 태화강이 만나는 지역에는 하상 퇴적층이 발달하여 있다. 이들은 주로 점토사와 역으로 구성되는데 두께는 최대 53.2 m에 이르는 것으로 알려져 있다(성익환 등, 2002).

도시지역 지하수의 수수지에 있어서 강우에 의한 자연침투량 뿐만 아니라 인위적인 요인에 의한 지하수 유입, 유출도 중요하다. 연구지역의 지하수공 수와 사용량은 2000년 12월 현재 각각 1,991개와 11,589,505 m<sup>3</sup>/y(31,752 m<sup>3</sup>/d)에 불과하여(건설교통부, 2001), 타 대도시에 비해서 적은 편이다. 한편 연구지역에 공급되는 상수도 생산량은 2002년 현재 286,830 m<sup>3</sup>/d이다(울산광역시 상수도사업본부, 2002). 하수도 발생량은 통상 상수도 생산량과 비슷하거나 약간 많은 것으로 알려져 있어서 약 300,000 m<sup>3</sup>/d로 추정된다. 2000년 현재 울산광역시의 상수도 누수율은 상수도 생산량의 12%로 알려져 있다(환경부, 2002). 연구지역 상수도과 하수도의 누수율을 각각 15%로 잡는다고 하더라도 지하수 유입 가능량은 지하수 양수량의 약 3배가 되는 셈이다.

### 3. 시료채취 및 분석

시료가 채취된 지하수공의 수는 총 171개소이다. 연구지역에 굴착된 지하수공의 제원(심도, 케이싱 심도 등)에 대한 정확한 사항은 알 수 없으나, 시료가 채취된 지하수공의 심도는 최저 3.5 m에서 최고 360 m이고 평균 심도는 138 m이다(성익환 등, 2002). 이들 지하수공의 표고는 대부분이 50 m 이하로, 지하수공들의 공저는 해수준면 하에 위치하고 있다. 지하수 시료의 수질과 비교하기 위하여 연구지역내 태화강의 상류에서부터 하류에 걸쳐서 7개의 하천수 시료를 등간격으

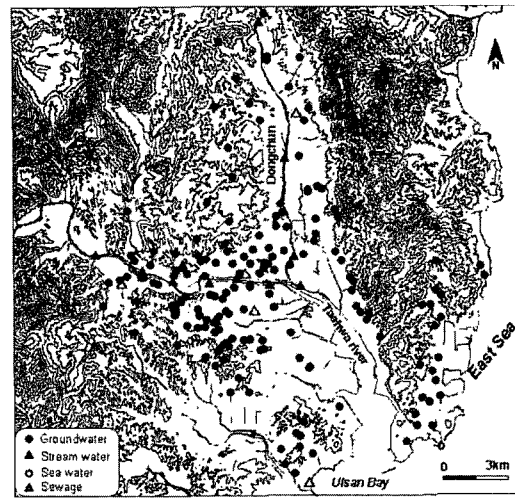


Fig. 2. Location map of sampling sites.

Table 1. General statistics of the chemical analysis according to water sources.

unit : mg/L

	Groundwater (n=171)				Taehwa river (n=7)				Seawater <sup>1)</sup>	Seawater <sup>2)</sup>	Sewer <sup>3)</sup>
	Range	Mean	Med.	Std. dev.	Range	Mean	Med.	Std. dev.			
T(°C)	14.6-24.4	17.8	17.3	1.7	17.2-19.0	18.0	18.1	0.7	-	-	21.2
pH	4.60-8.57	6.93	7.00	0.68	6.70-7.11	6.95	6.95	0.15	-	7.96	7.43
EC(μS/cm)	100-31,360	1,198	489	3,680	284-1,150	508	450	300	-	50,700	6,250
K	0.3-164.0	5.8	2.13	16.0	4.0-11.8	6.2	5.6	2.7	380	440	36.4
Na	6.7-5,900	150.6	30.6	574.4	21.0-157.0	53.5	42.5	47.6	10,500	9,850	706
Ca	0.5-1,650	55.4	36.1	135.0	21.6-27.9	24.1	23.6	2.0	400	364	439
Mg	0.4-1,010	33.2	10.8	108.5	3.8-20.7	8.0	6.9	5.9	1,300	1,180	115
Br	0.0-48.0	1.1	0.0	5.5	0.0-0.78	0.18	0.12	0.3	65	71	3.99
F	0.0-3.88	0.23	0.09	0.44	0.25-0.30	0.27	0.26	0.0	1.3	0.1	0.52
Cl	5.1-11,300	286.9	36.4	1,315.5	37.2-264.0	94.3	76.0	80.3	19,000	20,150	1,690
SO <sub>4</sub>	0.1-765.0	42.1	25.1	73.7	26.3-61.8	37.0	36.8	11.7	2,650	2,730	575
HCO <sub>3</sub>	21.6-1,310.0	216.1	170	176.9	38.7-70.0	58.8	62.6	172.1	140	134	166.2
NO <sub>3</sub>	21.6-101.0	12.1	3.9	18.9	9.5-158	11.7	11.4	2.0	-	0.1	3.88
Br/Cl <sup>4)</sup>	0.0-1,292.1	25.9	0.0	102.0	0.0-29.5	11.6	15.8	11.7	34.2	35.3	23.6

1) Morris and Riley, 1966, 2) Seuldo lighthouse, 2002, 3) Youngyeon sewage treatment, 4) weight ratio( $\times 10^{-4}$ )

로 채취하였으며 아울러 해수 1개소(슬도 등대)와 하수 1개소(용연 하수처리장)도 채취하였다(Fig. 2).

171개 지하수 시료 채취는 강우량이 적어 지하수질이 상대적으로 안정한 갈수기인 2002년 4월부터 6월 사이에 이루어졌다. 지하수 시료는 10~20분간의 양수를 통해 지하수공 체적의 약 3~5배를 배출시킨 다음(Barcelona *et al.*, 1985), 수질이 안정을 이루었을 때 현장에서 pH, EC, 온도, 알카리도(TOA pH meter(HM-12P), TOA EC meter(CM-14P)) 등을 측정하였고, 분석용 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과하여 채취하였다. 채취한 시료 중에서 음이온 분석용 시료는 4°C 이하로 냉장 보관하였고, 양이온 분석용 시료는 현장에서 pH 2 이하로 산 처리하였다.

분석된 수질 항목은 K, Na, Ca, Mg, SiO<sub>2</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>, F, NO<sub>3</sub>, Br 등이었고, 이들 성분에 대한 화학분석은 한국지질자원연구원 분석부에서 이루어졌으며, 원자흡광분석기(Perkin Elmer 5100), 유도결합플라즈마(Jobin Yvon 38) 및 이온크로마토그래피(Dionex 300)를 이용하였다. Cl과 Br의 검출한계는 각각 0.1 mg/L와 0.08 mg/L이다(Table 1).

#### 4. 연구결과 및 토의

##### 4.1. Cl과 Br 이온의 지화학적 특성

일반적으로 천부 지하수에서 염소이온의 배경치는 낮은 함량을 보이는 것으로 알려져 있으며(Hem, 1992), Maryland의 Aquia aquifer의 경우는 10 mg/L 이하의 함량을 가지는 것으로 보고된 바 있다(Andreasen and Fleck, 1997). 그러나 본 연구지역과 같은 도시지역에 있어서는 정화조와 하수도의 누수, 물 연화제 등의 잠재오염원과 해수침입 등에 의해서 지하수의 염소이온 함량이 높아질 수도 있다. 지하수중 브롬 이온의 주 기원은 강우와 해무로 알려져 있으나 인위적으로 해수침입, 자동차의 배기가스, 비료, 살충제, 공업용 용해제 등에 의해 영향을 받기도 한다(Andreasen and Fleck, 1997).

그러나 물 속의 브롬과 염소이온은 자연적인 지질환경에서 비반응성(conservative)이 가장 큰 화학적으로 안정한 이온으로 알려져 있다. 즉, 이들은 다른 원소와 반응하지 않을 뿐만 아니라, 환원환경에서 침전하지 않고, 다른 광물이나 유기물에 흡착되지 않으며, 비용해성 침전물을 형성하지도 않는다(Fetter, 1993). 물론 유기물의 분해나 점토광물과 철 산화물에 흡착되어 있는 브롬에 의해서 브롬과 염소의 함량비가 영향을 받을

수도 있지만, 브롬과 염소의 함량비는 지하수중의 염의 기원을 추적하는데 널리 이용되고 있다. 일반적으로 해수침입에 의해 영향을 받은 지하수의 Br:Cl 함량비는 해수의 Br:Cl 함량비와 유사하며(Richter and Kreitler, 1993), 해수의 브롬과 염소의 함량비는  $34.7 \times 10^{-4}$ 로 알려져 있다(Morris and Riley, 1966). 따라서 만일 연구지역의 지하수가 Cl의 함량이 높으면서도 해수와 비슷한 Br:Cl 함량비를 갖는다면 연구지역 지하수의 높은 Cl은 해수로부터 유래되었다고 추정할 수 있으며, 지하수의 Cl 함량이 높지만 Br:Cl의 함량비가 해수와 다르다면, 지하수 중 Cl의 일부분은 적어도 해수와 다른 기원으로부터 유래되었거나, 해수 침입보다는 잔류해수, 해양성퇴적물이 오랫동안 지질매체와 반응을 거친 결과 등으로 볼 수 있다.

##### 4.2. 지하수와 해수의 Br:Cl 함량비

해수중 가장 많이 녹아 있는 이온은 염소이온으로서 그 함량은 약 19,000 mg/L이고, 화학적으로 염소이온과 유사한 성질을 가지는 브롬은 해수 중 약 65 mg/L의 함량을 가진다(Hem, 1992). 연구지역의 동쪽에 위치한 슬도 등대(Fig. 2)에서 채취한 해수의 염소와 브롬의 함량은 각각 20,150 mg/L와 71 mg/L로서 일반적으로 알려진 해수보다 그 함량이 약간 높으나 Br:Cl 함량비는  $35.3 \times 10^{-4}$ (Morris and Riley, 1966)로 해수와 거의 차이가 없다(Table 1).

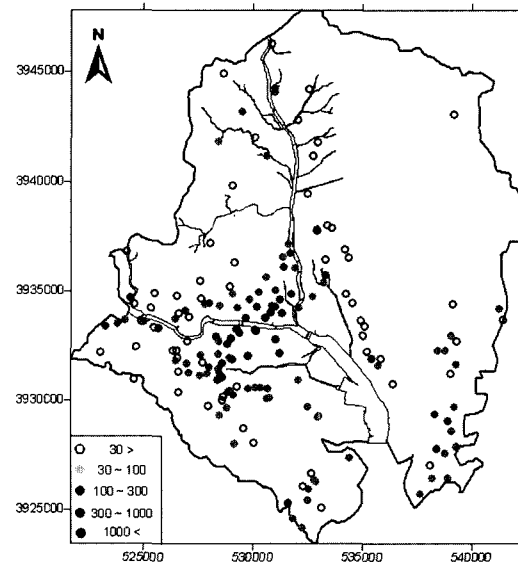


Fig. 3. Distribution of chloride concentration from the sample groundwater.

연구지역 지하수의 염소 함량은 5.1~11,300 mg/L (mean 286.9 mg/L, median 36.4 mg/L), 브롬 함량은 0.0~48.0 mg/L (mean 1.1 mg/L, median 0.08 mg/L)로 각각 넓은 분포 범위를 보인다(Table 1). 특히 브롬의 경우 분석된 171개의 시료의 58%에 해당하는 99개

시료가 검출한계인 0.08 mg/L 이하의 함량을 가진다. 태화강의 염소 함량은 상류 구영교의 37.2 mg/L, 태화교의 76.0 mg/L에서 최하류 명촌대교의 264.0 mg/L의 범위를 보이며, 태화강의 브롬 함량은 상류의 구영교에서 <0.08 mg/L, 태화교 0.12 mg/L, 하류인 명촌대교에서

**Table 2.** Bromide and chloride concentrations of the sampled water.

Well	Br	Cl	Br/Cl ( $\times 10^{-4}$ )	Landuse	Well	Br	Cl	Br/Cl ( $\times 10^{-4}$ )	Landuse
83038	0.25	86.5	28.9	Agri.	82070	4.9	1440	34.0	Resid&Busin.
83027	1.33	524	25.4	Agri.	82071	0.31	96	32.3	Resid&Busin.
80027	0.47	115	40.9	Fores.	82072	48	10700	44.9	Resid&Busin.
82002	0.12	41.4	29.0	Fores.	82074	0.21	54	38.9	Resid&Busin.
82047	0.12	28.6	42.0	Fores.	82075	21	6300	33.3	Resid&Busin.
82083	0.24	46.2	51.9	Fores.	82076	0.6	139	43.2	Resid&Busin.
83009	0.24	105	22.9	Grass	82078	0.24	87.6	27.4	Resid&Busin.
83015	0.63	198	31.8	Grass	82079	0.22	82	26.8	Resid&Busin.
80037	0.2	72.8	27.5	Grass	82080	7	2500	28.0	Resid&Busin.
80039	0.13	45.3	28.7	Grass	82081	48	11300	42.5	Resid&Busin.
80043	0.14	39.4	35.5	Grass	83033	0.3	50.4	59.5	Resid&Busin.
82066	1.08	354	30.5	Grass	82031	0.2	50.4	39.7	Resid&Busin.
82043	0.11	33.6	32.7	Grass	82033	0.18	53.8	33.5	Resid&Busin.
83010	1.2	376	31.9	Grass	82035	0.25	74.8	33.4	Resid&Busin.
83014	0.13	58.8	22.1	Grass	80017	0.27	70.8	38.1	Resid&Busin.
82082	0.2	49.2	40.7	Grass	80021	0.27	120	22.5	Resid&Busin.
83028	0.1	33.2	30.1	Indus.	80032	0.18	65.7	27.4	Resid&Busin.
82053	0.45	95.5	47.1	Indus.	80038	0.21	111	18.9	Resid&Busin.
82054	0.81	68.6	118.1	Indus.	81001	0.33	48	68.8	Resid&Busin.
82058	0.15	19.4	77.3	Indus.	81005	0.45	104	43.3	Resid&Busin.
82055	2.61	20.2	1292.0	Indus.	81006	0.52	94.8	54.9	Resid&Busin.
82056	0.3	78	38.5	Indus.	81016	0.38	121	31.4	Resid&Busin.
82057	0.52	31	167.7	Indus.	81017	1.08	51.3	210.5	Resid&Busin.
82059	0.52	33.2	156.6	Indus.	81018	0.16	61.2	26.1	Resid&Busin.
82060	0.13	52.8	24.6	Indus.	81019	0.25	74.4	33.6	Resid&Busin.
82061	0.19	74	25.7	Indus.	81021	0.25	68	36.8	Resid&Busin.
82062	0.44	69.2	63.6	Indus.	83034	0.35	100	35.0	Resid&Busin.
80002	0.28	66.9	41.9	Resid&Busin.	82024	1.9	684	27.8	Resid&Busin.
80004	0.12	74.7	16.1	Resid&Busin.	82025	0.36	97	37.1	Resid&Busin.
80034	6.4	1720	37.2	Resid&Busin.	82049	0.27	48.6	55.6	Resid&Busin.
80035	6.41	1680	38.2	Resid&Busin.	82050	0.23	22.3	103.1	Resid&Busin.
80036	1.05	288	36.5	Resid&Busin.	82052	0.4	122	32.8	Resid&Busin.
81025	0.15	62.1	24.2	Resid&Busin.	Guyoung Bridge	N.D.	40.6	-	-
81032	0.36	120	30.0	Resid&Busin.	Shinsamho Bridge	N.D.	39.0	-	-
81033	0.45	145	31.0	Resid&Busin.	Jeonwon APT	N.D.	37.2	-	-
82023	0.11	54.3	20.3	Resid&Busin.	Taehwa Bridge	0.12	76.0	15.8	-
82041	0.47	192	24.5	Resid&Busin.	Bunyoung Bridge	0.19	112	17.0	-
82065	1.29	430	30.0	Resid&Busin.	Haksung Bridge	0.17	91.0	18.7	-
82067	10	3160	31.6	Resid&Busin.	Myongchon Bridge	0.78	264	29.5	-
82068	2.8	720	38.9	Resid&Busin.	Seuldo light house	71.0	20150.0	35.2	-
					Youngyeon sewage treatment	0.4	1690.0	23.6	-

Agri.: Agriculture, Fores.: Forest, Indus.: Industry, Resid. & Busin.: Residence & Business, N.D.: Not detected

0.78 mg/L로 상류에서 하류로 갈수록 점차 증가한다. Fig. 3은 171개 지하수 시료의 Cl 함량 분포를 나타낸 것으로서 Cl의 함량이 높은 지역은 대부분 울산광역시 중구와 남구의 태화강 주변 저지대에 분포하고 있다. Cl의 함량이 1,000 mg/L 이상인 8개 지하수공의 심도는 80~180 m 범위이다. 울산광역시 동구 일대는 해안 가까이 위치해 있지만 지형경사가 급하고 결정질암인 화강암으로 이루어져 있어서 해안으로부터 떨어진 내륙지역과 마찬가지로 Cl 함량은 상당히 낮다. 지하수의 Cl 함량만으로 볼 때 연구지역의 내륙지역과 해안지역인 동구 일대는 해수침입과는 무관한 것으로 추정되고, 단지 남구 태화강 하류 저지대 일대에만 해수침입 현상을 예견할 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이 171개의 분석된 시료 중에서 브롬 함량이 검출한계(0.08 mg/L) 이상인 지하수 시료 72개와 4개 하천수, 해수, 하수에 대하여 Br과 Cl 함량, Br:Cl의 함량비를 나타낸 것은 Table 2와 같다. Fig. 4는 이들 시료들간의 Br과 Cl의 함량비를 나타낸 것으로, 전반적으로 72개 지하수 시료는 Cl의 함량이 높을수록 해수의 Br:Cl 함량비인  $34.7 \times 10^{-4}$ 의 직선상에 근접하며, Cl의 함량이 낮을수록 직선에서 벗어남을 보이고 있다. 이는 Cl의 함량이 낮을수록, 도시화에 따른 인위적인 염소 또는 브롬의 유입에 의해서 Br:Cl 함량비가 영향을 크게 받기 때문에 직선에서 벗어난 것으로 판단된다. 하수와 하천수 시료는 직선의 아래에 위치한다. 하천수는 상류에서 하류로 등간격으로 7개 지점을 분석하였으나 Br은 하류의 4개 지점에서만 검출되었다. 하천수의 경우 하류의 시료일수록 해수와의

혼합으로 인하여 직선에 가까워지고 있다. 즉, Br:Cl 함량비는 태화교에서  $15.8 \times 10^{-4}$ , 변영교에서  $17.0 \times 10^{-4}$ , 학성교에서  $18.7 \times 10^{-4}$ , 명촌대교에서  $29.5 \times 10^{-4}$ 로 증가하여 하류로 갈수록 해수의  $34.7 \times 10^{-4}$  과 가까운 값을 보여 점점 해수의 영향을 받음을 의미한다.

Fig. 5는 72개 지하수 시료와 하천수, 해수, 하수의 Br:Cl 함량비와 Cl 함량과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Cl 함량이 100 mg/L 이하인 지하수 시료의 Br:Cl 함량비는 해수의 Br:Cl 함량비인  $34.7 \times 10^{-4}$  으로부터 크게 벗어나고 있다. Cl의 함량이 100 mg/L 이하인 시료 중에서 Br:Cl 함량비가  $34.7 \times 10^{-4}$  이상인 시료는 토양층에서 유기물의 분해에 의한 Br의 부화에 의한 것이거나(Gerritse and George, 1988), 혹은 이들 시료가 대부분 공업지대에 위치한 지하수 시료인 것으로 보아 산업활동으로 인하여 인위적인 Br의 부화가 이루어진 것으로 사료되며, 이들 시료에서는 Br의 함량과 관계가 깊은 Carbon tetrachloride, chloroform 등이 검출되었다. Br의 이상치를 보이는 공업지대 지하수의 Carbon tetrachloride 와 chloroform의 범위는 각각 0.1-14 ppb, 0.4-60 ppb의 높은 검출을 보인다. Cl의 함량이 100 mg/L 이하인 시료 중에서 Br:Cl 함량비가  $34.7 \times 10^{-4}$  보다 낮은 시료는 인간 활동에 의한 염소이온의 유입 즉, 하수의 누수 등에 의한 Cl의 유입 때문으로 판단된다(Vengosh and Pankratov, 1998). 연구지역의 용연하수처리장에 유입되는 하수의 Br:Cl 함량비는  $23.6 \times 10^{-4}$  으로서 일반적으로 알려진 하수의 Br:Cl 함량비와 유사하다(Davis et al., 1998). Cl의 함량이 100 mg/L 이상인

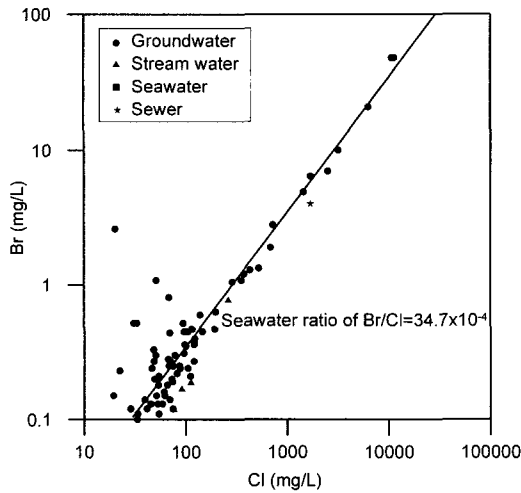


Fig. 4. Bromide versus chloride concentration of the sampled water.

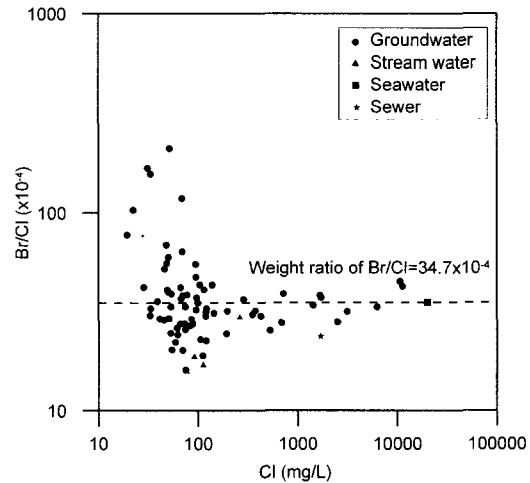


Fig. 5. Bromide chloride ratios related to chloride concentration in the water sample.

시료들도 Cl의 함량이 증가할수록 Br:Cl 함량비에 근접하지만 대부분이 Br:Cl=34.7×10<sup>-4</sup>보다 낮은 쪽으로 벗어나고 있어, 이는 생활하수의 유입에 의한 영향을 받고 있음을 지시한다. 한편 염소의 함량이 해수의 절반 정도인 2개 지하수 시료의 Br:Cl 함량비는 해수의 Br:Cl 함량비보다 높은 각각 42.5×10<sup>-4</sup>, 44.9×10<sup>-4</sup>을 보이고 있다.

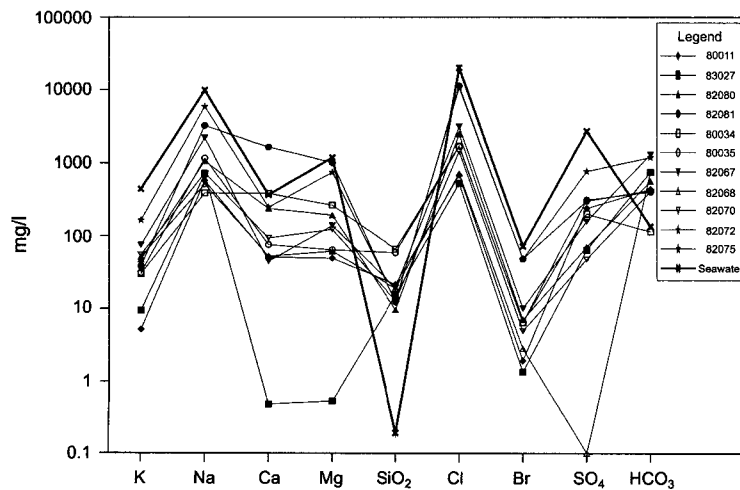
따라서 Cl의 함량이 높은 태화강 하류 일대 지하수는 해수의 영향을 받은 것으로는 판단되나 이들의 Br:Cl 함량비는 해수의 34.7×10<sup>-4</sup>에서 벗어나고 있어서 해수침입과 같은 직접적인 영향은 현재 없는 것으로 추정된다. 만일 해수침입 또는 해수의 직접 유입이 일어나고 있다면 Cl 함량이 높은 지하수의 Br:Cl 함량비는 해수와 비슷해야 할 것이다(Andreasen and Fleck, 1997).

**4.3. 지하수 시료와 해수의 주성분 함량**

연구지역 171개 지하수 시료 중에서 Cl의 함량이 500 mg/L 이상인 시료 11개와 해수의 주요 성분들을 비교하였다(Table 3). 11개 시료의 중탄산염 함량은 일반적으로 지하수내 중탄산염의 기원이 될 수 있는 대기 및 토양층내 이산화탄소의 분압보다도 높는데 이는 토양 유기물의 산화작용(낮은 용존산소와 Eh), 혹은 Calcareous한 이 지역 지질매체의 영향으로 추정된다. 만일 연구지역에서 해수침입이 일어나고 있기 때문에 지하수의 Cl 함량이 높아졌다면 지하수와 해수의 다른 주요 성분들간의 함량비도 비슷할 가능성이 크다. Fig. 6은 11개 지하수와 해수의 주요성분들의 함량을 나타낸 것으로서 해수와 지하수의 Cl, Br, K, Na 조성비는 비교적 일정함을 보이나 이들 성분을 제외한 나머지 성분들의 조성비는 일정치 않음을 볼 수 있다. Cl,

**Table 3.** Major ion contents of seawater and 11 groundwaters having more than 500 mg/L of chloride. unit : mg/L

Well	K	Na	Ca	Mg	SiO <sub>2</sub>	Cl	Br	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	pH	Temp(°C)
82025	5.19	572	50.9	49.2	21.4	684	1.90	238	436	8.07	17.3
83027	9.41	705	0.48	0.53	15.4	524	1.33	63.5	750	8.27	17.3
82080	47.2	1,060	236	192	9.5	2,500	7.0	69.8	557	7.02	16.9
82081	38.5	3,240	1,650	1,010	12.3	11,300	48.0	301	420	6.42	17.8
80034	30.2	386	382	263	65.2	1,720	6.40	201	113	6.23	17.3
80035	31.2	1,160	75.1	63.8	58.8	1,680	6.41	311	400	6.73	17.5
82067	74.3	2,220	44.6	138	19.1	3,160	10.0	158	1,310	7.25	17.1
82068	51.2	512	52.4	61.3	18.9	720	2.80	0.10	754	7.55	16.1
82070	54.9	729	93.2	122	12.8	1,440	4.90	47.3	408	7.05	16.8
82072	164	5,900	246.0	745	12.7	10,700	48.0	765	1,190	6.70	16.9
82075	51.9	2,210	531.0	632	13.7	6,300	21.0	96	458	7.16	18.0
seawater	440	9,850	364	1,180	0.19	20,150	71.0	2,730	134	7.96	19.4



**Fig. 6.** Diagram showing major ion concentration of seawater and the samples having more than 500 mg/L of chloride.

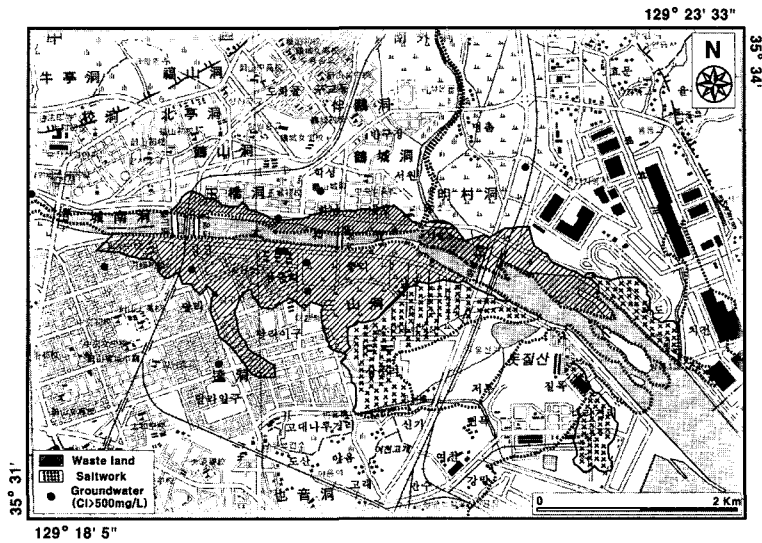


Fig. 7. Distribution of waste land and salterns around the Taehwa river before urbanization.

Br, K, Na 함량비 중에서도 특히 Cl과 Br의 함량이 해수와 일정한 비율을 유지하고 있는 것은 앞서도 언급한 바와 같이 Cl과 Br이 지질매체에서 지화학적으로 안정한 특성 갖고 있기 때문으로 판단된다.

Cl 함량이 500 mg/L 이상인 11개 지하수 시료의 Cl 함량과 나머지 주요 이온들의 함량과의 관계를 해수와 비교하면 다음과 같다. 일반적으로 해수의 Na:Cl 몰비는 0.85로 알려져 있으나 연구지역 해수(술도등대)의 몰비는 0.75이다. 만일 해수침입이 일어나고 있다면 해수와 담수와의 혼합(mixing)과 지질매체와의 나트륨-칼슘, 마그네슘 이온반응(Na-Ca, Mg ion exchange)이 일어나기 때문에 Na:Cl 몰비는 해수보다 낮아야 할 것이다. 연구지역 11개 지하수 시료의 Na:Cl 농도비는 0.35~2.08의 넓은 범위를 보이며, 평균값은 해수의 0.75보다 높은 0.93이다. Na:Cl 농도비는 담수가 해수를 대치하거나 해양성퇴적물을 세척하였을 때 증가한다고 보고된 바 있다(이상규 등, 2000). 11개 지하수 시료의 Ca:Cl 몰비는 0.001~0.20의 범위(평균 0.07)로 해수의 0.02보다 높으며, Mg:Cl 농도비는 0.001~0.22의 범위(평균 0.11)로 해수의 0.09보다 약간 높다.

이와 같이 11개 지하수 시료의 Cl 함량이 높고 Br:Cl 함량비가 해수와 비슷함은 연구지역 지하수의 높은 Cl 함량의 기원이 해수임을 지시한다. 그러나 이들 11개 지하수가 태화강변 저지대에만 위치해 있고 (Fig. 3), 주요 성분들의 함량비가 해수와 다르다는 점, 주요 이온의 몰비가 해수의 몰비에서 벗어나고 있다는 것은 직접 해수침입에 의한 현상이라기보다는 과거 이

지역에 일어났던 해수침입 또는 층적층에 있던 잔류해수(Residual saltwater)에 의한 영향으로 판단된다. 이 잔류해수는 오랫동안 물-암석 반응을 거치면서 현재의 강우의 침투, 도시화에 따른 담수의 공급, 지하수공에서의 양수 등으로 인해서 점차 희석되면서 당초 해수의 수질조성에서 벗어나고 있는 것으로 판단된다.

#### 4.4. 도시지하수 시스템

도시지역의 지하수 시스템에 있어서 상수도와 하수도의 누수는 주요한 인위적인 공급원의 역할을 한다. 도시지역의 상수도에서 누수되는 양을 강수량으로 환산한 자료에 의하면 최저 14 mm/y에서 최고 7,500 mm/y로 추정되고 있다(Lerner, 1990).

연구지역의 도시 발달은 현재의 태화강변의 중구를 중심으로 하여 1931년 울산면에서 울산읍으로 승격한 데 이어서 1962년에 울산시, 1997년에는 울산광역시로 확장되었다. 이렇게 도시화가 진행되면 인구의 증가와 더불어 도시지역의 팽창, 토지이용에 변화가 일어난다. Fig. 7은 도시화되기 이전인 1918년도의 지형도(조선총독부, 1918)를 참고하여 당시의 염전과 나대지를 현재의 지형도에 옮겨 놓은 것으로서 1918년 당시의 남구 태화강 일대 저지대는 염전과 나대지였기 때문에 해수의 직접적인 영향하에 있었다고 추정된다. 연구지역 171개 지하수 중 Cl의 함량이 500 mg/L 이상인 시료는 모두 과거 나대지와 염전지역 또는 그 가장자리에 위치하고 있다.

연구지역에 대한 해수침입의 가능성을 살펴보기 위



한 또 하나의 방법으로 울산지역의 조석간만의 차이를 살펴보았다. 일반적으로 조석간만의 차가 클수록 해수 침입의 가능성이 크다는 것은 잘 알려진 사실이다. 그러나 울산검조소의 평균조차는 0.50 m에 불과하여, 해수침입의 가능성은 매우 낮은 것으로 판단된다. 따라서 현재 태화강 일대 저지대 지하수의 Cl 함량이 높은 것은 과거 도시화 이전에 축적되어 있었던 염분이 현재는 고립되어 나타나는 현상으로 보인다. 이 지하수의 염분농도는 지하수공이 밀집되어 있고, 지하수 유출량보다는 유입량이 더 많은 도시지역의 지하수 시스템을 고려할 때 시간이 지남에 따라서 점점 낮아질 것으로 추정된다.

## 5. 결 론

해안에 위치한 울산광역시 일부지역 지하수에서 높은 함량의 염소(11,300 mg/L)가 검출된 바 있어 해수침입의 개연성이 있다. 본 연구는 지하수의 수질분석 자료 중에서 Br:Cl 함량비와 주 원소의 조성비를 해수와 비교하고, 연구지역의 토지이용 현황과 연계하여 연구지역에 있어서의 해수침입 가능성에 대하여 고찰하였다.

1. 연구지역의 171개 지하수에 대한 수질분석을 실시한 결과 Cl 함량이 높은 지역은 태화강 하류 저지대 일대이다.

2. 171개 지하수 중 Br의 함량이 검출한계인 0.08 mg/L 이상인 시료 72개의 Br:Cl 함량비는 Cl의 함량이 낮을수록 해수의 Br:Cl 함량비인  $34.7 \times 10^{-4}$ 에서 벗어나며, Cl의 함량이 해수의 절반을 넘는 2개 지하수 시료의 Br:Cl 함량비도 해수의 함량비보다 높은 각각  $42.5 \times 10^{-4}$ ,  $44.9 \times 10^{-4}$ 을 보인다.

3. Cl의 함량이 500 mg/L 이상인 11개 지하수 시료의 주요 성분의 조성비를 해수와 비교하면 지질매체에서 안정한 지화학적 특성을 갖는 Cl, Br 함량은 비슷하나 Ca, Mg,  $SO_4$ ,  $HCO_3$ ,  $SiO_2$  등의 함량은 해수의 조성비에서 벗어나고 있다.

4. 연구지역 일부 지하수에서 Cl 함량이 높으면서 Br:Cl 함량비가 해수와 비슷함은 지하수의 높은 Cl 함량의 기원이 해수임을 지시한다. 그러나 이들 지하수가 과거 염전과 내대지로 이용되던 태화강변 저지대에만 위치해 있고, 주요 성분들의 함량비가 해수와 다르다는 것은 직접 해수침입에 의한 것이라기보다는 축적층에 있던 잔류해수(Residual saltwater)에 의한 영향으로 판단된다.

5. 이들 지하수의 Cl의 함량은 지하수공이 밀집되어 있고, 지하수 유출량보다는 유입량이 더 많은 도시지역의 지하수 시스템을 고려할 때 시간이 지남에 따라서 점점 낮아질 것으로 예상된다.

## 참고문헌

- 건설교통부 (2001) 지하수조사 연보. 788p.
- 성익환, 조병욱, 김석중, 김형찬, 정기성, 윤욱, 이병대, 이봉주, 이춘오, 전치완, 지세 정, 김상연, 김통권, 류충렬, 송경선, 음철현, 이병태, 이종철, 임현철, 이정화, 최병인 (2002) 울산지역 지하수오염 저감기술 연구. KR-02(연차)-06, 123p.
- 울산광역시 상수도사업본부 (2002) 급수현황.
- 이상규 황학수, 황세호, 이승구, 이대하, 염병우, 문상호, 최위찬, 고동찬, 성낙훈, 박인화, 이철우 (2000) 해수침투 평가, 예측, 및 방지기술 개발. KR-00-(T)-08, 474p.
- 조선총독부 (1918) 근세한국오만분지 1 지형도.
- 환경부 (2002) 2001 상수도통계. 874p.
- Andreasen, D.C. and Fleck, W.B. (1997) Use of Bromide:Chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeology Journal*, v. 5, p. 7-26.
- Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A. and Garske, E.E. (1985) Practical guide for groundwater sampling. SWS Contract Report 374. 94p.
- Davis, S.N., Wittemore, D.O. and Martin, J.F. (1998) Use of chloride/bromide ratios in studies of portable water. *Groundwater*, v. 36, p. 338-350.
- Deming, D. (2002) Introduction to hydrogeology. McGraw-Hill, 468p.
- Domenico, P.A. and Schwartz F.W. (1990) Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and sons, 824p.
- Fetter, C.W. (1993) Contaminant hydrogeology. New York, Macmillan Publishing Co., 458p.
- Fetter, C.W. (1994) Applied hydrogeology. Prentice-Hall, Inc., 691p.
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1979) Groundwater. Prentice-Hall, Inc., 604p.
- Gerritse, R.G. and George, R.J. (1988) The role of soil organic matter in the geochemical cycling of chloride and bromide. *Journal of Hydrology*, v. 101, p. 83-91.
- Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 3rd(ed.), U.S. Geological Survey water-Supply Paper 2254, 263p.
- Lerner, D.N. (1990) Recharge due to urbanization, *Hydrogeology Journal*. v. 8, p. 201-214.
- Morris, A.W. and Riley, J.P. (1966) The bromide/chlorinity and sulphate/chlorinity ratios in seawater, Deep-sea Research and Oceanographic Abstracts 13, p. 699-705.
- Richter, B.C. and Kreitler, C.W. (1993) Geochemical techniques for identifying sources of groundwater salinization: Boca Raton, FL, C.K. Smoley, 258p.
- Vengosh, A. and Pankratov, I. (1998) Chloride/bromide and chloride and/fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated groundwater, *Groundwater*, v. 36, p. 815-824.