

## 광주천 인근 천부 지하수의 수리화학 및 안정동위원소 특성

윤 옥<sup>1\*</sup> · 지세정<sup>1</sup> · 소철섭<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국지질자원연구원, <sup>2</sup>고려대학교 지구환경과학과

## The Hydrochemical and Stable Isotope Characteristics of Shallow Groundwater Near the Gwangju Stream

Uk Yun<sup>1\*</sup>, Se-Jung Chi<sup>1</sup> and Chil-Sup So<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

<sup>2</sup>Department of Earth and Environmental Sciences, Korea University, Seoul 136-701, Korea

The most common water types are found to be Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-Na-HCO<sub>3</sub> and Ca-Na-HCO<sub>3</sub>-Cl in Gwangju groundwater. Groundwater near the Gwangju stream are characterized Ca-Cl water type, with over 50 mg/L of Cl<sup>-</sup> and 400 μS/cm of EC. The systematic variation of Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, EC and δ<sup>18</sup>O values in groundwater with distance away from drainages is caused by streamwater infiltration. Stable isotope data indicate that δD and δ<sup>18</sup>O values of groundwaters near drainages were enriched by evaporation effect, showing a equation of δD=7.1×δ<sup>18</sup>O-1. δ<sup>18</sup>O values over -6 ‰ are anomalous in the unconfined groundwater zones, which are influenced by the local surface water enriched in <sup>18</sup>O composition. Groundwater in highland shows remarkably light δ<sup>18</sup>O values below -8 ‰. The infiltration of streamwater is dominant in unconfined alluvium aquifer near drainages. δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub> values (-17.6~-15.2 ‰) of groundwaters near drainages revealed that dissolved inorganic carbon (DIC) is predominantly originated from natural soil-derived CO<sub>2</sub>. δ<sup>15</sup>N and δ<sup>18</sup>O values of nitrate are 0~17.0 ‰ and 6.6~17.4 ‰, respectively. Relationship between δ<sup>15</sup>N and δ<sup>18</sup>O shows a systematic isotopic fractionation caused by denitrification of 40~60%, suggesting that the major source of groundwater nitrate originated from nitrate of soils, and mixing nitrate of soil and sewage or manure.

**Key words :** Gwangju, groundwater, hydrochemistry, stable isotope, denitrification

광주지역의 지하수는 주로 Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca-Na-HCO<sub>3</sub>, Ca-Na-HCO<sub>3</sub>-Cl 유형의 다양한 수질을 보여준다. 그러나 광주천인근 지하수는 50 mg/L 이상의 비교적 높은 Cl<sup>-</sup> 농도를 보이고, EC는 400 μS/cm 이상의 값을 나타내며, Ca-Cl 유형의 수질 특성을 보이고 있다. 일부 지역에서는 하천수와 인근 지하수 관정 사이의 거리에 따라서 Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도, EC와 δ<sup>18</sup>O 값이 체계적으로 변화하여 하천수의 지하수 유입이 확인되고 있다. 안정동위원소 연구결과, 광주지역 전체 지하수의 δ<sup>18</sup>O 값의 범위는 -9.2~-5.5‰ 이나 광주 동남부 고지대에서는 비교적 가벼운 값(>-8‰)을 나타내나, 저지대 층적층이 분포된 하천 인근 지하수에서는 -6‰ 보다 무거운 δ<sup>18</sup>O 값이 분포 경향을 보인다. 하천 인근에서 채취된 14개 지하수 시료 사이에는 δD 및 δ<sup>18</sup>O 값이 δD=7.1×δ<sup>18</sup>O-1의 관계를 보여 증발작용에 의한 동위원소 비평형을 나타내나, 하천수와 인근 지하수의 δ<sup>18</sup>O값은 일부 지역에서 하천수 유입에 의한 체계적인 분별효과를 나타내기도 한다. 하천 인근 지하수의 DIC(용존무기탄산염)에 대한 δ<sup>13</sup>C 값은 -17.6~-15.2‰로써 매우 가벼운 값을 나타내며, 토양 유기물 기원의 CO<sub>2</sub>의 영향이 우세한 것으로 확인되었다. NO<sub>3</sub>에 대한 δ<sup>15</sup>N 및 δ<sup>18</sup>O 값은 각 0~17.0‰ 및 6.6~17.4‰로써 토양의 질산염, 생활하수 및 분뇨 기원의 질소가 혼합된 것으로 나타나고 있으며 대부분 시료는 탈질화작용이 약 40~60%까지 진행되면서 δ<sup>15</sup>N 및 δ<sup>18</sup>O 값의 체계적인 분별효과가 야기되었다.

**주요어 :** 광주, 지하수, 수리화학, 안정동위원소, 탈질화작용

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

## 1. 서 론

광주지하수의 대수층은 주로 화강암 저지대 분지에 형성되어 있으며, 동남부 지역에 걸쳐 위치하는 무등산(1,187 m) 일대의 고지대가 지하수의 주요 함양원이다. 광주광역시 환경백서(2002)에 의하면 광주 광역시에 개발된 기존 지하수 관정은 총 8,450여개에 속하며, 그 중에서 생활용수로 사용되는 관정은 6,321개, 농업용수의 경우는 184개 그리고 농업용수로 개발된 관정은 1,943개 등이다. 이들 관정으로부터 배출되는 지하수의 양수량은 59,455 m<sup>3</sup>/일 이상으로 추정되고 있다(건설교통부, 2000). 광주 지하수의 수질환경에 대한 연구는 박천영 등(1999), 양해근 등(2001), 성익환 등(2001), 이인호 등(2002) 등에 의해 이미 연구된 바 있다. 이들 연구결과에 의하면 광주 지하수의 전기전도도(EC) 값과 중금속(Cr, Pb, Zn)의 농도가 주로 도심지 및 공단지역에서 비교적 높은 값을 나타내고 있으며 이를 인위적 오염에 의한 것으로 보고하였다. 광주 지하수에 대한 주요 성분들의 농도는 대수층의 암상이 유사한 서울 및 대전(박희열, 1998) 지하수에 비해 다소 낮은 값을 가지며, 전반적으로 Ca-HCO<sub>3</sub> 유형을 나타내고 있어 도시화 영향을 비교적 덜 받은 것으로 나타나고 있다(성익환 등, 2001). 그러나 도심지를 가로 지르는 광주천의 하천수에 대한 수질분석 자료(박천영 등, 1999)에 의하면, EC 값 및 Cl<sup>-</sup>과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 광주 지하수의 배경치 보다 약 2~3배 높은 것으로 나타나고 있으며, 광주천 인근지역의 지하수 수질에 영향을 주는 것으로 나타나고 있다. 국외의 경우, 하천수의 지하침투에 따른 지하수 수질에

대한 연구는 Simpson and Herczeg(1991), Steele(1999), Lamontagne *et al.*,(2002) 등 많은 연구자에 의해 수행된 바 있다. 이러한 도시산업화와 인구증가에 따른 하천수의 수질오염 증가는 하천 인근지역의 지하수 수질을 악화시키는 주요 원인으로 대도시 청정 지하수의 보존과 관리유지를 위하여 하천수의 지하유입에 따른 인근지역 지하수의 시·공간적인 수질오염 실태를 파악하고, 이에 대한 수리지화학적 특성연구가 요구된다.

본 연구의 목적은 광주천 및 인근지역 지하수의 체계적인 시료채취를 통하여 오염 하천수의 지하유입에 의한 인근 지하수의 수질특성, 물리화학적 환경변화와 이에 따른 주요 성분의 지화학적 거동 및 오염원의 기원을 규명하는데 있다. 연구방법은 주요 양이온 및 음이온과 수소, 탄소, 산소 및 질소 안정 동위원소의 분석 실험을 수행하였다.

## 2. 시료채취 및 실험분석

### 2.1. 시료채취

하천수 지하유입에 의한 인근지역 지하수의 수질특성 및 오염 성분의 기원을 규명하기 위해 광주천 및 그 외 하천 인근지역을 중심으로 총 49개의 지하수 관정을 선정하여 주요 양이온 및 음이온과 안정동위원소 분석용 지하수 시료를 채취하였으며(Fig. 1), 그 외에 8개 하천수 시료에 대한 산소 안정동위원소 분석용 시료를 추가로 취하였다. 시료채취는 2002년 12월에 수행하였으며, 모든 시료 채취시에는 수질안정을 위해 10~20분 동안 양수공 체적의 약 3~5배를 양수한 후

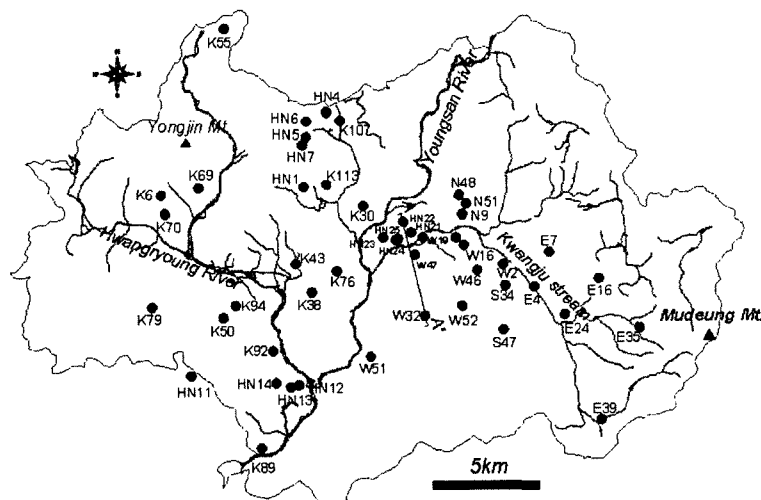


Fig. 1. Drainage map showing groundwater sampling sites in Gwangju area. Dashed line represents a cross section line(A-A').

(Barcelona *et al.*, 1985) 채취되었다. 주요 양이온 및 음이온 분석용 시료들은 여과(0.45 μm) 후 각 1 L씩 채취하였으며, 양이온 시료의 경우는 농질산(65%)을 첨가하였다.

물의 수소 및 산소 안정동위원소 분석용 시료는 진공튜브(Vacumainer, 20 ml)를 이용하여 채취하였으며, 5°C 이하로 냉장 보관하였다. 용존 무기탄산염(DIC)의 탄소 안정동위원소 분석용 시료는 현장에서 2L씩 채취하여 미생물 번식을 방지하기 위해 HgCl<sub>2</sub> 용액을 수 방울을 첨가하여 5°C 이하로 보관하였으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질소 및 산소 안정동위원소 분석용 시료는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도에 따라 1~20 L씩 취하였으며, 여과(0.45 μm) 한 후 현장에서 직접 양이온 및 음이온 교환수지법 (Silva *et al.*, 2000)를 이용하여 질산성질소 성분을 농축하였다.

2.2. 실험 및 분석

2.2.1. 현장측정

수온, pH, Eh, EC, DO 값은 휴대용 측정기 (SK1250MC, HM-12P TOA, CM-14P TOA)를 사용하여 현장에서 측정하였다. 알카리도는 산-중화 적정법에 의해 0.05 N의 염산으로 현장에서 직접 정량하였다 (Manahan, 1979; 송택영 등, 1995)

2.2.2. 양이온 및 음이온

수질분석 항목은 10개의 주요 성분(K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>)과 13개의 미량 중금속 원소(Fe, Mn, Sr, Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) 이다. 양이온 분석은 유도결합플라즈마(Jobinyvon 38)를 이용하였고, 음이온은 이온크로마토그래피(Dionex 300)에 의해 분석되었다.

2.2.3. 안정동위원소

물의 수소 안정동위원소 분석을 위한 수소가스의 포집은 -196°C와 -80°C 냉각 트랩이 부착된 고진공 가스-포집장치를 이용하여 Coleman *et al.*, (1982)가 제시한 실험법에 의해 수행되었다. 미국 인디애나대학에서 제조한 아연(C.A.S no-7440-66-6)을 반응시약으로 사용하였다. 4 μl의 물 시료와 300 mg의 아연을 고진공(10<sup>-4</sup> torr), 500°C 하에서 40분간 반응시켜 순수 H<sub>2</sub> 가스를 추출하였다. 산소 안정동위원소 분석을 위하여 물 시료 3 ml를 취하여 H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 동위원소 교환반응기(Salvis AG, SBK 25D)에서 25°C에서 5시간 반응시켰다. DIC의 탄소 안정동위원소 분석을 위해 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도에 따라서 0.5~1 L의 물 시료를 취하여 100% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 시약으로 물 시료의 pH를 1 이하로 유지시킨 후, 진공(10<sup>-3</sup> torr)하에서 He 가스로 폭기하여 -120°C와 -196°C 냉각트랩을 이용하여 순수 CO<sub>2</sub>가스

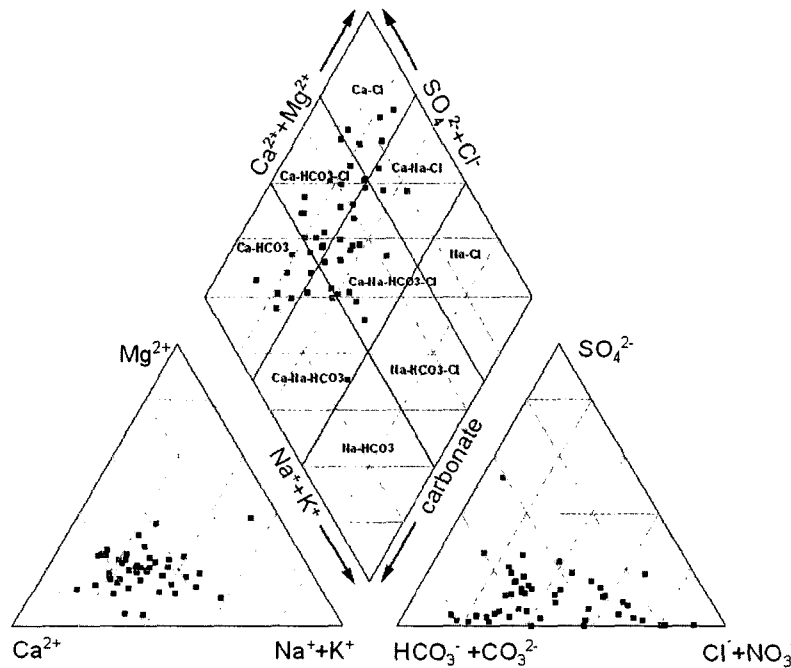


Fig. 2. Trilinear diagram showing the chemical evolution of groundwater based on the salinity from the Gwangju area.

를 분리·포집하였다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질소 및 산소 동위원소 분석은 현장에서 농축한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>를 Ag<sub>2</sub>O와 침전반응으로 생성된 AgNO<sub>3</sub>를 진공(10<sup>-4</sup> torr)에서 연소법(Kendall and Grim, 1990; Chang 등, 1999; Silva 등, 2000)에 의해 질소 가스를 포집하였고, 질산성질소중 산소의 경우 이미 확보된 AgNO<sub>3</sub>를 800°C에서 탄소와 환원반응으로 CO<sub>2</sub> 가스를 포집하였다. 상기 모든 안정동위원소 분석용 가스 포집 실험은 한국지질자원연구원의 고진공 가스-포집장치를 이용하였다.

안정동위원소의 분석은 한국지질자원연구원에 설치된 가스-질량분석기(Finnigan MAT 252)에 의해 수행되었다. 수소 및 산소 안정동위원소 비 값은 국제 표준시료인 SMOW, 탄소 안정동위원소 비 값은 PDB에 비교 정량하였으며, 질소 안정동위원소의 경우는 대기의 표준질소 값과 비교하였다. 측정 오차는 수소의 경우는 ±2 이고, 산소는 ±0.07‰, 탄소는 ±0.2‰, 질소는 ±0.1‰이다. 작업표준시료는 미국 Oztech 회사제품인 Oztech-744(δ<sup>13</sup>C = -3.68‰, δ<sup>18</sup>O = +25.06‰), Oztech-349H(δ<sup>2</sup>H = -82.96‰), Oztech-1N(δ<sup>15</sup>N = -0.49‰)를 사용하였다.

### 3. 분석결과

#### 3.1. 현장측정 항목

하천 인근지역의 49개 관정에서 채취된 지하수 시료에 대한 현장측정 항목에 대한 자료는 Table 1에 수록하였다. 수온의 경우 8.5~18.9°C 범위를 나타내며, 대부분 시료는 16~18°C의 범위 내에 있다. pH 값은

**Table 1.** Summary of physical properties for 49 groundwater samples near streams from the Gwangju area.

	T(°C)	pH	Eh(V)	EC (μS/cm)	DO (mg/L)
Min.	8.5	5.5	-0.103	74	0.2
Max.	18.9	7.6	0.345	854	14.8
Mean	15.8	6.5	0.146	394.1	4.1

5.5~7.6로써, 6.5 부근에 가장 높은 빈도를 보인다. EC 값은 74~854 μS/cm의 큰 범위를 나타내고 있으며, 주로 300~500 μS/cm 범위에서 빈도가 높다. 도심지의 광주천 인근지역의 지하수 시료에서는 400 μS/cm 이상의 높은 값을 보이나, 하천 상류 인근 지하수에서는 비교적 낮은 EC 값을 나타낸다.

Eh 값은 -103~345 mV의 큰 범위를 보이나, 대부분 시료는 100~200 mV의 값을 나타내고 있다. 이 중에서 도심지의 광주천 인근지역에 위치한 6개 관정의 시료는 음(-)의 값을 나타낸다. DO 값은 0.2~14.8 mg/L로 넓은 범위를 보이나 주로 2~4 mg/L의 값을 보인다.

#### 3.2. 양이온 및 음이온

하천 인근지역 49개 관정에서 채취된 양이온 및 음이온의 분석결과를 Table 2에 요약하였다.

지하수 내 양이온 성분 중에서 가장 높은 농도를 보이는 Ca<sup>2+</sup>은 5.0~94.0 mg/L의 범위를 나타내나 주로 하천에 근접한 지하수에서 확인되고 있다. SiO<sub>2</sub>는 12.4~51.6 mg/L의 범위를 보이며, 대부분 시료는 20~40 mg/L의 값을 나타내고 있다. Na<sup>+</sup>는 7.1~46.0 mg/L의 값을 가지며, 10~30 mg/L에서 가장 빈도가 높다.

**Table 2.** Summary of chemical analyzed data (mg/L) for 49 groundwater samples near streams from the Gwangju area.

	K	Na	Ca	Mg	F	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Min.	0.3	7.1	5.0	0.9	0.0	6.4	0.1	18.0	0.0	12.4
Max.	14.8	46.0	94.0	24.1	0.9	120.0	86.2	390.4	151.0	51.6
Mean	2.1	21.8	41.4	9.9	0.2	45.3	21.6	124.1	33.1	32.2

**Table 3.** Summary of minor elements data (μg/L) for 49 groundwater samples near drainages from the Gwangju area.

	Fe	Mn	Sr	Al	As	Ba	Cd
Min.	0.0	0.0	60.5	0.0	0.0	1.2	0.0
Max.	40760.0	6030.0	1830.0	59.0	2.6	220.0	0.7
Mean	2111.7	561.7	388.7	2.9	0.2	34.6	0.1
	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Min.	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	6.0	
Max.	1.1	0.8	13.3	20.6	6.0	1430.0	
Mean	0.1	0.1	1.1	9.3	0.7	199.7	

그리고 화강암 지역 지하수 시료에서 비교적 높은 값을 보인다.  $Mg^{2+}$ 는 0.9~24.1 mg/L의 농도를 보이며,  $K^+$ 는 0.3~14.8 mg/L(평균 : 2.1 mg/L)로 미량 함유되어 있다. 미량원소로 함유된 Fe와 Mn 범위는 각각 0~40760  $\mu\text{g/L}$ 와 0~6030  $\mu\text{g/L}$ 이며 도심지 지하수보다 비교적 높은 값을 보인다. 그 외 As는 0~2.6  $\mu\text{g/L}$ , Pb는 0~6.0  $\mu\text{g/L}$  그리고 Zn은 6~1430  $\mu\text{g/L}$ 의 농도를 나타내고 있다(Table 3).

음이온 중에서 가장 높은 농도를 보이는  $HCO_3^-$ 는 18.0~390.4 mg/L의 범위를 보이며, 대부분 시료는 240 mg/L 이하의 값에 속하고 있다. 이들은 하천 상류 보다는 중류 및 하류 하천 인근지역 지하수에서 높은 농도를 갖는 특성을 보여준다.  $NO_3^-$ 는 평균 33.1 mg/L의 높은 값을 보이며 최대 151.0 mg/L까지의 농도를

보이나 대부분의 시료들은 30 mg/L 이하의 값을 나타낸다. 도심지 하천 주변에서는 비교적 높은 농도를 보이나 총적층내 일부 지하수에서는 거의 검출되지 않는다.  $Cl^-$  농도는 6.4~120.0 mg/L을 보이나, 하천에 가까운 지하수 시료에서는 50 mg/L 이상의 농도를 보이는 관정이 많다. 산간지역 및 하천상류 그리고 일부 도심지에서는 비교적 25 mg/L 이하의 값을 나타낸다.  $SO_4^{2-}$ 는 0.1~86.2 mg/L의 값을 보이나, 40 mg/L 이하의 시료가 대부분이다. F 함량은 0~0.9 mg/L의 범위로 낮은 값을 보이고 있다.

3.3. 안정동위원소

지하수 및 하천수에 대한 64개 시료에 대한  $\delta D$  및  $\delta^{18}O$  분석자료는 Table 4에 수록하였으며, DIC에 대한

Table 4. Hydrogen and oxygen isotope data of groundwater samples and stream water samples from the Gwangju area.

Sample No.	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Remarks	Sample No.	$\delta^{18}O$	$\delta D$	Remarks
E04☆	-8.5	-63.0	Groundwater	K79	-7.2	-50.0	Groundwater
N09☆	-7.1	-46.7	Groundwater	K92	-6.6	-46.0	Groundwater
N10☆	-7.7	-51.5	Groundwater	K94	-6.1	-44.1	Groundwater
S28☆	-7.8	-54.3	Groundwater	K107	-6.5	-45.5	Groundwater
S33☆	-7.0	-47.6	Groundwater	K113	-7.4	-57.3	Groundwater
W52☆	-7.6	-52.8	Groundwater	K89	-5.4	-40.7	Groundwater
W02☆	-7.8	-57.0	Groundwater	S34	-7.6	-58.9	Groundwater
W19☆	-7.3	-52.0	Groundwater	S47	-7.4	-52.2	Groundwater
W47☆	-6.5	-48.0	Groundwater	W51	-8.3	-56.2	Groundwater
HN21☆	-7.1	-47.2	Groundwater	W52	-8.2	-52.8	Groundwater
HN22☆	-5.1	-37.3	Groundwater	E35	-8.0		Groundwater
HN23☆	-7.0	-48.8	Groundwater	E39	-7.9		Groundwater
HN24☆	-6.9	-48.6	Groundwater	HN1	-7.4		Groundwater
HN25☆	-5.4	-37.7	Groundwater	HN4	-7.5		Groundwater
E7	-7.5	-52.6	Groundwater	HN5	-7.3		Groundwater
E16	-8.4	-66.9	Groundwater	HN6	-7.6		Groundwater
E24	-7.4	-70.5	Groundwater	HN7	-7.7		Groundwater
HN11	-7.6	-52.1	Groundwater	K76	-7.3		Groundwater
E16	-8.4	-66.9	Groundwater	N48	-7.7		Groundwater
E24	-7.4	-70.5	Groundwater	N51	-7.4		Groundwater
HN11	-7.6	-52.1	Groundwater	W10	-7.5		Groundwater
HN12	-6.4	-44.6	Groundwater	W16	-7.9		Groundwater
HN13	-5.2	-37.7	Groundwater	W32	-7.5		Groundwater
HN14	-5.3	-37.7	Groundwater	W46	-7.2		Groundwater
K30	-7.8	-49.9	Groundwater	R1**	-8.2	-58.7	
K38	-7.2	-47.9	Groundwater	R2*	-8.7	-63.1	
K43	-7.5	-55.7	Groundwater	R3*	-8.5	-58.2	Gwangju Stream water
K50	-6.2	-42.8	Groundwater	R4**	-7.4	-52.1	
K55	-8.7	-60.7	Groundwater	R5**	-7.4	-54.5	
K06	-7.5	-50.4	Groundwater	R6**	-7.1	-52	
K69	-6.3	-46.0	Groundwater	R7**	-7.8	-57.2	Youngsan River water
K70	-7.5	-50.1	Groundwater	R8**	-7.7	-55.5	

☆groundwater samples near Gwangju stream, \*upstream, \*\*downstream

**Table 5.** Nitrogen, oxygen and carbon isotope data (‰) of the dissolved nitrate and inorganic carbon (DIC) in stream water samples from the Gwangju area.

Sample No.	Nitrate		DIC	Land use
	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	
E07	11.5	13.9	-12.6	near lavatory of school
K06	0.0	10.6	-9.5	school in the paddy
S34	14.3	17.4	-12.0	urban
W02	7.6	13.5	-15.2	near urban stream
W19	14.6	15.3	-14.5	near urban stream
W47			-14.7	near urban stream
HN11	10.1	6.6		near cattleshed
HN13	14.7	15.2		
HN14	14.5	14.0	-17.6	
HN21			-17.6	agriculture near stream
HN22			-17.2	(alluvium beds)
HN24			-15.9	
HN25	13.0	14.0		
R4	6.0	12.6		Gwangju stream

$\delta^{13}\text{C}$  값과  $\text{NO}_3^-$ 의  $\delta^{15}\text{N}$  및  $\delta^{18}\text{O}$ 의 분석자료는 Table 5에 수록하였다.

이번 연구에서 채취된 56개 지하수 시료에 대한  $\delta^{18}\text{O}$  값은  $-8.7 \sim -5.1\%$ (평균값:  $-7.2\%$ )의 변화를 보이며, 42개 시료의  $\delta\text{D}$  값은  $-75.5 \sim -37.3\%$ (평균값:  $-51.2\%$ )를 나타낸다. 8개의 하천수의  $\delta^{18}\text{O}$  값은  $-8.7 \sim -7.1\%$ (평균값:  $-7.9\%$ )이며,  $\delta\text{D}$  값은  $-63.1 \sim -52.0\%$ (평균값:  $-56.4\%$ )이다. 그 중에 하천 인근의 14개 지하수의 시료에 대한  $\delta^{18}\text{O}$  값은  $-8.5 \sim -5.1\%$ (평균값:  $-7.1\%$ )의 변화를 보이며,  $\delta\text{D}$  값은  $-63.0 \sim -37.7\%$ (평균값:  $-49.5\%$ )이다. 10개 지하수 시료에 대한 DIC에 대한  $\delta^{13}\text{C}$  값은  $-17.6 \sim -9.5\%$ (평균값:  $-14.7\%$ )이며, 10개의 시료에서 추출한  $\text{NO}_3^-$ 의  $\delta^{15}\text{N}$  값은  $0.0 \sim 14.7\%$  범위를 보이며,  $\delta^{18}\text{O}$  값은  $6.6 \sim 17.4\%$ 이다. 1개 하천수의 질산성 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  및  $\delta^{18}\text{O}$  값 각각  $6.0\%$ 과  $12.6\%$ 이다

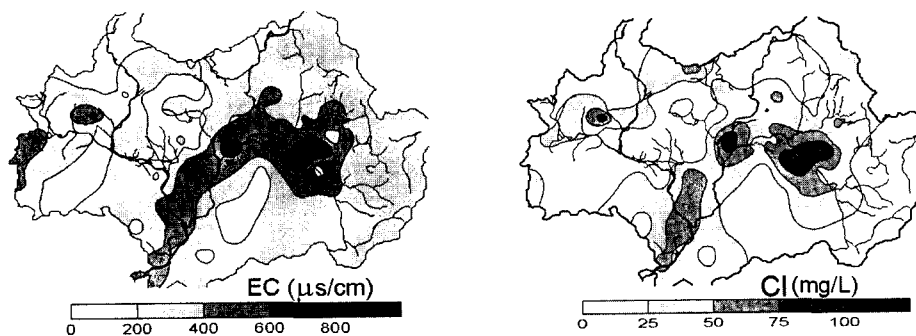
## 4. 수리화학적 특성

### 4.1. 수질특성 및 유형

광주지역 126개 지하수 관정에서 채취된 시료에 대한 수질자료(성익환 등, 2001)와 본 연구에서 분석된 하천 주변 지하수 자료를 Piper diagram에 도시하면 지하수의 유형은  $\text{Ca-HCO}_3$ ,  $\text{Ca-Na-HCO}_3$ ,  $\text{Ca-Cl}$  형등 다양한 수질 유형을 보여준다. 광주 지하수의 EC 값과 Cl 농도의 분포에 의하면(Fig. 3), 산간지역( $\text{EC} < 200 \mu\text{S/cm}$ ,  $\text{Cl} < 25 \text{mg/L}$ )보다 도심지에 비교적 높은 값이 분포하고 있으며, 도심지의 광주천 인근 지하수는 EC와 Cl 농도가 각각  $400 \mu\text{S/cm}$  및  $50 \text{mg/L}$  이상인 이상분포대가 형성되어 있다.

지하수의 Cl 농도를 기준으로 하면 산간지역에 인접한 지역내 지하수는 대부분 Cl 농도가  $25 \text{mg/L}$  이하이고, 도심지 하천의 인근지역내 지하수는  $50 \text{mg/L}$  이상의 농도를 보인다. 주로 산간 인접지역에 속하는 지하수는  $(\text{Ca,Na})\text{-HCO}_3$  유형의 영역에 속하며, 도심지를 지나는 광주천 인근 지하수는  $\text{Ca-HCO}_3\text{-Cl}$  유형의 영역에 우세하게 점시된다. 그리고 그 외 도심지 지역은  $\text{Ca-Na-HCO}_3\text{-Cl}$  유형에 속한다. 이는 광주 지하수의 수질유형 변화는 주로 Cl 농도변화에 의해 의존됨을 시사해준다. 광주천 하천수에 대한 기존 수질자료(박천영 외, 1999)에 의하면 도심지의 하천수는  $(\text{Ca,Na})\text{-HCO}_3\text{-Cl}$ 의 유형에 속하고 있다.

$\text{HCO}_3^-/\Sigma$ 음이온 및  $\text{Cl}^-/\Sigma$ 음이온의 비 값에 의하면(Fig. 4), Cl 농도가  $25 \text{mg/L}$  이하인 산간지역 지하수는  $\text{HCO}_3^-/\Sigma$ 음이온 비가 0.5 이상과  $\text{Cl}^-/\Sigma$ 음이온 비는 0.25 이하의 영역에 점시되며, 도심지 광주천 하천수는  $\text{HCO}_3^-/\Sigma$ 음이온 비가 0.6 이하,  $\text{Cl}^-/\Sigma$ 음이온 비는 0.25 이상의 값을 보여 음이온 대비 Cl의 함량이 높다. 광주천인근 Cl 농도가  $50 \text{mg/L}$  이상인 시료는 0.8이하의  $\text{HCO}_3^-/\Sigma$ 음이온 비를 보이며 0.15 이상의



**Fig. 3.** Contour map showing anomalous areas of EC and Cl in the Gwangju groundwater.

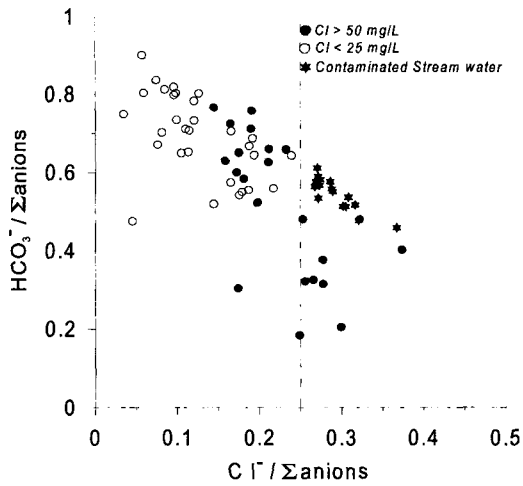


Fig. 4. Diagram of  $\text{HCO}_3^-/\Sigma\text{anions}$  vs.  $\text{Cl}^-/\Sigma\text{anions}$  showing the chemical evolution of Gwangju groundwater based on salinity.

$\text{Cl}^-/\Sigma\text{anions}$  비를 보여  $\text{Cl}^-$ 의 함량이 상대적으로 증가된 수질변화 양상을 나타낸다. 이 중에서  $\text{HCO}_3^-/\Sigma\text{anions}$

이온 비가 0.5~0.8인 시료는 Eh 값이 주로 음(-)의 값을 나타내어 질산성 질소의 탈질화작용으로 상대적으로  $\text{HCO}_3^-/\Sigma\text{anions}$ 의 비가 증가된 것이다.

Fig. 5는 TDS와 각 이온과의 상관관계를 나타내는데,  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 제외하고 대부분 원소들이 TDS와의 관계를 보여주고 있다. 특히, 지표오염원의 지시자인  $\text{NO}_3^-$ 와 TDS와의 상관관계는  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 처럼 뚜렷하지는 않지만, 용존이온 함량이 증가할수록  $\text{NO}_3^-$  함량이 증가함을 보이고 있어, 광주천주변 지하수의 용존이온 함량의 증가는 자연적인 물-암석 반응에 기인하기 보다는 인위적인 오염에 기인함을 보여주고 있다.

4.2. 염분 기원

Na 및 Cl의 상대적인 농도는 이들 성분의 기원을 규명하는데 유용한 매개변수로 이용되고 있다. 대수층의 Na-장석류( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )가 풍화작용에 의해 Na가 공급되는 경우, Cl/Na의 몰농도 비는 약 0.5로 감소하게 되며, 해무기원인 연무질 압염이 용해되는 경우는 Cl/

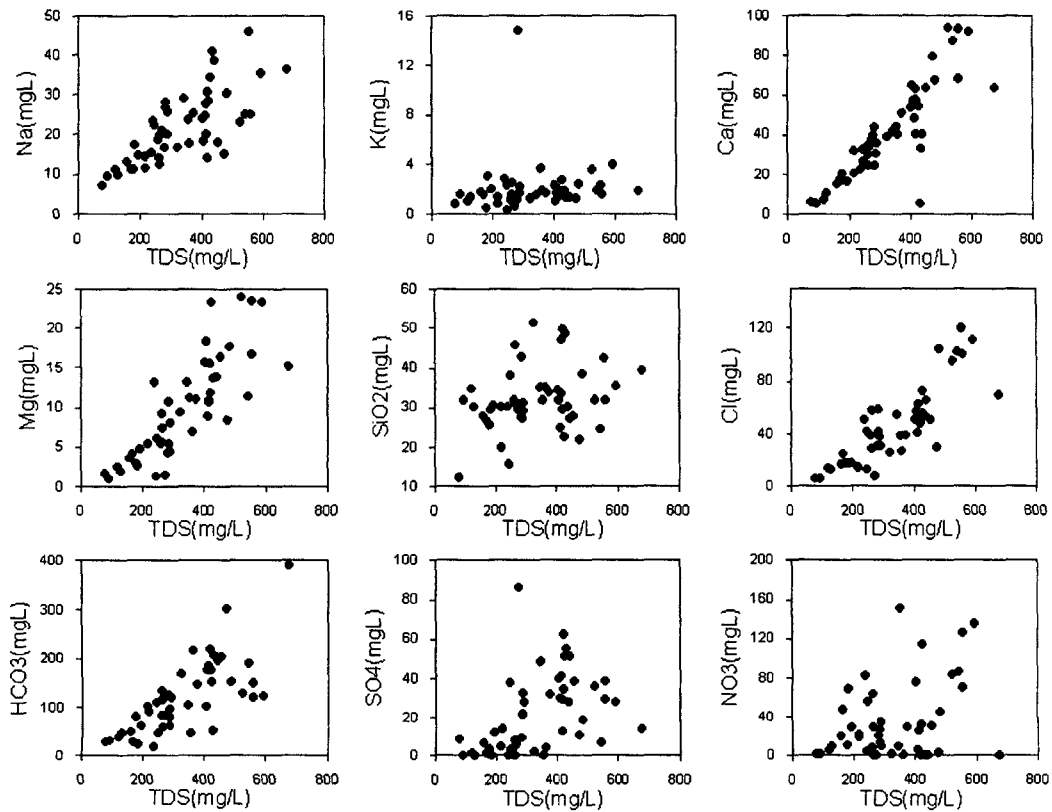


Fig. 5. Crossplot of TDS versus major ions of Gwangju groundwater.

Na의 몰농도 비가 1에 근접한 값을 나타낸다. Cl의 성분이 Na에 비해 높은 몰농도 비를 갖는 시료는 주로 해수혼합에 의한 특징으로 나타나나, 연구지역이 비교적 내륙지역이므로 이 경우에 인위적 오염에 의해 공급되었음을 가능성이 크다. Fig. 6은 연구 지역 지하수의 Na와 Cl 몰농도 비를 도시하였다. Cl 농도가 25 mg/L 이하인 지하수의 경우는 염분이 해무기원인 연무질 암염의 용해와 수압 반응에 의해 복합적으로 공급되고 있음을 나타내고 있으며, Cl 농도가 50 mg/L 이상인 하천수 인근의 지하수는 염분이 인위적 오염에 의한 것으로 추정되고 있다.

4.3. 대수층의 물리·화학적 환경

광주시 전체에 대한 지하수의 pH 값은 5.4~7.7로써 대체로 산성~약알카리성을 나타낸다. 도심의 광주천 주변 지하수는 pH가 7 값에 근접하고 있으며, 박천영 등(1999)의 자료에 의하면 광주천 하천수의 pH 값은 주로 7.6~8.8로써 알카리성을 나타낸다. 대부분 관정 지하수의 pH가 거의 일정한 값을 보이고, 최대 7.7로서 지하수로서는 비교적 낮은 pH를 보여주고 있다. 일반적으로 강수가 토양층을 거쳐 지하로 유입되면서 지하 매질과 반응하게 되면, 즉 규산염광물과 반응하게 되면, 수소 소모반응이 진행되면서 지하수의 pH는 증가되어 알카리를 띄게 된다. 대부분 심도가 약 100 m 내외인 연구지역 지하수가 낮은 pH를 보이는 것은 충분한 물-암석 반응을 겪지 못하거나, 다량의 천부지하수와 혼합된 것으로 판단된다.

Eh 값의 경우 광주시 전체의 지하수는 -146~384 mV 값의 범위를 보이나, 특히 도심의 광주천 인근

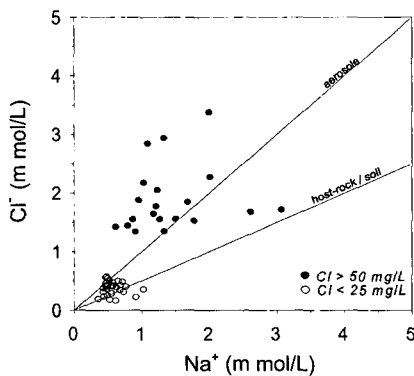


Fig. 6. The relative micromol ratio of sodium and chloride in the Gwangju groundwater samples. The fitted lines illustrates the expected relative concentrations of species assuming aerosol or host-rock.

지역에서는 -146~100 mV로써 이 지역에 분포된 지하수는 주로 천층 지하수임에도 불구하고 대수층의 환원 환경을 나타내고 있다. 광주 지하수는 전이대 (transitional zone) 바로 하부에 영역에 속하며, 하천수 인근 지하수 시료들은 매우 낮은 환원환경을 보여준다 (Fig. 7).

NO<sub>3</sub>, Fe, Mn 성분의 농도는 지하수의 산화·환원 전위의 지시자 이다(Pannatier et al., 2000). NO<sub>3</sub> 성분은 산화·환원 전위가 낮은 환경에서 탈질화작용(Denitrification)에 의해 감소하고, Fe 및 Mn의 산화광물은 분해되어 지하수에 Fe 및 Mn 농도가 증가된다(Mariotti et al., 1988; Stuyfzand, 1993). 광주 지하수의 Mn 및 Fe의 농도는 Fig. 8과 같이 NO<sub>3</sub>의 농도가 높은 지하수에서 매우 낮거나 검출되지 않으며, 하천수 주변의 대부분 지하수 관정에서 채취된 시료들은 NO<sub>3</sub>의 농도가 낮은

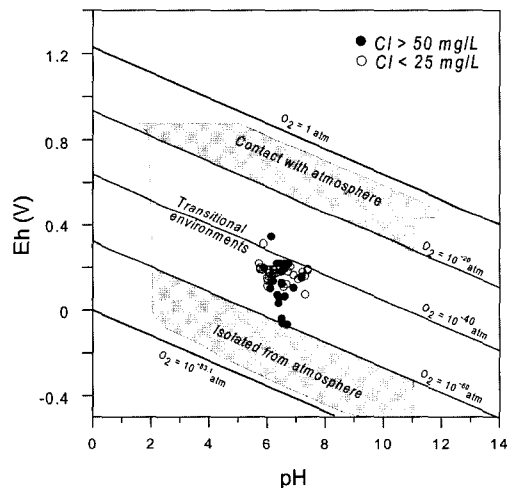


Fig. 7. Eh-pH diagram showing redox potentials of the Gwangju groundwater.

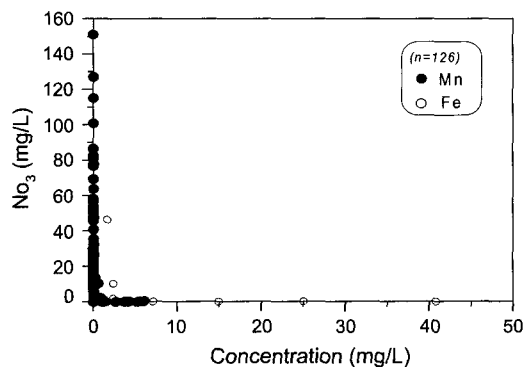


Fig. 8. Crossplot of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> versus Fe and Mn concentrations.



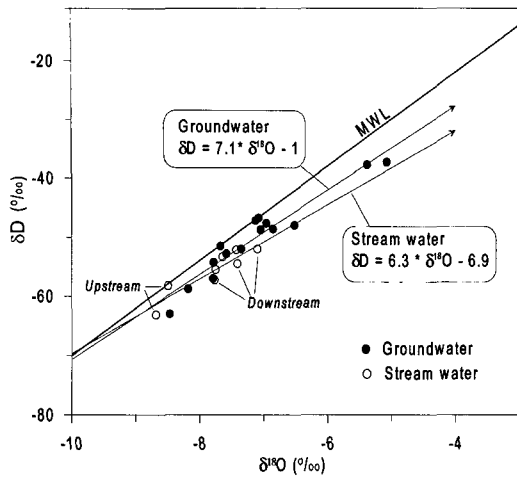


Fig. 9.  $\delta D$ - $\delta^{18}O$  diagram showing the evaporation process for groundwater samples near drainages and Gwangju stream waters.

반면 Mn 및 Fe의 성분이 다소 높게 검출되고 있어 이들은 천층 지하수임에도 불구하고 산화 환원 전위 값은 Mn-Fe의 환원단계의 환경임을 지시해준다. 또한 산화 환원전위와 Fe 및  $NO_3^-$  상관관계가 이를 뒷받침해 주고 있다.

5. 안정동위원소 특성

5.1. 수소 및 산소 동위원소

광주지역 인근 지하수와 광주천내 하천수의  $\delta D$  및  $\delta^{18}O$  값의 특성은 Fig. 9와 같다. 하천수의  $\delta^{18}O$  값은

상류에서 가장 가벼운  $-8.8‰$ 을 보이나 하류로 갈수록 점차로 약  $-7‰$ 까지 분별효과를 보인다. 이들 시료들은 세계 천수의 평균 값에 비해  $\delta D$ 값의 결핍현상을 보이며, 회귀직선식은  $\delta D = 6.3 \times \delta^{18}O - 6.9$ 이다. 이는 증발작용으로 인하여 동위원소 비평형반응을 나타내고 있기 때문이다. 지하수의 경우도 하천수와 같은 동위원소 분별효과를 보이고 있으나  $\delta D$  및  $\delta^{18}O$  값은 하천수 보다 무거운 값을 가지며, 시료에 대한 회귀직선식은  $\delta D = 7.1 \times \delta^{18}O - 1$ 이다.  $\delta D$  및  $\delta^{18}O$  값이 가장 무거운 2개의 시료는 증발작용이 심하게 일어난 농업용수의 영향을 받은 것으로 사료되나, 나머지 지하수 시료는 모두 도심지 광주천 인근지역 시료로써 일부 관정에서는 주변 하천수의 값과 유사한 값을 보인다.

Fig. 10은 광주지역 전체 지하수에 대한 기존자료(성익환 외, 2001)와 이번 자료를 종합한 총 125개 시료를 이용하여 나타낸  $\delta^{18}O$  값 분포도이다. 광주지역의 지하수의  $\delta^{18}O$  값은 전반적으로  $-9.2 \sim -5.5‰$  사이의 값을 나타내며, 고지대인 동남부 일대 화산암이 분포한 무등산 일대와 도심지 화강암대의 지하수는 비교적  $-8‰$  보다 가벼운  $\delta^{18}O$  값이 분포하는 경향을 보인다. 주로 저지대 층적층이 분포된 하천 인근 지하수에서 비교적 무거운  $\delta^{18}O$  값이 분포한다. 영산강과 광주천이 합류하는 지역에 넓게 형성된 층적층 지하수의 경우  $-6‰$  이상의 무거운  $\delta^{18}O$  값이 확인되고 있다.

5.2. 탄소 동위원소

탄소를 함유한 물질의 탄소는 대기의  $CO_2$ 에서 비롯된다. 대기  $CO_2$ 의  $\delta^{13}C$ 은  $-7‰$ 이다. 식물에 고정된

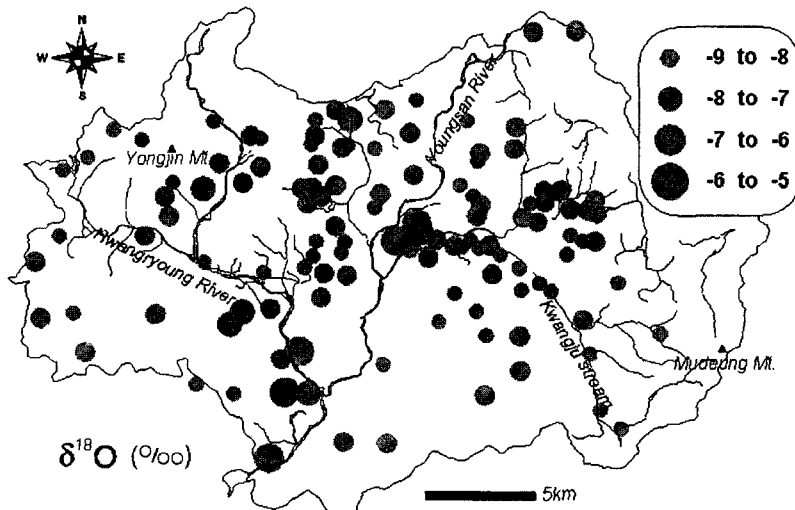


Fig. 10. Distribution map of  $\delta^{18}O$  values of the Gwangju groundwater samples.

대기 CO<sub>2</sub>가 광합성작용으로 탄수화물(CH<sub>2</sub>O)로 상변화하면서 δ<sup>13</sup>C 값이 약 5~20‰ 가벼워지는 분별효과가 야기되면서 다양한 δ<sup>13</sup>C 값을 갖는다. 대부분 육상 식물을 차지하는 C3 식물의 δ<sup>13</sup>C 값은 -24~34‰이며, C4 식물에 속하는 수상식물 및 열대식물은 -12~-16‰, 그리고 선인장 같은 사막 생태계에 우세한 CAM 식물은 C3와 C4의 전영역에 걸치나 보통은 중간 값을 가진다(Deines, 1980; Vogel, 1993) 해양기원 탄산염암의 δ<sup>13</sup>C 값은 0‰ 그리고 화성기원의 탄소는 -4.7~-8‰의 범위를 갖는 것으로 알려졌다(Craig, 1953; Clark and Fritz, 1997). CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> 순환계에서 동위원소 분별작용에 의해 CaCO<sub>3</sub>는 CO<sub>2</sub> 보다 약 10‰ 무거운 δ<sup>13</sup>C을 갖는다. 지하수내 DIC는 토양의 탄산염의 해리와 유기물의 분해로 생성된 CO<sub>2</sub> 그리고 대기 CO<sub>2</sub>가 물과의 반응으로 생성된다. 자연수(지표수, 지하수, 해수)의 DIC에 대한 δ<sup>13</sup>C 값은 탄소의 기원에 따라서 상이한 값을 나타내기 때문에 DIC의 δ<sup>13</sup>C 값은 물의 진화과정의 추적자로 이용되고 있다(Urbanc *et al.*, 1997; Doctori *et al.*, 2000; Ohsawa *et al.*, 2002).

지하수내 DIC는 생성과정에 따라서 다양한 δ<sup>13</sup>C 값을 나타낸다. Fig. 11의 pH-δ<sup>13</sup>C 관계는 도표에서 DIC 생성경로에 따른 δ<sup>13</sup>C 값의 분별과정을 도식적으로 잘 보여주고 있다. 토양 유기물의 산화작용(O<sub>2</sub>+CH<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+H<sup>+</sup>)에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>는 약 -27‰의 δ<sup>13</sup>C 값을 가지며, 이러한 CO<sub>2</sub>는 확산에 의한 분별효과로 약 4‰ 무거워져 토양 CO<sub>2</sub>는 약 -23‰의 값을 나타낸다(Cerling *et al.*, 1991; Aravena *et al.*, 1992). 이러한 CO<sub>2</sub>는 지하수에 용존되어 가벼운 δ<sup>13</sup>C 값의 DIC를 형성하나 토양내 탄산염 해리에 의해 생성된 무거운 δ<sup>13</sup>C 값(+1‰)을 갖는 DIC와 혼합되어 보통 지하수는 약 -16~-11‰의 값을 갖는다.

경북 달기약수의 DIC에 대한 δ<sup>13</sup>C와 pH 자료(정찬호와 정기영, 1999)를 DIC의 진화과정을 보여주는 Fig. 11에 도시해 보면, 달기약수의 경우 DIC의 δ<sup>13</sup>C 값은 비교적 무거운 값을 나타내고 있으며, 토양의 탄산염 광물이 풍화작용에 의해 해리된 CO<sub>2</sub>에 기인된 것을 알 수 있다. 그러나 광주지역 하천 인근지역의 9개 시료에 대한 DIC의 δ<sup>13</sup>C 값은 -17.6~-12.0‰이며, 이 중에서 충적층 지역의 5개 시료는 -17.6~-15.2‰의 값을 보인다. 이러한 결과는 토양 유기물의 산화작용에 의해 생성된 CO<sub>2</sub>의 영향이 우세한 것을 지시해준다. 지하수내 함유된 유기물의 분해작용은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 증가시킨다는 것이 Clark and Fritz

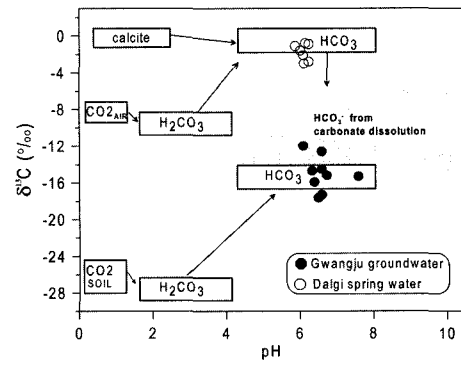


Fig. 11. Schematic representation of the formation of dissolved inorganic carbon in groundwater from soil carbonate and soil CO<sub>2</sub>.

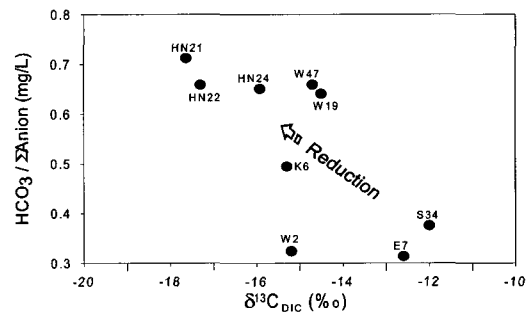


Fig. 12. Diagram of δ<sup>13</sup>C<sub>DIC</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Σanions showing carbon isotopic fractionation effect of groundwater depending on redox potentials.

(1997)에 의해 보고된 바 있다. Fig. 12에 의하면 이들 시료들은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 증가할수록 δ<sup>13</sup>C 값이 점차로 가벼워지는 뚜렷한 경향을 보여주고 있으며, 낮은 Eh 값을 나타내고 있다. 이러한 사실은 광주 지역내 하천 인근의 충적층 지하수 대수층은 유기물의 산화작용에 의해 환원환경이 야기되었음을 알 수 있고, DIC에 대한 δ<sup>13</sup>C 값의 특성은 용존 탄산이온의 탄소는 유기탄소의 기원이 우세함을 지시해준다.

### 5.3. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질소 및 산소 동위원소

광주 지하수의 성익환 등(2001) 자료에서 선정된 128개 시료에 대한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도는 151 mg/L 이하의 값을 나타내고 있으며, 대부분은 50 mg/L 이하이다. Fig. 13은 광주 지하수의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도에 대한 분포를 보여주고 있으며, 도심지의 광주천 인근 지역에는 비교적 높은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 값을 보인다. 그러나 광주천이 영산강과 합류되는 지점에 발달된 충적층에 위치한 관정에서는 지하수의 Eh 값이 낮아 탈질화작용에 의한

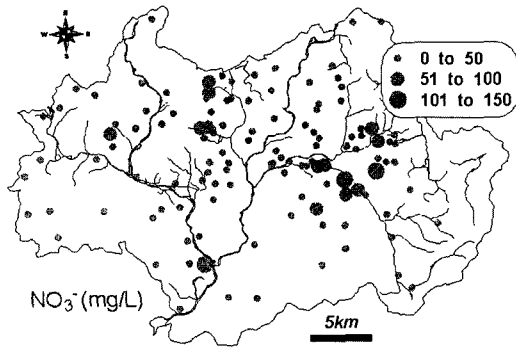


Fig. 13. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations of groundwater samples over the Gwangju area.

여 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 미량 혹은 거의 검출되지 않는다. 하천 인근지역의 관정을 대상으로 채취된 9개의 지하수 시료의 δ<sup>15</sup>N 및 δ<sup>18</sup>O 값은 각각 0~17.0‰와 6.6~17.4‰의 범위를 나타내며, 도심지의 하천수 1개 시료는 각 6.0‰과 12.6‰의 값을 보인다. 이들 시료에 대한 δ<sup>15</sup>N 값과 Eh 값 사이에는 음(-)의 상관관계를 잘 보여주며(Fig. 14), 그 외 시료들의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 δ<sup>15</sup>N은 지하수 대수층의 산화-환원 전위 값 차이에 의한 탈질화작용에 규제받고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 15의 δ<sup>15</sup>N 값과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도 사이의 관계에서도 잘 나타나고 있다. 각 시료들은 탈질화작용에 의해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도가 감소할수록 δ<sup>15</sup>N 값이 증가하고 있다.

Wada *et al.*,(1975)과 Letolle(1980)은 질소산화물이 탈질화작용에 의해 δ<sup>15</sup>N가 20‰ 이하의 분별효과를 야기한다고 보고하였으며, 독일의 Fuhberger Feld 집수분지내 지하수에서는 15.9‰의 분별효과가 Bottcher *et al.*,(1990)에 의해 보고된 바 있다. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 δ<sup>18</sup>O 값은 산소의 기원이 대기 혹은 물에 따라 상이한 차이를 보이고 있으며, 이에 따라서 자연 및 인공 질산성 질

소비료의 δ<sup>18</sup>O 값은 뚜렷하게 구분이 된다. 이러한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 <sup>15</sup>N 및 δ<sup>18</sup>O 값의 분별효과는 지하수내 질소의 기원과 진화과정을 규명하는 데 유용한 매개변수로 활용되고 있다(Clark and Fritz, 1997). Bottcher *et al.*,(1990)은 지하수의 질소 성분에 대한 기원과 질소 동위원소의 정량적인 분별효과 규명을 위한 δ<sup>15</sup>N-δ<sup>18</sup>O 도표를 제시하였으며, 하천수 및 지하수의 질소 기원 규명과 동위원소 분별 메커니즘 규명을 위한 다수의 연구가 수행된 바 있다(Mariotti *et al.*, 1988; Koba *et al.*, 1997; Aravena *et al.*, 1998; Mayer *et al.*, 2002).

광주지역 하천수 인근에서 채취된 9개 지하수 및 1개 하천수 시료를 δ<sup>15</sup>N-δ<sup>18</sup>O 도표에 점시하면 Fig. 15와 같다. 둔사 인근 지역에서 채취한 HN11 지하수 시료는 생활하수 혹은 분뇨 영역 근처에 점시되고 있으며, K6 시료내 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 질소는 자연토양의 질산염 기원으로 나타나고 있다. 그 외 시료의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 질

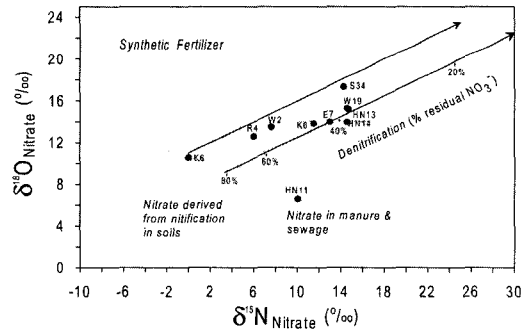


Fig. 15. The isotopic compositions of various sources of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ranges of isotopic compositions for three major nitrate sources are indicated by boxes. Also shown is the expected trend for the isotopic composition of residual nitrate undergoing microbial denitrification, assuming that the initial nitrate was derived from soil nitrification processes(after Mayer etc. 2002).

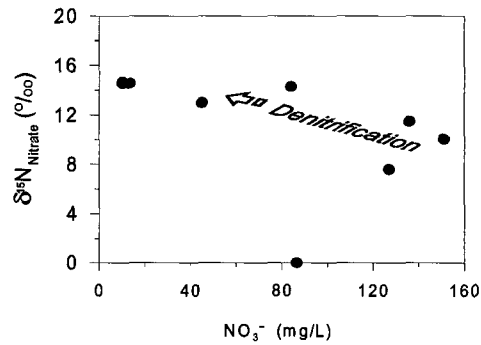
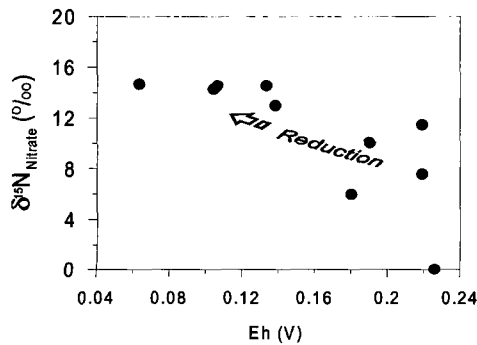


Fig. 14. Crossplot of δ<sup>15</sup>N<sub>nitrate</sub> versus Eh and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> showing denitrification of nitrate in groundwaters sampled near drainages.

소의 기원은 생활하수 혹은 분뇨의 기원과 자연토양의 질산염 기원이 혼합된 양상을 보인다. 이들 시료들은 탈질화작용이 증가할수록 무거운 동위원소를 갖는 체계적인 분별효과와 경향을 나타내고 있으며,  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 의 분별효과는 탈질화작용이 대체로 40~60% 정도 진행되었음을 지시해주고 있다. 이와 유사한 질소 및 산소 동위원소 분별 양상을 보이는 사례가 미국 Illinois의 Mason Count 지역과 Mid-Atlantic, New England 지역에서 각각 Roadcap *et al.*(2001)과 Mayer *et al.*(2002)에 의해 보고된 바 있다. 이들은 이러한 결과를 각각 질산성비료 기원의 질소가 탈질화작용에 의한 체계적인 분별효과 그리고 자연토양의 질산염 기원과 생활하수 및 분뇨 등의 기원이 혼합된 것으로 해석한 바 있다.

6. 고찰

광주 지하수의 대수층과 모암이 유사한 화강암 및 편마암으로 분포된 서울 지하수와 대비해 볼 때(Fig. 16), 각 주요 용존성분별 농도는 비교적 낮은 값을 갖는 수리화학적 특성을 보인다(유순영, 2001; 성익환, 2001). 도심지를 위시한 하천 인근지역의 일부 지하수의 경우는 다른 지역(도심지, 산간, 농업지역)에 비해 대수층의 물리화학적 환경 및 수질특성이 앞에 전술한 바와 같이 상이한 차이점을 보이고 있다. 이러한 수질특성의 차이는 대수층의 수문구조에 따라서 주변 하천수 유입에 기인되는 것으로 사료된다. 실제로 하천수의 지하유입과 관련하여

하천으로부터 거리에 따른 인근지역 지하수의 수질특성 및 동위원소연구 등에 대한 사례 연구가 Simpson and Herczeg(1991), Steele(1999), Lamon-tagne *et al.*(2002) 등에 수행된 바 있다. 본 연구 지역의 경우 EC, Eh 값과 Cl 등 주요 성분 농도는 산간지역, 도심지보다 하천 인근에서 비교적 높으며, 이러한 수질 특성은 하천의 상류보다는 광주천과 영산강이 합류하는 곳에 분포된 충적층내 하천 인근 지하수에서 잘 나타나고 있다.

6.1. 지하수의 수위와 하천수의 유입

하천 인근 지역에서 지하수의 유입은 강우량에 따른 기저지하수의 수위에 의해 크게 규제되며, 이에 따라서 하천은 손실 및 이득하천으로 구분된다. 2001년 9월에 측정된 광주지역 지하수의 수위는 지형고도와 0.9의 정(+)의 상관관계를 나타낸다(성익환, 2001). 보통 자유면 대수층에서 지하수의 함양은 지형적으로 높은 지역에, 유출지역은 낮은 지역에 위치는 것으로 알려져 있다(Fetter, 1994). 이런 관점에서 보면 광주 동남부 지역에 걸쳐있는 무등산(1187m)과 서부의 용진산(349m)지역은 지하수 함양지역에 속하고 있으며, 북동에서 남서 방향으로 도심지를 가로 지나는 광주천과 영산강 유역은 유출지역에 해당된다. Fig. 17은 2001년 9월에 측정된 광주지역 지표면하 수위 등고선도이다. 광주시 서부지역은 0~5m의 지표면하 수위를 나타내어 이득하천을 나타내나 도심지의 광주천 주변 및 일부 도심지역은 과잉양수로 인하여 지표면하 수위가 10~20m로써 지하수면이 하천보다 낮아 손실하천임을 나타낸다. 이는 광주천 인근 지역에서는 수문구조에 따라 하천수가 지하수 대수층으로 유입될 수 있음을 지시해준다.

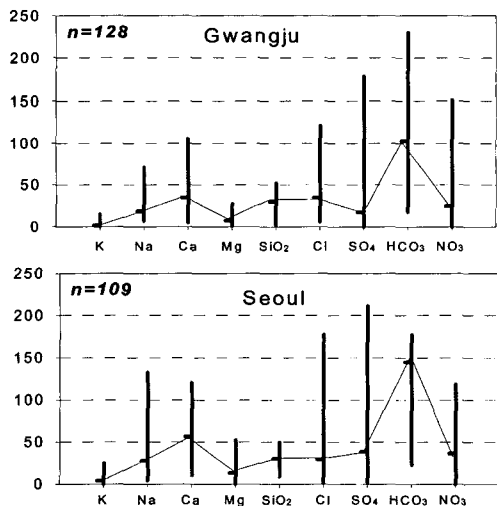


Fig. 16. The comparison of concentration of major compositions between Gwangju and Seoul groundwaters.

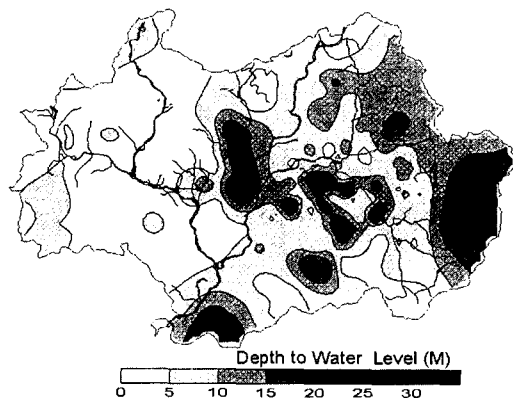


Fig. 17. Distribution map of depth to water level(DTW) of 220 wells in the Gwangju area(Sep. 2001).

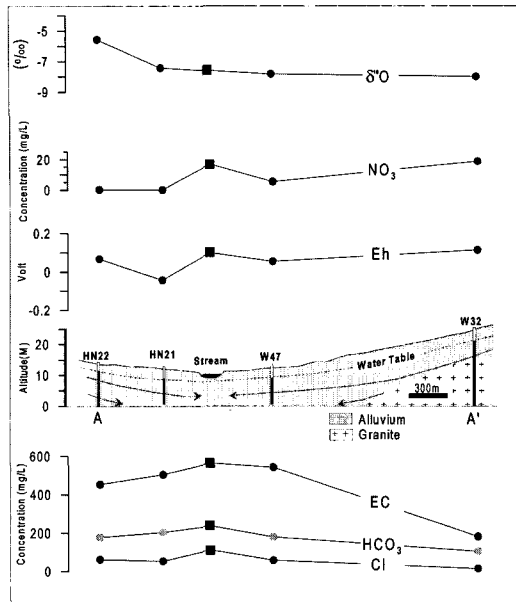


Fig. 18. Profiles of cross section(A-A') showing the systematic variations of water qualities with distance away from the stream.

6.2. 하천수 유입과 인근 지하수의 수질변화

도심지 광주천을 횡단하는 A-A' 단면상에서(Fig. 1), 하천수와 인근지역 지하수의 수질 차이와 하천수 유입으로 인한 지하수의 수질변화는 Fig. 18과 같다. A-A' 단면에서 광주천 하천수의 EC 값은 564  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이나, 인근지역으로 멀어질수록 지하수 EC 값은 대칭적으로 감소하는 양상을 보인다. 하천에서 가장 멀리 위치하고, 고도가 높은 W32 관정에서는 약 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 으로써 하천에 가까운 관정보다 비교적 낮은 EC 값을 나타내고 있다.  $\text{HCO}_3^-$  및  $\text{Cl}^-$  농도도 EC 값과 같은 변화 경향을 보여준다. Eh 값의 경우, 하천수 그리고 하천에 멀리 떨어진 HN22와 W32 관정의 지하수들은 약 0.1V 값을 나타내고 있으나, 하천에 가까운 HN21 및 W47 관정의 지하수는 -50~0 V의 값을 보여 하천에 근접한 지하수 대수층은 Eh 값이 크게 감소되어 환원환경에 도달한 것으로 나타나고 있다. 이는 광주천내 함유기를 하천수의 지하유입으로 인하여 인근지역 지하수 대수층내 유기물 산화작용에 기인된 것으로 판단된다. 산화-환원 환경에 민감한  $\text{NO}_3^-$  성분은 하천수인 경우 16.7 mg/L의 농도를 보이고 있으며, 인근 지역으로 멀어질수록 Eh 값과 유사한 농도 변화의 양상을 보인다. 하천 인근지역의 HN21과 HN22 관정에서는 지하수 대수층의 탈질화 작용에 기인되어  $\text{NO}_3^-$  농도가 0.2 mg/L 이하로써 하천수에 비해 낮은 값을 나

타내고 있다. 하천에서 거리가 멀고 비교적 고지대에 위치한 W32 관정의 지하수는 18.6 mg/L의 농도를 보이고 있다.

호주 River Murray 분지에서 하천수와 지하수 사이의  $\delta^{18}\text{O}$  값 변화에 대한 체계적인 연구가 Simpson and Herczeg(1991)과 Lamontagne *et al.*(2002)에 의해 시도된 바 있다. 이들 연구결과에 의하면 하천수는 증발작용에 의해  $^{18}\text{O}$ 이 농집되어 있으며, 하천 주변지역에서는 하천수와 지하수의 혼합으로 거리에 따라  $^{18}\text{O}$  값이 체계적으로 변화한다. A-A' 단면상에서 하천수의  $\delta^{18}\text{O}$  값은 -7.6‰이며, HN22 관정에서는 -5.6‰로 하천수 보다 무거운 동위원소 비 값을 나타내고 있으나 반대로 고지대의 W32관정 지하수는 하천보다 가벼운 -8.0‰의 값을 보인다. 하천수와 이들 사이에 위치한 관정들의 지하수에 대한  $\delta^{18}\text{O}$  값은 하천수의 유입에 의한 혼합으로  $\delta^{18}\text{O}$ 의 분별효과를 반영한다. 이와 같이 하천수에서 거리에 따른 인근 지하수의 물성, 수질,  $\delta^{18}\text{O}$ 의 체계적 변화는 하천수 지하유입을 입증하고 있으나, 하천 상류보다는 증적층의 발달이 양호한 하류에서 잘 반영되고 있으며, 수문구조에 따라서 하천수의 지하유입 양상은 매우 상이할 것으로 사료된다.

하천수의 지하 유입은 인근 지하수에 대한 수질 및 물리·화학적 환경을 변화시키고 있으며, 이에 수반되어  $\delta^{15}\text{N}$  및  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소의 분별을 야기시킨다. 광주지역의 경우, 하천 인근의 증적층 대수층에는 함유기물 하천수의 유입으로 지하수의  $\delta^{18}\text{O}$  값의 동위원소 교환반응이 일어났으며, 유기물의 산화작용과 탈질화작용으로 DIC의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 감소하고,  $\text{NO}_3^-$ 의 질산성 질소의  $\delta^{15}\text{N}$  값은 증가하는 특성을 나타내고 있다.

7. 결 론

1. 광주 지하수는 Ca- $\text{HCO}_3$  Ca-Na- $\text{HCO}_3$ , Ca-Na- $\text{HCO}_3$ -Cl 유형의 수질이 우세하게 나타나나, 50 mg/L 이상의 비교적 높은 Cl 농도를 보이는 광주천을 위시한 하천수 인근 천부 지하수는 (Na, Ca)- $\text{HCO}_3$ -Cl형의 하천수와 혼합으로 Ca-Cl 형의 지하수로 진화되었다.
2. 하천수 인근 지하수는 산소분압이 매우 낮은 환원환경을 보여주며,  $\text{NO}_3^-$ 의 농도가 낮은 반면, Mn 및 Fe의 성분이 다소 높게 검출되고 있어 Mn-Fe의 환원 단계의 환경임을 지시해준다.
3. 광주지역 하천 인근지역 지하수는 DIC의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -17.6~-12.0‰이며, 토양기원  $\text{CO}_2$ 의 영향이 우세한 것으로 확인되었으며,  $\text{NO}_3^-$ 에 대한  $\delta^{15}\text{N}$  및

$\delta^{18}\text{O}$  값은 각각 이 0~17.0‰ 및 6.6~17.4‰의 범위를 나타내며,  $\delta^{15}\text{N}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$  값의 분별작용은  $\text{NO}_3^-$  성분의 질소가 생활하수, 분뇨 그리고 자연토양의 질산염 기원으로부터 탈질소작용이 약 40~60%로 진행되었음을 지시해준다.

4. 하천과 인근 지하수의 관정 거리에 따른  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도 및 EC 값이 체계적인 변화를 보여 하천 인근 지하수는 하천수 유입의 영향을 받고 있음이 밝혀졌으며, 함유기물 하천수의 유입으로 인한 유기물의 산화작용으로 탈질화작용이 일어났다.

5. 하천수위와 인근지하수 수위 분포로 볼 때 도심지의 광주천 주변 및 일부도심지 역에서 손실하천을 나타내며, 이는 하천수가 대수층으로 유입됨을 지시한다.

## 사 사

이 연구는 한국지질자원연구원 (과제명: 동위원소분석 및 지화학시험. 과제번호: 5AA-2001-021)에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- 광주광역시 (2002) 2002 환경백서. p. 316.  
 건설교통부 (2000) 지하수조사연보.  
 박천영, 신인현, 안건상, 이창신, 정연중, 최낙철 (1999) 광주광역시 지하수에 대한 환경오염실태와 지구화학적 특성 연구. 한국지구과학회지, 20권, p. 266-276.  
 박희열 (1998) 국내 화강암질 및 해수 침투지역의 지하수 오염에 관한 환경지구화학적 연구. 전남대 박사학위논문, p. 178.  
 성익환, 조병욱, 이봉주, 이춘오, 이병대, 류충렬, 윤 옥, 김통관, 임현철, 음철현, 지세정, 전치완, 송경선, 이병태, 이종철, 김경수, 김상연, 성기성 (2001) 광주지역 지하수 오염개선연구. 한국지질자원연구원, p. 341  
 송덕영, 박진태, 김상연 (1995) 현장수질분석 시스템개선 및 체계화 연구. 과학기술처, KR-95(B)-14, p. 15.  
 양해근, 김인수, 최희철, 김정우 (2001) 광주 본촌지역의 지하수의 수화학적 특성과 오염. 한국지하수토양환경학회지, 6권, p. 83-95.  
 유순영 (2001) Effect of land-use characteristics on urban groundwater quality, Seoul metropolitan city, Korea. 고려대 석사학위논문, p. 122.  
 이인호, 조병욱, 이병대, 성익환, 임용수 (2002) 광주광역시 지하수의 수리지화학적 특성연구. 한국지하수토양환경학회지, 7권, p. 115-132.  
 정찬호, 정기영 (1999) 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질 특성과 생성 기원. 자원환경지질, 32권, p. 455-468.  
 Aravena, R. and Robertson, W.D. (1998) Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: case study of nitrate from a large-flux.  
 Aravena, R., Warner, B.G., MacDonald, G.M. and Hanf, K.I. (1992) Carbon isotope composition of lake sediments in relation to lake productivity and radiocarbon dating. Quaternary Research, v. 37, p. 333-345  
 Barcelona, M.J., Gibb, J.P., Helfrich, J.A. and Garske, E.E.(1985) Practical guide for groundwater sampling. SWS Contract Report 374, p. 94.  
 Bottcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. and Schmidt, H.L., (1990) Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. J. Hydrol., v. 114, p. 413-424.  
 Cerling, T.E., Quade, J., Ambrose, S.H. and Sikes, N.E., (1991) Fossil soils, grasses, and carbon isotopes from Fort Ternan, Kenya: grassland or woodland J. Human Evol., v. 21, p. 295-306.  
 Chang, C.C., Langston, J., Riggs, M., Campbell, D.H., Silva, S.R. and Kendall, C. (1999) A method for nitrate collection for  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analysis from waters with low nitrate concentrations. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science, v. 56, p. 1856-1860.  
 Clark, I.D. and Fritz, P. (1997) Environmental isotopes in hydrogeology. p. 328.  
 Coleman, M.C., Sheperd T.J., Durham J.J. and Rouse J.E. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem., v. 54, p. 993-995.  
 Craig, H. (1953) The geochemistry of stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 3, p. 53-92.  
 Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: P. Fritz and J. Fontes (Eds), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Volume 1, The Terrestrial Environment, Part A. Elsevier, New York, p. 329-406  
 Doctor, D.H., Lojeni, S. and Horvati, M. (2000) A stable isotope investigation of the classical karst aquifer: Evaluating karst groundwater components for water quality presentation, Acta carsologica, 29/1.  
 Fetter, C.W. (1994) Applied hydrogeology. p. 516.  
 Kendall, C. and Grim, E. (1990) Combustion tube method for measurement of nitrogen isotope ratios using calcium oxide for total removal of carbon dioxide and water. Anal. Chem., v. 62, p. 526-529.  
 Kendall, C., Campbell, D.H., Burns, D.A., Shanley, J.B., Silva, S.R. and Chang, C.C.Y. (1995b) Tracing sources of nitrate in snowmelt runoff using the oxygen and nitrogen isotopic compositions of nitrate. In: K. Tonnessen, M. Williams, and M. Tranter (Eds). Biogeochemistry of Seasonally Snow-Covered Catchments, Intern. Assoc. Hydrol. Sci., Proceedings, July 3-14, Boulder CO, p. 339-347.  
 Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., Nakajima, T. and Iwatsubo, G. (1997) Intermittent denitrification: the application of a  $^{15}\text{N}$  natural abundance method to a forested ecosystem. Geochim. et Cosmochim. Acta., v. 61, p. 5043-5050.  
 Lamontagne, S., Leaney, F. and Herczeg A. (2002) Stream-Groundwater Interaction: The River Murray at Hattah-Kulkyne Park, Victoria: Summary of Results, CSIRO Land and Water, Technical Report 27, p. 1-59.  
 Letolle, R. (1980) Nitrogen-15 in the natural environment, In: Fritz, P. and Fontes, J. Ch. (Eds) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, vol. 1, Elsevier, New York., p. 407-433

- Manahan, S.E. (1979) Environmental Chemistry, Willard Grand Press, p. 23-25.
- Mariotti, A., Landreau, A. and Simon, B. (1988)  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acts* 52, p. 1869-1878.
- Mayer, M., Boyer, F., Goodale, C., Jaworski, N.A., Bremenn, N.V., Howarth, R., Seitzinger S., Billen, G., Lajtha K., Nadekoffer, K., Dam, D.V., Hetling L.J., Norsal, M., and Paustian, K., (2002) Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the north-eastern U.S.: Isotopic constraints, *Biogeochemistry* 57/58: p. 171-197
- Ohsawa, S., Kazahaya, K., Yasuhara, M., Kono, T., Kitaoka, K., Yusa, Y. and Yamaguchi, K. (2002) Escape of volcanic gas into shallow groundwater systems at Unzen Volcano (Japan): evidence from chemical and stable carbon isotope compositions of dissolved inorganic carbon. *Limnology*, Springer-verlag, Tokyo, v. 3, p. 169-173.
- Pannatier, E.G., Broers, H.P., Venema, P. and Beusekom, G. (2000) A new process-based hydro-geochemical classification of groundwater. TNO-report NITG 00-143-B.
- Roadcap, G.S., Hackley, K.C., Hwang, H.H. and Johnson, T.M. (2001) Application of nitrogen and oxygen isotopes to identify sources of nitrate. Illinois Groundwater consortium Conference. p. 1-8.
- Schring, J., Schulz, H.D., Fisher, W.R., Bottcher, J. and Duijnisveld, W. H. M.(Eds.) (2000) Redox. Springer, p. 251.
- Scott, H. [otago.ac.nz/envscience/Web401/2000/rock-water](http://otago.ac.nz/envscience/Web401/2000/rock-water), Natural Processes Effecting Water Composition in the Taieri Region.
- Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.c., Chang, C.C.Y. and Avanzino, R.J. (2000) A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Jour. of Hydrol.*, v. 228, p. 22-36.
- Simpson, H.J. and Herczeg, A.L. (1991) Salinity and evaporation in the River Murray basin, Australia. *Jour. of Hydrol.*, v. 124, p. 1-27.
- Steele, G.V. (1999) Interaction of streams and ground water in selected tributaries of the Republican river, Nebraska, 1998-99. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4200 Lincoln, Nebraska.
- Stuyfzand, P.J. (1993) Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands. PhD. Thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam, published by KIWA Ltd. Research and Consultancy, Nieuwegein, p. 366.
- Urbanc, J., Trek, B., Pezdi, J. and Lojen, S. (1997) Dissolved inorganic carbon isotope composition of waters. 7th Symposium on Water Tracing, *Acta Carologica*, v. 24, pp. 236-256.
- Vogel, J.C. (1993) Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In: J.R.Ehleringer, A.E. Hall and G.D. Farquhar(Eds.) *Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations*, Academic Press, San Diego, CA: p. 22-38.
- Vuorinen, A., Carlson, L. and Tuovinen, O.H. (1986) Groundwater biogeochemistry of iron and manganese in relation to well water quality. in Cullimore, D. R. (ed.), *International symposium on biofouled aquifers: prevention and restoration*. American Water Resources Association. Bethesda, MD.
- Wada, E., Kadonaga, T. and Matsuo, S. (1975)  $^{15}\text{N}$  abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic view of point. *Geochemical Journal*, v. 9, p. 139-148.
- Wassenaar, L. (1995) Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Applied Geochemistry*, v. 10, p. 391-405.
- Wells, E.R. and Krothe, N.C. (1989) Seasonal fluctuations in  $^{15}\text{N}$  of groundwater nitrate in a mantled karst aquifer due to macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *Jour. of Hydrol.*, v. 112, p. 191-201.
- Williams, A.E., Lund, L.J., Johnson, J.A. and Kabala, Z.J. (1998) Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environ. Sci. Technol.* v. 32, p. 32-39.
- Willem, G.M. and Vries, J.J. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*, Volume I: introduction, theory, methods, review.
- Yoshinari, T. and Wahlene, M. (1985) Oxygen isotope ratios in  $\text{N}_2\text{O}$  from vitrification at a wastewater treatment facility. *Nature*, v. 317, p. 349-350.

---

2003년 10월 1일 원고접수, 2003년 10월 22일 게재승인.