

수리지구화학적 인자와 환경 추적자의 주기적 관측에 의한 제주도 지하수의 수질과 함양 특성 분석

고동찬* · 전수현 · 박기화

한국지질자원연구원

Characterization of Groundwater Quality and Recharge using Periodic Measurements of Hydrogeochemical Parameters and Environmental Tracers in Basaltic Aquifers of Jeju Island

Dong-Chan Koh* · Su-hyun Cheon · Ki-Hwa Park

Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

ABSTRACT

Groundwater from public wells was monitored during one year with two month interval for hydrogeochemical parameters and chlorofluorocarbons (CFCs) as environmental tracers in Jeju Island. Concentrations of major cations and SiO₂ show variation less than 10% whereas NO₃ and dissolved oxygen (DO) showed larger variation though DO variation did not change oxic or suboxic condition. NO₃ concentration has no consistent seasonal pattern with the largest variation of 35%. Groundwater ages determined by CFCs became temporarily younger by 5 years in October for groundwater with ages of 15 to 25 years, which can be attributed to infiltrating water in rainy season. Compared to air temperature, groundwater temperature has much smaller variation with no phase difference, which can be accounted for by a two-component model consisting of infiltrating water from surface and deeper groundwater with negligible temperature variation. The relatively small variation in groundwater age and temperature indicates that groundwater recharge through fast flow-paths is much smaller compared with basal groundwater in terms of aquifer storage.

Key words : Annual variation, Hydrogeochemistry, Groundwater age, Groundwater recharge, Jeju Island

요 약 문

제주도의 관정 지하수에 대해 2개월 간격으로 1년 동안 수행한 주기 조사에서 주요 양이온, SiO₂ 등은 10% 이내의 변동폭을 보여 계절적인 수질 변화가 크지 않음을 시사하였지만, NO₃, 용존 산소 (DO) 등은 비교적 큰 변동을 보였다. DO 변동 수준은 산화-환원 환경이 변화하는 수준은 아니었다. NO₃는 동일한 계절적인 변동 경향을 보여주지는 않지만 상당수 관정에서 10% 이상(최대 35%)의 변동폭을 보였다. CFCs를 이용하여 결정된 지하수 연령은 15-25년 내외의 연령을 가지는 지하수 관정들에서 10월에 일시적으로 5년 정도 감소하는 경향을 보이는데, 이는 여름철 강수에 의해 함양되는 지하수가 기저 지하수에 지연되어 도달하여 기저 지하수의 연령을 감소시키기 때문인 것으로 보인다. 기온과 비교하여 변동폭은 월등히 작지만 위상차가 없는 지하수 온도 변동 특성은 강수에서 유래되는 유입수에 의해 온도 변화가 거의 없는 기저 지하수가 함양되는 모형으로 설명될 수 있다. 지하수의 CFC 연령과 지하수 온도의 비교적 작은 연간 변동폭은 대수층 저류량 면에서 빠른 경로를 통해 유입되는 지하수 함양이 기저 지하수에서 차지하는 비중이 작음을 시사한다.

주제어 : 연중 변동, 수리지구화학, 지하수 연령, 지하수 함양, 제주도

*Corresponding author : chankoh@kigam.re.kr

원고접수일 : 2007. 2. 1 게재승인일 : 2007. 8. 9

질의 및 토의 : 2007. 10. 31 까지

1. 서 론

제주도 지역의 지하수 함양은 투수성이 큰 현무암질 대수층과 육지 지역에 비해 상대적으로 많은 강수량으로 인해 시기적으로 많은 변화를 가질 수 있다. 대부분의 제주도 지역의 지하수 함양은 강수량이 많은 6월에서 9월 동안의 우기 동안에 발생한다(Lee et al., 1999). 이러한 시기적인 지하수 함양의 차이는 농경지에서의 농업활동, 축산 시설, 주거 시설 등의 지표에서의 인위적인 오염원이 지하수 수질에 미치는 영향의 차이를 가져오고, 함양되는 물의 이동 속도의 차이는 토양층이나 대수층과 지하수의 상호 작용의 변화를 유발할 수 있고 지하수의 수질은 계절적인 변동성을 가질 수 있다. 고기원(1997)에 의하면 제주도 서부 애월 지역의 한 지하수 관정에서 주요 화학 성분들의 월변화를 조사한 결과 mg/L 기준으로 Na가 10, Mg가 5, Ca와 K는 3 이하의 변동을 보이고, HCO₃와 NO₃가 20, Cl과 SO₄가 10 정도의 변동폭을 보였으며 2~3개월의 주기를 가짐을 보고하였다. 제주도 용천수에 대해서는 윤정수, 박상운(1998)에 의해 고지대에서 해안지역에 분포하는 다양한 용천수에 대해 1년간 월간으로 수리지구화학 조사가 수행되어 용천수의 수질이 계절적으로 강수량에 따라 변동됨을 보여 주었다.

수리지구화학적 시계열 자료를 활용하여 지하수계를 특성화한 연구는 다양한 대수층 조건에서 수행되었다. Herczeg et al.(1997)는 카르스트 대수층에 대해 1.5년 기간에 걸친 1~3 개월 주기의 수리지구화학과 환경동위원소 시계열 자료를 이용하여 점 함양(point recharge)이 확산 함양(diffuse recharge)에 비해 전체 함양에서 비중이 작음을 보였다. Hess and White(1993)는 탄산염암 대수층의 용천수에 대한 1년간의 경도(hardness)와 온도 시계열 자료를 이용해서 경도의 변화는 집중 강수에 의한 회석 효과와 계절적인 토양 CO₂ 변화와 관련이 있음을 보였다. Land and Ohlander(1997)는 화강암질 빙하퇴적층 지역 소규모 수계의 천부 관정에서 강설의 용융과 강수에 의한 지하수 유동 방향 변화와 토양수의 침투로 인해 주요성분과 미량성분의 농도가 계절적으로 다르게 변동됨을 밝혔다. Pauwels et al.(2001)은 하천변의 편암 대수층에서 2.5년간의 수리지구화학 시계열 자료를 이용하여 심부 지하수와 천부 지하수의 혼합 비율 변화, 탈질 작용, 강수에 의한 회석 효과 등으로 계절적인 NO₃ 농도 변화가 발생한다고 보고하였다.

이 연구에서는 제주도 지역의 공공 관정 지하수에 대해 온도, 주요 화학 성분을 포함하는 수리지구화학적 인자들

과 환경추적자로서 Chlorofluorocarbons(CFCs)를 일년 동안 주기적으로 관측하여 연중 지하수의 수질 변화와 함양 특성을 분석하고자 하였다.

2. 조사 방법

제주도 지역의 서부, 남부, 그리고 동부 지역에 분포하는 공공 지하수 관정 9개소에 대해 2005년 1월부터 12월까지 2개월 간격으로 5-6회 조사를 수행하였다(Fig. 1). 조사 지역의 수리지질학 적 특성은 Koh et al.(2005)와 Koh et al.(2006)에 의해 상세히 제시되어 있다. 조사된 관정들은 대부분 농업용 공공 관정이고, 다른 관정과 달리 8번 관정만 먹는 샘물 제조를 위한 관정이며 각 관정의 제원은 Table 1과 같다. 조사 지역이 인구 밀도가 낮은 농촌 환경임을 고려할 때, 지하수 수질에 영향을 줄 수 있는 인위적 요인은 주변 지역의 토지 이용이다. 조사된 관정들의 토지 이용에 대해서는 Koh et al.(2005)에 의해 관정을 중심으로 반경 500 m 이내의 지역에 대해 분석된 바 있다(Table 1). 이 자료를 보면, 산림과 초지가 우세한 8번 관정을 제외하고는 대부분의 관정에서 농경지가 압도적으로 우세하거나, 농경지와 산림/초지가 혼재되어 있다. 따라서 대부분의 관정이 농경지로부터의 지하수 오염에 매우 취약할 것으로 추정할 수 있지만, 지하수 함양 시기를 함께 고려해야 한다. Koh et al.(2006)은 1번과 2번 관정은 지하수의 CFC-12와 ³H을 이용한 지하수 연령에 근거하여 국내에서 화학 비료 사용이 본격화되지 않은 1960년대 이전에 함양되어 농경지에 의한 오염의 영향을 받지 않았고, 나머지 관정들은 1970년대 이후에 함양된 지하수가 우세하므로 주변 농경지의 오염원 부하가 클 경우 상당한 영향을 받을 수 있음을 보였다.

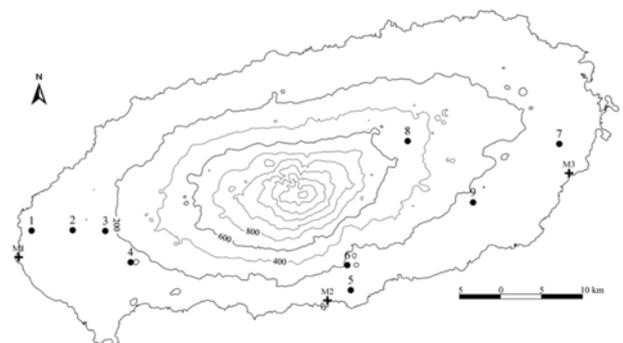


Fig. 1. Location of groundwater wells and meteorological stations used for comparison. M1 = Gosan station, M2 = Seogwipo station, and M3 = Seongsanpo station.

Table 1. Specification of wells investigated in this study

Well ID	Local No.	Elv. m	Total depth (m)	Monitoring period ¹	Number of measurements	Landuse ²	Meteorological station ³
1	D179	20	130	Jan-Dec	6	A	Gosan
2	S002	88	160	Jan-Dec	6	M	Gosan
3	D305	145	220	Jan-Dec	6	M	Gosan
4	F297	186	214	Jan-Dec	6	A	Gosan
5	F221	58	72	Jan-Oct	5	A	Seogwipo
6	F227	179	188	Jan-Dec	6	A	Seogwipo
7	F335	82	95	Jan-Dec	6	A	Seongsanpo
8	SDS3	430	420	Jan-Oct	5	F	Seongsanpo
9	F339	144	170	Jan-Dec	6	A	Seongsanpo

1. In the year of 2005.

2. A = agricultural, F = forest/grassland, and M = mixed landuse from Koh et al.(2005).

3. Where monthly precipitation data were obtained for comparison with periodic measurements of groundwater.

지하수 시료의 채취는 관정에 설치된 수중 펌프를 이용하여 지하수를 양수하여 온도, pH, 전기전도도(electrical conductivity, EC), 용존 산소(dissolved oxygen, DO) 등의 현장 수질 항목을 지하수가 유통하는 상태에서 flow-through cell을 이용하여 측정하고, 항목들이 모두 안정된 후에 실시하였다. 주요 화학 성분 분석을 위한 시료는 0.45 µm 막필터(cellulose nitrate membrane)로 여과하였으며, 양이온 분석용 시료는 진한 질산(GR grade, Merck)으로 산처리하였다. CFCs 분석을 위한 시료는 관정의 주배수관에 대기와 접촉하지 않도록 연결된 배관으로부터 125 mL glass bottle에 대기와 접촉없이 수중에서 흐르는 상태의 지하수로 가득 채운 후 알루미늄 포일 라이너가 설치된 금속 캡을 이용하여 밀봉하였고(Happell et al., 2006) 삼중복시료(triplicate)로 채취하였다. CFC 시료 채취시에는 일반 플라스틱이나 실리콘, 고무 등은 CFCs를 함유하고 있으므로, Nylon 관과 금속 재질의 피팅만을 사용하여 채수 중에 지하수가 접촉하는 재질로부터의 CFCs 오염을 방지하였다(고동찬, 이대하, 2003).

지하수의 용존 성분 분석은 이온 크로마토그래피 시스템(ICS-1500, Dionex)을 이용하여 양이온과 음이온을 분석하였다. Cl, SO₄, NO₃, F 등의 음이온은 AS14 column과 Na₂CO₃-NaHCO₃ 용리액을 사용하였다. Ca, Mg, Na, K 등의 양이온은 CS12A column과 Methane-sulfonic acid 용리액을 이용하여 분석하였다. 알칼리도(Alkalinity)는 pH 4.5까지 소비된 표준산의 양을 이용하여 total alkalinity로서 측정하였고 이를 HCO₃ 농도로 환산하였다. Si는 Standard Methods(APHA, 1998)의 molybdosilicate method로 분광광도계(UV/Vis Spectro-

photometer, UV-1700, Shimadzu)를 사용하여 분석하였다.

CFCs는 Busenberg and Plummer(1992)에 제시된 방식으로 지하수로부터 CFCs를 추출하기 위해 자체 제작된 퍼지-트랩 시스템(Purge-trap system)과 검출기로서 전자 포획 검출기(electron capture detector, ECD)가 설치된 Gas chromatography system(GC-14B-ECD, Shimadzu)를 이용하여 CFC-12, CFC-11, CFC-113을 분석하였으며 이 분석 시스템의 표준시료의 재현성은 5% 이내이고 U. S. Geological Survey의 CFC laboratory(Reston, Virginia)와의 교차 분석 결과는 6% 이내였다(고동찬 등, 2007). CFC 분석 시스템의 검출한계는 1-8 pg/kg 수준이며 조사된 지하수에 대해 중복지료의 재현성은 100 pg/kg 이상의 CFC 농도에서는 5% 이내이고, 50-100 pg/kg 범위에서는 20% 이내이고 50 pg/kg 이내에서는 50% 이내이다.

3. 결 과

3.1. 지하수의 수리지구화학 인자 변동

조사된 항목들의 시계열 자료에 대해 1년의 조사 기간 동안의 변동폭을 비교할 때 각 수리지구화학 인자들은 단위가 다르거나 농도 수준이 다르므로 이들에 의한 영향을 제거하기 위해 표준편차와 평균의 비로 정의된 변동 계수(CV, coefficient of variation)을 이용하여 항목별로 조사 기간 동안의 변동성을 평가하였다(Table 2). 현장 수질 항목의 변동 특성을 살펴보면, 지하수 온도와 pH의 변동 계수는 10% 이내이고 EC도 5번 시료를 제외하면 모두 10% 이내이다. DO는 상대적으로 큰 변화를 보이지만 역시 5번 관정을 제외하면 20% 이내이고 조사 시기에 상관없이 2-3 mg/L의 비교적 낮은 수준을 보이는 1번, 2번

Table 2. Hydrogeochemical parameters of the periodic investigation of groundwater

Well ID	T (°C)		pH		EC (μS/cm)		DO (mg/L)		Ca (mg/L)		Mg (mg/L)		Na (mg/L)		K (mg/L)		HCO ₃ (mg/L)		Cl (mg/L)		SO ₄ (mg/L)		NO ₃ (mg/L)		SiO ₂ (mg/L)		
	Mean	CV ¹	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean	CV	Mean
1	18.1	4.7	8.4	2.6	194	1.8	2.0	13.7	11.9	5.4	3.3	12.1	20.8	5.1	4.0	2.1	72.6	5.2	18.8	3.2	4.9	6.3	4.2	5.1	25.2	6.4	
2	17.3	4.8	8.6	3.3	172	0.9	3.3	6.6	7.8	2.8	4.0	4.3	19.5	4.2	3.5	3.1	64.7	4.5	15.9	4.7	4.6	13.0	7.0	35.7	28.2	6.4	
3	13.8	5.3	7.3	4.1	146	6.1	10.8	6.2	5.2	3.9	5.2	6.4	13.3	7.6	3.0	5.0	35.1	13.0	13.4	6.4	5.8	10.5	19.9	19.8	30.9	5.5	
4	14.7	6.5	7.7	2.4	94	3.8	10.2	2.8	4.1	2.2	3.3	4.1	7.4	7.1	2.9	2.3	28.6	1.8	8.0	4.6	2.5	15.1	8.9	13.3	33.8	4.7	
5	15.7	4.5	6.5	5.7	91	12.1	12.0	32.1	4.9	16.3	3.2	14.4	6.1	6.6	1.8	9.2	23.2	14.1	6.8	12.6	2.1	3.2	15.1	23.9	26.4	6.5	
6	15.3	3.4	6.6	7.0	80	7.2	11.6	8.6	3.9	9.0	2.7	9.3	5.9	5.3	1.7	6.1	20.6	9.9	8.4	14.0	2.1	8.4	7.9	23.1	25.5	6.7	
7	15.8	4.9	7.5	3.3	171	2.9	9.9	4.3	6.1	4.7	6.2	4.7	16.1	4.2	2.9	10.3	44.9	1.7	23.6	7.7	3.8	10.7	6.5	5.5	33.0	5.7	
8	14.0	5.7	7.7	2.7	67	1.1	11.1	17.0	2.9	3.9	2.4	0.8	5.6	5.1	2.2	2.5	29.5	13.2	5.7	5.2	1.6	9.2	1.0	5.8	28.5	5.8	
9	15.4	8.7	7.5	3.6	94	0.7	10.4	6.8	4.8	3.0	3.9	1.1	7.0	5.3	2.4	1.9	42.4	2.0	6.8	5.5	1.8	6.9	1.7	17.6	32.0	4.0	

1. Coefficient of variation (standard dev./mean) in %

관정과 10 mg/L 내외의 호기성 환경에 해당하는 나머지 관정들로 구분된다. 따라서, 현장 수질 항목면에서 조사 기간 동안의 지하수의 수질 변화는 크지 않은 것으로 평가할 수 있다.

주요 화학 성분 중 양이온과 SiO₂ 농도의 시기적인 차이를 보면 5번 관정을 제외하면 Ca, Mg, Na, K, SiO₂의 농도는 시기적으로 10% 이내의 변화를 보인다. 양이온 중에서 당량 농도 기준으로 가장 농도가 큰 Na는 모든 관정에서 7% 이내로 가장 작은 변화를 보여 주요 양이온의 농도는 시기적으로 큰 변화가 없음을 지시한다. 음이온은 양이온이나 현장 수질 항목에 비해서는 상대적으로 큰 변화를 보인다. 특히 NO₃는 대부분의 관정에서 10% 이상의 변화를 보여 주요 성분 중에서 가장 큰 변화량을 보이고 있다. HCO₃는 3개 관정에서 10% 이상의 변화를 보이는데 조사 대상 지하수의 HCO₃ 농도 수준이 낮기 때문에 의미있는 변화는 아닌 것으로 보인다. Cl과 SO₄는 각각 2개 관정에서 10% 이상의 변화를 보이고 있는데 이들 관정에서 모두 NO₃가 10% 이상 변화하고 있어 NO₃ 오염원의 영향과 관련이 있는 것으로 보인다. 분석된 주요 성분 전체 항목을 비교하면 SiO₂와 Na가 가장 작은 변화량을 보이고 있고 NO₃가 가장 큰 변화량을 보인다(Fig. 2).

3.2. 지하수 CFC 연령

지하수의 연령은 CFC-12, CFC-11, CFC-113의 세 종류의 CFCs 화합물을 환경 추적자로 이용하여 결정하였다. CFCs는 1990년대 들어 지하수 연구에 활발하게 이용되기 시작한 추적자로서 지하수 연령 측정(Busenbergl and Plummer, 1992), 지하수 유동과 혼합 특성 분석(Cook et

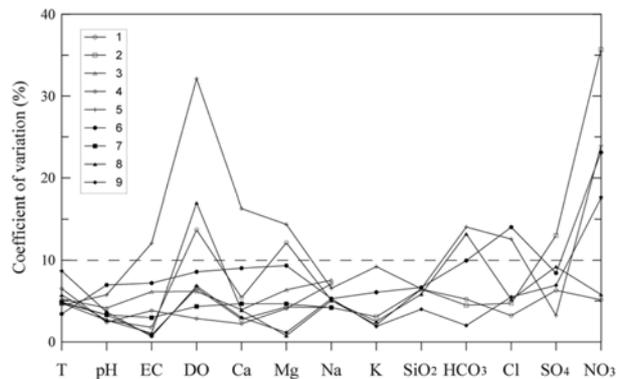


Fig. 2. Comparison of coefficient of variation for measured hydrogeochemical parameters.

al., 1995, Plummer et al., 1998), 지하수 수치 모형 검증(Reilly et al., 1994), 대수층의 오염 취약성 평가(Böhlke and Denver, 1995, Koh et al., 2006) 등에 활용되고 있다. 지하수 함양 온도는 측정된 지하수 온도의 평균값을 이용하였고 함양 고도는 관정이 위치한 지역의 표고를 이용하였다. 연령 측정에 이용된 대기 CFC 농도 이력 곡선은 북미평균곡선(North American Air Curve, <http://water.usgs.gov/lab/cfc/>)를 이용하였다. 더 상세한 CFCs에 의한 지하수 연령 측정 방법은 Koh et al. (2006)에 제시되어 있다. CFC-12, CFC-11, CFC-113에 의해 각각 결정된 지하수 연령들은 3년 이내에서 일치하고 있으며 30년 이상의 연령값을 가지는 일부 지하수에서 CFC-113 연령이 다른 CFC 연령에 비해 3년 이상의 차이를 보이는데 이는 대기중의 CFC-113 농도 수준이 CFC-12와 CFC-11에 비해 동일 시기에서 상대적으로 낮아 오차 요인이 더 크기 때문인 것으로 보인다. 결정된 지하수 연령을 기준으로 조사된 관정들을 구분하여 보면,

Table 3. CFC concentrations and apparent ages of groundwater

Well ID	Sampling date	Concentration (pg/kg)			Groundwater age (year) ¹		
		CFC-12	CFC-11	CFC-113	CFC-12	CFC-11	CFC-113
1	20-Jan-05	10.4	36.1	6.5	48	42	33
	19-Apr-05	13.0	28.6	1.7	47	43	42
	20-Jun-05	10.3	41.8	2.3	48	41	40
	29-Aug-05	7.0	19.4	2.1	52	46	41
	11-Oct-05	10.6	–	3.1	49	–	39
	12-Dec-05	7.5	15.1	1.5	51	48	44
2	20-Jan-05	14.2	62.7	12.0	46	39	29
	19-Apr-05	8.2	39.9	1.7	50	42	43
	20-Jun-05	6.7	33.9	1.9	52	43	42
	29-Aug-05	70.7	20.3	3.1	54	46	39
	11-Oct-05	7.1	65.3	3.5	52	40	38
	12-Dec-05	7.4	15.7	2.3	51	48	41
3	20-Jan-05	281.3	603.8	78.7	contam.	16	14
	19-Apr-05	266.5	566.9	71.2	14	18	16
	20-Jun-05	257.6	561.7	71.7	16	18	16
	29-Aug-05	273.5	555.0	67.9	contam.	19	17
	11-Oct-05	243.7	662.2	67.7	18	16	17
	12-Dec-05	246.8	497.8	70.3	18	21	16
4	20-Jan-05	216.6	443.6	66.1	19	21	17
	19-Apr-05	228.3	470.6	56.3	18	20	17
	20-Jun-05	232.1	475.6	59.9	17	20	17
	29-Aug-05	195.9	397.4	47.7	21	24	19
	11-Oct-05	218.7	473.7	58.9	19	22	18
	12-Dec-05	222.0	430.1	59.6	19	23	17
5	20-Jan-05		not sampled				
	19-Apr-05	288.6	814.8	72.0	contam.	contam.	13
	20-Jun-05	280.3	846.8	71.2	contam.	contam.	14
	29-Aug-05	245.1	831.2	49.1	15	contam.	19
	11-Oct-05	262.2	957.5	66.7	contam.	contam.	16
	12-Dec-05		not sampled				
6	20-Jan-05	287.0	718.8	77.4	contam.	contam.	contam.
	19-Apr-05	282.1	819.7	69.1	contam.	contam.	15
	20-Jun-05	297.7	747.9	77.3	contam.	contam.	contam.
	29-Aug-05	317.2	655.7	78.0	contam.	contam.	17
	11-Oct-05	286.8	762.6	73.6	contam.	contam.	13
	12-Dec-05	281.6	665.9	76.7	contam.	contam.	contam.
7	20-Jan-05		not sampled				
	19-Apr-05	226.4	603.5	57.7	17	contam.	17
	20-Jun-05	221.4	602.0	57.8	18	contam.	17
	29-Aug-05	201.6	519.7	48.7	20	18	19
	11-Oct-05	228.2	645.6	60.7	17	contam.	17
	12-Dec-05	239.3	620.4	68.0	18	contam.	17

Table 3. Continued

Well ID	Sampling date	Concentration (pg/kg)			Groundwater age (year) ¹		
		CFC-12	CFC-11	CFC-113	CFC-12	CFC-11	CFC-113
8	20-Jan-05	not sampled					
	19-Apr-05	168.6	436.6	41.4	24	22	20
	20-Jun-05	176.7	461.6	44.6	23	21	19
	29-Aug-05	151.0	345.8	35.2	27	28	22
	11-Oct-05	178.7	542.8	47.5	23	20	19
	12-Dec-05	not sampled					
9	20-Jan-05	177.7	478.8	43.9	22	19	19
	19-Apr-05	172.5	470.3	43.4	23	20	19
	20-Jun-05	168.9	471.8	42.9	23	20	19
	29-Aug-05	155.9	389.1	35.9	25	24	21
	11-Oct-05	165.8	535.5	44.0	24	18	20
	12-Dec-05	161.8	434.5	46.1	25	22	19

1. Determined from North American air curve. contam. = above the NA air curve due to contamination from near-surface unsaturated air or atmosphere whose CFCs levels are elevated by local sources.

40년 이상의 높은 연령값을 가지는 관정과 20년 내외의 연령값을 가지는 관정, 그리고 15년 이내의 낮은 연령값을 가지는 관정으로 크게 구분할 수 있다(Table 3). CFC에 의한 지하수 연령은 함양 온도에 상대적으로 민감하고 함양 온도를 N₂/Ar, 희유가스 등으로 독립적으로 결정하지 않고 지하수 온도를 이용하였으므로 지하수 연령의 불확실성은 함양 온도의 영향만 고려하였다. 조사 기간 동안의 지하수 온도 변화폭이 2°C 정도이므로, 지하수 연령의 불확실성은 ±1°C의 함양 온도 불확실성을 고려하여 결정하였다. 함양 온도의 불확실성에 의해 대체로 20년 이상의 연령에서는 0.5년 이내의 불확실성을 보였으며 10-20년의 연령 범위에서는 최대 2년 정도의 불확실성을 보였다.

4. 토 의

4.1. 자연적인 요인에 의한 주요 성분 변화 특성

조사된 수리지구화학적 인자들 중 NO₃, Cl, SO₄를 제외한 나머지 주요 성분들은 지하수에서 주로 물-암석 반응과 같은 자연적인 광물화 과정(natural mineralization)이 지하수내 농도에 가장 큰 요인이라고 할 수 있다. 이 항목들이 조사된 모든 관정에서 조사 지역이나 CFC 지하수 연령 등과 관계없이 농도의 변동폭이 작은 것은 유입수와 대수층내 기존 지하수의 광물화(mineralization) 정도 차이에 따라 두 가지 가설로 설명될 수 있다. 첫 번째는 지하수 함양에 의해 공급되는 유입수가 대수층내 기존 지하

수보다 상대적으로 낮게 광물화(lowly mineralized)되어 있는 경우이다. 이 경우에는 높게 광물화된(highly mineralized) 기저 지하수(basal groundwater)가 유입수에 비해 양적으로 월등히 많아 유입수에 의한 수질 변화가 나타나지 않는 것으로 해석할 수 있다. 두 번째는 유입되는 지하수 조성과 대수층내의 기존 지하수의 조성이 유사한 경우로 이때는 유입수와 기존 지하수의 상대적인 양적 차이에 관계없이 수질 변화는 관찰되지 않는다. 유입되는 지하수가 채수 위치까지 이동하는 시간이 유입수의 조성이 기존 지하수와 유사해지기에 충분하다면 이러한 가설은 성립될 수 있다. 제주도 현무암질 암석은 풍화에 약한 화산암 유리질인 기질(matrix)과 Ca-사장석, 각섬석, 휘석 등의 반정(phenocryst)로 구성되어 있다(박준범, 권성택, 1993). Na를 포함하는 광물들은 일반적으로 풍화에 강하고, 현무암질 화산암에는 이러한 광물들이 매우 적기 때문에 지하수내 Na는 화산암의 유리질로부터 유래되었다고 볼 수 있다(Join et al., 1997, Banfield et al., 1991). 실제로 조사 대상 지하수에서 Na는 양이온 중에서 가장 높은 농도를 보이고 있는데, 시계열 자료에서의 변동폭은 매우 작음을 알 수 있다. 따라서 지하수와 빠르게 반응할 수 있는 유리질 물질들에 의해 함양되는 지하수들은 강수 조성에서 광물화되어 대수층내 기존 지하수의 조성과 유사해지는 것으로 볼 수 있다. 따라서 현무암질 암석과의 반응에 의해 공급될 수 있는 주요 성분 농도의 시계열 변화를 이용하여 대수층내 지하수에 대한 함양 지하수의 영향을 평가하는 것은 어렵다고 할 수 있다.

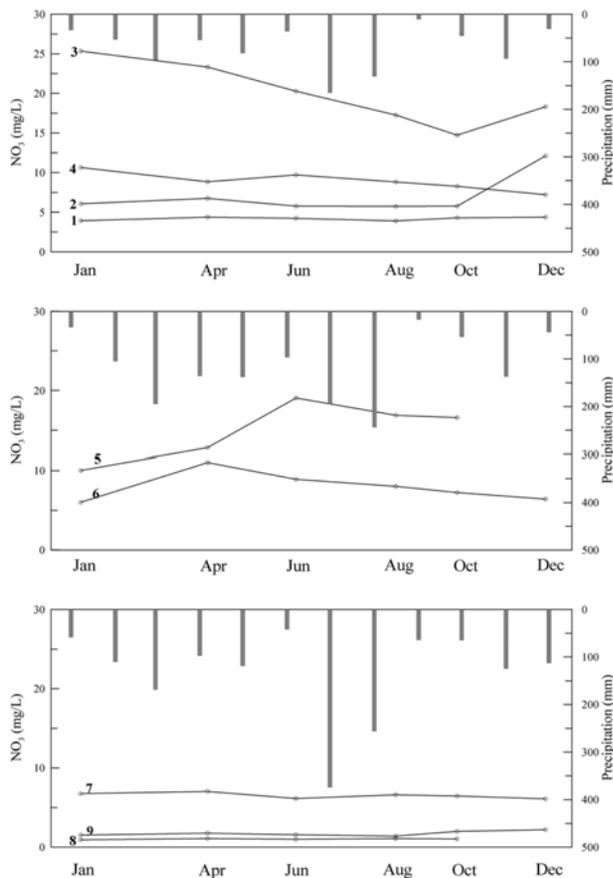


Fig. 3. Variation of nitrate concentration in groundwater. Monthly precipitation in 2005 were shown at Gosan station for 1, 2, 3, 4 wells, at Seogwipo station for 5 and 6 wells, and at Seongsan station for 7, 8, and 9 wells.

4.2. NO₃ 농도 변동 특성

주요 성분 중 가장 큰 변화량을 보이는 NO₃에 대해 추세적인 농도 변화 특성을 파악하기 위해 월강수량과 비교하였다(Fig. 3). 조사된 관정들의 NO₃의 평균 농도 수준을 보면, 1, 8, 9 관정에서는 배경 수준이하의 농도를 보이고, 나머지 관정에서는 배경 농도 이상의 농도를 보이는데, 3, 5, 4, 6, 2, 7의 순으로 농도가 높다(Table 2). 이러한 NO₃ 농도 분포는 농경지 비율만을 고려한 토지 이용 분류와는 큰 상관성을 보이지 않는데(Table 1), 이는 지하수의 NO₃ 농도가 토지 이용 뿐만 아니라 함양 시기, 오염 부하량의 상대적인 차이, 함양 고도 등의 여러 요인에 의해 결정되기 때문이다. 이에 대해서는 아래에서 관정별로 기술될 것이다.

관정별로 NO₃ 농도 분포를 살펴보면, 서부 지역 관정들 중에서는 3번 관정이 상대적으로 높은 NO₃ 수준을 보이고 있는데 이것은 서부 지역의 활발한 농업 활동과

관련이 있는 것으로 보인다. 조사 기간 내에서 3번 관정의 NO₃ 수준은 10월까지 지속적으로 감소하고 있어 여름철의 집중 강우에 의한 지표 오염 물질 유입이 1-2 개월 이내에는 발생하지 않는 것으로 보인다. 그러나 12월에 다시 농도가 증가하고 있어 강수량이 많은 시기의 함양이 지연되어 나타날 가능성도 있다. 1번과 2번 관정은 3번보다 해안 쪽에 위치하여 농업활동의 영향이 더 클 것으로 기대되지만 NO₃ 수준은 매우 낮다. 이것은 CFCs 지하수 연령이 상대적으로 크기 때문에 지표 오염원의 영향을 적게 받았기 때문으로 보인다. 제주도 서부 지역에서 농업 활동이 지하수 수질에 미치는 영향이 지하수 연령에 따라 다르게 나타나는 것은 Koh et al.(2006)에 의해 세부적으로 연구된 바 있다. 월강수량과 비교하여 보면 강수량에 의한 추세적인 연간 NO₃ 농도 변화는 3번 관정의 경우에는 8월까지 감소하고 이후 증가하는 추세적인 변화가 나타나지만 나머지 관정에서는 관찰되지 않는다. 남부 지역 관정들은 다른 지역 관정보다 변동폭이 비교적 큰 편이다. 5번 관정의 경우는 1월에서 8월까지 대체로 NO₃ 농도가 증가하고 있어 지표 오염원에 의한 영향이 지속적으로 나타남을 지시하고 있다. 반면 6번 관정은 4월에 일시적으로 농도가 증가했다가 이후로는 집진적으로 감소하였다. 6번에 비해 5번 관정이 해안 쪽에 위치하여 지표 오염원의 영향을 더 강하게 받기 때문으로 보인다. CFC 지하수 연령 면에서 이 지하수들은 10년 이내의 작은 연령값을 가져 지표에 존재하는 오염원에 대한 반응이 관찰되는 것으로 볼 수 있다. 동부 지역은 대체로 NO₃ 농도 수준이 다른 지역에 비해 낮고 변화폭도 작아 추세적인 변화나 강수량과의 상관성은 관찰되지 않는다. 동부 지역은 서부 지역과 비교할 때 상대적으로 농업 활동의 강도가 작고 강수량이 많아 NO₃ 오염 영향이 상대적으로 작다(Koh et al., 2005).

이와 같은 결과를 종합해보면, 제주도 지하수계에서 지표의 NO₃ 오염원의 부하가 큰 지역에서는 강수에서 유래되는 함양에 의해 1년 정도의 기간 내에서 수질 변화가 관찰될 수 있음을 지시한다. 그러나, 동부 지역을 제외하고 수성응회암층과 연관된 대수층에서 50년 이상의 연령을 가지는 지하수가 상당수의 관정에서 관찰된다(Koh et al., 2006). 이러한 지하수에서는 1번과 2번 관정에서와 같이 지표 오염원의 영향은 거의 관찰되지 않는다. 따라서 주기적인 수질 변화 특성은 지표 오염원 분포 특성과 대수층내 지하수 유동 속도의 두 요소에 의해 결정된다고 할 수 있다. 물-암석 반응에서 유래될 수 있는 주요 성분들과 달리 NO₃가 상대적으로 큰 변동폭을 보이는 것은

함양 지하수의 영향이 지표 환경에서 유입될 수 있는 물질들의 지하수에서의 농도에 일정 정도 나타날 수 있음을 지시한다.

4.3. 용천수와 관정 지하수 수질의 주기적 변동 특성 비교

윤정수, 박상운(1998)에 의한 용천수의 주기적 조사 연구에서는 해발 고도 10 m 이하에 위치하는 해안변 용천수에서 용천수의 EC, Na 농도 등은 강수량과 반비례 관계를 보여 8월에 가장 낮고 3월에 가장 높은 값을 보여 주는데, 이것은 강수에 의한 희석 효과가 나타나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 반면, NO₃는 11월 자료에서 가장 낮은 농도를 보여 지표 오염원의 영향이 여름 강수 시기에 비해 수개월 정도 지연되는 것으로 보인다. 이와 같은 특성은 고지대 용천수에 비해 상대적으로 유동 규모가 큰 해안변의 용천수라도 강우가 집중되는 시기에는 강우에서 유래되는 빠른 침투수들이 용천수에서 차지하는 비중이 크고, 갈수기에는 상대적으로 유동 규모가 큰 지하수의 비율이 다시 커지기 때문인 것으로 추정된다. 반면 고지대 용천수에서는 모든 수질 항목에서 계절적인 변화가 뚜렷하지 않았다. 고지대 용천수의 경우에는 풍수기와 갈수기에 따라 용천수를 구성하는 지하수 성분들의 유동 규모 차이가 크지 않아 수질 변화도 적은 것으로 볼 수 있다. 이번 연구에서 조사된 관정 지하수에서는 용천수에서 나타나는 것과 같은 뚜렷한 계절적인 수질 변동 특성이 보이지 않았으며, 강수가 집중되는 시기에 해당하는 8월에 채취된 시료에서 용천수와 같은 희석 효과도 관찰되지 않았다. 이와 같이 조사된 관정 지하수에서 시기적인 수질 변화가 뚜렷하지 않은 것은 강우에서 유래된 침투수가 즉각적으로 기저 지하수에 영향을 주지 못하고, 또 투수 구조를 따라 빠르게 유입되는 지하수가 있다 하더라도 전체 기저 지하수에 비해 그 양이 상대적으로 미미하기 때문인 것으로 보인다. NO₃의 경우에는 3번과 2번의 일부 관정에서 10월까지 낮은 수준의 NO₃를 유지하다가 12월에 다시 증가하는 경향을 보여 용천수와 유사한 경향을 보인다. 그러나 다른 관정에서는 이러한 경향이 나타나지 않아 NO₃ 변동에 대해서는 지표 오염원 분포 등을 고려한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

4.4. CFC 지하수 연령 변화와 수질 특성과의 관계

조사 대상 관정의 CFC 지하수 연령은 크게 40년 이상의 오래된 연령값을 가지는 1과 2번 관정군(O 군), 15-25년의 연령 범위를 가지는 3, 4, 7, 8, 9번 관정군(I 군)과 15년이하의 낮은 연령값을 가지는 5, 6번 관정군(Y

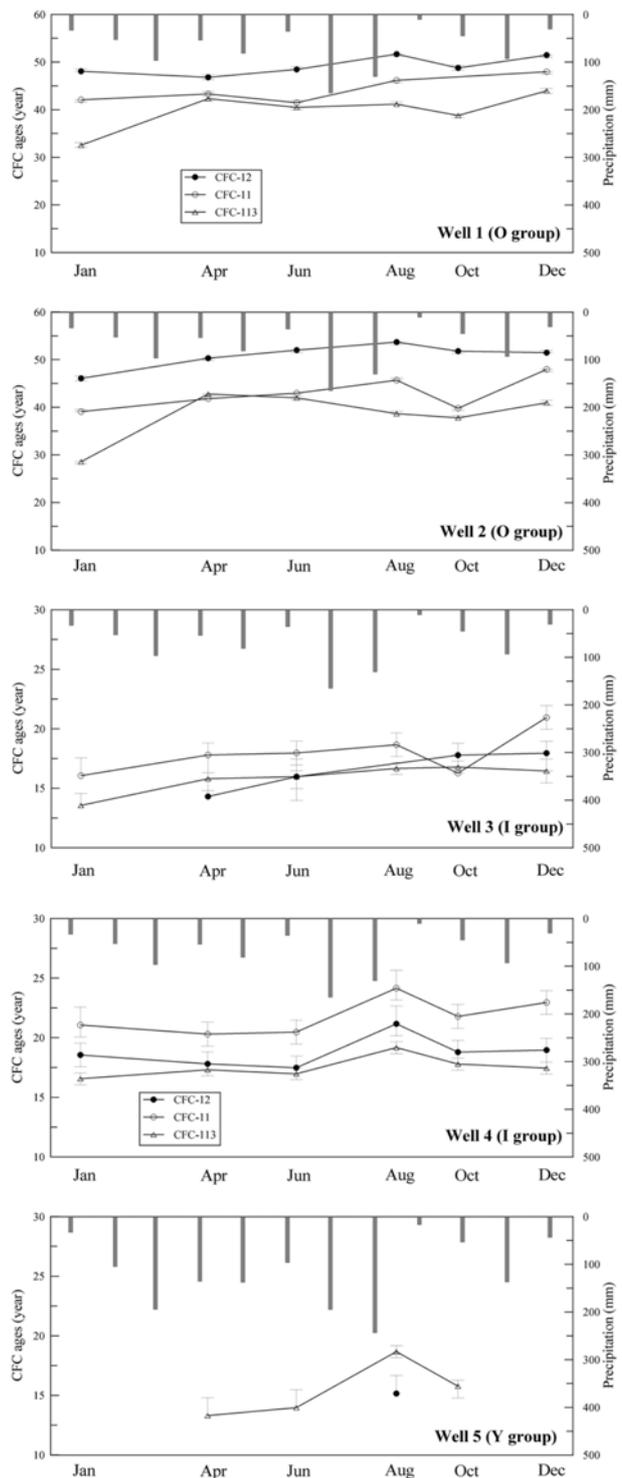


Fig. 4. Groundwater CFC age variation. Wells were classified as O group (old groundwater), I group (intermediate age groundwater) and Y group (young groundwater) according to the range of groundwater ages. Monthly precipitation in 2005 were shown at Gosan station for 1, 2, 3, 4 wells, at Seogwipo station for 5 and 6 wells, and at Seongsan station for 7, 8, and 9 wells.

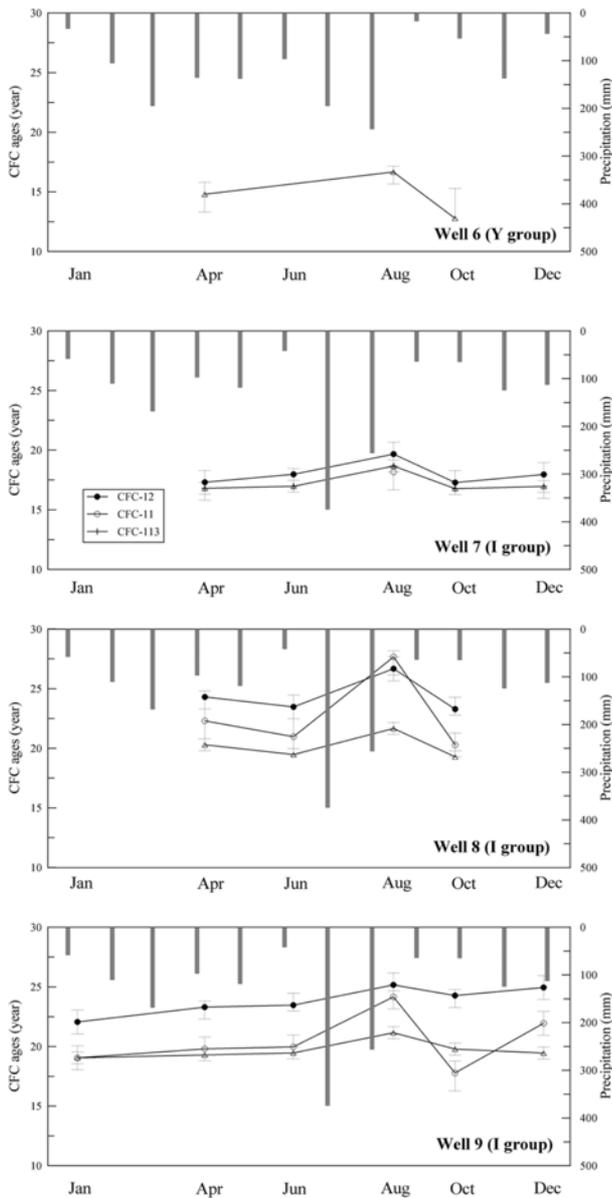


Fig. 4. Continued.

군)의 세 군으로 나눌 수 있다. O군의 관정은 CFC-12, CFC-11, CFC-113에 의한 연령 모두에서 40년 이상의 연령값을 보이며, 시기적인 변화는 작다(Fig. 4). 1번과 2번 관정은 특징적으로 지하수의 DO 수준이 다른 관정에 비해 낮는데, 이는 지하수 유동 과정에서 상대적으로 긴 시간동안 대수층 구성 물질과의 반응을 통해 DO가 소진되었기 때문인 것으로 보인다. 이들 관정은 2002년 4월에 조사된 Koh et al.(2006)에서 FW11과 FW13에 해당하는데 CFC-11과 CFC-12에 의해 결정된 지하수 연령이 40년 이상으로 이번 연구와 큰 변동이 없다. 시기에 관계없

이 높은 연령값은 이 관정들이 2개월 정도까지의 단기적인 수준에서는 지표에서의 강수에 따른 지하수 함양에 영향을 받지 않음을 지시한다. 이와 같은 지하수 연령 특성은 이 관정이 설치된 대수층이 지하수 자원 활용 면에서 기쁨과 같은 일시적인 변화에 크게 반응하지 않음을 보여 주고, 오염 취약성면에서는 지표 오염원에 의한 영향이 단기적으로는 나타나지 않음을 보여준다고 할 수 있다. 그러나 단일 집중 강우 사상에 대한 빠른 반응 특성에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다. 수일 이내에 빠른 속도로 수질이 변화하는 경우에 월간 수준에서는 변화를 감지하지 못할수 있기 때문이다.

I군의 관정들은 CFC-12, CFC-11, CFC-113의 모든 연령에서 시기적인 연령의 차이를 보이고 있다. 특징적으로 3번 관정을 제외하고 모든 관정에서 8월까지 지하수 연령이 증가하다가 10월에 감소하고 12월에는 다시 연령이 증가하였다. 제주도 지역의 월별 2005년 강수량을 보면 7월과 8월에 가장 많은 강수량을 보이고 있다. 따라서 대부분의 I 군 관정에서 관찰되는 10월의 연령 감소는 7월과 8월의 많은 강수량에 의한 지하수 함양 효과에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한, 12월에 지하수 연령이 10월에 비해 증가하는 것은 여름의 많은 강수량에 의한 지하수 함양 효과가 오래 지속되지 않기 때문으로 보인다. 그러나 7번 관정의 경우에는 12월까지 연령이 계속 감소하고 있어 다른 관정에 비해 여름 강수에 의한 함양 효과가 비교적 오래 나타나는 것으로 보인다. 3번 관정의 경우에는 지속적으로 지하수 연령이 증가하고 있어 장기적인 지하수 유동 특성 변화 추세에 의한 결과인 것으로 보인다.

Y군 관정의 경우에는 CFC-12와 CFC-11은 지하수의 CFCs 농도가 북반구 평균보다 높은 농도를 보이고 있어 대기중의 CFCs가 주변의 도심지(서귀포시)내에 분포하는 대기에 대한 국지적인 CFCs 근원에 의해 영향을 받은 것으로 보인다. CFC-113의 경우에는 이러한 영향이 비교적 적은 것으로 보이며 일부 자료에서 연령이 측정되었다. 결정된 CFC-113 연령은 I군과 유사하게 8월까지 연령값이 증가하다가 10월에 지하수 연령이 감소하는 시기적인 경향을 보이고 있다. 이러한 특징 역시 여름 강수에 의한 효과인 것으로 추정된다.

상당수의 관정에서 10월에 지하수 연령이 일시적으로 감소하는 것은 강수에 의한 지하수 함양을 통해 지표에서 유입되는 연령값이 상대적으로 작은 지하수가 기저 지하수에 도달하여 기저 지하수의 연령을 감소시키기 때문인 것으로 보인다. 7월과 8월의 여름철 강수가 지하수 함양에 가장 큰 영향을 준다고 할 때 이 시기의 영향이 2개

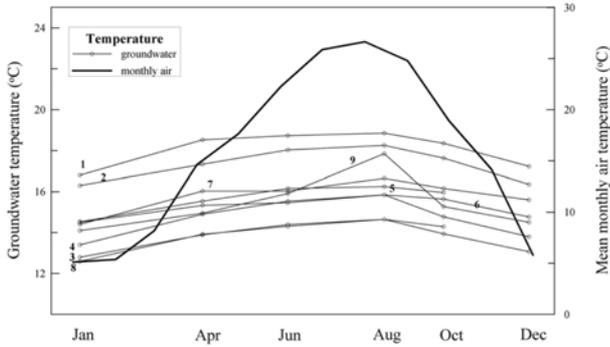


Fig. 5. Variation of groundwater temperature compared with averages of mean monthly air temperature in 2005 at 4 meteorological stations in coastal area of Jeju Island.

월 정도 지연되는 것은 함양되는 지하수의 비포화대에서의 체류시간 때문인 것으로 추정된다. 함양되는 유입수의 연령이 20년 내외의 연령을 가지는 기저 지하수에 비해서는 월등히 낮다고 가정할 때, 조사된 관정 지하수에서 관찰되는 일시적인 연령 감소폭이 5년 정도로 작은 것은 함양되는 지하수가 기저 지하수에 비해 양적인 면에서 비중이 크지 않음을 시사한다고 볼 수 있다.

주기적 관측 자료에서 지하수의 CFC 연령과 수리지구 화학 인자들간의 전체적인 상관성을 살펴보기 위해 HCO_3^- 와 NO_3^- 농도를 CFC-12 연령이나 CFC-113 연령과 비교하였다(Fig. 6). HCO_3^- 는 대수층 구성 물질과 지하수와의 상호 작용의 정도를 나타내는 수질 진화 지시자로서 볼 수 있고, NO_3^- 는 지표에 분포하는 오염원의 영향을 지시한다고 볼 수 있다. HCO_3^- 와 NO_3^- 를 포함한 수리지구화학적 인자와 CFC 연령과의 관계는 제주도 서부 지역의 관정 지하수에 대해 Koh et al.(2006)에 의해 연구된 바 있다. 이 연구에서 HCO_3^- 는 CFC-12 연령과 높은 상관 계수를 가지지는 않지만 pH와 함께 지하수의 연령을 구분할 수 있는 정성적인 인자로 활용할 수 있음을 보였고, NO_3^- 에 관해서는 제주도 지역의 시기적인 화학 비료 사용량 변화와 지하수 연령에 따른 NO_3^- 농도가 밀접한 상관성이 있음을 밝혔다. 여기서는 주기 조사에 의한 자료들에서 이들 관계가 어떻게 나타나는지 살펴보고자 한다. HCO_3^- 농도는 대체로 연령에 비례해서 나타나고 O군의 지하수가 다른 군에 비해 월등히 높은 농도를 보이고 Y군의 지하수는 낮은 농도를 나타내고 I군 지하수는 두 군의 중간 농도에 해당하며, 시기적으로 이러한 특성은 크게 달라지지 않는다(Fig. 6a). NO_3^- 와 지하수 연령 간의 관계를 보면, I군과 Y군의 지하수에서는 대체로 연령이 증가할수록 NO_3^- 농도가 급격히 감소함을 보여주어 Koh

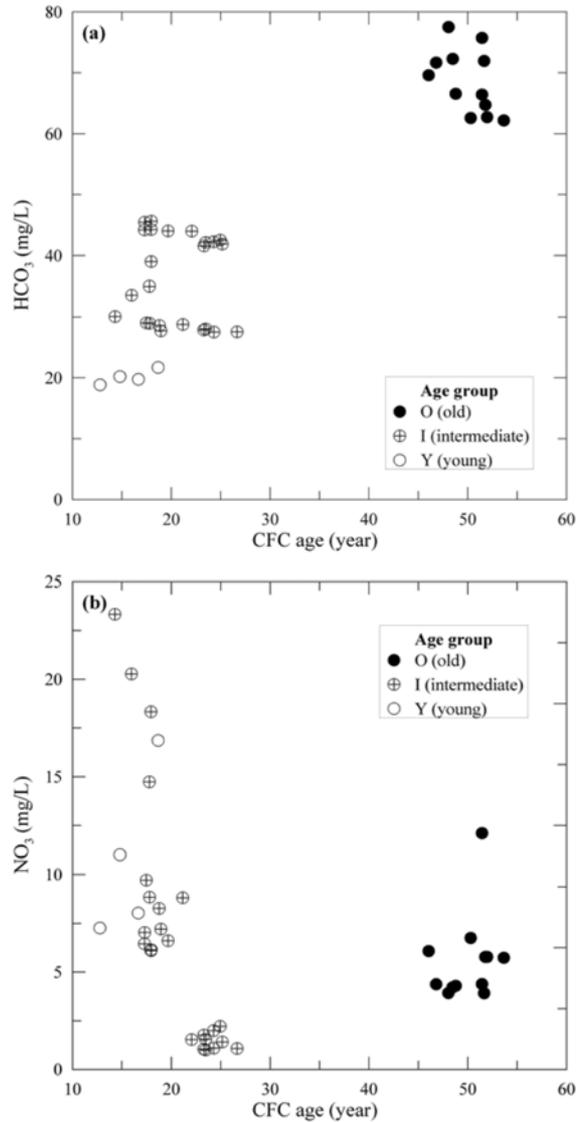


Fig. 6. Anion concentrations versus CFC age for HCO_3^- (a) and NO_3^- (b). CFC ages are CFC-12 age and CFC-113 age in case CFC-12 age cannot be determined.

et al.(2006)의 연구 결과와 같이 1960년대이후부터 1990년대까지 급격히 증가한 화학 비료 사용량과 관련이 있음을 지시한다(Fig. 6b). O군의 지하수의 경우에는 관정이 위치한 지역에 광범위하게 분포하는 경작지에 의한 오염 부하가 커서 지하수 연령값이 상대적으로 높음에도 NO_3^- 농도 수준이 배경치에서 약간 상승했다고 볼 수 있다.

4.5. 지하수 온도 변동

지하수의 온도는 모든 관정에서 8월에 가장 높고 1월과 12월에 가장 낮은 값을 보인다. 월평균 기온과 지하수 온도를 온도 변동폭(amplitude)으로 비교하면, 기온은 제주

도 4개 해안지역 관측소의 2005년 월평균 기온 기준으로 20-23°C의 범위(http://www.kma.go.kr)인 반면, 지하수 온도 변동폭은 1.4-3.8°C(Table 2)로 기온에 비해 월등히 변동폭이 작지만, 위 상(phase) 면에서는 기온과 지하수온 모두 8월에 최대값을 보이고 1월과 12월에 최소값을 가져 위상차는 없다(Fig. 5). 이와 같이 지하수의 온도가 수질특성이나 지하수 연령 등과 관계없이 모두 동일하게 기온과 같은 위상을 보이는 것은 지하수내의 일정 부분은 강수에 매우 빠르게 반응하고 있음을 시사하고 있다. 일정하게 함양되는 균질 대수층에서 전도에 의해서 지표면의 열이 지하로 전달된다고 가정할 경우(conductive heat transport)에 지하수온의 변동폭과 지하수온과 지표면 온도와의 위상차(phase difference)는 다음 관계를 가지게 된다(Bundschuh, 1993).

$$AMP = A_0 \exp(-\Delta\phi)$$

AMP : 지하수 온도 시계열 자료의 변동폭

A_0 : 지표면 온도 시계열 자료의 변동폭

$\Delta\phi$: 지하수 온도와 지표면 온도의 두 시계열 자료간의 위상차

이번 연구에서 얻은 지하수 온도 시계열 자료를 위 식에 적용해보면, 변동폭의 평균값(2.2°C) 기준으로 지하수의 온도 변동은 기온 변동에 비해 4.4 개월의 위상차를 가져야 하지만 실제로는 위상차가 거의 없다. 따라서, 조사된 제주도 지하수계에서는 지상에서의 온도 변화가 전도(conduction)에 의해 지배적으로 전달되지 않음을 보여준다. 이와 같은 특성은 Bundschuh(1993)의 모형 연구에서 지표면의 온도 변화를 반영하는 지하수 성분 외에 심부 지하수와 같이 일정한 온도를 가지는 성분이 존재하는 Model III에 의해 설명될 수 있는데, 독일의 산악이나 구릉 지역에서 지표에서의 온도변화에 영향을 받지 않는 심부 지하수계로부터 공급되는 일정한 온도의 지하수를 상당량 가지는 용천수에서 이 모형이 적용됨을 보였다. 조사 지역에서도 기온 변화폭에 비해 지하수의 온도 변화폭이 월등히 작으면서도 위상이 같은 특성은 대수층내의 지하수 유동 성분이 최소한 2성분임을 시사한다고 할 수 있다. 기온 등과 같이 지상의 변화에 빠르게 반응하는 성분과 년단위 변화는 거의 없는 장기적인 유동 특성을 가지는 성분으로 구성되어 있다고 할 수 있다. 이것은 NO₃ 농도나 지하수 CFC 연령이 여름 강수에 대해 1-2개월의 지연이 관찰되기는 하지만, 연간 수준에서 변동을 보여주어 지표로부터 빠르게 유입되는 성분이 존재한다고 추정할 것과 같은 맥락이라고 할 수 있다.

5. 결 론

제주도 공공 관정 지하수에 대해 2개월 간격으로 1년간 현장 수질 항목과 주요 성분을 포함하는 수리지구화학적 인자와 환경 추적자로서 chlorofluorocarbons(CFCs)를 관측하여 이들 인자의 변동 특성으로부터 지하수 수질과 유동 체계를 특성화하였다. 대부분의 인자들은 조사 기간 동안 10% 이내의 변동폭을 보였다. 주요 양이온과 SiO₂의 작은 변동폭은 이 항목들의 농도는 함양에 의해 변동되기 어려움을 시사하며 이러한 특징은 지표 유입수와 기저 지하수의 수질이 큰 차이를 보이지 않기 때문인 것으로 추정되었다. 반면, NO₃ 농도는 상당수 관정에서 10% 이상의 변동폭을 보였으며 최대 35%까지의 변동이 나타났다. NO₃ 농도와 같은 근원을 가지는 것으로 추정되는 C과 SO₄도 일부 관정에서 10% 이상의 변동을 보였다. DO도 NO₃와 같이 비교적 큰 변동을 보였으나 지하수의 산화-환원 환경이 바뀔 정도의 수준은 아니었다.

지하수의 CFC 연령은 대부분의 관정에서 8월까지 연령이 증가하다가 10월에 감소하고 12월에는 다시 증가하는 경향이 관찰되었다. 이것은 여름철의 집중 강수에 의한 지하수 함양이 1-2개월 지연되어 기저 지하수체에 도달하여 기저 지하수의 연령 감소로 나타나기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 그러나 연령 감소폭은 5년 정도로 작아 빠르게 유입되는 함양수는 기저 지하수에 비해 양적으로 미미하다고 할 수 있다. 기온 변동에 대해 변동폭은 월등히 작지만 위상차가 없는 지하수 온도 변동 특성은 빠른 유동 경로를 통해 유입되어 지표의 온도 변화를 반영하는 지하수 성분과 연중 온도 변화가 없는 지하수 성분의 2 성분 모형에서 전자가 후자에 비해 양적으로는 작지만 존재할 수 있음을 시사한다.

NO₃ 농도, CFC 연령, 지하수 온도 등의 항목들의 연간 변동 특성은 강수로부터 빠른 유동 경로를 통한 지하수 함양이 기저 지하수에서 차지하는 비중이 대수층의 저류량 면에서 작음을 시사하며, 적절한 수리지질학적 인자들이 제주도 대수층에 대해 제시된다면 이들 인자들의 변동 특성이 빠른 경로를 통한 지하수 함양의 정도를 평가하는 중요한 지시자로 이용될 수 있음을 시사한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '제주도 지하수 부존 특성에 대한 지구과학적 해석'(07-3211-2) 과제의 일환으로 수행되었습니다. 지하수 시료 채취를 위한 현

장 조사에 많은 도움을 준 최범규, 허만우 연구원과 CFCs 분석 시스템의 운영에 도움을 준 김병은 군에게 감사드립니다. 주기적인 현장 조사에서 관정 시설에 대한 접근과 이용을 허락해주신 제주도 공공 관정 관리자 분들과 제주도지방개발공사 관계자분들에게도 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 고기원, 1997, 제주도의 지하수 부존특성과 서귀포층의 수문지질학적 관련성, 박사학위논문, 부산대학교, p. 325.
- 고동찬, 이대하 2003, 지하수의 CFCs (Chlorofluorocarbons) 조사를 위한 시료 채취 방법의 평가, 한국지하수토양환경학회지, **8**, 1-8.
- 고동찬, 최범규, 김용제, 2007, 가스 크로마토그래피를 이용한 대기 및 물시료의 CFCs(chlorofluoro-carbons) 분석법의 실험적 평가. 자원환경지질, **40**, 129-140.
- 박준범, 권성택, 1993, 제주도 화산암의 지화학적 진화; 제주 북부 지역의 화산층서에 따른 화산암류의 암석기재 및 암석화학적 특징, 지질학회지, **29**, 39-60.
- 윤정수, 박상운, 1998, 제주도 용천수의 수리지화학적 특성, 지하수 환경학회지, **5**, 66-79.
- American Public Health Association, 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., APHA, Washington, DC.
- Banfield, J.F., Jones, B.F., and Veblen, D.R., 1991, An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon: I. Weathering reactions in the volcanics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2781-2793.
- Böhlke, J.K. and Denver, J.M., 1995, Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland. *Water Resources Research*, **31**, 2319-2339.
- Bundschuh, J., 1993, Modeling annual variations of spring and groundwater temperatures associated with shallow aquifer systems, *Journal of Hydrology*, **142**, 427-444.
- Busenberg, E. and Plummer, L.N., 1992, Use of chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research*, **28**, 2257-2283.
- Cook, P.G., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenberg, E., and Schiff, S.L., 1995, Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, **31**, 425-434.
- Happell, J.D., Opsahl, S., Top, Z., and Chanton, J.P., 2006, Apparent CFC and ³H/³He age differences in water from Floridan Aquifer springs, *Journal of Hydrology*, **319**, 410-426.
- Herczeg, A.L., Leaney, F.W.J., Stadler, M.F., Allan, G.L., and Fifield, L.K., 1997, Chemical and isotopic indicators of point-source recharge to a karst aquifer, South Australia, *Journal of Hydrology*, **192**, 271-299.
- Hess J.W. and White, W.B. 1993, Groundwater geochemistry of the carbonate karst aquifer, southcentral Kentucky, U.S.A., *Applied Geochemistry*, **8**, 189-204.
- Join, J-L., Coudray, J., and Longworth, K., 1997, Using principal components analysis and Na/Cl ratios to trace groundwater circulation in a volcanic island: the example of Reunion. *Journal of Hydrology*, **190**, 1-18.
- Koh, D-C., Chang, H.-W., Lee, K.-S., Ko, K.-S., Kim, Y., and Park, W.-B., 2005, Hydrogeochemistry and environmental isotopes of ground water in Jeju volcanic island, Korea: implications for nitrate contamination. *Hydrological Processes*, **19**, 2225-2245.
- Koh, D-C., Plummer, L.N., Solomon, D.K., Busenberg, E., Kim, Y., and Chang, H.W., 2006, Application of environmental tracers to mixing, evolution, and nitrate contamination of ground water in Jeju Island, Korea. *Journal of Hydrology*, **327**, 258-275.
- Land, M. and Öhlander, B., 1997, Seasonal variations in the geochemistry of shallow groundwater hosted in granitic till, *Chemical Geology*, **143**, 205-216.
- Lee, K.S., Wenner, D.B., and Lee, I.S., 1999, Using H- and O-isotopic data for estimating the relative contributions of rainy and dry season precipitation to groundwater: example from Cheju Island, Korea. *Journal of Hydrology*, **222**, 65-74.
- Pauwels, H., Lachassagne, P., Bordenave, P., Foucher, J-C., and Martelat, A., 2001, Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, *Applied Geochemistry*, **16**, 583-596.
- Plummer, L.N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J.B., and Michel, R.L., 1998, Flow of river water into a Karstic limestone aquifer. 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan Aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied Geochemistry*, **13**, 1017-1043.
- Reilly, T.E., Plummer, L.N., Phillips, P.J., and Busenberg, E., 1994, The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer. *Water Resources Research*, **30**, 421-433.