

물-암석반응에 따른 물에서의 Sr동위원소의 거동에 대한 예비실험결과

이승구^{1*} · 김정찬²

¹한국지질자원연구원 국토지질연구본부, ²한국지질자원연구원 지구환경연구본부

Preliminary Experimental Result for Clarifying Sr Isotope Behaviour of Water due to Water-Rock Interaction

Seung-Gu Lee^{1*} and Jeong Chan Kim²

¹Geological Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

²Earth and Environment Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Korea

A batch experiment was carried out to investigate a variation of Sr concentration and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the solution by water-rock interaction. The experiments were conducted at room temperature using two kinds of granites (biotite granite and garnet-bearing granite), de-ionized water, surface water. Water/rock ratio was 1:1. For comparison, we also performed another experiment under water/rock condition of 10:1. Then, the concentration of the cations and anions in the solutions showed severe variation during water/rock interaction. However, after sometime, the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the solution moved to the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the rocks and showed relatively constant value. This suggests that the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio between water and rock becomes to be stable faster than the elemental equilibration of the element in the solution, and is not affected by interaction condition. Therefore, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the groundwater may be useful in calculating the mixing ratio between different aquifer.

Key words : Sr isotope, water-rock interaction, batch experiment

물-암석 반응에 따른 물속의 Sr의 농도와 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 변화를 조사하기 위해 실온에서의 회분식 실험(batch experiment)을 수행하였다. 실험방법은 기원이 서로 다른 2종류 화강암(강화 석모도 혹은도 화강암과 포천 석류석 화강암), 증류수, 지표수를 사용하여 암석을 증류수 및 지표수와 1:1의 비율로 각각 반응시킨 후의 물속의 양이온 및 음이온의 농도변화 및 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정하였다. 그리고 암석과 지표수의 경우, 혼합비의 차이에 의한 비교를 위해 암석과 지표수의 비율을 1:10으로 하여 반응시킨 후의 물속의 양이온과 양이온의 농도변화 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정하였다. 연구결과에 의하면, 물속의 용존성분의 함량은 초기 3-4개월간은 증가하였지만, 1년간 방치하여 놓은 시료에서는 함량이 현저하게 줄어들었다. 반면에 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 시간의 경과와 더불어 암석의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비로 이동해가면서 비교적 안정되는 경향을 보여주었다. 이는 물-암석반응에 의한 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 거의 거의 평형에 도달한 이후에는 Sr 함량이나 기타 용존이온들보다 쉽게 안정됨을 시사해주는 것으로 볼 수 있다. 이 연구결과는 서로 다른 대수층에 분포하는 지하수의 연계성 혹은 혼합비를 계산하는데 있어서 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 유용하게 활용되어 질 수 있음을 시사해준다.

주요어 : Sr 동위원소, 물-암석반응, 회분식실험

1. 서 언

Sr은 Ca, Mg과 더불어 알칼리토류금속에 속하는 원소로서 수용성이고 2가로 존재하며, ^{87}Sr 은 반감기가

488억년인 ^{87}Rb ($\lambda = 1.42 \times 10^{-11}/\text{년}$, Steiger and Jger, 1977)의 베타붕괴에 의해 생성된다.

지하수내의 Sr 함량은 대수층내의 Sr을 함유하고 있는 광물과의 반응 및 지하수의 함양과정에서 결정된다.

*Corresponding author: sgl@kigam.re.kr

Gosselin *et al.* (2004)은 Sr이 광물의 침전이나 양이온 교환에 의해 물로부터 제거될 때, Sr 농도는 변화되지만 물속에 남아있는 Sr의 동위원소 조성은 변화되지 않기 때문에 물속의 용질의 기원을 밝혀내는데 유용한 정보를 제공해 준다고 하였다. 뿐만 아니라, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 1990년대 이후부터는 지하수유동의 지시자로서도 활발하게 사용되어 왔다 (McNutt *et al.*, 1990; Peterman and Stuckless, 1992; Johnson and DePaolo, 1994; Bullen *et al.*, 1996; McNutt, 2000; Frost *et al.*, 2002; Klaus *et al.*, 2007). 그리고 Lee *et al.* (2008)은 동래온천수에서의 지난 수년간 거의 고정된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 및 온천수, 천부지하수 그리고 강우간의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 차이를 토대(Fig. 1)로 동래온천수의 순환속도가 매우 느리다고 보고하였다. 이는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 지하수 순환속도의 규명연구에도 매우 유용한 도구가 될 수 있음을 시사해주는 것이다.

Zuddas *et al.* (1995) 및 Seimille *et al.* (1998)은 화강암과 용액과의 반응실험을 180°C와 같은 열수조건 하에서 수행하였고, White *et al.* (1999)은 5°C, 17°C, 35°C와 같은 저온에서 증류수와 화강암가루와의 컬럼 실험을 수행하였다. 이들의 연구결과에 의하면 광물과의 반응에 의한 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 주요 양이온의 거동과는 일치하지 않는 경향을 갖고 있고, 또한 장석류나 Ca-함유 광물의 영향을 쉽게 받는 것으로 나타났

다. 반면에, 물-암석 반응에 따른 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 안정화되는 데 걸리는 시간이 물속의 일반적인 용존성분에 비해 어느 정도 빠른 지에 대한 연구결과는 국내외적으로 아직 보고된 바 없다. 현재 당 연구팀에서는 Lee *et al.* (2008)이 제시한 바와 같이 심부지하수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 대수층간의 연결성 해석에 활용될 수 있는 지를 검토하기 위한, 즉 물-암석 반응에 의해 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 어느 정도 영향을 받는 지를 밝혀내기 위한 회분식(batch)실험을 수행 중에 있다. 이와 같은 일련의 실험과정 중, 이 논문에서는 실온하에서 물-암석가루의 비율을 1:1 및 10:1로 하였을 경우의 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 변화도에 대한 연구결과를 고찰하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 시료의 선정 및 회분식실험

물-암석반응에 따른 물 속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 변화를 보기위해서 강화 석모도의 흑운모 화강암과 포천의 함석류석 화강암을 암석시료로 선택하였고, 물은 부산동래 금정산위의 지표수(DRSW)와 지질자원연구원의 증류수(DIW)를 사용하였다. 금정산 지표수의 채취당시의 전기전도도(EC) 값은 68.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고 수소이온농도는 7.1 이었다.

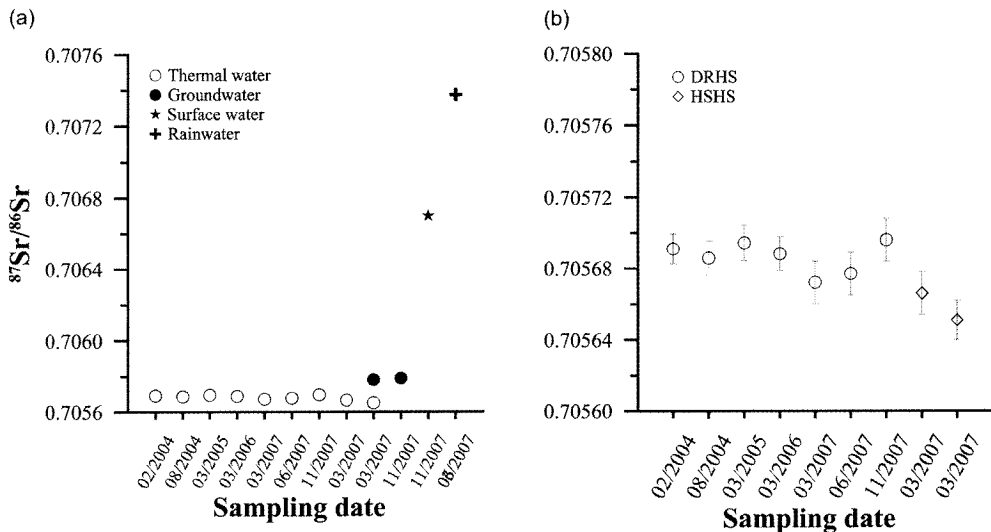


Fig. 1. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variation of the thermal water, groundwater, surface water, rainwater at Dongrae area (Lee *et al.*, 2008). $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value from the thermal water is very constant during last 4 years, and is lower than those of groundwater, surface water and rain water. Therefore, Lee *et al.* (2008) suggested that there is little connection between the thermal water and groundwater.

흡착실험을 수행하기 위해 화강암을 분쇄하고, 암석 시료별로 3개의 500 cc 병을 준비한 후, 반응속도를 빨리하고자 50-100메쉬(140-279 μm)의 암석가루 150 그램(g)과 물 150 cc 즉 1:1의 비율로 섞어 폴리프로필렌병에 담고 뚜껑을 막아 실온하에서 10일, 1개월, 3-4개월간, 12개월간 방치시킨 후, 0.45 μm 멤브레인 으로 여과시켜 화학분석용 물을 채취하였다. 여기서 암석 시료와 물 시료의 양은 폴리프로필렌병의 용량과 반응 후 물 속의 양이온, 음이온 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 분석에 필요한 물시료 양을 고려하여 임의로 정하였다. 그리고 암석과 물의 비율도 반응속도를 가능한 한 빠르게 진행시키기 위해서 1:1의 높은 혼합비율을 선택하였다. 이외에 매질의 양과 용매의 양과의 차이에 의한 반응비의 차이도 검토하기 위해서, 금정산 지표수를 사용해서 암석과 물의 비율을 1:10으로 조절하여 물과 암석의 양의 차이에 의한 반응조건의 차이에 따른 변화도 관측하였다. 심부지하수의 대수층내 체류시간이 긴 경우를 고려해서, 반응 시료병 중 하나는 12개월 이상 장기간동안 반응을 시킨 후, 용액을 여과-분리하였다. 여과된 물시료는 양이온, 음이온, Sr 동위원소 측정용으로 분리시킨 후, 양이온용 및 Sr 동위원소 측정용은 pH 2이하로 조절하였다. 포천 함석류석 화강암 중 PC9, PC11-2와 석모도의 흑운모 화강암 SM31은 증류수와, 포천 함석류석 화강암 PC11-1과 석모도 흑운모 화강암 SM33은 동래 금정산에서 채취된 지표수와 각각 일대일의 중량비로 10일, 1개월, 3개월, 12개월 이상 반응시킨 후 용액을 분리하여 용액내 양이온 성분 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정하였다. 그리고 포천 석류석 화강암 PC11-1과 강화도 흑운모 화강암 SM33시료의 경우 암석과 물의 비를 1:10으로 하여 10일 및 12개월간 실온에서 방치한 후, 용액을 분리하여 용액 내 양이온 성분 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 측정하여 암석과 물의 중량비의 변화에 따른 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 차이를 비교하고자 하였다.

2.2. 분석방법

암석 내 주성분원소 및 Sr 함량은 한국지질자원연구원의 XRF(Shimadzu MXF-2300)와 ICP-MS (Elan 6100, Perkin-Elmer Ltd.)를 이용하여 분석하였다. 주성분의 분석오차는 3%이내이고 Sr 함량의 분석오차는 10% 이내로 판단된다. 지표수의 경우, 현장에서 온도, 수소이온농도, 전기전도도, 탄산이온 농도 등을 측정한 후, 0.45 μm 의 셀룰로오즈 여과지로 거른 후, 음이온, 양이온 (희토류원소 포함)용으로 분리하여 시료를 채취

한 후 2개로 분리하여 실험실로 운반하였다. 이 때 1개의 시료는 고순도의 진한 질산으로 처리하여(pH 2 이하) 박테리아 증식, 산화반응 차단 및 양이온의 시료를 채취한 용기 벽에 흡착되거나 공침 등이 일어나는 것을 방지하여 주로 양이온과 금속이온의 분석에 사용하였고, 다른 하나는 산처리를 하지 않고 실내 음이온의 분석에 사용하였다. 물속에 용존되어 있는 성분인 중탄산(HCO_3^-)성분은 현장에서 습식으로 분석하였다. 나머지 성분은 실내에서 주로 원자흡광분석기(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS; 한국지질자원연구원)를 이용하여 분석하였다.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 한국기초과학지원연구원의 열이온화 질량분석기 (VG Sector 54-30)를 이용하여 측정하였다. NIST987 Sr 표준시료의 7회 반복측정에 의한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.710207 ± 0.000011 ($N=7, 2\sigma$)이고, 이때의 바닥값은 0.1 ng 이하였다.

3. 결 과

3.1. 암석의 화학조성

물-암석 반응실험에 사용된 화강암은 포천지역의 함석류석 화강암 3종과 강화 석모도의 흑운모 화강암 2종이며, 이들의 화학조성은 Table 1과 같다. 포천 화강암의 주성분 조성은 SiO_2 74.7-75.3%, Al_2O_3 13.6-13.9%, total Fe_2O_3 1.09-1.24%, CaO 0.41-0.79%, K_2O 4.19-4.43%, Na_2O 3.63-3.90%로 MgO를 제외하고는 대체적으로 거의 유사한 화학조성비를 보여준다. MgO는 0.02-0.25%로 비록 함량은 소량이지만 변화폭은 다른 원소들에 비해 큰 편이다. 석모도의 흑운모 화강암의 화학조성은 SiO_2 67.0%-71.9%, Al_2O_3 14.2-15.5%, Fe_2O_3 3.06-3.63%, CaO 1.58-3.33%, MgO 0.61-1.71%, K_2O 3.96-4.37%로서 포천 화강암에 비해 대부분의 화학조성이 서로 다르다. Sr의 함량은 29.2-474.1 ppm으로서 포천 석류석 화강암, 석모도 흑운모 화강암 모두 서로간의 함량차이가 큰 편이다.

3.2. 물-암석 반응 후 물속의 주성분 및 미량성분 조성

물-암석 반응 후의 물의 주성분 및 Sr을 포함한 화학조성값은 Table 2에 기재되어있다. 그리고 비교를 위해 금번 실험에 사용된 동래 지표수의 화학조성도 Table 2에 같이 기재하였다. Fig. 2에서 5는 Table 2를 토대로 하여 시간의 경과에 따른 물속의 양이온 및 음이온의 화학조성변화를 도시한 그림으로서, 양이온과

Table 1. Chemical composition of the rocks used in water-rock interaction

	PC 9	PC 11-1	PC 11-2	SM 31	SM 33
SiO ₂ (wt. %)	74.69	75.26	75.15	67.02	71.93
Al ₂ O ₃	13.93	13.93	13.64	15.48	14.19
Fe ₂ O ₃	1.48	1.09	1.24	3.63	3.06
CaO	0.79	0.46	0.41	3.33	1.58
MgO	0.13	0.02	0.25	1.71	0.61
K ₂ O	4.38	4.43	4.19	3.96	4.37
Na ₂ O	3.63	3.81	3.90	3.42	3.29
TiO ₂	0.10	0.04	0.08	0.47	0.35
MnO	0.06	0.07	0.09	0.06	0.04
P ₂ O ₅	0.03	0.01	0.02	0.15	0.10
Igloss	0.48	0.63	0.58	0.47	0.29
total	99.71	99.76	99.55	99.71	99.83
Sr (ppm)	89.00	29.20	97.10	474.10	203.60

Table 2. Chemical composition (mg/L) of the solutions after water-rock interaction

		period	K	Na	Ca	Mg	SiO ₂	Sr	Fe	Al	F-	Cl-	SO ₄ ²⁻
DGSW:Rock													
1:1	PC9	10 days	0.85	3.94	2.74	0.14	8.77	0.008	0.04	0.17	0.31	1.09	0.67
1:1	PC9	1 month	1.10	4.97	4.22	0.23	12.4	0.013	0.02	0.07	0.33	1.16	0.90
1:1	PC9	4 month	2.52	6.41	6.13	0.33	20.3	0.021	-	<0.05	0.51	1.10	0.86
1:1	PC9	12 month	0.75	0.62	0.86	0.05	-	0.003	-	-	0.06	0.08	<0.05
1:1	PC11-2	10 days	3.19	11.4	4.37	0.42	12.3	0.012	0.06	0.28	0.19	2.05	4.56
1:1	PC11-2	1 month	3.91	14.8	11.0	1.07	14.6	0.031	0.14	0.40	0.20	1.95	4.26
1:1	PC11-2	4 month	5.69	15.9	20.4	1.88	17.1	0.063	<0.01	<0.05	0.37	2.07	4.62
1:1	PC11-2	12 month	1.06	1.12	7.84	0.03	-	0.016	-	-	0.03	0.08	0.21
1:1	SM31	10 days	6.90	5.16	4.02	0.38	9.35	0.018	0.12	0.55	0.13	2.08	0.56
1:1	SM31	1 month	7.45	5.93	5.27	0.50	9.65	0.022	0.07	0.40	0.14	2.15	0.69
1:1	SM31	4 month	11.0	7.83	13.2	1.04	10.3	0.03	<0.01	0.13	0.20	2.34	0.70
1:1	SM31	12 month	2.41	0.35	7.65	0.18	-	0.016	-	-	0.02	0.10	<0.05
DRSW:Rock													
1:1	PC11-1	10 days	12.2	31.6	3.09	0.13	27.3	0.007	0.2	1.72	0.6	7.31	6.94
1:1	PC11-1	1 month	12.8	33.8	4.78	0.29	22.0	0.011	0.14	0.99	0.66	7.46	7.10
1:1	PC11-1	3 month	17.7	36.5	10.8	0.41	19.6	0.021	0.01	0.36	0.85	7.54	7.30
1:1	PC11-1	12 month	2.89	2.43	10.1	0.07	-	0.008	-	-	0.27	0.87	0.18
10:1	PC11-1	10 days	5.03	11.0	11.5	0.74	21.4	0.022	0.04	0.16	0.57	5.59	5.19
10:1	PC11-1	12 month	5.61	13.1	13.5	0.69	-	0.023	-	-	0.79	5.14	4.47
1:1	SM33	10 days	15.6	28.0	6.90	1.26	28.6	0.038	0.79	2.50	0.89	7.13	7.46
1:1	SM33	1 month	18.0	28.8	10.4	1.72	16.4	0.049	0.19	0.39	1.08	7.36	7.35
1:1	SM33	3 month	21.5	28.8	18.5	3.00	21.3	0.082	<0.01	0.13	1.02	7.36	7.72
1:1	SM33	12 month	2.51	1.38	3.84	0.32	-	0.012	-	-	0.11	1.51	0.40
10:1	SM33	10 days	5.46	10.2	8.12	1.10	20.9	0.031	<0.01	0.05	0.39	5.57	5.21
10:1	SM33	12 month	6.00	11.8	10.6	0.07	-	0.012	-	-	0.40	5.17	4.47
	DRSW-08	original water	0.35	8.6	3.15	0.98	20.9	0.027	<0.01	0.04	0.10	5.45	5.16

음이는 성분함량은 모두 물-암석 반응 후 지표수와 증류수 모두 변화가 현저하게 일어났음을 알 수 있다.

Na, K: 본 연구에 사용된 화강암류와 일대일로 반

응한 증류수 및 동래지역 지표수내 Na 및 K의 함량은 3-4개월간은 증가하였지만, 12개월간 방치해놓은 시료는 현저하게 감소되었다 (Fig. 2a-2b, Fig. 3a-3b의 열

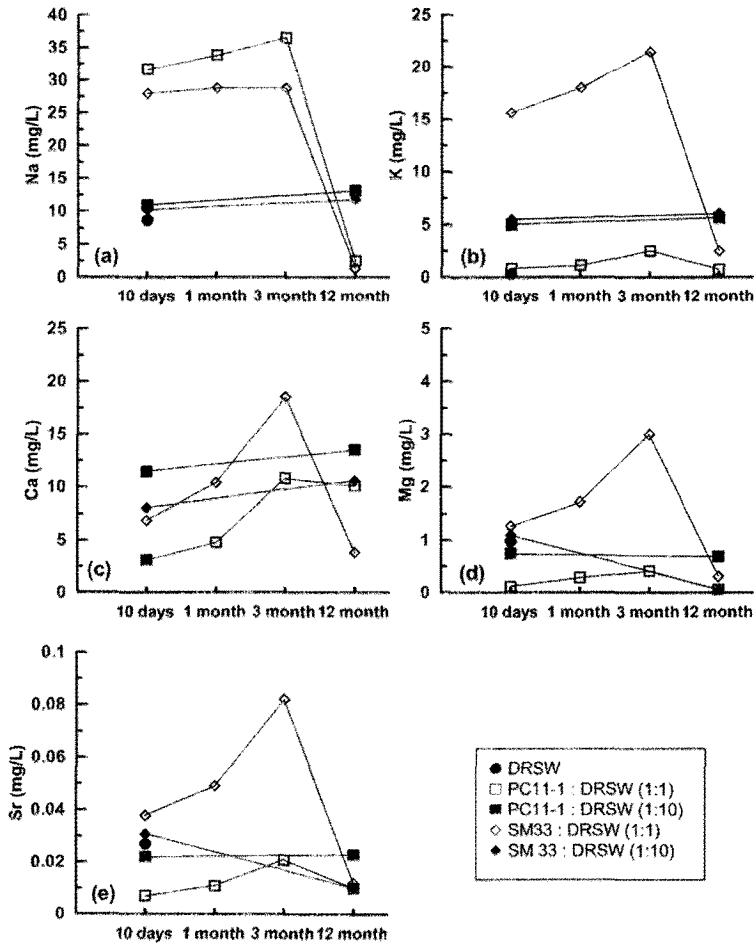


Fig. 2. Variations in major cation and Sr concentrations by surface water-rock reaction.

린 기호 참조). 반면에 화강암과의 물의 반응 비율을 1:10으로 하여 12개월간 반응시킨 시료는 1:1로 반응시킨 시료에 비해 물속의 Na 및 K의 함량이 증가한 것으로 나타났다 (Fig. 2a-2b, Fig. 3a-3b의 닫힌 기호 참조).

Mg, Ca, Sr: 암석과 반응한 물에서의 Sr의 함량변화는 암석과 물의 비율을 1:10으로 조절한 SM33 시료를 제외하고는 Ca의 함량변화와 비교적 유사한 양상을 보여준다. 반면에 암석과 물의 비율이 1:10인 SM33 시료의 경우는 Sr의 농도변화가 Ca보다는 Mg의 변화와 유사하다 (Fig. 4d와 4e).

F, Cl, SO₄²⁻: 음이온의 경우도 양이온과 마찬가지로 암석과 물을 1:1로 반응시킨 후 초기 3-4개월간은 물속 내 함량변화가 적었지만, 12개월 경과 후에는 양이온과 마찬가지로 물속의 음이온 함량이 현저하게 줄

어들었다 (Fig. 4와 5). SO₄²⁻의 경우 12개월후의 시료에서는 그 농도가 검출한계이하였기 때문에 도면상(Fig. 5a)에 도시할 수가 없다. 반면에 암석과 물의 비율을 1:10으로 한 시료에서는 음이온 함량이 거의 변화가 없거나 혹은 약간의 증감을 보여준다 (Fig. 4b와 4c).

3.3. 기준암석, 지표수 및 물-암석 반응 후 물속의 Sr 동위원소비

이번 연구에 사용된 5개 암석 및 지표수 그리고 물-암석 반응 후의 물의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 Table 3과 같다. 포천 석류석 화강암의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.728761-0.788147의 범위에 속하고, 석모도 흑운모 화강암의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비는 0.713085-0.724518로서 석모도 흑운모 화강암의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 비가 포천 석류석 화강암보다 작으며, 변화폭도 좁다. 물-암석 반응에 사용된 동래 금정

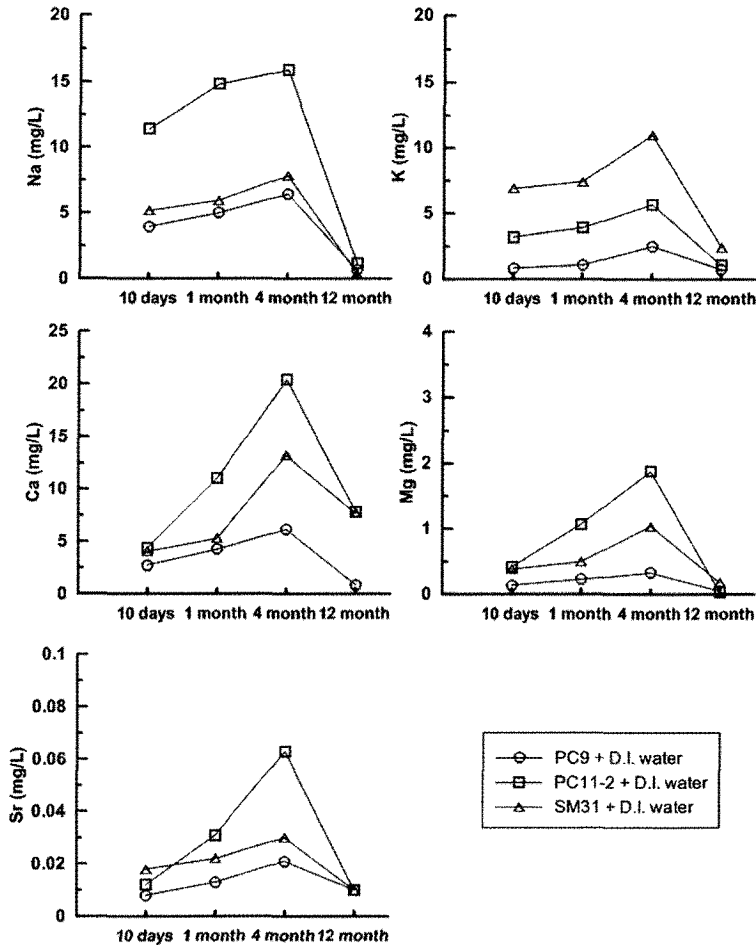


Fig. 3. Variations in major cation and Sr concentrations by deionized water-rock reaction.

산 지표수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.707064이다. 하지만, 증류수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 약 50L의 증류수를 농축하여 측정하였으며, 이때의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 0.717164이다.

Fig. 6은 물-암석 반응 후의 물속의 Sr농도와 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 각각 x축 및 y축으로 하여 도시한 도면이다. 이중 Fig. 6a에서 6c는, 초기 증류수내에는 Sr이 거의 함유되어 있지 않지만, 도면상의 좌표를 지정하기 위해 100 ppt의 가상농도를 설정하여 도시하였다.

Fig. 6을 보면 암석과 반응한 물의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 반응 직후 대체적으로 암석과 물의 중간값으로 변화하였고 또한 시간이 경과하면서 서서히 안정화되는 경향을 보여준다. 이를 다시, 증류수와 반응한 암석군(Fig. 6a-6c)과 지표수와 반응한 암석군(Fig. 6d-6e)로 구분하여 살펴보면, Fig. 6c를 제외하고는 Fig. 6a, Fig. 6d, Fig. 6e의 반응 후의 물의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 반응 전 초

기물의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비보다 높은 값을 갖고 있다. 반면에 Fig. 6c의 SM31 화강암시료의 경우 물보다도 낮은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 지니고 있으며, 이로 인해 반응 후 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 물에서의 초기값보다 낮은 값을 갖는다.

4. 토 의

4.1. 물-암석 반응 후 물속의 주성분 및 Sr 함량의 변화

지표수나 지하수가 지표구성암석 혹은 토양 및 대수층내 암석과 접하게 되면, pH, 온도, Eh, 체류시간 등과 같은 조건의 변화에 의해 양이온 및 음이온의 화학 조성값이 변하게 된다. Fig. 2와 3을 보면 물과 암석의 반응비를 1:1로 하였을 경우의 초기 3-4개월간은

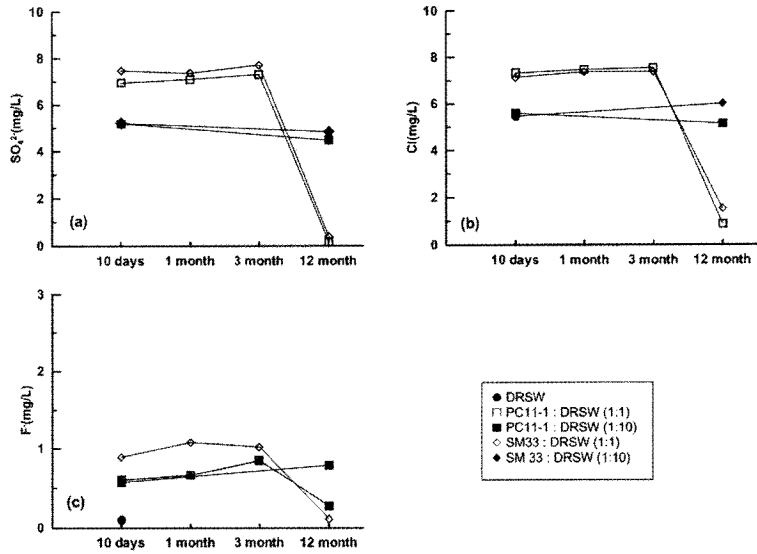


Fig. 4. Variations in major anion and F concentrations by surface water-rock reaction.

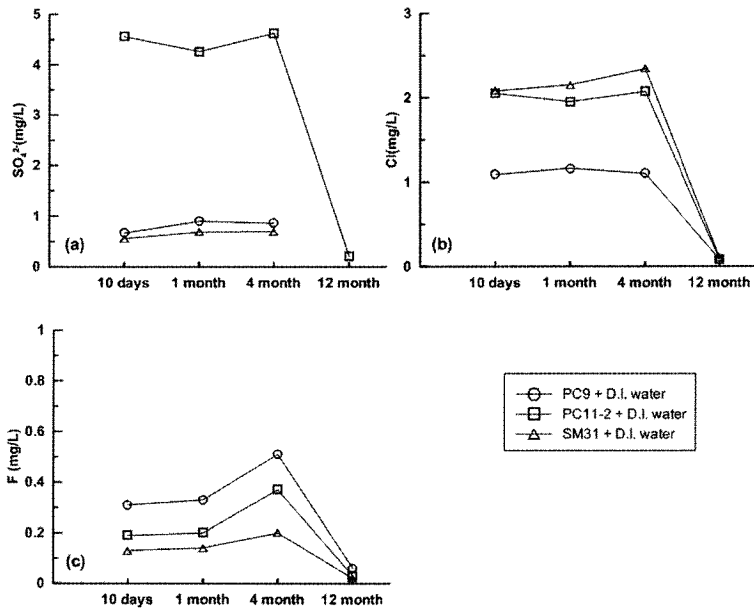


Fig. 5. Variations in major anion and F concentrations by deionized water-rock reaction.

물에서의 양이온과 음이온의 농도가 증가하는 경향을 보이지만 12개월이 경과 후와 같이 보다 장기간 안정된 상태에 있었을 경우 물에서의 양이온과 음이온의 함량이 급격히 감소하는 경향을 보여준다. 이는 물에 용해된 양이온과 음이온들이 암석가루에 흡착되었음을 시사해주는 것으로 볼 수 있다. 반면에 암석과 물의 비

율을 1:10으로 한 경우에는 12개월이 경과 한 후에도 물에서의 양이온과 음이온의 함량변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 이와 같이, 물과 암석의 반응비에 따라 물에서의 각 이온들의 함량이 영향을 받고 있는 것은 물-암석 반응시의 반응비에 따른 암석의 흡착능의 차이를 시사해주는 것으로 볼 수 있다. 하지만 이와 같

Table 3. Sr isotope composition of the solutions by water-rock inteaction, rock samples and surface water samples

	Sample name	period	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2σ
water:rock	PC9	PC9-rock	58.8	0.735578	0.000010
1:1	PC9	10 days	0.008	0.727952	0.000026
1:1	PC9	1 month	0.013	0.727928	0.000014
1:1	PC9	4 month	0.021	0.728996	0.000017
1:01	PC9	12 month	0.003	0.729160	0.000026
1:1	SM31	SM31-rock	341.6	0.713085	0.000010
1:1	SM31	10 days	0.018	0.715118	0.000046
1:1	SM31	1 month	0.022	0.715075	0.000032
1:1	SM31	4 month	0.052	0.714961	0.000014
1:1	SM31	12 month	0.016	0.716496	0.000011
1:1	PC11-2	PC11-2-rock	70.0	0.728761	0.000010
1:1	PC11-2	10 days	0.012	0.717970	0.000015
1:1	PC11-2	1 month	0.031	0.718076	0.000011
1:1	PC11-2	4 month	0.063	0.717792	0.000011
1:1	PC11-2	12 month	0.016	0.717547	0.000013
	DIW			0.717164	0.000017
water:rock	PC11-1	PC11-1-rock	19.3	0.788147	0.000023
1:1	PC11-1	1 month	0.011	0.727535	0.000013
1:1	PC11-1	3 month	0.021	0.729285	0.000021
1:1	PC11-1	15 month	0.008	0.725852	0.000013
10:1	PC11-1	10 days	0.022	0.718134	0.000015
10:1	PC11-1	12 month	0.038	0.720129	0.000016
1:1	SM33	SM33-rock	146.8	0.724518	0.000010
1:1	SM33	1 month	0.049	0.721024	0.000016
1:1	SM33	3 month	0.082	0.721470	0.000016
1:1	SM33	12 month	0.012	0.720514	0.000016
10:1	SM33	10 days	0.031	0.717582	0.000023
10:1	SM33	12 month	0.038	0.718417	0.000014
	DRSW-08	original water	0.027	0.707064	0.000017

은 흡착능의 차이를 보다 명확히 밝히기 위해서는 반응비의 조절, 반응시료 횡수의 증가, 회분식 실험의 조건(교반 및 비교반시의 차이 등), 암석입도의 차이 등을 고려한 추가실험이 필요하다고 본다.

Fig. 2-3에서 절대함량의 변화를 무시할 경우, 물-암석 반응기간 동안의 물에서의 Sr의 함량은 전반적으로는 Ca 및 Mg의 거동과 가장 유사한 것으로 나타난다. 특히 암석과 물의 비율을 1:10으로 한 SM33 시료는 Sr과 Mg의 거동이 매우 유사한 경향을 보여준다. 이와 같은 특성은 Sr이 Ca, Mg와 같은 알칼리토금속에 속하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 그리고 Fig. 2에서 부터 Fig. 5까지의 1년간에 걸친 양이온과 음이온의 함량변화에서 볼 수 있는 바와 같이, 물과 암석과의 반응조건, 시간 등에 따라 현저한 함량변화가 발생하는 것은 물속의 일반적인 구성성분의 함량변화로는 천 수 혹은 상부의 지표가 심부지하수에 유입되고 있는지

의 판단지표로 활용하기가 어렵다는 것을 지시해주는 것이며, 이를 보다 명확히 밝혀내기 위해서는 물-암석 반응 실험에 있어서 여러 조건의 변화 (입도의 변화, 물과 암석의 반응 비율 변화, 관측시간의 변화 등)를 통하여 비교하는 것이 필요하다.

4.2. 물-암석반응에 따른 물속의 Sr 동위원소비 특성

Zuddas *et al.* (1995) 및 Seimbille *et al.* (1998)은 용해실험을 180°C와 같은 열수조건하에서 수행하였고, White *et al.* (1999)은 5°C, 17°C, 35°C와 같은 저온에서 증류수와 화강암가루와의 컬럼실험을 수행하였다. 이들의 연구결과에 의하면 광물과의 반응에 의해 물에 용해된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 주요 양이온의 거동과는 일치하지 않는 경향을 갖고 있고, 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 장석류나 Ca-함유 광물의 영향을 쉽게 받는 것으로 나타났다. 이로 인해 지하수에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 전암의

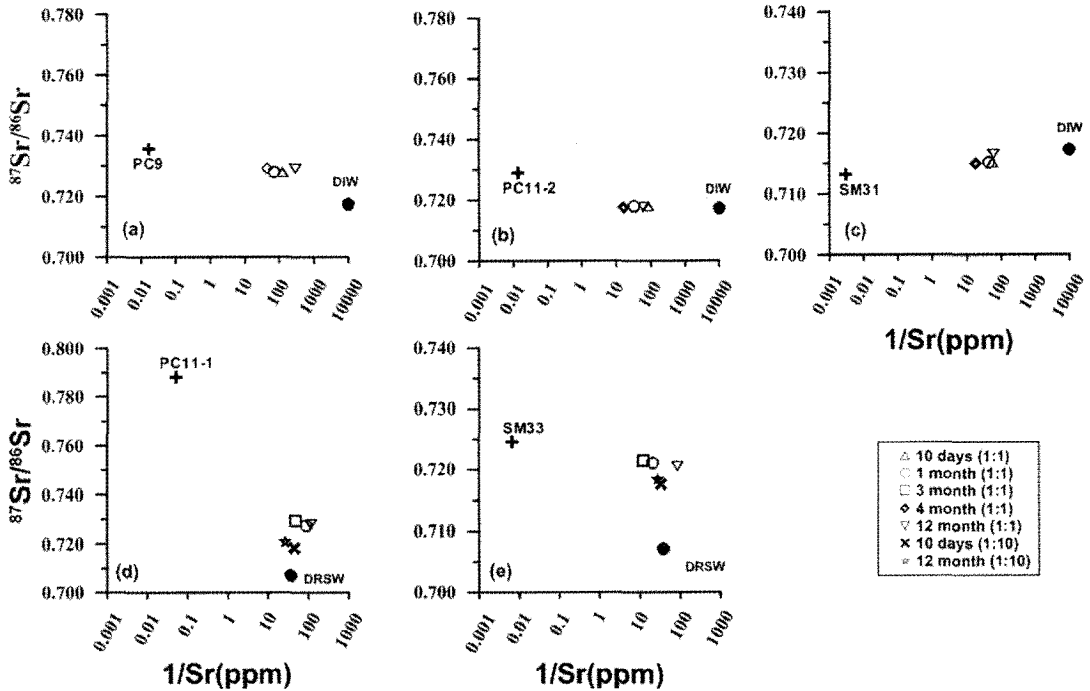


Fig. 6. Variations of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the water by water-rock reaction.

특성보다 낮은 값을 보여준다 (Edmunds *et al.*, 1984; McNutt *et al.*, 1990; Seimbille *et al.*, 1998; White *et al.*, 1999).

Fig. 7에서 9는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 Ca 함량변화 그리고 Mg 함량변화와의 상관성 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 Ca/Sr과의 상관성을 각각 비교한 도면이다. Fig. 7a, 7b, 7c와 Fig. 8a, 8b, 8c에서는 증류수와 반응시켰기 때문에 증류수의 Ca, Mg, Sr의 초기 함량값이 바탕값과 유사한 관계로 초기함량을 설정할 수가 없다. Fig. 6에서 Fig. 9를 보면 물-암석반응 후의 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 모두 암석내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 영향을 받았음을 지시해준다. 그리고 Fig. 7의 Ca 함량과 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 상관관계 및 Fig. 8의 Mg의 함량과 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 상관관계를 보면 암석과 반응한 후의 물에서의 Ca와 Mg의 함량변화 및 Ca/Sr비의 변화는 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 변화와 무관함을 보여준다. 이는 물-암석 반응이 발생되었을 경우 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 Ca, Mg 등과 같은 용존성분의 함량변화에 영향을 받지 않는다는 것을 지시해주는 것으로 볼 수 있다. 아울러, PC11-1과 SM33과 같이 암석과 물의 반응비율이 1:10인 경우에서의 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 1:1로 한 것보다 낮게 나타난 것은 물의 양과 이에 접하는 암석과의 비가 물에서의

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 이는 천수 혹은 지표수가 대수층내로 유입되면서 물 속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 대수층을 구성하는 암석의 영향을 받게 되지만, 추가적인 유입이 발생되지 않는 한 다른 용존성분의 함량변화와 관계없이 평형관계를 지속적으로 유지한다는 것을 지시해주는 것이다.

Lee *et al.* (2008)의 지하수와 관련된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비 자료에 의하면 온천수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 천수 뿐만 아니라 주변의 천부지하수, 해수에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비보다도 낮은 값을 보여준다(Fig. 1 참조). 뿐만 아니라, 온천수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 5년간 거의 변화가 없는 매우 안정된 값을 유지하고 있다. 이는 그 후 추가된 자료에서도 동일하였다. 반면에 다른 용존성분들은 그 함량에 있어서 채취시기에 따라 변화가 인지된다 (이승구 외, 2009). 이와 같은 동래지구내 온천수내 용존성분의 변화는 새로운 천수 혹은 천부지하수의 유입에 의한 영향보다는, 앞의 Fig. 2에서 5의 성분 함량변화와 유사하게 대수층 자체내에서의 지구화학적 변화를 지시해주고 있는 것으로 볼 수 있다. 따라서 Lee *et al.* (2008)에 의한 동래 온천수로부터의 매우 안정된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 온천수의 대수층내 체류기간이 매우 길었다는 것을 지시해주는 것으로 간주할 수 있다. 이는

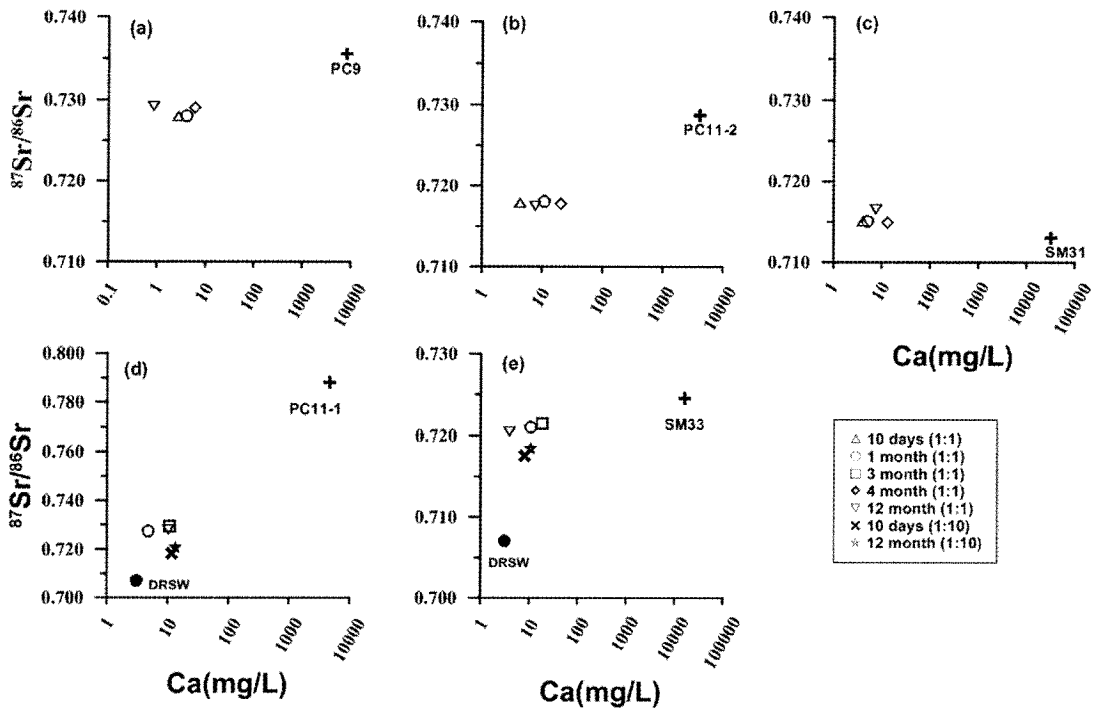


Fig. 7. Ca concentration versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the water by water-rock reaction.

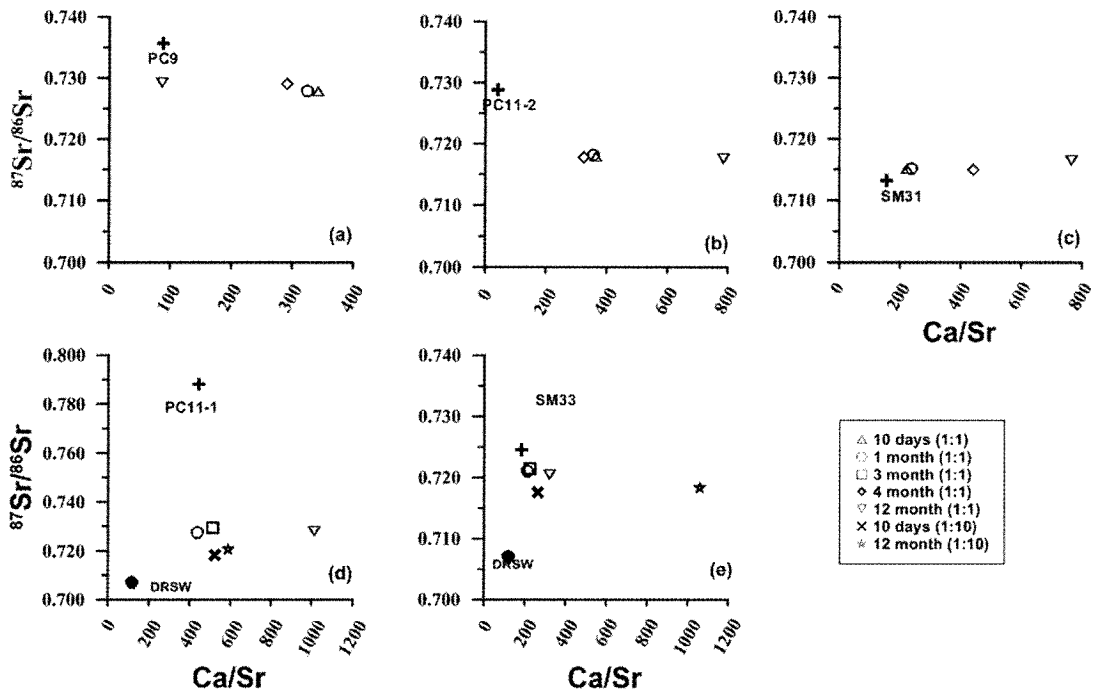


Fig. 8. Ca/Sr ratio versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the water by water-rock reaction.

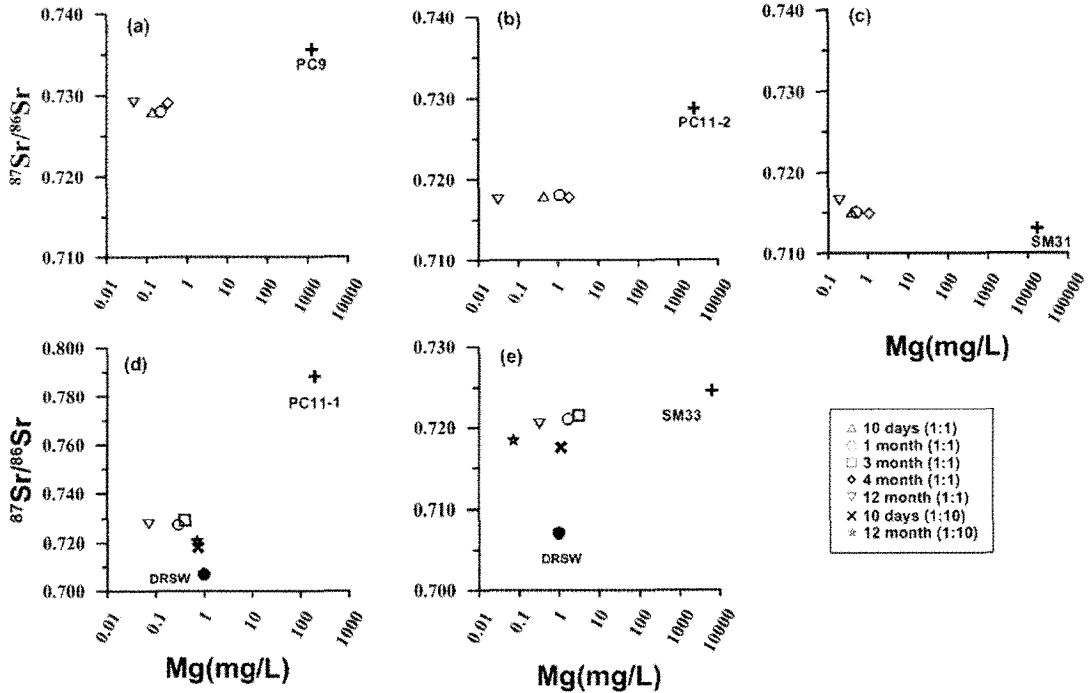


Fig. 9. Mg concentration versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in the water by water-rock reaction.

이 연구에서의 Fig. 6과 같이 물-암석 반응에 따른 물 속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 안정화되는 것과 일치하는 것이다. 따라서 Lee *et al.* (2008)이 동래온천수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Sr 비를 토대로 심부지하수의 새로운 천수의 유입이 거의 없거나 매우 느리다는 결론은 매우 타당성이 높은 것으로 판단된다.

5. 요약 및 결론

물-암석 반응에 따른 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값의 변화도가 어느 정도 일어나는 지를 살펴보고자 화강암 가루와 증류수 및 지표수와 반응시킨 후 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값을 측정하여 비교하였다.

연구결과, 물-암석반응에 따른 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값은 다른 용존성분에 비해 비교적 단기간에 영향을 받아 물과 암석의 중간값으로 변한 다음 안정화되는 경향을 보여주었다. 그러나 물에서의 양이온 및 음이온 성분들은 3, 4개월은 지속적으로 함량이 증가하는 경향은 보였지만, 12개월 이상 장기간 방치하였을 경우 대부분의 이온들의 함량이 감소하는 경향을 보여주었다. 하지만, 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 반응초기에 암석과 물의

중간값으로 변한 후 거의 유사한 값을 유지하였다. 그리고 물과 암석의 반응비율의 차이에 따른 물-암석 반응실험에서는 암석의 비율이 높을수록 물에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 높게 나타났다. 이는 일반적인 대수층에서 새로운 천수가 유입될 경우 대수층내 지하수에서의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 바뀔 수 있지만, 추가적인 유입이 없을 경우 물속의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 일정하게 유지된다는 것을 지시해주는 것이다. 이와 같은 연구결과는 지하수의 심도별로 얻어지는 Sr동위원소비의 변화가 대수층간의 연결성을 판단할 수 있는 지표가 될 수 있음을 지시해 준다.

사 사

본 연구는 2009-2011년도에 수행되는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘CO₂ 지중저장 요소기술 개발 기획 연구’ 과제의 일환으로 수행되었다. 물-암석반응 실험후의 물 여과에 도움을 준 한남대학교 강동영 박사에게 깊은 감사를 드린다. 아울러, 이 논문을 완성함에 있어서 두 분 익명의 심사자로부터 많은 도움을 받았으며 이에 감사를 드리는 바이다.

참고문헌

- Bullen, T.D., Krabbenhoft, D.P. and Kendall, C. (1996) Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.60, p.1807-1822.
- Edmunds, W.M., Kay, R.L.F., Miles, D.L. and Cook, J.M. (1987) The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carmenellis granite. *Mineralogical Magazine*, v.48, p.407-424.
- Frost, C.D., Pearson, B.N., Ogle, K.M., Heffern, E.L. and Lyman, R.M. (2002) Sr isotopic tracing of aquifer interactions in an area of accelerating coal-bead methane production. *Geology*, v.30, p.923-926.
- Gosselin, D.C., Harvey, F.E., Frost, C., Stotler, R. and Macfarlane, P.A. (2004) Strontium isotope geochemistry of groundwater in the central part of the Dakota (Great Plains) aquifer, USA. *Appl. Geochem.*, v.19, p.359-377.
- Johnson, T.M. and DePaolo, D.J. (1994) Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain. *Water Res. Res.*, v.30, p.1571-1587.
- Klaus, J.S., Hansen, B.T. and Baupeng, S. (2007) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio: a natural tracer to monitor groundwater flow paths during artificial recharge in the Bangkok area, Thailand. *Hydrogeol. J.*, v.15, p.745-758.
- Lee, S.G., Kim, T-K., Lee, J-S., Lee, T., Cho, B.W. and Koh, H. (2008) Geochemical implication of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of high-temperature deep groundwater in a fractured granite aquifer, *Geochemical J.*, v.42, p.429-441.
- Lee, S.G., Nakamura, T., Kim, T-K., Ohta, T., Kim, H.C. and Lee, T. (2009) Geochemical Significance of ^{14}C Age from the Dongrae Hot Spring Water. *Korea Soc. Econ. Environ. Geol.*, v.42, p.541-548.
- McNutt, R.H. (2000). Strontium Isotopes. In: Cook, P.G. and Herczeg, A.L. (Eds.), *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Kluwer Academic, Norwell, MA 02061, p.233-260.
- McNutt, R. H., Frape, S.K., Fritz, P., Jones, M.G. and MacDonald, I.M. (1990) The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.54, p.205-215.
- Peterman, Z.E. and Stuckless, J.S. (1992) Application of strontium and other radiogenic tracer isotopes to paleohydrologic studies. In: *Paleohydrogeological Methods and Their Applications*. Proc. NEA Workshop, p. 59-84.
- Seimbille, F., Zuddas, P. and Michard, G. (1998) Granite-hydrothermal interaction: A simultaneous estimation of the mineral dissolution rate based on the isotopic doping technique. *Earth and Planetary Science Letters*, v.157, p.183-191.
- Steiger, R.H. and Jäger, E. (1977) Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmo-chronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v.36, p.359-362.
- White, A.F., Blum, A.E., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M.C. and Fitzpatrick, J. (1999) The effect of temperature on experimental and natural chemical weathering rates of granitoid rocks. *Geochim Cosmochim Acta*, v.63, p.3277-3291.
- Zuddas, P., Seimbille, F. and Michard, G. (1995) Granite-fluid interaction at near-equilibrium conditions: Experimental and theoretical constraints from Sr contents and isotopic ratios. *Chemical Geology*, v.121, p.145-154.