

## 이산화탄소 직접흡수법을 이용한 자연수의 방사성탄소동위원소분석

고 용 퀸\* · 배 대 석\* · 김 천 수\* · 김 성 용\*\*

\*한국원자력연구소, \*\*고려대학교 지구환경과학과

## Radiocarbon Analysis of Water Using Direct CO<sub>2</sub> Absorption Method

Yong-Kwon Koh\* · Dae-Seok Bae\* · Chun-Soo Kim\* · Seong-Yong Kim\*\*

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea,

\*\*Dept. Earth & Env. Sci., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

## ABSTRACT

Radiocarbon (<sup>14</sup>C) and tritium in water have been applied to hydrogeology as a tool for dating of groundwater. The long half-life of <sup>14</sup>C(5,730 years) makes it useful for evaluation of residence time of groundwater. However, the <sup>14</sup>C has not been applied to groundwater studies in Korea, owing to the absence of preparation line for <sup>14</sup>C analysis. By this time <sup>14</sup>C of groundwater has been analyzed mainly using benzene synthesizer, which is so complicate and time-consuming that has been limitedly applied to hydrogeology. Recently, the direct CO<sub>2</sub> absorption method for <sup>14</sup>C analysis was developed and introduced to KAERI for the evaluation of domestic groundwater system. The results of <sup>14</sup>C in groundwater would be usefully applied to hydrogeological studies such as the well understanding of groundwater flow system in depth. The reliability of our <sup>14</sup>C data was confirmed by inter-comparison with the qualified international isotope laboratory.

## 요 약

방사성동위원소인 <sup>14</sup>C(반감기 5,730년)는 삼중수소와 함께 수리지질학에서 지하수의 체류시간을 평가할 수 있는 유용한 도구로 활용된다. 그러나 국내에서는 <sup>14</sup>C 분석을 위한 전처리 기술의 부재로 인하여 오랜 체류시간

을 지난 국내 지하수 및 수문체계에 대한 평가가 이루어지지 못하였다. 그동안  $^{14}\text{C}$ 은 주로 벤젠합성법을 이용하여 분석되었지만, 실험과정이 복잡하고 많은 시간이 요구되어 지하수연구에 제한적으로 이용되어 왔다. 최근에 이산화탄소의 직접흡수법을 이용한  $^{14}\text{C}$ 분석법이 개발되었으며, 국내 지하수연구에도 적용될 수 있는  $^{14}\text{C}$  분석법을 확립하였다. 분석과정 및 결과의 신뢰성을 위하여 국제인정기관(CSIRO, 호주)과의 교차분석을 수행하였다. 앞으로  $^{14}\text{C}$  분석은 국내 심부지하수의 유동 연구에 매우 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 1. 서 론

지하수에 대한 수리지질학적 및 지화학적인 연구가 활발히 진행됨과 더불어 국내에서도 환경동위원소를 이용하는 연구가 점차 증가되고 있다(고용권 등, 1999; Koh et al., 1994; Yun et al., 1998). 수문학에서 환경동위원소는 물의 기원, 지하수 함양율, 물-암석반응 및 지화학적 진화 등에 다양하게 적용되며, 대표적인 환경동위원소중에서도  $^3\text{H}$ 와  $^{14}\text{C}$ 는 방사성동위원소로서 지하수의 체류시간을 추정하는데 활용되고 있다. 이외에도 지하수의 체류시간을 추정하기 위하여 사용되는 동위원소로서  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{85}\text{Kr}$  등이 있지만, 탄소의 환경방사능동위원소인  $^{14}\text{C}$ 는 자연계에서 진행되는 모든 유기반응과 무기반응에 포함되므로, 지하수의 연대측정이 널리 사용되고 있다(Clark and Fritz, 1997). 12.43년의 반감기를 갖는 삼중수소는 국내 일부 지하수 연구에 적용되어, 심부지하수 및 지열수의 체류시간이 50년 이상인 것을 보여준 바 있다(Koh et al., 1994; Yun et al., 1998; 고용권 등, 1999). 그러나, 현재까지 국내 지하수 연구에서는 삼중수소만의 결과를 제시하고 있어, 50년 이상의 체류시간을 갖는 지하수를 올바르게 평가할 자료를 제시하지 못하고 있다.

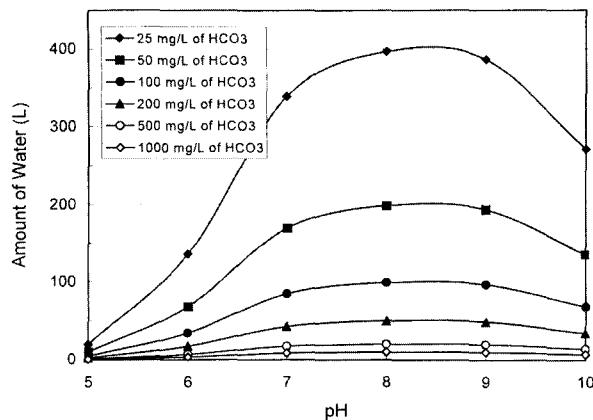
지하수내  $^{14}\text{C}$  분석은 초기에는 가스비례계측기(Gas proportional counter)로 측정되었으며,  $\text{CO}_2$  가스의 벤젠합성법이 개발된 이후 주로 액체섬광계측기(Liquid Scintillation Counter)로 측정되고 있다(Polash and Stipp, 1967; Tamers, 1975). 두 방법 모두  $^{14}\text{C}$  분석을 위한 전처리과정이 복잡하고, 이에 따라 분석하는데 많은 시간이 소요된다는 단점이 있다. 최근 복잡한 벤젠합성법을 대체할 수 있는  $\text{CO}_2$  흡수법에 대한 가능성성이 발표된 바 있으며(Qureshi

et al., 1989), 이를 이용하여 지하수 시료의  $^{14}\text{C}$  분석 결과가 제시된 바 있다(Leaney et al., 1994). 국외의 경우 가속질량분석기(Accelerator mass spectrometer)에 의한  $^{14}\text{C}$  분석결과가 제시되고 있지만, 세계적으로도 가속질량분석기의 보유기관이 한정되어 있고 고가의 분석비용으로 인하여 널리 사용되는 못하고 있다. 본 논문에서는 새로 개발된  $\text{CO}_2$  직접흡수법을 이용한  $^{14}\text{C}$  분석을 위한 시료채취, 전처리 및 계측절차를 소개하였다. 또한, 국내 일부 지하수시료에 대한 국제인정기관과의 교차분석결과를 비교함으로써 분석결과의 신뢰도를 확립하였다. 또한  $^{14}\text{C}$ 를 이용한 지하수의 체류시간 해석에 필수적인  $^{13}\text{C}$ 의 분석결과도 함께 제시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료채취 및 현장처리

자연수중  $^{14}\text{C}$  분석을 위해서는 현장에서  $\text{BaCl}_2$  용액을 이용하여  $\text{BaCO}_3$  침전을 유도함으로써 자연수 중 탄소를 고체형태로 회수한다.  $^{14}\text{C}$  분석을 위해서는 최소한 2g의 탄소가 요구되므로, 자연수 시료의 알칼리도에 따라 시료의 양이 정해진다(Fig. 1). 일반적으로 국내 자연수의 알칼리도는 매우 낮은 편이므로 Fig. 1에서 보여진 바와 같이  $^{14}\text{C}$  분석을 위해서는 많은 양의 물시료가 요구된다. 상대적으로 높은 알칼리도를 가진 국내 온천수 및 심부지하수의 경우도 100-200 mg/L  $\text{HCO}_3^-$ 함량을 보이고 있어(Koh et al., 1994; 고용권 등, 1999; Yun et al., 1998), 일반적으로 100L 이상의 물시료가 필요하다.  $\text{BaCO}_3$ 를 현장에서 침전시키기 위해서는  $\text{NaOH}$  용액,  $\text{BaCl}_2$  용액, Magnafloc(Aldelich no. 15332-00)이 사용되며 이



**Fig. 1. Water volume required for  $^{14}\text{C}$  measurement according to alkalinity of water sample**

밖에 외부공기와의 접촉을 차단하기 위하여 기체질소가 사용된다. NaOH 용액은 대기중  $\text{CO}_2$ 에 대하여 매우 반응도가 높기 때문에 비등 상태의 증류수에 NaOH 시약을 첨가하여 신속히 제조한 후 밀봉하여 적당량으로 나눈 후 보관한다. Magnafloc 및  $\text{BaCl}_2$  용액도 비등 상태의 증류수에서 제조한다.

모든 물시료는 알칼리도에 따라 적절한 양을 용기에 담고, NaOH 용액을 이용하여 pH를 9.5 이상으로 맞춤으로써 물시료내  $\text{CO}_2$ 의 방출을 억제하고 탄산염 형성을 용이하게 한다. 이후 시료에  $\text{BaCl}_2$  용액을 통하여 탄산염 침전을 유도하며, 시료 용기 바닥에 침전물( $\text{BaCO}_3$ )이 가라 앓을 때까지 방치한다. 침전을 촉진시키기 위해 Magnafloc 용액(5mL)를 첨가한다. Magnafloc을 사용하였을 경우 2시간 후에 완전침전이 이루어지며, 이후 시료 용기 상부에 남아있는 잔여 물시료를 투브나 소형펌프를 이용하여 제거한다. 남아 있는  $\text{BaCO}_3$ 침전물과 소량의 물의 혼합시료(Carbonate slurry)를 2L 용기에 담아 실험실로 운반한다. 상기 과정 전반에 걸쳐 대기와의 접촉을 방지하는 것이 매우 중요하며 현장에서 기체질소를 시료 용기에 계속해서 채워넣으면서 침전 처리 과정을 수행하여야 한다.

## 2.2 직접흡수법의 기본원리

직접흡수법을 이용한  $^{14}\text{C}$  분석은 기존 벤젠합성법과 유사하다. 두 방법 모두 산을 가해 탄산염으로부터  $\text{CO}_2$  가스를 발생시키지만, 액체섬광계측기로  $^{14}\text{C}$ 의 방사능을 측정하기에 앞서 분석시료, 공시료 및 표준시료 등으로부터 탄소를 어떠한 형태로 액화시키느냐에 차이점이 있다. 벤젠합성법의 경우,  $\text{CO}_2$  기체를 가열된 리튬과 반응시킴으로써  $\text{Li}_2\text{C}_2$ 를 형성시키고, 이를 다시 물과 반응시켜 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ )를 생성시킨다. 이후, 바나듐 또는 크롬산화물을 촉매제로 하여 최종적으로 벤젠( $\text{C}_6\text{H}_6$ )으로 전환시킨 후, 최종적으로  $^{14}\text{C}$ 을 계측하는 매우 복잡한 전처리 과정을 거쳐야 한다(Clark and Fritz, 1997). 직접흡수법은 생성된  $\text{CO}_2$  가스를  $\text{CO}_2$  흡수제와 직접 반응시켜 이를 액체섬광용액과 혼합하여 비교적 간단하게  $^{14}\text{C}$ 를 측정하는 방법이다. 그동안 활용된 직접흡수법에서는 생성된  $\text{CO}_2$ 를 완전하게 회수할 수 없었고,  $\text{CO}_2$  가스의 회수율을 측정하여야 하는 불편한 점이 있었으며, 이로 인해 분석 오차가 크다는 단점을 가지고 있었다(Qureshi et al., 1989).

그러나  $\text{CO}_2$  흡수제와의 반응을  $\text{CO}_2$  가스 순환시스템을 이용하여 반복순환시킴으로써  $\text{CO}_2$ 를 100% 회수 할 수 있는 방법이 최근 개발되었다(Leaney, et al., 1994). 이에 따라 직접흡수법은 벤젠합성법을 대체하는 추세에 있다. 벤젠합성법의 경우 하루에 1개 정도 시료의 전처리가 가능한 반면 직접흡수법을 이용하면 4-5개를 전처리할 수 있는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서도 순환시스템을 이용한  $\text{CO}_2$  가스 회수방법을 적용한 결과를 소개하였다.

## 2.3 Carbosorb 및 Permafour V 용액 제조

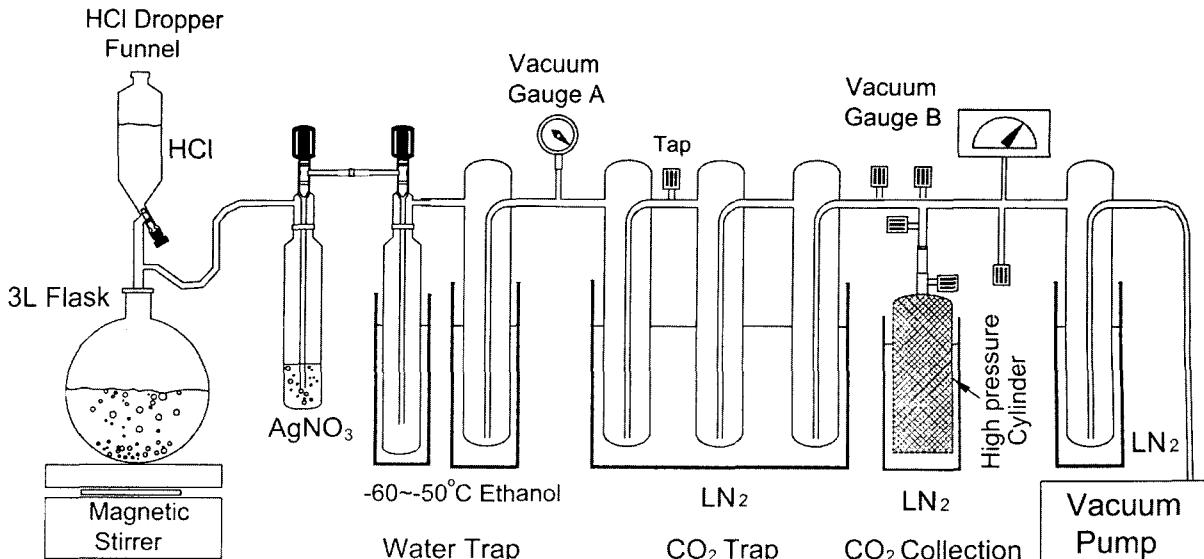
$\text{CO}_2$  흡수제는  $\text{CO}_2$ 와 반응하여 carbamate를 형성하는 carbosorb(5.8 mmole  $\text{CO}_2$ /mL, Packard Co.)를 사용하였고, 액체섬광계측기(Liquid Scintillation Counter)에서의 계측을 위하여 permafluor V 용액(Cocktail Solution)과 혼합하였다. 현재 Parkard사에서 permafluor V의 공급이 중단되었기 때문에 실험실에서 제조하여 사용하였다. 1.25L의 permafluor V를 제조하기 위하여 액체섬광

계측용 toluene(1,116 mL), methanol(134 mL), PPO(di-phenyloxazole, 17.3 g), bis-MSB(2.5g)을 건조환경에서 완전 혼합하였다. PPO와 bis-MSB는 사용전에 pyrex 4 sintered 깔대기를 이용하여 필터링하였고 Winchester병에 밀봉하여 사용하였다. 제조된 permaflour V는 carbosorb 1L와 혼합하였다. carbosorb는 대기중 CO<sub>2</sub>를 매우 빠르게 흡수하므로 용액제조 과정에서 대기와의 접촉을 방지하는 것이 요구되며, 따라서 carbosorb 혼합과정은 질소환경 하에서 진행되었다. 즉, 5L 용량의 투명비닐백 내에서 질소가스를 계속적으로 주입하는 환경에서 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 계측시 사용을 용이하게 하기 위하여 소위 'McArtney 병'에 25 mL씩 담고 뚜껑 부분이 밑으로 향하도록 보관하였다. McArtney 병은 사전에 질소가스로 채워놓았으며, 부식과 누출을 방지하기 위하여 0.5 mm Teflon을 사용하여 밀봉하였다.

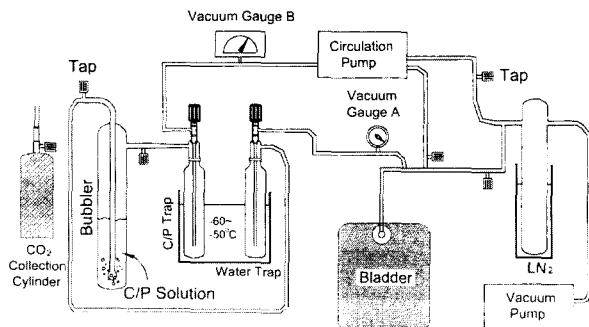
#### 2.4 CO<sub>2</sub> 생성 및 흡수

현장에서 채취한 BaCO<sub>3</sub> 침전물 형태에 탄소를 CO<sub>2</sub>

가스로 회수하기 위하여 Fig. 2와 같은 진공처리시스템을 이용하였다. 채취된 BaCO<sub>3</sub> 시료를 3L 용기에 담고 18% HCl과 반응시켜 CO<sub>2</sub>를 발생시켰으며, Fig. 1에서와 같이 발생된 CO<sub>2</sub> 가스는 AgNO<sub>3</sub>를 거치게 하여 Cl<sup>-</sup>를 제거하는 단계를 추가하였다. 이후, 알코올과 액체질소를 이용하여 3차에 걸쳐 이산화탄소를 포집한 후 고압용기로 이산화탄소를 회수하였다. 상기 과정은 표준시료 및 기준시료에 대해서도 동일하게 적용되었다. 고압용기는 CO<sub>2</sub> 가스를 회수하기 전후에 칭량(weighing) 함으로써 회수된 CO<sub>2</sub>의 양을 확인하였다. 회수된 이산화탄소에는 <sup>22</sup>Rn(반감기 3,8일)이 함유될 수 있어, 계측 전 고압용기 내에 3주 이상 보관하여 자연적으로 <sup>22</sup>Rn 효과를 제거하였다. <sup>14</sup>C 함량을 액체섬광계측기로 계측할 경우 <sup>22</sup>Rn은 <sup>14</sup>C의 계측범위와 중첩되는 부분이 있어, <sup>14</sup>C의 방사능의 양이 과다하게 계측될 수 있다. 물시료의 채취과정에서 Radium 가스는 RaSO<sub>4</sub> 또는 RaCO<sub>3</sub>로 BaCO<sub>3</sub>와 함께 침전될 수 있으며, <sup>22</sup>Rn는 모원소인 <sup>22</sup>Ra의 붕괴에 의해 생성되어 CO<sub>2</sub> 가스와 같이 흡수제에 포획될 수 있다.



**Fig. 2. CO<sub>2</sub> preparation system from the sample carbonate. The generated CO<sub>2</sub> gas is collected in high-pressure cylinder.**



**Fig. 3. CO<sub>2</sub> absorption system with carbosorb/Permafour V solution. The CO<sub>2</sub> gas of the collection cylinder is transferred to bladder, circulated in the line and absorbed with C/P solution.**

생성된 CO<sub>2</sub> 가스를 CO<sub>2</sub> 흡수제와 반응시키는 장치는 Fig. 3에 도시하였다. 고압 용기로부터 CO<sub>2</sub> 가스를 조심스럽게 CO<sub>2</sub> 가스백으로 이동시킨 후, 제조된 carbosorb/permaflour V 혼합액(C/P 용액)을 이용하여 CO<sub>2</sub> 가스를 흡수하였다. 이때 CO<sub>2</sub> 흡수장치에 장착된 순환펌프를 이용하여 10분간 계속 CO<sub>2</sub> 가스를 순환시킴으로써 CO<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub> 흡수제에 100% 포화되도록 하였다. CO<sub>2</sub> 흡수제는 휘발성을 갖고 있으므로 전처리과정 중 기화된 흡수제를 -80°C에서 포집하여 모든 CO<sub>2</sub>를 흡수한 혼합액을 회수하였다. 이후, 흡수혼합액 20g을 취하여 액체섬광계측기를 이용하여 시료의 <sup>14</sup>C를 계측하였다.

상기 과정에서 20g의 혼합액을 취하여 계측할 경우, 6g 이상의 CO<sub>2</sub> 가스의 생성이 요구된다. 만약 CO<sub>2</sub> 가스 생성과정에서 CO<sub>2</sub> 가스가 2.6~6.0 g 범위에서 포집 되었다면 CO<sub>2</sub> 혼합액 10g을 취하여 전처리한 후 이를 계측하고, 이때 표준시료와 기준시료도 모두 10g으로 동일하게 처리한다. 후술하는 바와 같이 혼합액을 10g 사용하였을 때는 20g 혼합액 보다 분석 결과의 오차가 크게 증가됨을 알 수 있다. 반면, 2.6g 이하의 CO<sub>2</sub> 가스 시료의 경우는 직접흡수법으로 분석 할 수 없으며, 가속질량분석기(AMS)로만 분석이 가능하다.

직접흡수법은 무기탄소에 대한 <sup>14</sup>C 분석을 위하여 설계되었으며, 표준시료와 기준시료로서 탄산염 물질을 사용한다. 표준시료와 기준시료도 상기 방법과 동일하게 <sup>14</sup>C 분석을 위한 전처리과정을 거치게 된다. 표준시료(Modern standard)로서는 호주 아들레이드에서 산출되는 조개껍질(106.7 pmc)을 사용하였는데, 3% HCl 용액으로 세척한 후 3% NaHCl 용액을 이용하여 조개껍질 외부의 유기물질을 제거하였다. 이를 분쇄한 후 유기물 냄새가 제거될 때까지 다시 NaHCl 용액으로 세척한 후, 증류수로 처리하였다. 기준시료(Background standard)는 South Australia의 Angaston에서 채취된 대리석(marble)을 이용하였다.

## 2.5 <sup>14</sup>C 계측

직접흡수법을 이용하여 CO<sub>2</sub> 가스를 포화시킨 C/P 용액은 계측기용 20ml 용기에 담아 액체섬광계측기(Parkard 2770TR/SL)로 <sup>14</sup>C을 계측하였다. 상기 과정에서 C/P 용액 내에는 약 1g의 탄소가 포함되어 이것이 carbamate 액체를 형성하게 된다. 100 pmc(percent modern carbon)를 갖는 <sup>14</sup>C를 함유하는 1g 탄소는 이론적으로 약 13.56 dpm(disintegrations per minute)의 분해율을 보인다. 그러므로 표준시료(106.7 pmc)는 기준 시료에 비해 14.4 dpm( $1.067 \times 13.56$ )이 높은 값을 보여야 한다. 계측효율(Efficiency)은 동일 시료의 dpm과 비교하여 100 pmc에 대한 배경치(Background)의 cpm 값의 백분율로 정의된다:  $E = (cpm_{sample} - cpm_{bg}) \times 100 / (1.067 \times 13)$ . 국내 일부지역 지하수에 대한 계측 결과를 Table 1에 수록하였다. 계측 효율은 약 63%를 보여 좋은 계측 결과를 제시하고 있다.

<sup>14</sup>C 분석 결과는 "modern carbon"에 대한 백분율로 표시되며(pm, percent modern carbon), modern carbon은 NBS oxalic acid standard의 1950년에 해당하는 <sup>14</sup>C 방사능의 95%로 정의된다. 이는 상업화에 따른 화석연료가 급격히 사용되기 이전인 1890년대에 성장한 나무의 <sup>14</sup>C 방사능(13.56 dpm/g)에 해당한다. <sup>13</sup>C와 마찬가지로 <sup>14</sup>C도 상(相)의 변화나

**Table 1.** Liquid scintillation run (20g) of background and standard for  $^{14}\text{C}$  analysis.

Count time	Window (KeV)	Count rate (cpm)		Efficiency	E/B
		background	standard		
100	3.2-23.0	1.90	10.70	63.44	2118.34
100	3.2-23.0	1.93	10.38	60.92	1922.83
100	3.2-23.0	1.92	11.05	65.82	2256.45
100	3.2-23.0	2.08	10.78	62.72	1891.30
100	3.2-23.0	1.98	10.99	64.96	2130.93
100	3.2-23.0	2.02	10.55	61.50	1872.11
100	3.2-23.0	2.04	11.10	65.32	2091.27
100	3.2-23.0	1.84	9.83	57.60	1803.27
100	3.2-23.0	2.15	10.86	62.79	1833.93
100	3.2-23.0	2.10	10.50	60.56	1746.32
100	3.2-23.0	1.97	10.00	57.89	1701.18
100	3.2-23.0	1.77	10.61	63.73	2294.65
100	3.2-23.0	2.11	11.22	65.68	2044.27
100	3.2-23.0	1.92	10.50	61.86	1992.77
100	3.2-23.0	2.08	11.19	65.68	2073.76
average		$1.987 \pm 0.036$	$10.684 \pm 0.084$	62.70	1984.89

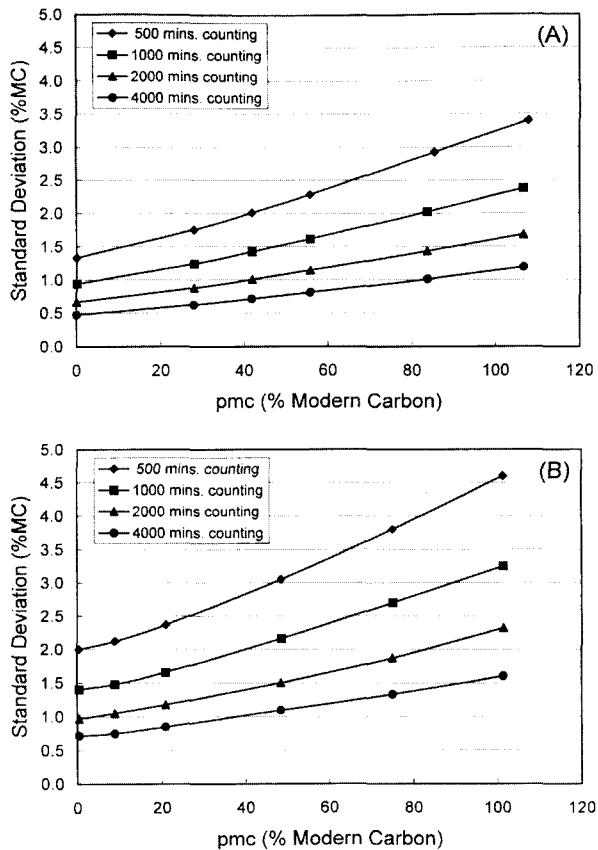
화학 반응 시 동위원소 분별 작용 (Isotopic fractionation)이 일어나게 되며, 분별 계수 (fractionation factor)는  $\delta^{13}\text{C}$ 에 비해 약 2.3배인 것으로 알려져 있다 (Saliege and Fontes, 1984). 그러므로  $^{14}\text{C}$ 의 분석 결과를 보편화(univerality)하기 위해서는 나무의  $\delta^{13}\text{C}$ 에 해당하는 -25‰로 표준화하여야 한다. 결국,  $^{14}\text{C}$ 의 분석 결과를 제시하기 위해서는  $\delta^{13}\text{C}$ 의 분석 결과도 함께 제시되어야 한다.

$^{14}\text{C}$  분석의 정확도는  $^{14}\text{C}$  함량과 계측시간에 따라 차이를 보이게 된다. 0~100 pmc사이의  $^{14}\text{C}$  분석 값을 갖는 시료에 대하여  $^{14}\text{C}$  함량을 각각 20g과 10g인 시료를 전처리하여 분석 결과의 정확도를 비교하였다 (Fig. 4). 각 시료에 대한 계측시간이 길어지면 길어질수록 분석 정확도는 감소함을 보여주며, 계측되는 C/P 용액의 양이 10g일 때보다는 20g을 사용하였을 때 분석오차는 줄어드는 것을 보여준다. 기준시료에 대한 2 를 기준으로 20g C/P 용액을 4,000분 계측하였을 때는  $\pm 1$  pmc를 보여주는 반면, 10g C/P 용액을 500분 계측하였을 때는  $\pm 4$  pmc를 나타낸다 (Fig.

4). 또한, 시료의  $^{14}\text{C}$  함량이 증가할수록 분석의 정확도는 감소함을 알 수 있다. 동일한 시료에 대하여 직접흡수법과 기존 벤젠합성법을 이용한  $^{14}\text{C}$  분석 결과의 오차는 Leaney et al. (1994)에 의하여 비교된 바 있다. 이에 따르면, 0.6g의 탄소를 사용하여 직접흡수법으로  $^{14}\text{C}$ 를 분석하였을 경우 기준시료에 대하여 벤젠합성법에 비해 약 2배 정도의 분석오차가 있는 것으로 나타났다.

### 3. 결 과

앞서 기재한 시료채취 및 전처리법에 따라 국내 일부 탄산지하수(중원지역)와 지열수(유성지역)를 채취 (2000년 1월) 하여  $^{14}\text{C}$  분석을 수행하였다. 두 지역에서의 지하수와 지열수 연구는 이미 기존 연구자들에 의하여 수리화학 및 동위원소 연구가 수행된 바 있다 (Yun et al., 1998; 고용권 등, 1999; Koh et al., 1994; 김건영 등, 2000).  $^{14}\text{C}$  분석 결과를 삼중수소 및  $\delta^{13}\text{C}$ 값과 함께 Table 2에 정리하였다. 중원지역의



**Fig. 4. Standard deviation of <sup>14</sup>C analysis using CO<sub>2</sub> direct absorption method. (A) using 20g C/P solution, (B) using 10g C/P solution.**

탄산지하수(J-3), 알칼리지하수(J-6) 및 천부지하수(J-12)의 <sup>14</sup>C 값은 각각 0.3 pmc, 40 pmc 및 73.6 pmc이다. 유성 지열수의 경우 Y-4, Y-10, Y-11시료는 각각 65 pmc, 75 pmc, 79 pmc의 <sup>14</sup>C 함량을 나타낸다. <sup>14</sup>C 분석 결과를 이용하여 지하수의 체류시간을 추정하기 위해서는 화학적 모델, 동위원소 모델 등을 이용하여 보정한 후 적용하여야 한다. 보정 없이 분석결과의 의미를 간단히 살펴보면, 중원지역 탄산지하수(J-3)에는 다량의 이산화탄소가 함유되어 있고, 또한, 이산화탄소의 기원이 지하수 순환과정에서 진행된 물-암석 반응이 아니라 무기기원(심부기원) 이산화탄소와의 결합에 기인한 것이므로(고용권 등, 1999), 지하수 체류시간에 대한 평가는 무의미하다. 화강암지역에서 산출되는 알칼리지하수(J-6)의 경우, 지하수 순환과정에서 탄산염광물과의 반응이 크게 진행되지 않았다면 수 천년 이상된 체류시간을 가진 지하수로 추정할 수 있다. 탄산지하수와 알칼리지하수는 모두 삼중수소 함량이 0TU에 근접한 값을 보여주어 지하수의 체류시간이 50년 이상인 것으로만 확인된 바 있다(고용권 등, 1999). 앞으로, 보다 많은 지하수 시료와 지화학 및 동위원소 자료가 결부되어 종합 평가 된다면 보다 신뢰성 높은 지하수 체류시간을 추정할 수 있을 것이다. 천부지하수(J-12)의 경우는 가장 높은 <sup>14</sup>C 함량을 보여주며, 삼중수소분석 결과에서 인지된 바와 같이 체류시간이 매우 짧은 것으로 평가할 수 있다. 유성지역 지열수의 경우, 시료채취 심도가 300m

**Table 2. Comparison of <sup>14</sup>C measurements by KAERI and CSIRO.**

Sample no.	Sampling Depth (m)	Tritium (TU)	$\delta^{13}\text{C}$	Count rate (cpm)	pmc		Descriptions
					KAERI	CSIRO	
Background	-	-	-	$1.987 \pm 0.036$	-	-	Marble, South Australia
Standard	-	-	0.6	$10.684 \pm 0.084$	-	-	Oyster shell, Adelaide, SA
J-3	500	0.3 <sup>1)</sup>	-6.7 <sup>3)</sup>	$2.011 \pm 0.037$	$0.3 \pm 0.7$	$2.7 \pm 0.7$	Carbonate groundwater from Jungwon
J-6	200	0.5 <sup>1)</sup>	-15.6 <sup>3)</sup>	$5.129 \pm 0.058$	$39.9 \pm 1.1$	$42.4 \pm 1.4$	Alkali groundwater from Jungwon
J-12	50	8.4 <sup>1)</sup>	-15.1 <sup>1)</sup>	$8.140 \pm 0.074$	$78.0 \pm 1.5$		Shallow groundwater from Jungwon
Y-4	350	2.9 <sup>2)</sup>	-16.6 <sup>2)</sup>	$7.121 \pm 0.069$	$65.3 \pm 1.3$		Thermal water from Yusung
Y-10	320	0.6 <sup>2)</sup>	-17.6 <sup>3)</sup>	$7.847 \pm 0.072$	$74.7 \pm 1.4$	$71.9 \pm 1.1$	Thermal water from Yusung
Y-11	320	3.7 <sup>2)</sup>	-17.2 <sup>2)</sup>	$8.185 \pm 0.074$	$78.9 \pm 1.5$		Thermal water from Yusung

1) Data from Koh et al. (1999), 2) Data from Kim et al. (2000), 3) Analyzed by CSIRO.

내외임에도 불구하고 중원지역 천부지하수와 같이 높은  $^{14}\text{C}$  분석결과를 보여준다. 이는 유성지역 지열수의 활발한 양수(과잉 양수)로 인하여 주변의 천부지하수가 혼합된 현상으로 해석될 수 있다.

한국원자력연구소에 설치된 직접흡수법 전처리 장치를 이용한  $^{14}\text{C}$  분석 결과의 신뢰성을 확보하기 위해서  $^{14}\text{C}$  분석과 연대측정에 있어 국제인정기관인 호주 CSIRO(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization)와의 교차분석을 수행하였다. 그 결과는 Table 2에 정리되어 있다. 교차분석은  $^{14}\text{C}$  함량이 높은 값과 낮은 값, 그리고 중간 값을 갖는 시료에 대하여 이루어 졌는데, 분석 결과는 상당히 잘 일치함을 보여주고 있다. 향후, 물속의  $^{14}\text{C}$  분석은 체류시간이 50년 이상된 지하수의 연대측정 및 심부지하수 유동 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 벤젠합성법에 의한  $^{14}\text{C}$ 분석과 비교하여 상대적으로 전처리시간이 절약된  $\text{CO}_2$  직접흡수법을 이용한 분석법을 확립·소개하였다. 비록 벤젠합성법에 비해 높은 분석오차 값을 보이지만, 이의 결과는 국내 심부지하수 유동 연구에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 국내 일부 지하수와 지열수의  $^{14}\text{C}$  분석 결과는 수리지질학적 측면에서 타당한 결과를 제시하고 있으며, 호주 CSIRO와의 교차분석 결과는 분석 결과의 높은 신뢰성을 보여주었다.

#### 5. 사 사

본 연구는 과학기술부 원자력 중장기연구과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사한다.

#### 참 고 문 헌

1. 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영, 1999, 중원 지역 탄산수의 지구화학적 진화, 자원환경지질, 32, p. 469-483.
2. 김건영, 고용권, 김천수, 배대석, 박맹언, 2000, 유성지역 지열수의 지구화학적 특성연구, 7, p. 32-46.
3. Clark, I.D. and Fritz, P., 1997, Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis Publisher, New York, p. 328.
4. Koh, Y.K., Yun, S.T. and Ahn, J.S., 1994, Environmental isotope and hydrochemical studies of geothermal waters in Korea: Yusung geothermal area, J. Korean Inst. Mineral & Energy Resour. Eng., 31, p. 388-397.
5. Leaney, F.W., Herczeg, A.L. and Dighton, J.C., 1994, New developments for the direct  $\text{CO}_2$  absorption method for radiocarbon analysis, Quaternary Geochronology(Quaternary Science Reviews), 13, p. 171-178.
6. Polach, H.A. and Stipp, J.J., 1967, Improved synthesis techniques for the methane and benzene radiocarbon dating, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 18, p. 359-364.
7. Qureshi, R.M., Fritz, P. and Drimmie, R.J., 1989, The use of  $\text{CO}_2$ -absrbers for the determination of specific  $^{14}\text{C}$  activities, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 36, p. 165-170.
8. Saliege, J.F. and Fontes, J.Ch., 1984, Essai de determination experimentale du fractionnement des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  du carbone au cours de processus naturels, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 35, p. 55-62.
9. Tamers, M.A., 1975, Chemical yield optimization of the benzene synthesis for radiocarbon dating, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 26, p. 676-682.
10. Yun, S.T., Koh, Y.K., Choi, H.S., Youm, S.J. and So, C.S., 1998, Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics II. Jungwon and Munkyeong areas, Econ. Environ. Geol., 31, p. 201-213.