

초정지역 탄산수의 지화학적 연구 I. 수리화학

Geochemical Studies of the CO₂-rich water in the Chojeong area I. Water Chemistry

고용권(Yong-Kwon Koh)* · 김천수(Chun-Soo Kim)* · 배대석(Dae-Seok Bae)*
김건영(Geon-Young Kim)* · 정형재(Hyung-Jae Chung)**

요약 : 초정지역에서 산출되는 탄산수에 대한 수리화학적 연구를 수행하였다. 초정탄산수는 낮은 pH(5.0~5.8), 높은 이산화탄소함량($P_{CO_2} < 10^{0.31}$ atm), 높은 TDS함량을 갖는 것으로 특징되며, 화학적으로 Ca-HCO₃형에 속한다. 탄산수의 화학적특성은 지하수가 심부로 순화하는 과정에서 심부기원의 이산화탄소와의 반응을 통하여 탄산수가 형성되었음을 지시하며, 낮은 pH를 갖는 탄산수는 물-암석(화강암) 반응이 활발히 진행되면서 지화학적으로 진화된 것으로 판단된다. 또한 높은 NO₃함량은 탄산수가 천부로 상승되는 과정에서 주변지하수와 혼합된 특성을 지시한다. 초정 탄산수의 진화과정은 이산화탄소의 공급, 물-암석반응 및 혼합작용으로 설명할 수 있다. 이러한 진화과정을 열역학적으로 확인하고자 지화학 반응을 PHREEQC를 이용하여 모델링하였다. 비록 모델링은 사장석과의 반응에 국한되었지만, 탄산수의 진화과정에서 pH 및 Ca와 Na함량 변화양상에 대한 타당한 설명을 제시하고 있다.

Abstract : The hydrogeochemical study on the CO₂-rich water in the Chojeong area was carried out. The CO₂-rich water of Ca-HCO₃ type is characterized by low pH (5.0-5.8), high CO₂ concentration ($P_{CO_2} < 10^{0.31}$ atm) and high TDS. The water chemistry indicates that the CO₂-rich water was probably evolved by the local supply of deep seated CO₂ gas, resulting in the enhanced water/rock (granite) interaction under low pH conditions. High NO₃ concentration indicates that the CO₂ water was mixed and diluted with low CO₂ groundwater in the vicinity of the area, in which the extensive groundwater abstraction occurred during the past years. The evolution of the CO₂-rich water in the Chojeong area for the process of CO₂ injection, water/rock interaction and mixing processes was thermodynamically simulated by PHREEQC. Although the simulation was limited to water/plagioclase interaction, the results show the feasible explanation about the observed trend of pH and Ca and Na concentrations of the CO₂-rich water.

서론

초정지역은 예로부터 각종 질병에 대한 전통적인 민간요법으로 오랜 세월을 걸쳐 이용되어 왔던 탄산수의 산출지로서, 동국여지승람과 왕조실록에도 기록된 바 있다. 다양한 광물성분과 천연탄산가스를 함유하고 있는 초정 탄산수는 위장병을 비롯한 각종 질병에 효험이 있다고 알려져 있다. 그러나, 초정 탄산수에 대한 지구화학적인 특성이나 소문으로만 떠도는 약수의 효능에 대한 과학적인 연구는 아직까지 수행되지 않고 있다. 더욱이 초정지역의 경우 최근 먹는샘물 생산과 관련하여, 관리계획 없이 무분별하게 지하수자원이 개발되고 있는 실정인 반면, 탄산수의 특성해석 및 오염도 등에 대한 조사는 아주 미흡한 상황이다. 초정지역내 지하수자원의 합리적인 개발 및 보전관리계획을 수립하기 위해서는 우선 탄산수의 형성과정에 대한 이해와 지하수의 부존특성 등의 규명이 선행되어야 한다.

하지만, 최근 국내에서는 기반암에 따른 지하수에 대한 지구화학적 연구(윤성택 외, 1998; 이제영 외, 1998; 이종운 외 1997; Koh et al., 1998)가 수행된 바는 있지만, 탄산수내 용존성분의 기원, 거동특성과 탄산수의 형성과정을 이해할 수 있는 지구화학적 특성 연구는 전무한 실정이다. 이에 비해 외국의 경우 초정지역에서 산출되는 탄산수와 성분과 특성이 유사한 지하수에 대한 연구(Caboi et al., 1993; Stober and Bucher, 1999; Bajjali et al., 1997; He et al., 1999)가 활발히 진행되고 있을 뿐만 아니라, 용존 탄산가스 및 희유기체(noble gas)에 대한 연구(Griesshaber et al., 1992; Ishibashi et al., 1995; Elliot et al., 1999; Dennis et al., 1997; Mayo and Muller, 1997; Parwels, et al., 1997; Caboi et al., 1998; Bergelson et al., 1999)도 상당히 진행되고 있다.

본 연구는 유라기 화강암을 모암으로 하는 초정 지역일대에서 산출되는 탄산수, 일반지하수 및 지표수를 대상으로 지구화학적 특성 및 물-암석 상호반응에 따른 탄산수의 형성과정과 기원을 밝히는 것을 목적으로 수행되었다. 이를 위하여, 초정지역의 수문순환계를 대표할 수 있는 유형별 지하수를 체계적으로 채수하여 탄산수내 용존 이온들의 상대적인 함량과 거동

* 한국원자력연구소(Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejon 305-600, Korea)

** 농어촌진흥공사(Rural Development Cooperation, P.O. Box 112, Ansan 425-600, Korea)

특성과 같은 수문지화학적 연구를 수행하였으며 초정 탄산수의 형성과정에 대한 이해를 돕기 위해 SOLVEQ(Reed, 1982) 및 PHREEQC(Parkhurst, 1995) computer code를 이용하여 열역학적으로 탄산수의 생성과정을 모델링하였다.

지형 및 지질

연구지역의 지질은 주로 옥천변성대에 속하는 시대미상의 퇴적기원 변성암류와 이를 관입한 쥐라기 화강암류 및 백악기 산성 암맥, 그리고 제 4기 충적층으로 이루어져 있다(Figure 1). 연구지역의 지형적 특징은 북동-남서 방향의 좌구산(657 m)-구녀산(484 m)-인경산(582 m)으로 이어지는 변성퇴적암으로 이루어진 험준한 산악지형이 발달되어 있다. 이를 중심으로 북서지역은 주로 화강암류로 구성되어 차별침식에 의하여 비교적 낮은 구릉지를 형성하고 있어서 넓은 충적평야가 발달하여 있다. 이에 반하여 남동지역은 주로 비교적 풍화에 강한 옥천층군의 변성 퇴적암류로 구성되어 험준하고 기복이 심한 지형을 나타낸다. 수계 역시 지형상의 특징에 의해 조절되어 북동-남서의 산통방향을 사행하는 곡선을 가로질러 발달하여 초정 지역에서는 금강 상류의 지류인 미호천이 수원지의 일부를 이루고 있으며, 남동지역은 구녀산을 중심으로 남쪽 사면으로 소하천이 발달되어 크고 작은 저수지를 포함한 미원천을 이루고 있다.

규질 편암층, 석회질 천매암층, 사질 천매암층 등으로 구성된 시대미상의 변성 퇴적암류는 초정 지역을 제외한 지역에 광범위하게 분포되며 이들은 대체로 N50~70° E의 층리방향과 50~60° SE의 경사를 나타내고 있다(이종혁과 김정환, 1971). 미원도곡에서는 규질 편암층과 석회질 천매암층은 미동산층, 사질 천매암층은 운교리층으로 각각 분류하고 캄브리아기에 속하는 것으로 기재하였다(이종혁 외, 1980). 이 중 규질편암층은 연구지역 동남부에 분포하면서 험준한 지형을 이루고 있으며 중립질의 유백색 규암층과, 석영편암 내지 함력 석영편암, 석영-견운모 편암 등으로 구성되나 석영-견운모 편암이 가장 우세하다. 주로 세립의 석영립 사이에 견운모가 산재한 형태로 산출된다. 석영립은 신장되어 잘 발달된 엽리를 보여준다. 석회질 천매암층은 규질 편암층의 상부에 단속적으로 분포하며 세립의 석회질 천매암 내지 암회색 천매암층이 우세하나 견운모 편암과 녹니석 편암이 교호되기도 한다. 구녀산-지역에는 결정질석회암층이 부악광산일대에 소규모로 분포하기도 하는데 이들은 화강암의 관입 당시 광화작용을 받아 광상을 형성시킨 것으로 생각된다. 부악광산은 주로 구녀산 북동쪽 약 600 m지점에 부광대가 형성되어 있으며, 사질 천매암내에 협재되는 결정질석회암층과 이를 관입한 반상화강암의 접촉부에 형성된 접촉교대광상이다. 접촉대에는 스키타이트가 형성되어 석류석, 녹염석, 규회석 등의 스키타이트광물이 함유되며 광체는 이 스키타이트를 따라서 부존한다. 광석은 섬이연석, 회중석, 황동광, 자류철광 등이며, 과거에는 동광상으로 소규모로 개발하였었다(국립광업연구소, 1968).

사질 천매암층은 연구지역의 동부와 남부에 걸쳐 매우 광범위하게 분포하고 있으며 암갈색 내지 적갈색, 또는 암회색 내지 녹회색을 띠며 세립질로서 과거 옥천계를 설명할 때 사질암(sandy rock) 또는 변질사암(metamorphosed sandstone)으로 설명되었다. 일반적으로는 괴상구조를 보여주나 석영립과 흑운모의 결정이 신장되어 엽리구조를 갖는 석영운모편암의 양상을 보이기도 한다. 암회색을 띠는 암층은 흑운모의 양도 많고, 잘 발달된 엽리구조나 천매암질구조를 보여준다. 간혹 석회암, 석회질 천매암, 규암이 박층으로 협재된다. 현미경하에서는 주구성 광물로 석영, 흑운모, 녹니석 등이 관찰되며 부구성 광물로는 저어콘, 사장석, 인회석 및 불투명 광물들이 관찰된다. 화강암과의 접촉부에 가까워지면서 접촉변성광물인 홍주석, 근청석 등이 함께 나타난다. 일반적으로 사질 퇴적암이 변질된 것으로 알바이트-녹염석-각섬석 변성상에 속하는 것으로 알려져 있다(이종혁과 김정환, 1971).

화강암류로는 연구지역의 북부인 초정리 일대에 저반상으로 넓게 분포하는 반상화강암과 미원면 대신리 일대의 흑운모화강암이 있으며 이들은 변성 퇴적암류들을 관입하고 있다. 중평도곡(이종혁과 김정환, 1971)에서는 이들을 동일기원의 화성암이나 마그마분화작용에 기인한 것으로 보았다. 반상화강암은 전체적으로는 중립 내지 세립질의 기질에 직경 1~2 cm의 정장석 반점이 흔히 포함되는 반상조직을 보여주며 기질은 석영, 정장석, 사장석, 흑운모, 각섬석 등으로 구성된다. 장석 반점은 퍼사이트인 경우가 많고, 석영은 파동소광을 보이며 종종 파쇄된 구조를 보여준다. 일반적으로 저반암체의 중심부에는 중립

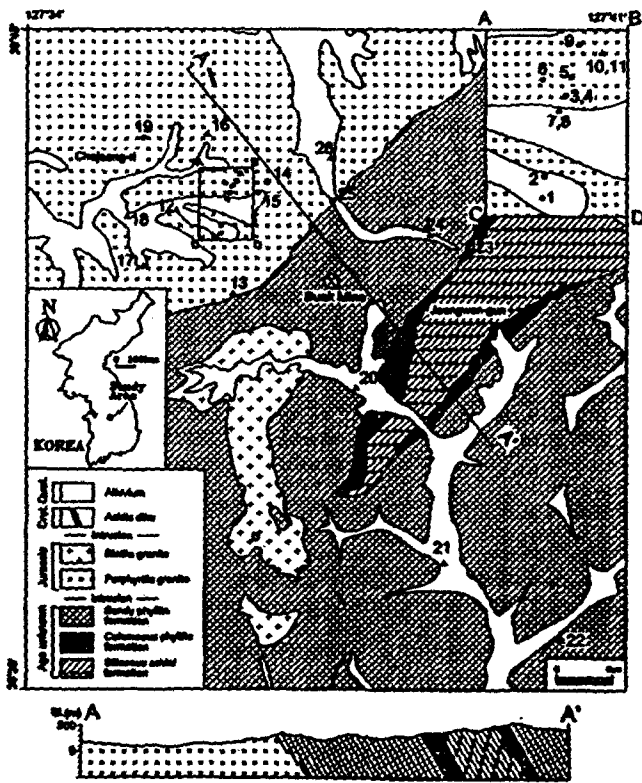


Figure 1. Geologic map and geological section of the Chojeong area, showing water sampling sites. Each symbols represent different water types: ●; CO₂-rich water, ▲; low CO₂ groundwater and ○; surface water.

내지 조립질인데 반하여 연변부는 중립 내지 세립질이며 복운모 화강암의 양상을 띠기도 한다. 흑운모화강암은 대신리 일대에 소규모의 암주상으로 분포하고 있다. 대부분이 세립질이나 부분적으로 중립질로도 산출되며 등립질이다. 주구성광물은 석영, 사장석, 정장석, 흑운모, 백운모, 각섬석 등이며 부성분 광물로는 저어콘, 인회석, 자철석 등이 함유된다. 반상화강암의 주변부에 백운모의 함량이 많아지는 곳은 복운모 화강암의 양상을 보여주기도 하고 반상구조를 보여주기도 한다.

시료채취 및 분석방법

초정지역 일대의 탄산수 및 일반지하수의 특성을 대표할 수 있는 시료채취지점 26개소를 선정하여(Figure 1), 1998년 5월과 6월 사이에 시료채취를 수행하였다. 탄산수 및 지하수 시료채취는 상업용, 농업용 및 생활용으로 개발한 심도 30~200 m를 갖는 개인관정(C-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 24, 26)과 초정-미원일대에 대한 환경영향조사사업의 일환으로 농어촌진흥공사에서 시공한 심도 8~200 m의 관측관정(C-15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22)에서 수행되었다. 각 관측관정지점은 심도별 관측 및 채수가 가능하게 각각 그라우팅으로 처리한 3개조의 관측정으로 구성되었다(C-15는 4개조). 천부관정은 10 m 내의, 중간관정은 약 40 m, 심부관정은 150~200 m의 심도를 갖는다. 8"의 폭을 갖는 관측관정의 시료채취는 open상태에서 임의의 심도에서 채취할 수 있는 Wildlife Supply Company, USA의 Kemmerer Well Sampler(Model No. 1280)를 이용하여 각각 4~60 m에 해당하는 심도에서 채취하였다. 이중 탄산수는 11개지점, 일반지하수는 12개지점, 지표수는 3개 지점에서 채취하였다(Figure 1).

채취된 물시료는 셀룰로스 질산염 막필터(0.45 μ m)를 이용하여 부유물질을 제거한 후에 시료용기(60 ml)에 담았으며, 양이온 분석용 시료에 대해서는 유기작용과 금속 이온들의 침전이나 용기내에 흡착되는 것을 막기 위해 농질산을 첨가하여 pH를 2이하로 유지하였다. 온도, pH, Eh, EC, DO 등 물리화학적 특성 자료는 채수시 현장에서 Orion사의 pH probe(9107WP), Combination redox electrode(9678BN), Conductivity cell(013 010), DO probe electrode(083010)의 전극을 사용하여 Multi parameter meter(Orion 1230)로 현장에서 보정한 후 측정하였으며, 알칼리도(alkalinity)는 현장에서 산중화 적정법으로 측정하였다. 탄산수의 경우 시료채취시 탄산가스의 용출로 인한 분석의 오차를 줄이기 위하여 신속하게 알칼리도를 측정하였다. 주요 양이온과 미량원소분석은 기초과학연구원연구소에서 ICP-MS(FISONS, PlasmaTrace), ICP-AES(Shimadzu ICP-11000 III)를 이용하여 분석하였고, 음이온분석은 한국원자력연구소에서 IC(Dionex 500)로 분석하였으며, 오차범위는 상대오차 $\pm 5\%$ 이다.

지구화학적 특성

현장측정자료

초정지역 물시료에 대한 현장조사자료는 Table 1에 정리되어 있다. 초정지역에서 산출되는 지하수는 CO₂의 함유량에 따

라 인위적으로 탄산수(Pco₂ > 10^{-0.5} atm)와 일반지하수(Pco₂ < 10^{-0.7} atm)로 구분할 수 있으며, 이후부터는 이 유형분류(탄산수, 일반지하수, 지표수)에 따라 설명하고자 한다. 탄산의 함유량은 현장에서 측정된 온도, pH 및 알칼리도자료로부터 SOLVEQ (Reed, 1982) 프로그램을 이용하여 구하였다. 대부분 탄산수는 CO₂(g)의 함유량이 1 atm 내외로 시료채취시 탄산가스의 용출 현상을 관찰할 수 있었다.

초정지역 물시료의 온도는 탄산수, 일반지하수 모두 12.6~20.8°C 범위 값을 나타내며, 탄산수(평균 17.5°C)가 일반지하수(평균 15.0°C)에 비해 다소 높은 온도를 보여준다. pH와 Eh의 상관관계는 pH가 감소할수록 Eh가 증가하는 역의 관계를 보여준다(Figure 2a, Table 1). 즉, 지표수에서 일반지하수를 거쳐 탄산수로 갈수록 pH는 8.6에서 5.0으로 낮아지고, Eh는 -58 mV에서 236 mV로 증가하는 경향을 보여준다. 이같은 탄산수의 높은 산화조건은 탄산수의 형성과정에서 산화반응이 관여하고 있음을 시사한다. DO값은 일반지하수(평균 5.2 mg/L)보다도 탄산수(평균 2.6 mg/L)가 낮은 값을 보여주며, 이는 탄산수가 일반지하수에 비해 산소가 소모되었음을 지시하며, 이역시 산화반응이 진행되었음을 뒷받침해준다(Figure 2b; Table 1). pH와 EC의 상관관계는 pH가 낮은 탄산수가 pH가 높은 일반지하수에 비해 높은 EC값(최대 1,102 μ S/cm)을 보여준다(Table 1). 지하수의 pH가 낮아지면, 수소이온농도가 높아진 지하수는 보다 활동도가 증가되어 주변암석과 활발하게 반응하게 되며 결국 지하수내 용존이온의 증가로 전기전도도는 증가하게 된다.

상기 현장측정자료들은 탄산수와 일반지하수가 뚜렷이 구분되기 보다는 점이적으로 변화하는 양상을 보여 혼합된 특성을 나타낸다. 초정지역 일반지하수의 pH는 대부분 7.0이하의 값을 갖는다. 이러한 낮은 pH는 탄산수의 영향을 받은 것으로 사료된다. 더욱이 대부분 일반지하수내 이산화탄소분압은 높은 값(< 10^{-0.7} atm)을 나타낸다. 일반적으로, 물의 순환과정에서 해양이나 육지에서 형성된 구름으로부터 지표로 유입되는 강우는 대기중에 포함된 0.03%의 이산화탄소와 반응하게 되어, 공업화에 따른 산성화작용을 받지 않았다면 이론적으로 5.6의 pH를 가지게 된다. 지표로 유입된 강우는 토양층을 거치게 되며, 식물의 호흡작용에 의하여 생성된 이산화탄소와의 반응으로 pH는 낮아지게 된다. 우리나라의 강우량을 고려한다면, 토양층을 거친 지하수의 pH는 약 4.5이고, 이산화탄소분압은 약 10^{-2.2} atm으로 추정할 수 있다. 토양층을 거친 지하수는 지하매질(특히, 규산염광물)과의 반응으로 pH는 상승하게 되며, 한정된 대기와의 접촉으로 이산화탄소분압은 낮아지게 된다. 결국, 상세히 후술하겠지만, 초정지역 일반지하수의 비교적 높은 이산화탄소분압은 토양층에서 유래되었다기 보다는 탄산수와 혼합 과정에 기인하는 것으로 판단된다.

주요이온

초정지역 물시료의 주요이온의 함량이 Table 1에 기재되어 있다. 탄산수는 일반지하수와 지표수에 비해 높은 이온함량의 특징을 지니고 있으며, 탄산수의 주요 양이온 중 Ca가 가장 높은 함량(< 170 mg/L)을 보이며, 음이온 중에는 HCO₃⁻(< 689 mg/L)로 가장 높은 함량을 보인다. 주 용존 이온종들의 함량을 가

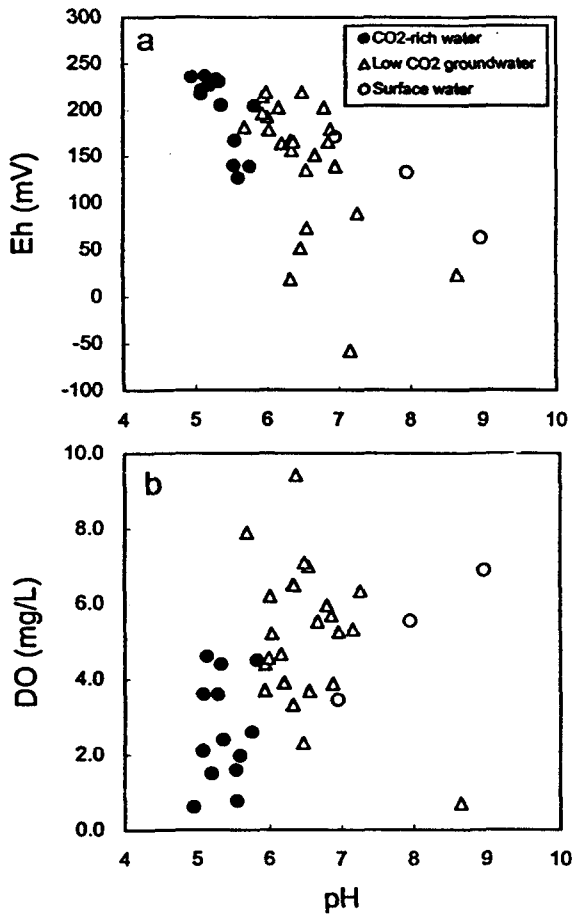


Figure 2. Plots of Eh and dissolved oxygen versus pH of water samples from the Chojeong area.

지고 Piper diagram에 도시한 결과, 대부분 초정지역에서 산출되는 탄산수, 일반지하수 및 지표수는 모두 Ca-HCO₃형에 해당하며, 각 유형의 시료들간에는 상이한 특징을 보여주지 않는다(Figure 3).

물-암석 상호반응의 진행정도와 지하수의 체류시간에 따라 변화되는 변수인 TDS를 기준으로 주요이온의 변화특성을 살펴 보았다(Figure 4). 주요양이온의 변화는 K를 제외하고, Na, Ca, Mg함량은 TDS와 정의 관계를 보여준다. 특히, 초정지역 탄산수의 주요양이온중 Ca의 함량변화가 TDS와 뚜렷한 정의관계를 보여준다. 음이온중 HCO₃함량만이 TDS가 증가함에 따라 뚜렷한 증가 양상을 보여주며, Cl, SO₄, NO₃는 어떤 경향성도 보이지 않는다.

Na(<34.5 mg/L)와 Ca(<170.0 mg/L)의 함량은 탄산수에서 높은 값을 나타낸다. 화강암지역에서는 Na와 Ca는 사장석의 용해로부터 유래될 수 있으며, Ca는 방해석으로부터도 기원될 수 있다. 초정탄산수는 화강암지역에서 산출되나, 지형적으로 보면 지하수의 함양지역은 변성퇴적암층으로 추정된다. 변성퇴적암내에는 석회질 천매암층 뿐 아니라 결정질석회암층이 협재되어 있고, 부아광산의 백석광물로 방해석이 산출되고 있어 지하수내 높은 함량을 보이는 Ca의 주요기원으로서 방해석의 가능성을 추정해 볼 수 있다. 그러나, 후술하겠지만, 초정지역

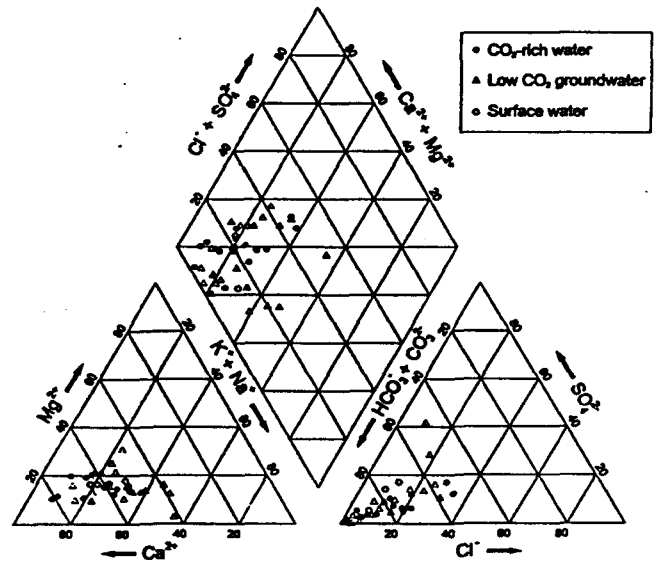


Figure 3. Piper's diagram showing chemical compositions of water samples from the Chojeong area.

탄산수내 높은 Ca함량은 방해석의 용해와는 무관한 것으로 사료된다. 즉, Ca는 화강암, 특히 사장석의 용해로부터 유래된 것으로 판단된다. 초정지역 화강암류중 흑운모화강암은 각섬석을 함유하고 있지 않으며 반상화강암의 경우도 각섬석이 장석류에 비해 매우 소량이므로 이들의 화학분석치로부터(Table 2) Ca와 Na함량이 사장석에 의한 것으로만 가정하여 알바이트와 아노사이트의 상대적 비를 재계산해보면 화강암내 사장석은 Ab₆₅An₃₅~Ab₇₆An₂₄의 조성을 가지며, 따라서 이들의 용해를 가정하면 탄산수내 Na몰분율(X_{Na})은 0.65~0.76의 값을 보여야 하지만, 탄산수의 X_{Na} 값은 0.15~0.60으로 낮다. 지하수의 양이온 교환반응을 고려한다면 탄산수내 Ca/Na비는 사장석에 비하여 더욱 높은 값을 보여야 한다. 이러한 Ca 부화현상은 알바이트와 아노사이트의 용해도 차이로 설명할 수 있다(Stober and Bucher, 1999). 지하수내 높은 Ca함량은 Colorado지역, 독일 Black Forest 지역 및 반응실험을 통해서 소개된 바 있고(Mast and Drever, 1990; Azaroual and Fouillac, 1997; Stober and Bucher, 1999), 국내 탄산수에서도 보고된 바 있다(고용권 외, 1999a).

K와 Mg는 K-장석과 흑운모등 규산염광물의 용해로부터 공급되며, 그의 함량은 K와 Mg를 함유하는 이차광물의 생성 및 양이온교환반응에 의해 조절된다. SiO₂도 지하수에 비해 탄산수에서 높은 함량(29.3~67.1 mg/L)을 보인다. 일반적으로 자연수내 SiO₂함량은 석영과 비정질실리카 용해도값 사이에 분포하며(Hem, 1989), 온도에 따라 용해도차이가 뚜렷이 나타난다. Cl 역시 탄산수에서 높은 함량을 보이는데, 이는 화강암과 편마암내 함수광물인 운모류내의 수산기(-OH)를 치환한 Cl이 물-암석반응과 더불어 운모류 격자로부터 용탈된 것으로 설명할 수 있다. 또한 물-암석반응이 활발히 진행된 탄산수의 Cl함량은 광물내 유체포유물에서 유래될 가능성도 있다. NO₃함량은 대부분 초정지역 물시료에서 높게 나타나며(최대 57.9 mg/L), 이는 탄산수 개발구역을 포함하여 초정지역의 대부분이 농

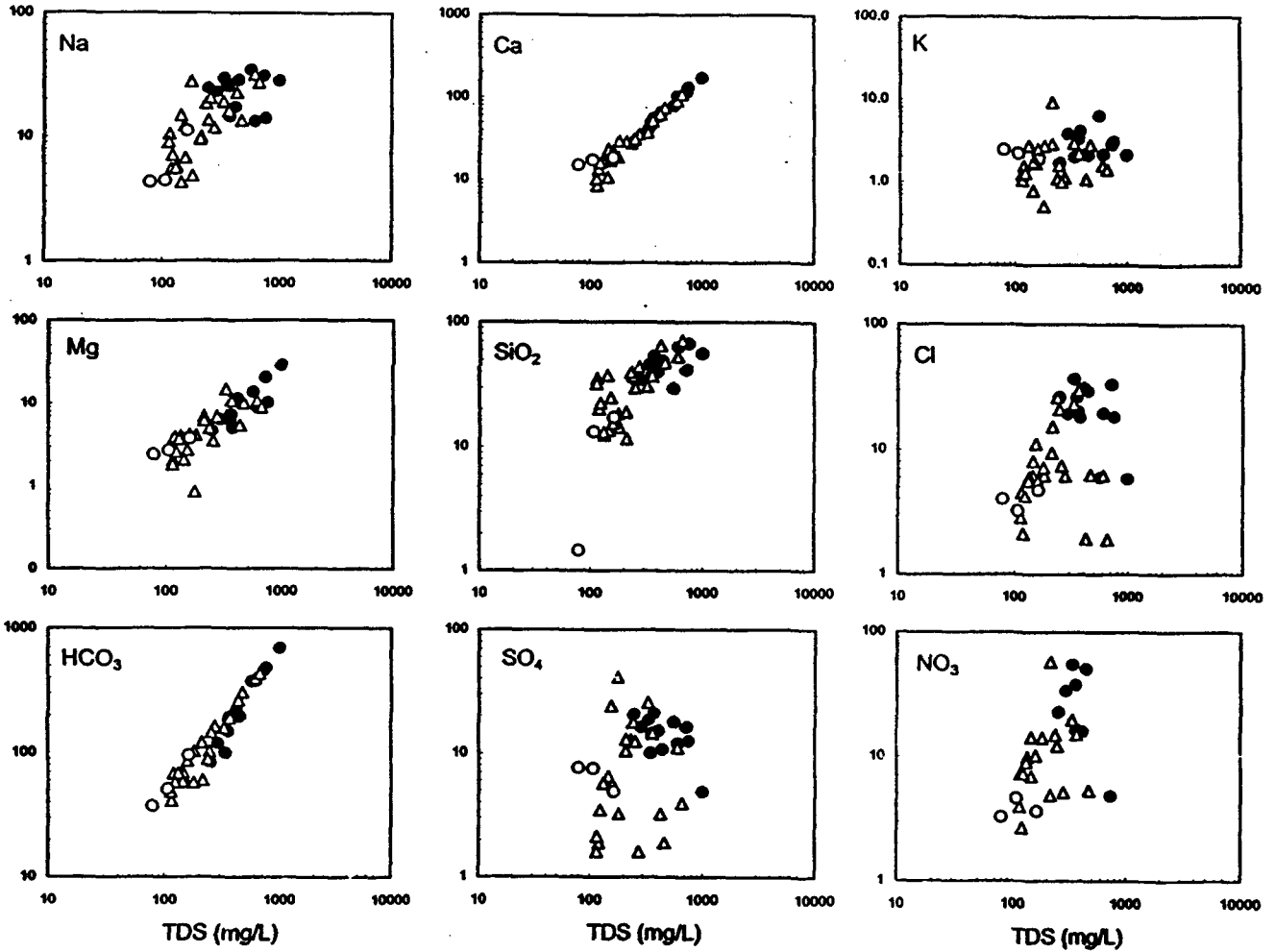


Figure 4. TDS versus Na, Ca, K, Mg, SiO₂, Cl, HCO₃, SO₄ and NO₃ (mg/L) diagrams for water samples from the Chojeong area. Symbols are the same as in Figure 3.

Table 2. Chemical compositions of granites from the Chojeong area

| Sample no. | Na (%) | Mg (%) | Al (%) | K (%) | Ca (%) | Fe (%) | Li (ppm) | V (ppm) | Cr (ppm) | Zn (ppm) | Ti (ppm) | Mn (ppm) | Sr (ppm) | Ba (ppm) | Co (ppm) | Ni (ppm) |
|---------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| porphyritic granite | 2.86 | 0.76 | 7.19 | 1.69 | 2.71 | 2.5 | 56.7 | 72.4 | 10.6 | 59.9 | 2,957 | 465 | 409 | 467 | 8.56 | 4.41 |
| biotite granite | 2.3 | 0.32 | 7.21 | 2.47 | 1.27 | 1.17 | 61.4 | 30.7 | 3.19 | 36.9 | 1,790 | 185 | 296 | 573 | 2.09 | 0.89 |
| Sample no. | Cu (ppm) | Ga (ppm) | As (ppm) | Se (ppm) | Rb (ppm) | Mo (ppm) | Ag (ppm) | Cd (ppm) | Sb (ppm) | Cs (ppm) | Pt (ppm) | Au (ppm) | Pb (ppm) | Bi (ppm) | Th (ppm) | U (ppm) |
| porphyritic granite | 20.5 | 47.4 | 0.88 | 0.73 | 49.3 | <0.2 | 0.26 | <0.2 | <0.2 | 3.73 | <0.2 | <0.2 | 25.40 | 23.3 | 9.20 | 1.03 |
| biotite granite | 15.2 | 55.1 | 0.9 | 0.67 | 146 | 5.02 | <0.2 | <0.2 | <0.2 | 4.51 | <0.2 | <0.2 | 23.70 | 0.96 | 11.2 | 3.00 |

업 및 축산업지역임을 감안할 때 오염된 농축산폐수에 기인한 것으로 판단된다. 이는 ¹⁵N/¹⁴N의 분석결과로 확인되었다(고용권 외, this issue, 1999b). 높은 질산성질소의 함량(음용수기준 10 mg/L, NO₃-N)은 유아에게 주로 나타나는 청색증(Blue Baby Syndrome)을 유발시킬 수 있으므로 이에 대한 대책이 요구된다. SO₄ 함량은 탄산수가 일반 지하수보다는 다소 높게 나타난다. 대부분 지하수내 SO₄는 황화광물의 용해로부터 기인하는 것으로 알려져 있다. 황화광물의 산화반응은 지하수의 SO₄ 함량을 증가시키고 동시에 수소이온농도를 증가시키고, 자유전자

의 활동도를 증가시켜 지하수내 Eh 값을 증가시키게 된다. 앞서 설명한 바와 같이 탄산수의 높은 산화/환원전위값은 황화광물의 산화반응에도 일부 기인한다고 판단된다.

지하수내 이산화탄소의 기원 은(1) 대기중 이산화탄소, (2) 유기탄소의 산화작용(Carothers and Kharaka, 1980), (3) 탄산염 광물의 용해 (4) 심부기원의 이산화탄소 등이다. 초정지역 탄산수의 탄소기원으로 (1), (2)의 적용은 부적절하다. (1), (2)로부터 유래되었을 경우 지하수내 이산화탄소 분압은 약 10^{-3.5} atm와 10^{-1.0}~10^{-2.5} atm으로 1atm정도의 탄산수내 높은 이산화

Table 3. Saturation indices of minerals calculated for representative water samples of the Chojeong area

| Sample No. | Albite | Kaolinite | Microcline | Muscovite | Quartz | Mg-Beidelite | Na-Beidelite | Illite | Calcite | Chlorite | Jarosite | Anhydrite | Gypsum |
|---------------------------------------|--------|-----------|------------|-----------|--------|--------------|--------------|--------|---------|----------|----------|-----------|--------|
| <i>CO₂-rich water</i> | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-2 | -2.57 | 2.61 | -0.78 | 0.15 | 1.00 | -0.85 | -1.14 | -2.67 | -2.74 | -22.02 | 0.15 | -2.75 | -2.58 |
| CJ-3 | -3.51 | 1.67 | -1.29 | -1.14 | 0.91 | -2.11 | -2.45 | -3.84 | -2.90 | -24.92 | -0.56 | -2.88 | -2.68 |
| CJ-7 | -2.60 | 2.89 | -0.30 | 1.11 | 0.88 | -0.61 | -0.96 | -2.01 | -1.90 | -20.41 | 0.55 | -2.63 | -2.42 |
| CJ-9 | -3.35 | 0.49 | -1.47 | -2.86 | 1.09 | -3.11 | -3.46 | -4.73 | -2.13 | -22.06 | -3.69 | -2.87 | -2.67 |
| CJ-19 | -2.23 | 1.97 | -0.30 | -0.42 | 1.19 | -1.11 | -1.55 | -2.54 | -1.03 | -16.49 | 1.44 | -3.00 | -2.78 |
| <i>Low CO₂ groundwater</i> | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-12 | 0.41 | 6.27 | 2.16 | 6.83 | 0.95 | 3.82 | 3.47 | 2.92 | -1.51 | -4.54 | -5.92 | -3.04 | -2.86 |
| CJ-13 | -0.95 | 5.81 | 1.54 | 6.18 | 0.73 | 2.94 | 2.40 | 2.11 | -1.99 | -7.16 | -8.82 | -4.14 | -3.92 |
| CJ-16-3 | 1.28 | 7.47 | 3.45 | 9.33 | 0.94 | 5.35 | 4.94 | 4.97 | -1.49 | 0.73 | -7.75 | -4.31 | -4.09 |
| CJ-17-3 | -1.55 | 3.57 | 0.49 | 2.17 | 1.09 | 0.68 | 0.21 | -0.61 | -1.75 | -13.10 | -4.82 | -3.90 | -3.67 |
| CJ-18-3 | 1.49 | 7.17 | 3.23 | 8.15 | 1.27 | 5.28 | 4.94 | 4.34 | -0.43 | -4.01 | -1.20 | -3.10 | -2.94 |
| CJ-20-3 | 1.33 | 7.18 | 3.09 | 8.69 | 0.93 | 5.01 | 4.66 | 4.53 | -0.72 | 0.31 | -1.77 | -3.07 | -2.83 |
| CJ-21-2 | 0.19 | 8.01 | 3.01 | 10.08 | 0.62 | 5.48 | 4.91 | 5.07 | -1.16 | -1.78 | -8.00 | -3.64 | -3.40 |
| CJ-22-3 | -1.64 | 5.00 | 1.00 | 4.97 | 0.65 | 1.84 | 1.31 | 1.03 | -1.90 | -10.13 | -5.56 | -3.51 | -3.27 |
| CJ-24 | 1.38 | 5.03 | 2.69 | 6.62 | 0.69 | 2.56 | 2.37 | 3.03 | 0.14 | 9.60 | -20.81 | -2.72 | -2.50 |
| CJ-26 | 0.07 | 6.84 | 2.32 | 8.01 | 0.73 | 4.22 | 3.78 | 3.57 | -1.63 | -3.09 | -17.42 | -3.78 | -3.58 |
| <i>Surface water</i> | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-23 | -0.04 | 5.65 | 2.57 | 7.71 | 0.41 | 2.83 | 2.34 | 3.31 | -0.40 | 8.57 | -15.54 | -3.38 | -3.22 |
| CJ-14 | 0.62 | 7.74 | 2.84 | 9.67 | 0.61 | 5.18 | 4.78 | 4.76 | -1.22 | -0.02 | -8.73 | -3.60 | -3.40 |

탄소의 함량을 설명할 수 없다. 결국 이산화탄소의 기원으로는 (3)과 (4)의 가능성이 있고, 이에 대하여는 뒤에서 상세히 설명하였다.

이와 같이 높은 이산화탄소 분압을 갖는 Ca-HCO₃형에 해당하는 초정 탄산수에서 일어날 수 있는 광물의 용해 및 침전반응을 검토하고자 SOLVEQ(Reed, 1982) 프로그램을 이용하여 초정지역 각 시료에 대한 광물의 포화지수(Saturation Index)를 계산하였고, 대표적인 시료에 대하여 Table 3에 정리하였다. 높은 용존이온함량에도 불구하고 탄산수는 낮은 pH의 영향으로 대부분의 광물에 대하여 불포화상태를 보인다. 탄산수의 대표적 시료인 C-19의 경우, 카올리나이트, Jarosite, 석영만이 과포화상태를 보여준다. 일반지하수의 경우는 점토광물인 카올리나이트, 스멕타이트, 석영, 백운모, 일라이트, 석영 등이 포화 또는 과포화상태를 나타낸다. 탄산수와 일반지하수 모두 방해석에 대해서는 불포화상태를 보이고, 석영에 대하여 과포화상태를 나타낸다.

미량원소

초정지역 차연수의 미량원소분석 결과는 Table 4에 정리되어 있다. 초정지역 탄산수는 일반지하수와는 구별되게 높은 미량원소함량으로 특징지어진다. Fe, Sr, Al, Li, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn등은 탄산수에서 높은 함량을 보이는 반면, Cd, Pb, As, Se, Mo의 경우 탄산수와 일반지하수 모두에서 매우 낮은 함량을 보인다. 특히 미량원소중 Fe의 함량은 매우 높은 값을 보인다. 시료 C-15d 경우는 Fe함량이 약 12 mg/L에 달한다(Table 4, Figure 5). 철의 기원으로서 초정지역 화강암과 편암의 조암광물인 흑운모와 각섬석의 용해작용 또는 황철석이나 자류

철석등 황화광물의 산화작용에 기인될 수 있다. Ca와 화학적으로 거동이 유사한 Sr의 경우도 탄산수에서 높은 함량을 보이며, Ca함량과 정의관계를 보여준다(Tables 1 and 4). Al 역시 탄산수에 높은 함량을 보인다. 이는 탄산수가 지하수 유동로를 따라 이동하면서 주변모암인 반상화강암의 규산염광물과 매우 활발하게 반응함으로써 높은 함량을 보이는 것으로 사료된다. Na나 K와 유사한 이온반경을 가진 알카리금속원소인 Li도 물-암석 상호반응을 활발히 겪은 탄산수에서 높은 함량을 보인다.

일반적으로 중성 및 염기성 지하수내에서 낮은 함량을 보이는 Zn, Mn, Cu, Co, Cr, Ni은 탄산수에서 높은 함량을 보인다. 이는 탄산수의 낮은 pH조건에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, 물-암석반응으로 탄산수내에 용해된 중금속원소들이 낮은 pH 조건으로 인하여 광물상으로 침전되기 보다는 수용액상에 용해되어 있는 것으로 판단된다. 부악광산의 광석광물이 다량의 석아연석, 황동석을 포함하고 있어, 이로부터 중금속성분들이 다량 유래되었을 가능성도 있지만, 이럴 경우 후술하는 바와 같이 탄산수내 SO₄함량과 이산화탄소분압의 조건을 설명할 수 없다.

U의 경우 탄산수에서 다소 높은 값을 보인다. 비록 2군데의 시료채취지점에서만 약 40 µg/L의 우라늄함량을 보이지만, 본 연구를 위한 시료채취시기가 비교적 강우량이 풍부한 5-6월에 이루어졌을 감안할 때 이에 대한 지속적인 조사연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다. 더욱이 초정탄산수는 예로부터 각종 질병의 치료에 효험있다고 알려져 있어서 일반인들에게 무분별하게 음용되고 있으나, 앞서 설명된 바와 같이 다량의 중금속함유하고 있어 이의 장기복용에 의해 인체에 미치는 영향 및 안정성이 과학적으로 뒷받침되어야 한다고 판단된다.

Table 4. Minor and trace element concentrations of water samples from the Chojeong area

| Sample no. | Concentrations (µg/L) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | Fe | Sr | Li | Al | Cr | Mn | Co | Ni | Cu | Zn | As | Se | Cd | Pb | U |
| <i>CO₂-rich water</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-1 | 43.9 | 714 | 54.9 | 122 | 12.8 | 418 | 1.6 | 7.0 | 96.9 | 237 | 0.2 | 0.2 | 0.8 | 0.4 | 9.8 |
| CJ-2 | 111.0 | 368 | 22.5 | 178 | 7.9 | 545 | 2.6 | 5.9 | 14.8 | 88 | 0.2 | <0.1 | 0.6 | 0.4 | 4.9 |
| CJ-3 | 34.9 | 333 | 4.5 | 100 | 11.9 | 714 | 1.9 | 3.8 | 2.5 | 49 | 0.2 | <0.1 | 0.3 | 0.2 | 1.9 |
| CJ-4 | 113.0 | 446 | 28.0 | 245 | 11.3 | 826 | 3.6 | 11.9 | 0.8 | 3,490 | 0.2 | 0.2 | <0.1 | 0.4 | 1.2 |
| CJ-5 | 12.5 | 278 | 12.5 | 111 | 4.8 | 196 | 0.5 | 2.5 | 7.8 | 56 | 0.2 | <0.1 | 0.3 | 0.4 | 1.2 |
| CJ-6 | 12.1 | 556 | 25.6 | 11.1 | 5.8 | 75.5 | 0.2 | 3.6 | 14.1 | 25.6 | 0.2 | <0.1 | 0.3 | 0.7 | 3.5 |
| CJ-7 | 99.5 | 547 | 3.4 | 51.1 | 13.0 | 1,650 | 2.9 | 6.6 | 1.4 | 11.9 | 0.2 | <0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.9 |
| CJ-8 | 86.1 | 350 | 28.1 | 4.1 | 3.2 | 58.2 | 0.3 | 2.4 | 10.1 | 59.6 | 0.2 | <0.1 | 1.9 | 0.3 | 39.5 |
| CJ-9 | 10.7 | 671 | 34.3 | 23 | 7.1 | 362 | 1.2 | 2.9 | 8.3 | 23.5 | 0.2 | 0.2 | 0.5 | 0.4 | 3.4 |
| CJ-15b | 2,449 | 240 | 33.4 | 120 | 7.0 | 1,420 | 6.6 | 6.5 | 2.8 | 81.4 | 0.6 | <0.1 | 5.7 | 0.5 | 6.7 |
| CJ-15c | 8,830 | 432 | 53.8 | 220 | 8.7 | 1,090 | 4.4 | 7.8 | 0.9 | 56.4 | 1.1 | <0.1 | 2.0 | 0.2 | 3.6 |
| CJ-15d | 12,200 | 533 | 61.4 | 232 | 20.8 | 1,660 | 4.7 | 10.2 | 2.5 | 109 | 4.3 | <0.1 | 3.0 | 1.4 | 10.1 |
| CJ-19 | 1,630 | 1,040 | 135.0 | 106 | 24.6 | 549 | 1.7 | 9.5 | 3.2 | 80 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 6.3 |
| <i>Low CO₂ groundwater</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-10 | 206.0 | 225 | 23.5 | 12.8 | 1.1 | 63.6 | 0.2 | 2.4 | 4.8 | 2,580 | 0.2 | <0.1 | 0.8 | 0.2 | 7.8 |
| CJ-11 | 48.5 | 326 | 28.3 | 6.1 | 4.5 | 56.7 | 0.3 | 3.3 | 10.0 | 59.5 | 0.2 | <0.1 | 1.7 | 0.8 | 39.4 |
| CJ-12 | 38.9 | 180 | 17.7 | 6.8 | 2.3 | 23.0 | 0.2 | 2.2 | 15.2 | 351 | 0.2 | <0.1 | 0.2 | 1.4 | 2.7 |
| CJ-13 | 7.7 | 67 | 1.0 | 3.4 | 0.7 | 0.5 | 0.1 | 1.1 | 2.6 | 17.3 | 0.5 | <0.1 | 0.1 | 0.1 | <0.1 |
| CJ-15a | 151.0 | 127 | 4.2 | 27.1 | 2.8 | 429 | 2.8 | 5.2 | 2.8 | 35.5 | 0.3 | <0.1 | 7.5 | 0.6 | 1.3 |
| CJ-16a | 10.8 | 143 | 13.7 | 2.6 | 1.3 | 0.4 | <0.1 | 0.7 | 2.4 | 14.3 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 0.5 | <0.1 |
| CJ-16b | 12.7 | 94 | 15.9 | 2.1 | 0.6 | 1.0 | <0.1 | 0.5 | 0.6 | 7.7 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.3 | <0.1 |
| CJ-16c | 121.0 | 70 | 16.1 | 10.4 | 0.7 | 16.1 | <0.1 | 0.8 | 1.2 | 6.2 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 |
| CJ-17a | 14.4 | 279 | 3.0 | 6.7 | 3.7 | 12.1 | 0.2 | 1.6 | 1.6 | 40.3 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | <0.1 | 0.2 |
| CJ-17b | 10.2 | 692 | 20.9 | 3.7 | 4.2 | 2.3 | <0.1 | 2.0 | 1.1 | 10.6 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.4 | 1.8 |
| CJ-17c | 68.7 | 239 | 19.6 | 8.8 | 2.3 | 2.1 | <0.1 | 1.5 | 0.4 | 6.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.9 | 1.8 |
| CJ-18a | 25.7 | 533 | 18.1 | 44.8 | 4.2 | 167 | 0.3 | 2.6 | 1.4 | 170 | 0.4 | <0.1 | 0.2 | 0.6 | 7 |
| CJ-18b | 620.0 | 380 | 36.7 | 75.8 | 2.9 | 286 | 0.3 | 2.0 | 0.8 | 13.3 | 4.0 | <0.1 | <0.1 | 0.3 | 0.5 |
| CJ-18c | 2,175 | 617 | 57.3 | 173 | 5.2 | 354 | 0.3 | 3.1 | 0.5 | 7.7 | 3.6 | <0.1 | <0.1 | 0.4 | 0.4 |
| CJ-20a | 13.0 | 170 | 0.5 | 9.1 | 1.4 | 12.0 | <0.1 | 1.2 | 0.8 | 12.8 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 |
| CJ-20b | 22.9 | 123 | 1.3 | 3.8 | 2.2 | 15.2 | <0.1 | 1.6 | 0.2 | 3.7 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | 0.2 |
| CJ-20c | 2,520 | 1,000 | 9.1 | 3.9 | 1.0 | 1,620 | <0.1 | 1.2 | 0.2 | 3.4 | 2.4 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | 1.3 |
| CJ-21a | 75.9 | 77 | 0.3 | 253 | 1.8 | 17.3 | 0.2 | 1.9 | 0.4 | 14.0 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | 0.5 | <0.1 |
| CJ-21b | 17.8 | 104 | 0.5 | 8.8 | 1.2 | 1.2 | <0.1 | 1.4 | 0.2 | 9.7 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.2 |
| CJ-22a | 85.1 | 99 | 0.3 | 14.5 | 2.1 | 225 | 0.3 | 1.8 | 0.8 | 11.1 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.4 | <0.1 |
| CJ-22b | 32.8 | 86 | 0.4 | 6.4 | 2.2 | 157 | <0.1 | 1.7 | 0.6 | 5.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | <0.1 |
| CJ-22c | 23.4 | 85 | 1.9 | 4.2 | 1.7 | 5.7 | 0.2 | 1.7 | 0.5 | 4.2 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | 0.2 | 1.1 |
| CJ-24 | <0.02 | 100 | 2.5 | 7.2 | 1.0 | 2.0 | <0.1 | 8.1 | 1.7 | 50.3 | 10.7 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | 0.3 |
| CJ-26 | <0.02 | 100 | 7.6 | 2.1 | 1.4 | 0.7 | <0.1 | 1.4 | 2.6 | 264 | <0.1 | 0.2 | <0.1 | 0.4 | 4.3 |
| <i>Surface water</i> | | | | | | | | | | | | | | | |
| CJ-14 | 16.4 | 168 | 1.2 | 11.6 | 1.0 | 25.4 | 0.2 | 0.9 | 1.7 | 4.8 | 0.4 | 0.1 | <0.1 | 0.2 | 0.2 |
| CJ-23 | <0.1 | 100 | <0.1 | 16.5 | 1.1 | <0.1 | <0.1 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 4.3 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |
| CJ-25 | <0.1 | 100 | <0.1 | 34.2 | 1.9 | 1.7 | <0.1 | 0.3 | 0.7 | 0.2 | 2.4 | 0.3 | <0.1 | <0.1 | <0.1 |

탄산수의 기원

앞서 기재한 바와 같이 초정지역 탄산수의 기원으로서는 1) 방해석의 용해, 즉 황화광물의 산화작용이 수반된 산성수와 방해석과의 반응과 2) 심부기원 이산화탄소의 유입에 따른 탄산수 형성의 가능성이 있다.

방해석의 용해

초정지역 탄산수는 낮은 pH, 높은 산화환경, 낮은 용존산소, 높은 알칼리도, 높은 Ca함량으로 특징지워 질 수 있다. 산성화된 지하수와 방해석의 반응은 상기 특성을 만족할 수 있는 탄산수를 형성할 수 있다. 초정지역 탄산수는 반상화강암을 모암으로 하고 있지만, 지형적으로 지하수는 연구지역 남동방향의 구녀산으로부터 함양되는 것으로 판단되므로, 탄산염질암을 다량 함유하는 변성퇴적암과의 반응으로 초정탄산수가 형성되었을 가능성이 있다. 또한, 탄산수의 함양지역으로 판단되는 지

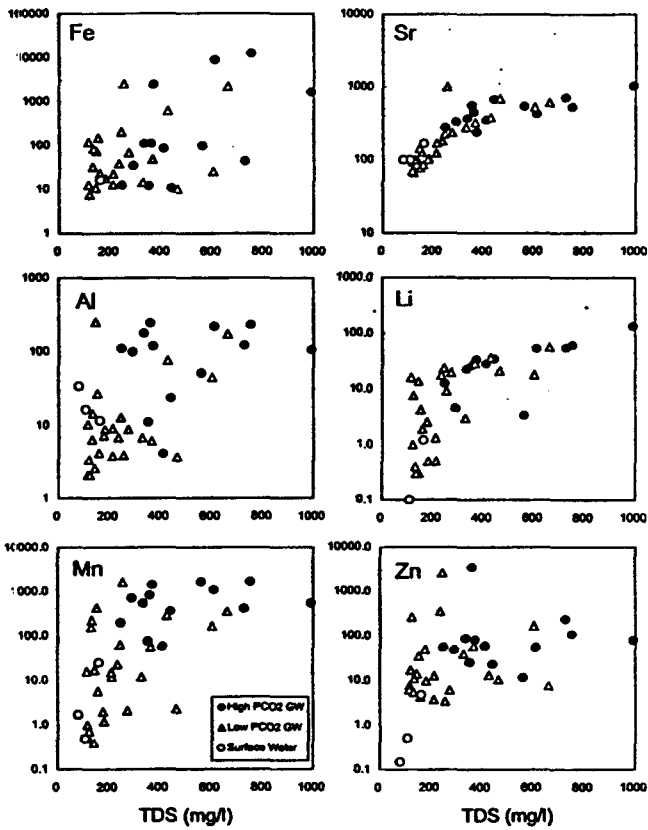
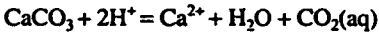


Figure 5. TDS versus Fe, Sr, Al, Li, Mn, and Zn ($\mu\text{g/L}$) diagrams for water samples from the Chojeong area.

역은 자류철석등 기타 황화광물과 방해석을 다량 함유하고 있는 스퀴르광산(부약광산)이 부존하고 있어 지하수-황화광물/탄산염질 암석과의 반응으로 탄산수가 형성될 수 있는 조건을 갖추었다 볼 수 있다. 그러나, 산성수와 방해석과의 반응은 초정탄산수의 낮은 pH, 높은 산화환경 및 낮은 용존산소를 설명할 수 있지만, Ca함량 및 낮은 SO_4 함량을 설명하기에는 부적절하다. 일반적으로 방해석의 용해작용은 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.



상기 식에서 요구되는 수소이온은 황화광물의 산화반응을 통해서 공급된다 하더라도 초정지역 탄산수의 용존이산화탄소분압은 $10^{-0.53}$ - $10^{-0.31}$ atm이므로 상기반응으로부터 탄산수가 생성되었다면 Ca함량은 약 2,000 mg/L 이상을 보여주어야 한다. 물론 Ca는 방해석으로 재침전되어 탄산수로부터 제거될 수 있지만, 초정탄산수는 방해석에 대하여 불포화상태를 보인다. 또한 산화반응과 탄산염광물의 용해반응이 진행되었다면, 연구지역내에는 방해석과 함께 황화광물이 다량 존재하기 때문에 지하수 내에는 Ca 뿐만 아니라 SO_4 함량이 크게 증가하게 된다. 하지만, 탄산수가 순환하는 과정에서 경석고같은 황산염광물의 침전반응으로 탄산수내 SO_4 가 제거된다 하더라도 21 ppm이하인 낮은 SO_4 함량을 설명할 수 없다. 더욱이 황화광물의 산화반응이 진행되기 위해서는 대기로부터 지속적인 산소가 공급되어

야 한다. 즉, 산소에 대하여 열린계(open system)이어야 하므로, 대기압을 넘는 초정지역 탄산수의 이산화탄소분압(최대 2.0 atm)을 고려하였을 때 이러한 설명에는 무리가 있다.

심부기원의 이산화탄소

앞서 살펴본 바와 같이 초정지역 탄산수의 이산화탄소의 기원으로서의 방해석의 용해에 의한 것보다는 심부기원에 의한 것으로 설명하는 것이 더 타당하다. 즉, 심부로 순환하는 지하수에 CO_2 가스가 공급된 결과로 탄산수가 형성되었고, 낮은 pH를 갖는 탄산수는 지하수 유동로를 따라 순환하면서 주변암석과 활발한 물-암석반응을 거치면서 진화된 것으로 사료된다. 더욱이 초정지역 탄산수와 일반 지하수는 채취심도가 유사함에도 불구하고 현장측정온도는 탄산수가 일반지하수에 비해 다소 높은 값을 보이고 있어(Table 1), 탄산수가 심부로 순환하면서 형성되었음을 뒷받침해 주고 있다고 사료된다. 이와 같은 심부기원의 이산화탄소로서는 1) 탄산염질암의 변성 또는 속성작용에 의한 CO_2 (Mayo and Muller, 1997)와 2) 맨틀 또는 마그마기원의 CO_2 를 생각할 수 있다. 이 중 1)에 관하여는 초정지역 변성퇴적암에 탄산염질암층이 협재되어 있어서 이에 대한 가능성을 배제할 수는 없으나 주변에 속성작용이나 변성작용을 일으킬 수 있을 정도로 규모가 큰 오버트러스트 등의 지질구조가 존재하지 않는 것으로 보아 맨틀 또는 마그마기원의 CO_2 로서 설명하는 것이 좀 더 타당할 것으로 판단된다. 심부기원 CO_2 의 직접적인 증거로서 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 분석 등이 추가적으로 수행된다면 탄산수의 기원연구에 보다 명확한 자료를 제공할 수 있을 것이므로 이에 대한 추가연구가 요구된다.

지하수가 심부로 순환하면서 CO_2 가스의 공급으로 생성된 탄산수가 천부로 상승하는 과정에서 화학조성이 보존되었다면 지화학조사자료를 토대로 심부환경특성을 추정할 수 있다. 그러나, 초정지역의 동위원소연구결과(고용권 외, this issue, 1999b)는 탄산수가 주변 천부지하수와 혼합과정을 겪으면서 형성된 특성을 보이고 있어, 천부지하수와 혼합되기 전의 심부환경을 추정하는데는 제약이 따른다. 하지만, 초정지역 탄산수는 비교적 높은 SiO_2 함량(최대 67.1 mg/L, Table 1)을 보인다. 자연수내 SiO_2 함량은 석영과 비정질실리카의 용해도값 사이에 분포하면서, 비정질실리카의 용해도에 의해 조절되는 것으로 알려져 있지만(Hem et al., 1973; Pace, 1978), 낮은 SiO_2 함량을 갖는 주변지하수와 혼합된 특성을 고려한다면, 탄산수의 높은 SiO_2 함량은 온도에 의해 조절되는 것으로 판단된다. 즉, 심부환경에서는 비교적 높은 온도조건에서 높은 SiO_2 함량을 갖는 탄산수가 천부로 상승하면서 초정지역 지하수와 혼합된 것으로 사료된다.

탄산수의 진화과정

초정지역 탄산수는 화학적으로 Ca-HCO_3 형으로 낮은 pH와 높은 TDS를 갖는 것으로 특징지워 질 수 있다. 앞서 살펴본 바와 같이 초정지역 탄산수는 심부기원의 이산화탄소가 공급된 결과로 형성된 것으로 추정되며 결국, 탄산수의 화학조성은 화강암과의 반응에 의해 결정되었을 것이다. 즉, 심부로 순환

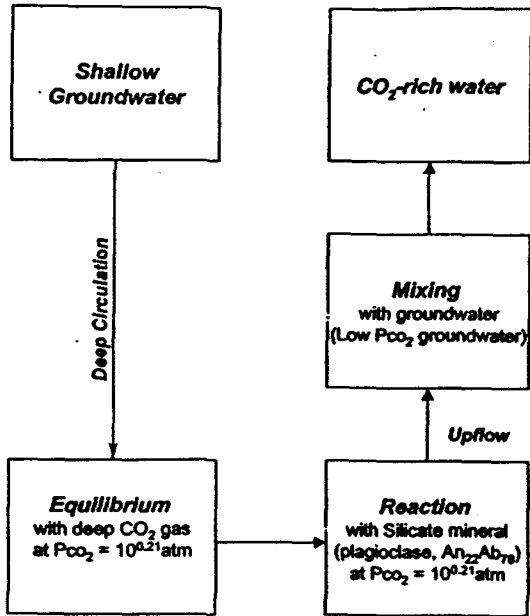


Figure 6. Schematic diagram showing sequential process for simulation of CO₂-rich water in the Chojeong area.

하는 지하수가 이산화탄소와 반응하여 탄산수를 형성하고, 낮은 pH를 갖게 된 탄산수는 물-암석반응을 가속하여 높은 TDS를 갖게 된 것으로 사료된다. 또한 동위원소연구결과(고용권 외, this issue, 1999b) 및 탄산수의 높은 NO₃ 함량은 심부에서 형성된 탄산수가 천부로 상승하면서 초정 주변지하수와 혼합되어 상당히 희석되었음을 지시한다.

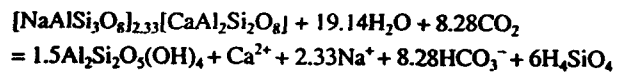
이러한 초정탄산수의 지화학적 진화과정을 열역학적으로 확인하고자 이산화탄소가 참여하는 물-암석반응을 모델링하였다. 물-암석반응 모델링은 PHREEQC(Parkhurst, 1995)를 이용하였다. 모델링과정은 1) 지하수에 CO₂공급, 2) 규산염광물과의 반응, 3) 천부지하수와의 혼합과정순으로 진행되었으며, 반응 모식도는 Figure 6에 나타내었다.

반응조건

탄산수로 진화되기 전의 초기용액(Initial Solution)으로서는 초정지역의 일반적인 지하수인 시료 CJ-13의 화학조성을 이용

하였다. 시료 CJ-13의 경우 탄산수와 같이 화강암지역에 위치하지만 지형적으로 고지대에 위치하고 있어 대수층의 유동 방향을 고려한다면 탄산수의 영향권에서 벗어난 것으로 판단된다. 이산화탄소가 심부로부터 지속적으로 공급됨을 가정할 때, 일정한 CO₂분압조건하에서 모델링이 진행되었다. 초정지역 대표적인 탄산수인 시료 CJ-19의 Pco₂ 값(10^{2.21} atm)을 적용하였다. 반응물(Reactant minerals)로서는 화강암의 대표적인 규산염광물인 사장석을 이용하였다. 비록 화강암을 구성하는 규산염광물로서 사장석외에 석영, K-장석, 운모류등도 반응에 참여하여야 하지만, 초정탄산수의 주요 양이온은 Ca와 Na로 구성되어 있고, 이들 광물은 사장석 특히 아노사이트에 비해서 용해속도가 큰 차이를 보이므로(Lasaga, 1984; Blum and Stillings, 1995), 사장석의 가수분해반응을 화강암-물 암석반응의 주된 반응으로 적용하였다.

추정된 사장석의 화학조성은 대략 Ab₇₀An₃₀(Table 2)로서 이에 대한 용해반응은 다음과 같이 표현된다



하지만 알바이트와 아노사이트의 용해도 차이를 고려하지 않고 상기 사장석의 조성을 그대로 반응물의 조성으로 적용한다면 초정탄산수에 비해 높은 Na/Ca비를 갖게 되어, Na에 비해 상대적으로 높은 Ca함량을 보이는 초정탄산수의 특징과는 일치되지 않는다. 더욱이 상기 사장석조성에 의해 반응이 진행되었을 경우, Na보다는 Ca가 방해석의 형태로 더 쉽게 2차광물로 침전될 수 있다. 결국 수용액내에는 반응물의 Na/Ca비 보다 더욱 높은 Na/Ca비를 보이게 되므로 상기 조성을 반응물로서 적용할 수 없다. 높은 Ca함량은 방해석의 용해를 통하여 설명이 가능하지만, 앞서 살펴 본 바와 같이 지구화학적 특성과 동위원소특성(고용권 외, this issue, 1999b)은 이의 가능성을 배제하고 있다. 그러므로 물-암석반응 모델링을 성공적으로 적용하기 위해서는 각 광물에 대한 용해 및 침전속도등 반응속도론(Kinetics)을 고려하여야 한다. 그러나 이러한 반응속도론에 대한 자료는 단순하게 이론적으로 제시하고 있고(Stumm and Morgan, 1996), 일부 광물에 대한 실험적 자료가 보고되고 있지만(Busenbergl and Clemency, 1976; Lin and Clemency, 1981; Helgeson et al., 1984)아직까지는 다양한 자연환경에서

Table 5. Reaction simulation for the evolution of CO₂-rich water. The groundwater of Chojeong area is used for initial solution

| | Low CO ₂ groundwater (CJ-13, initial) | Equilibrium with CO ₂ gas | Reaction with plagioclase (moles) | | | | | Mixing with groundwater | | | CO ₂ -rich water (CJ-19) |
|--------------------------|--|--------------------------------------|-----------------------------------|--------|-------|--------|--------|-------------------------|-------|------------|-------------------------------------|
| | | | 0.0005 | 0.001 | 0.005 | 0.01 | 0.0128 | 8:2 | 6:4 | 4:6(final) | |
| pH | 6.48 | 4.64 | 4.88 | 5.04 | 5.55 | 5.80 | 5.89 | 5.81 | 5.70 | 5.55 | 5.55 |
| Ca (mg/L) | 13.4 | 13.4 | 28.4 | 43.4 | 157.3 | 288.9 | 356.6 | 293.2 | 227.7 | 159.6 | 170.0 |
| Na (mg/L) | 5.5 | 5.5 | 8.1 | 10.8 | 31.8 | 58.0 | 72.6 | 59.2 | 45.8 | 32.4 | 28.0 |
| HCO ₃ (mg/L) | 68.0 | 69.0 | 121.5 | 174.7 | 593.5 | 1100.6 | 1371.2 | 1118.6 | 862.6 | 602.7 | 689.0 |
| SI _{calcite} | -1.90 | -3.73 | -2.94 | -2.47 | -0.97 | -0.25 | 0.00 | -0.23 | -0.53 | -0.95 | -0.89 |
| SI _{amorphite} | -10.93 | -10.93 | -11.66 | -11.19 | -9.69 | -8.97 | -8.72 | -8.95 | -9.25 | -9.67 | -10.77 |
| SI _{albite} | -2.58 | -6.79 | -6.37 | -5.69 | -4.51 | -4.01 | -3.82 | -4.14 | -4.54 | -5.07 | -2.59 |
| SI _{K-feldspar} | 1.53 | -5.78 | -1.08 | -0.93 | -0.44 | -0.20 | -0.12 | -0.20 | -0.30 | -0.44 | -0.89 |
| SI _{gibbsite} | 0.66 | -0.58 | -0.98 | -1.18 | -1.29 | -1.29 | -1.29 | -1.22 | -1.12 | -1.00 | -1.06 |

진행되는 지화학반응에는 적용하기에는 문제점을 안고 있다 (Brantley, 1992). 본 연구에서는 초정탄산수의 진화과정을 열역학적으로 확인하고자 물-암석반응모델링을 위한 반응물의 조성은 탄산수의 화학조성을 고려하여 $Ab_{22}An_{78}$ 를 적용하였다. 즉, 대표적인 탄산수의 시료 CJ-19의 Na/Ca비는 22:78으로써, 이를 반응물인 사장석의 조성으로 적용하였다.

반응결과

이산화탄소와 사장석의 용해반응 모델링결과는 Table 5에 정리되었다. 초기 용액(Sample no. CJ-13)에 이산화탄소의 공급($P_{CO_2} = 10^{0.21}$)으로 용액의 pH는 6.48에서 4.64로 감소하게 되고 광물에 대한 포화지수값이 낮아지게 된다. 이러한 탄산수와 사장석이 반응함에 따라 pH는 점진적으로 증가됨을 보여주며, 반응된 사장석의 함량이 0.0128 mole에 이를 때, 방해석이 포화상태에 도달하게 된다. 이 때의 pH는 5.89이고 높은 Ca와 알칼리도를 갖게되며, 천부지하수와 혼합되기전의 심부탄산수의 특성에 해당된다. 이러한 심부탄산수와 천부지하수(CJ-13)와의 혼합과정에서 혼합비가 증가됨에 따라 탄산수가 화학적으로 회석되는 현상을 보여주는 반면, 심부탄산수와 천부지하수의 pH는 각각 5.89와 6.48이지만, 혼합비가 증가됨에 따라 pH는 오히려 감소하는 특성(혼합비 8:2일 때 pH 5.81; 혼합비 4:6일 때 pH 5.55)을 보여준다(Table 4). 이는 초정지역 탄산수의 pH가 화강암과의 반응을 통한 가수분해반응이 거쳤음에도 pH가 5.0이하(시료 CJ-3)까지 측정되는 이유를 설명해준다. 즉, 이는 심부에서 형성된 탄산수가 천부로 순환되면서 천부지하수와 혼합되는 과정에서도 이산화탄소의 공급은 지속적으로 이루어지고 있음을 지시한다. 혼합과정에서 이산화탄소의 공급이 없었다면 혼합비가 증가함에 따라 pH는 증가하여야 한다. 비록 K-장석, 석영, 운모류등 기타 규산염광물이 모델링에서 제외되었지만, 상기 CO_2 공급, 사장석의 용해반응, 혼합작용에 대한 모델링을 통하여 형성된 탄산수는 초정지역에서 대표적인 탄산수인 CJ-19시료와 pH, Ca, Na, HCO_3 등에서 매우 유사함을 보여준다(Table 5).

결론

초정지역 탄산수는 높은 이산화탄소분압(최대 $10^{0.31}$ atm)을 갖는 $Ca-HCO_3$ 형으로 낮은 pH와 높은 산화환경, 낮은 용존산소, 높은 알칼리도, 높은 Ca 함량, 낮은 SO_4 함량으로 특징지워진다. 이산화탄소의 기원으로서의 황화광물의 산화작용이 수반된 방해석의 용해를 고려할 수 있지만, 높은 이산화탄소 분압 및 낮은 SO_4 함량을 설명할 수 없다. 결국 초정지역 탄산수는 심부기원의 이산화탄소가 공급되어 형성된 것으로 판단된다. 그러므로 탄산수의 지화학적 특성은 화강암과의 반응에 의한 결과로 해석된다. 이산화탄소의 공급으로 낮은 pH를 갖게 된 탄산수는 화강암과의 반응을 가속시켰을 것이다. 탄산수의 높은 Ca/Na비는 알바이트와 아노사이트의 용해속도차이에 기인한 것으로 사료된다. 탄산수의 높은 NO_3 함량은 오염된 주변지하수의 혼합작용을 지시하고 있다. 미약하기는 하나 탄산수가 주변지하수에 비해 높은 온도(최대 20.8°C)를 보이고 있고, 일반

지하수의 온도조건에서 용존할 수 있는 SiO_2 함량보다 높게 함유하고 있어 심부에서는 탄산수의 온도가 높았을 가능성을 보여준다. 이는 탄산수의 기원이 심부기원 이산화탄소일 가능성을 뒷받침한다. 그러나 이에 대한 직접적으로 확인할 수 있는 헬륨동위원소의 추가적인 연구가 필요하다.

탄산수의 진화과정은 심부로 순환하는 지하수에 이산화탄소의 공급, 화강암과의 반응 및 혼합작용에 의한 회석작용으로 설명할 수 있다. 이러한 일련의 지화학반응에 대한 모델링 결과는 비록 사장석과의 반응에 국한되었지만 초정 탄산수의 형성과정에 대한 주요반응을 타당성있게 설명해 주고 있다. 특히, 초정탄산수가 진화되는 동안 화강암과의 반응 및 주변지하수와의 혼합과정에 의한 pH의 변화양상을 합당하게 모사해주고 있다. 추후 탄산수에 대한 진화과정에 결정적인 단서를 제공할 수 있는 동위원소연구가 수행된다면 탄산수의 형성과정을 보다 정량적으로 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 증강기 연구개발과제의 일환으로 수행되었으며, 부분적으로 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 1999-2-131-002-3)의 일환으로 수행되었는 바, 이에 감사한다.

참고문헌

고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영, 1999a, 증원 지역 탄산수의 지구화학적 진화, *자연환경지질*, 32, p. 469-483.
 고용권, 김천수, 배대석, 최현수, 1999b, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소, *지하수환경*, this issue.
 국립광업연구소, 1968, 광산조사연구보고, 1, p. 117-149.
 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용, 1998, 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성연구, *지하수환경*, 5, p. 177-191.
 이재영, 김철호, 이인호, 고인석, 1998, 고령지역 지하수에 대한 지화학적 연구, *지하수환경*, 5, p. 162-170.
 이종운, 전효택, 전용원, 1997, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성, *지하수환경*, 4, p. 199-211.
 이종혁, 김정환, 1971, 한국지질도 중평도폭(1:50,000) 및 도폭설명서. 자원개발연구소.
 이종혁, 이민성, 박봉순, 1980, 한국지질도 미원도폭(1:50,000) 및 도폭설명서. 자원개발연구소.
 Azaroual, M. and Fouillac, C., 1997, Experimental study and modeling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bar. *Appl. Geochem.*, 12, p. 55-73.
 Bajjali, W., Clark, I. D. and Fritz, P., 1997, The artesian thermal groundwaters of northern Jordan insights into their recharge history and age. *J. Hydrol.* 192, p. 355-382.
 Bergelson, G., Nativ, R. and Bein, A., 1999, Salinization and dilution history of ground water discharging into the Sea of Galilee, the Dead Sea Transform, Israel. *Appl. Geochem.*, 14, p. 91-118.
 Blum, A., E. and Stillings, L. L., 1995, Feldspar dissolution kinetics, in White, A. F., and Brantley, S. L., Ed., *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals.*, *Rev. Mineral.*, 31, p. 291-351.
 Brantley, S. L., 1992, Kinetics of dissolution and precipitation - Ex-

- perimental and field results. In: Kharaka, Y. K. and Maest, A. S. (Ed.), *Water-Rock Interaction, Vol. 1, Low Temperature Environments*, Proc. 7th Int'l Symp. on Water Rock Interaction, Balkema, Rotterdam, p. 3-6.
- Busenberg, E and Clemency, C. V., 1976, The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO₂ partial pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, p. 41-49.
- Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L. and Zuddas, P., 1993, Geochemistry of the high-PCO₂ waters in the Longudro, Sardina, Italy. *Appl. Geochem.*, 8, p. 153-160.
- Carothers, W. W. and Kharaka, Y. K., 1980, Stable carbon isotopes of HCO₃ in oil-field waters - implications for the origin of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 44, p. 323-332.
- Dennis, F., Andrews, J. N., Parker, A. and Poole, J., 1997, Isotopic and noble gas study of Chalk groundwater in the London Basin, England. *Appl. Geochem.* 12, p. 763-773.
- Elliot, T., Andrews, J. N. and Edmunds, W. M., 1999, Hydrochemical trends, palaeorecharge and groundwater ages in the fissured Chalk aquifer of the London and Berkshire Basins, UK. *Appl. Geochem.* 14, p. 333-363.
- Griesshaber, E., O'Nions, R. K. and Oxburgh, E. R., 1992, Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Rhine Graben and Black Forest, F. R. G., *Chem. Geol.*, 99, p. 213-235.
- He, K., Stober, I. and Bucher, K., 1999, Chemical evolution of thermal waters from limestone aquifer the Southern Upper Rhine Valley. *Appl. Geochem.*, 14, p. 223-235.
- Helgeson, H. C., Murpy, W. M. and Aagaard, P., 1984, Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solution. II. Rate constants, effective surface area and hydrolysis of feldspar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 2405-2432.
- Hem, J. D., 1989, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U.S. Geol. Surv., *Water-supply Paper 2254*, 263p.
- Hem, J. D., Roberson, C. E., Lind, C. J., and Polzer, W. L., 1973, Chemical interactions of aluminum with aqueous silica at 25°C, U. S. Geol. Surv. *Water-Supply Paper 1827-E*, 57p.
- Ishibashi, J., Sano, Y., Wakita, H., Gamo, T., Tsutsumi, M. and Sakai, H., 1995, Helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Mid-Okinawa Trough Back Arc Basin, southwest of Japan. *Chem. Geol.* 123, p. 1-15.
- Koh, Y. K., Kim, C. S., Bae, D. S., Yun, S. T., 1998, Geochemical modeling of groundwater in granitic terrain: the Yeoncheon area. *Jour. Korean Soc. Groundwater Environ.*, 5, p. 192-202.
- Lasaga, A. C., 1984, Chemical kinetics of water-rock interaction, *J. Geophys. Res.*, 89, p. 4009-4025.
- Lin, F. C. and Clemency, C. V., 1981, Dissolution kinetics of phlogopite, I. closed system, Clays and Clay minerals, 29, p. 101-106.
- Mast, M. A. and Drever, J. I., 1990, Chemical weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resour. Res.*, 26, p. 2971-2978.
- Mayo, A. L. and Muller, A. B., 1997, Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO₂ gas to a shallow ground water system. *J. Hydrol.*, 194, p. 286-304.
- Pace, T., 1978, Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural water, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42, p. 1487-1493.
- Parkhurst, D. L., 1995, User's guide to PHREEQC-A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations, U. S. Geol. Surv., *Water-Res. Invest. Report 95-4227*, 143p.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F. and Vuataz, F.-D., 1997, The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France), *Applied Geochemistry*, 12, p. 411-427.
- Reed, M. H., 1982, Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 513-528.
- Stober, I. and Bucher, K., 1999, Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. *Appl. Geochem.*, 14, p. 237-254.
- Stumm W. and Morgan, J. J., 1996, *Aquatic Chemistry*, 3rd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1022p.