

## 남한 탄산수의 지구화학적 특성과 안정동위원소 조성

### Geochemistry and Stable Isotopes of Carbonated Waters in South Korea

윤정아(Jung-A Yun)\* · 김규한(Kyu-Han Kim)\*

**요 약:** 본 연구에서는 남한에 분포하는 23개의 약수지역을 대상으로 탄산수의 수질 특성과 탄소의 기원을 연구하기 위하여 용존 이온 및 동위원소 분석연구를 수행하였다. 지질 특성별로 분류·비교된 국내 탄산수는 대체로 Ca-HCO<sub>3</sub>형에 속하며 pH는 5.3~6.3의 범위이다. 탄산수내 대부분은 양이온과 음이온의 농도가 각각 Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Si<sup>4+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>의 순이다. 탄산수의 수질 유형은 대체로 Ca-HCO<sub>3</sub>형에 해당되나 지역별로 다소 차이가 나타나 강원 지역의 선캄브리아기 변성암류 및 쥬라기 화강암지역(GI)의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형이 우세하나 전형적인 Na-HCO<sub>3</sub>형을 보여주는 경우도 있다. 경상 퇴적분지내의 중생대 퇴적암 및 화강암류 지역(GII)의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형 내지 Ca(-Mg)-HCO<sub>3</sub>형이 우세하다. 옥천 변성퇴적암류 및 화강암류 지역(GIII)의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형 내지 Ca(-Na)-HCO<sub>3</sub>형을 보여준다. 산소 및 수소 동위원소 분석 결과, 탄산수의 기원은 탄산수 지역 부근의 순환수 기원이며 지형 특성에 따라 동위원소 고도 효과 및 위도 효과를 반영하고 있다. 탄산수의 탄산이온의 탄소의 δ<sup>13</sup>C(PDB)값은 -6.2~0.0 ‰ 범위이며, 그 기원은 대수층인 지층내 탄산염암 또는 탄산염 광물의 용해에서 유래한 무기기원 탄소로 해석된다.

**Abstract :** Geochemical and isotopic analyses were carried out to investigate hydrochemical characteristics, source of carbon species in the carbonated waters in South Korea. Most Korean carbonated waters from different geologic settings are characterized by a Ca-HCO<sub>3</sub> type with a relatively low pH range from 5.3 to 6.3 (avg. 6.0). The concentrations of cations and anions in the carbonate waters are in the order of Ca<sup>2+</sup>>Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Si<sup>4+</sup>>Fe<sup>2+</sup>>K<sup>+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>Cl<sup>-</sup>, respectively. The HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion is more enriched in the carbonated water from the sedimentary rock and granitic rock of Mesozoic age in the Gyeongsang basin(GII) and the Precambrian metamorphic rock and Jurassic granitic rocks of the Gyeonggi massif in the Gangwon province(GI) than those of the meta-sedimentary rock and granite in the Ongcheon zone(GIII). Based on the oxygen and hydrogen isotopic data, the carbonated waters are derived from the meteoric water, showing apparent latitude and altitude effects. The δ<sup>13</sup>C values of carbon species in the carbonated water are in between -6.23 and 0.0 ‰, suggesting inorganic source of carbon originated from the carbonate mineral and carbonate rock in the aquifer.

## 서 론

지하수의 이용 증대와 환경에 대한 관심도가 높아지면서 온천수를 포함하여 국내의 지하수에 대한 연구가 최근에 활발히 수행되어 왔으며(이종운 등, 1997; 성익환 등, 1998; 윤성택 등, 1998) 수리 지구화학적 특성이 점차 밝혀지고 있다. 탄산수는 특이한 물맛과 다양한 이온을 함유하는 특성을 가지고 있다. 이러한 용존이온의 지화학적 특성을 파악하고 탄산수의 생성 메카니즘을 밝히고자하는 연구가 일부 지역에 대해 수행되어 왔으며(고용권 등, 1999a, 1999b, 1999c, 1999e; 정찬호, 정기영, 1999) 최근 탄산수의 지화학적 특성과 안정 동위원소 연구에 관심이 증대되고 있다.

본 연구는 남한에 분포하고 있는 탄산수에 대한 전반적인 지화학적 특성 및 동위원소 특성을 연구하기 위하여 탄산수 용출지역을 지질별로 분류하여 그 특성을 비교 검토하였다. 남한에 분포하고 있는 주요 탄산 약수지역의 탄산수와 동일 지역

의 지하수 및 지표수 시료에 대한 현장 측정 및 화학 분석을 통해 전반적인 수질 특성을 검토하고, 산소, 수소, 탄소의 안정 동위원소비 분석을 실시하여 탄산수의 기원과 탄산수에 다양 포함되어 있는 탄산이온의 탄소의 기원을 고찰하였다.

### 탄산수 용출지역의 지질 특성

지리적으로, 탄산수의 산출지역은 강원도 일대, 경상남북도 일대 및 충청북도 일대로 대분되며, 본 연구에서는 탄산수의 산출 지역별 지질 특성에 따라 3개의 그룹으로 나누어 비교 검토하였다. 그룹 I(GI)은 강원 지역의 선캄브리아기 변성암류 및 쥬라기 화강암지역, 그룹 II(GII)는 경상퇴적분지내의 중생대 퇴적암류 및 화강암류 지역이며 그룹 III(GIII)은 옥천 변성 퇴적암류 및 화강암류 지역이다(Table 1).

그룹 I 지역의 탄산수는 주로 선캄브리아기 변성암류인 편마암류지역(남전약수, 방동약수, 추곡약수)과 화강암류지역(방아다리약수, 신약수, 갈천·삼봉 약수, 오색약수, 후곡약수 등)에서 용출되고 있다.

그룹 II 지역의 탄산수는 경상 퇴적분지내 경상누층군의 퇴적암 세일 지층(신촌약수, 황수탕약수, 신안약수 등)과 이를 관

\*이화여자대학교 과학교육과(Department of Science Education, Ewha Womans Univ., Seoul 120-750, Korea)

Table 1. Geological groupings and locations for representative carbonated water

| Geological grouping   | Sample No. | Location    | Rock types                              |
|---|------------|-------------|---|
| G I Precambrian metamorphic rock and Jurassic granite in the Gyunggi massif. (Gangwon province) | M1         | Namjeon     | Precambrian banded gneiss               |
|   | M2         | Sin         | Jurassic (?) biotite granite            |
|   | M3         | Bangdong    | Precambrian banded biotite gneiss       |
|   | M4         | Bangadari   | Jurassic (?) biotite granite            |
|   | M5         | Galcheon    | Jurassic biotite granite                |
|   | M6         | Osaeg       | Jurassic biotite granite                |
|   | M7         | Chugok      | Precambrian banded gneiss               |
|   | M8         | Sambong     | Jurassic biotite granite                |
|   | M9         | Hugok       | Jurassic biotite granite                |
| G II Mesozoic sedimentary rock and granitic rock in the Gyungsang basin.                        | M10        | Sinchon     | Cretaceous sedimentary rock             |
|   | M11        | Dalgi       | Jurassic biotite granite                |
|   | M12        | Ojeon       | Precambrian meta-sedimentary rock       |
|   | M13        | Dunai       | Jurassic granite                        |
|   | M14        | Ougok       | Jurassic granite and hornblende granite |
|   | M15        | Madangdudle | Cretaceous or Jurassic granite          |
|   | M16        | Bangagol    | Cretaceous or Jurassic granite          |
|   | M17        | Wijeong     | Cretaceous or Jurassic granite          |
|   | M18        | Gasan       | Cretaceous or Jurassic granite          |
|   | M19        | Whangsutang | Sandstone and shale                     |
|   | M20        | Sinan       | Cretaceous siltstone and shale          |
|   | M21        | Pugang      | pre-Jurassic biotite schist             |
|   | M22        | Myungam     | Jurassic porphyritic granite            |
| G III Meta-sedimentary rock and granite in the Ogneon zone.                                     | M23        | Chojeong    | Jurassic(?) porphyritic granite         |

입한 백악기 또는 쥐라기의 화강암류 지역(마당두들·방가골·위정·가산약수 등)과 쥐라기 화강암류 지역(두내약수, 달기약수, 우곡약수)에서 산출되고 있다. 황수탕약수는 탄산수가 아니지만 지질별 분류상 그룹 II에 포함시켰다.

그룹 III 지역의 탄산수는 주로 옥천 지향사대 내의 쥐라기 화강암체(부강약수, 명암약수, 초정약수)에서 산출되고 있다.

### 현장측정 및 분석방법

1999년 2월 9일부터 1999년 2월 24일까지 전국 탄산 약수 산출지역에서 채취한 탄산수 23점과 탄산수와의 비교·연구를 위해 동일지역에서 지표수 또는 지하수 23점의 시료(Fig. 1)에 대하여 현장측정 및 용존 이온농도를 분석 하였다. 탄산수 부근의 일반 지하수 및 지표수는 대부분 탄산수의 채수지로부터 20 m 거리 이내에서 채취하였다.

시료들의 수소이온농도, 산화환원전위 및 온도는 pH meter(Orion 290A)로 현장에서 측정하였고 TDS는 총 용존이온의 함량으로 정의되므로 용존이온 농도를 통해 이론적으로 계산하였다.

음이온 분석시료는 채수 즉시 필터링하여 50 ml 폴리프로필렌병에 가득 담아 공기가 들어가지 않도록 한 후 밀봉하여 냉장 보관하였다. 양이온 분석용 시료는 필터링한 후 질산을 가하여 pH 2 이하가 되도록 하여 시료의 변질을 방지하고자 하였다. 본 연구에서 탄산수의  $\text{HCO}_3^-$  함량은 0.5 N 농도의 HCl로, 일반 지하수 및 지표수의  $\text{HCO}_3^-$  함량은 0.02 N 농도의 HCl로 적정하여 당일 분석하였다. 그러나 현장측정을 실시하지 않은 오류로  $\text{CO}_2$  등의 유출에 의한 분석오차가 발생하여

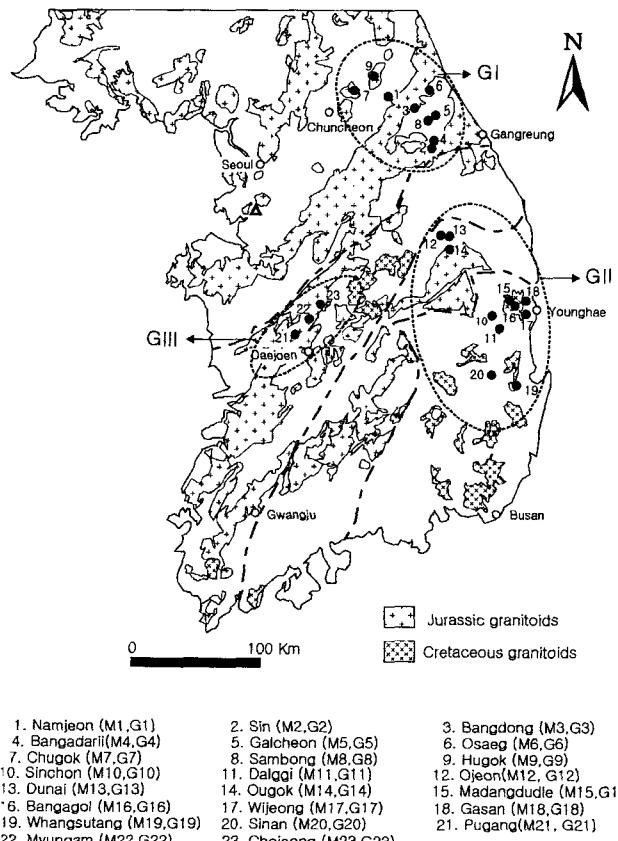


Figure 1. The location map of sampling sites and regional geologic map of South Korea.

$\text{HCO}_3^-$ -함량은 분석치 대신에 다시 이론적으로 그 함량을 계산한 것이다. 즉, 제시된 화학분석 결과 외에는 다른 이온들이 극히 많았다고 가정하고 charge balance를 이용하여  $\text{HCO}_3^-$  함량을 계산하였다.

탄소동위원소 분석을 위하여 탄산이온의 농도가 높은 탄산수 중 14개 지점의 시료를 대상으로 현장에서  $\text{SrCl}_2$ 를 이용하여 침전시켰으며 이를 여과 건조시켜  $\text{SrCO}_3$  분말시료를 얻었다.

양이온은 이화여자대학교 지구과학 전공 지구화학 실험실의 유도결합쌍 프라즈마 원자방출분광분석기(Perkin-Elmer사 ICP-AES)로 분석하였고, Na와 K원소는 서울대학교 자원공학과의 AAS(Atomic Absorption Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 음이온은 전북대학교 지구환경과학과 실험실의 이온 크로마토그래피(IC-DX500)로 분석되었다.

산소( $\delta^{18}\text{O}$ ), 수소( $\delta\text{D}$ ) 그리고 탄소( $\delta^{13}\text{C}$ )동위원소의 분석은 고려대학교 전략광물자원연구센터 동위원소분석실의 FINNIGAN 사의 MAT252를 이용하였고, 산소 및 수소동위원소 분석결과는 V-SMOW 표준시료와 비교된 ‰로 표현하였다. 분석의 정밀도는 산소동위원소  $\pm 0.1\text{‰}$ , 수소동위원소는 약  $\pm 1\text{‰}$ 이다.

탄소 동위원소 분석의 경우, 탄산수에서 얻은  $\text{SrCO}_3$  분말시료를 100%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 와 반응시켜 발생된  $\text{CO}_2$ 가스를 이용하여 분석하였다. 분석결과는 PDB 표준시료와 비교된 ‰로 표현되었으며 분석의 정밀도는  $\pm 0.05\text{‰}$ 이다.

### 수질 특성

남한에서 산출되는 약수는 대체로 탄산수에 해당되며 탄산수의 수질 특성과 탄산수의 지질그룹별 특성을 비교하고 탄산수

수 용출지역과 동일한 지역의 지표수 및 지하수와도 비교 검토 하였다. 그러나 약수 중 산성수의 특성을 보이는 황수탕약수(M24)는 탄산수의 평균 이온 농도값을 계산하는 경우에는 제외시켰으나 편의상 산출 지질 특성에 따라 그룹 II(GII)에 포함시켰다.

### 물리적 특징

탄산수와 탄산수 용출 지역 부근의 지표수 및 지하수에 대한 pH, Eh, 전기전도도 및 TDS, 온도등의 측정결과는 Table 2와 같다.

탄산수의 pH 5.3~6.3의 범위를 보이며, 주변 지표수 또는 지하수는 5.9~7.9의 pH범위를 갖는다. 그룹 I의 pH 평균값은 6.0으로 그룹 II(평균 5.8)와 그룹 III(평균 5.8)에 비해 다소 높은 값을 보여준다.

탄산수의 Eh값은 45~262 mV(평균 128 mV)이다. 초정약수(M23)의 탄산수가 가장 높은 Eh값(262 mV)을 가지며 부강약수(M21)의 탄산수가 가장 낮은 값(45 mV)을 보인다. 탄산수 부근의 지하수 및 지표수의 경우, Eh값은 19~292 mV(평균 176 mV)의 범위를 갖는다.

편의상 그룹 II에 포함시킨 황수탕약수(M19)는 다른 탄산수 외는 전혀 다른 pH가 2.3의 강한 산성의 값을 보이며, Eh값도 매우 높은 값(420 mV)을 나타낸다(Table 2).

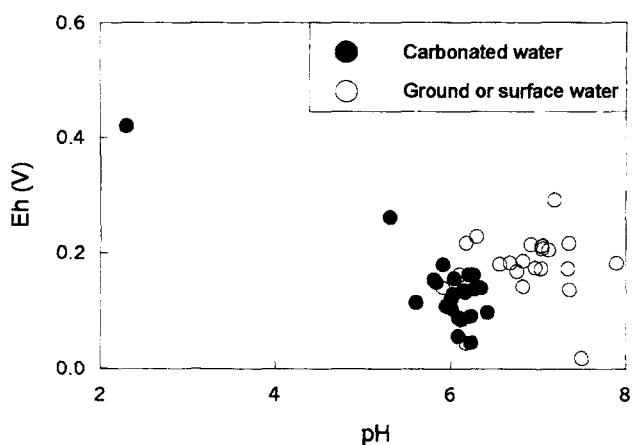
탄산수에 대한 pH와 Eh의 상관관계를 살펴보면 대체적으로 pH가 감소할수록 Eh가 증가하는 경향을 보여준다(Fig. 2). 이는 탄산수의 형성 과정에서 산화-환원 반응이 각 탄산수의 pH 와 무관하지 않음을 보여주는 것이다. 주요 양이온의 농도분포

Table 2. The results of field measurements for carbonated water, groundwater and surface water samples

| Location | Sample No.  | pH  | Eh (mV) | TDS (mg/l) | T (°C) | Sample No. | pH      | Eh (mV) | TDS (mg/l) | T (°C) |                  |  |
|----------|-------------|-----|---------|------------|--------|------------|---------|---------|------------|--------|------------------|--|
|          |             |     |         |            |        |            |         |         |            |        | Carbonated water |  |
| G I      | Namjeon     | M1  | 6.0     | 104.1      | 1151.6 | 6.3        | G1(sw)  | 7.2     | 291.6      | 50.5   | N.D.             |  |
|          | Sin         | M2  | 6.0     | 156.2      | 716.6  | 2.3        | G2(gw)  | 7.0     | 174.5      | 31.4   | 5.2              |  |
|          | Bangdong    | M3  | 5.8     | 153.7      | 958.7  | 7.9        | G3(sw)  | 6.8     | 168.8      | 21.6   | 10.3             |  |
|          | Bangadari   | M4  | 5.8     | 149.0      | 900.9  | 3.6        | G4(sw)  | 6.6     | 180.5      | 19.4   | 1.2              |  |
|          | Galcheon    | M5  | 6.0     | 129.2      | 1413.7 | 3.7        | G5(sw)  | 7.1     | 207.6      | 23.9   | 7.6              |  |
|          | Osaeg       | M6  | 6.0     | 121.9      | 1763.7 | N.D.       | G6(gw)  | 6.8     | 186.7      | 21.1   | N.D.             |  |
|          | Chugok      | M7  | 6.1     | 85.2       | 1209.7 | 6.3        | G7(sw)  | 7.4     | 136.9      | 25.1   | 3.6              |  |
|          | Sambong     | M8  | 6.2     | 136.0      | 840.3  | 2.0        | G8(gw)  | 6.2     | 218.1      | 72.1   | 4.3              |  |
|          | Hugok       | M9  | 6.3     | 137.8      | 1119.8 | 5.0        | G9(sw)  | 7.1     | 205.3      | 46.4   | 7.2              |  |
|          | Sinchon     | M10 | 6.2     | 90.6       | 2208.4 | N.D.       | G10(sw) | 7.0     | 212.2      | 33.1   | N.D.             |  |
| G II     | Dalaggi     | M11 | 6.4     | 97.8       | 2598.8 | N.D.       | G11(sw) | 7.3     | 172.6      | 292.5  | N.D.             |  |
|          | Ojeon       | M12 | 5.6     | 114.4      | 665.5  | N.D.       | G12(gw) | 6.1     | 163.2      | 49.1   | N.D.             |  |
|          | Dunai       | M13 | 6.1     | 56.6       | 2056.0 | N.D.       | G13(gw) | 5.9     | 140.3      | 115.3  | N.D.             |  |
|          | Ougok       | M14 | 5.9     | 108.2      | 1224.6 | 9.7        | G14(gw) | 6.8     | 142.6      | 44.0   | 6.8              |  |
|          | Madangdudle | M15 | 6.2     | 131.9      | 1920.7 | 12.3       | G15(gw) | 7.5     | 18.5       | 34.0   | 8.0              |  |
|          | Bangagol    | M16 | 6.1     | 88.3       | 1621.0 | 6.4        | G16(sw) | 7.3     | 217.0      | 32.7   | 5.2              |  |
|          | Wijeong     | M17 | 6.3     | 162.2      | 1508.4 | 7.5        | G17(gw) | 7.9     | 182.0      | 151.8  | N.D.             |  |
|          | Gasan       | M18 | 6.2     | 163.9      | 1252.6 | N.D.       | G18(sw) | 7.0     | 173.3      | 119.3  | N.D.             |  |
|          | Whangsutang | M19 | 2.3     | 420.3      | 2284.6 | 10.2       | G19(gw) | 6.9     | 214.9      | 168.7  | 12.6             |  |
|          | Sinan       | M20 | 6.3     | 140.0      | 1373.7 | 9.9        | G20(gw) | 7.0     | 213.0      | 210.5  | 9.2              |  |
| G III    | Pugang      | M21 | 6.2     | 44.9       | 1542.1 | 9.7        | G21(sw) | 6.2     | 44.7       | 290.7  | 9.2              |  |
|          | Myungam     | M22 | 5.9     | 179.7      | 481.1  | 11.1       | G22(gw) | 6.7     | 183.2      | 39.4   | 7.0              |  |
|          | Chojeong    | M23 | 5.3     | 262.1      | 135.7  | 7.7        | G23(gw) | 6.3     | 229.3      | 111.5  | 13.3             |  |

N.D.=not determined ; gw=groundwater ; sw=surface water

## 남한 탄산수의 지구화학적 특성과 안정동위원소 조성



**Figure 2.** Plot of pH vs. Eh of the carbonated water and ground or surface water samples in South Korea.

에서 보여지는 바와 같이 산화-환원 반응에 주요 역할을 하는 Fe의 함량과 Eh값도 전반적으로 역비례 관계를 보이고 있어 산화-환원 반응이 탄산수의 pH에 영향을 주었을 가능성을 뒷받침해 주고 있다.

탄산수의 TDS값은 136~2599 mg/l(평균 1346 mg/l)로 기존에 보고된 국내 화강암질 암체내 지표수 및 지하수의 TDS값인 57~242 mg/l(이종운 등, 1997)에 비해 상당히 높은 값을

보여준다. 탄산수 주변의 지표수 및 지하수의 TDS값은 19~293 mg/의 범위를 보인다.

산출지역별로, 경상 퇴적분지내의 퇴적암 및 화강암 지역(GII)에서 산출되는 약수의 TDS는 높은 값(평균 1701 mg/l)을 보이며 그 다음으로 강원지역 선캄브리아기 변성암류 및 쥐라기 화강암지역(GI)의 TDS의 평균값은 1119 mg/l이고 육천 변성퇴적암류 및 화강암류지역(GIII)이 평균 720mg/l의 값을 보여준다.

### 주요 음이온 농도 분포

이온농도는 탄산수와 지하수 및 지표수 사이에서 현저한 차이가 나타났으며 탄산수의 경우 용존 이온 농도가 지역별로 다양하게 나타나고 있다(Table 3).

$\text{HCO}_3^-$  이온 : 현장에서 측정을 하지 않은 오류로 분석 오차가 발생하여 다시 이론적으로 그 함량을 계산하였다. 남한의 탄산수의 수질 특성 중 가장 뚜렷한 특징은 높은  $\text{HCO}_3^-$  농도이다. 탄산수내  $\text{HCO}_3^-$  이온의 농도가 최소 48 mg/l에서 최대 1912 mg/l로 그 농도범위가 다양하며(평균 930 mg/l) 이 중에서 신촌, 달기, 두내, 마당두들약수(M10, M11, M13, M15)들은  $\text{HCO}_3^-$  이온농도가 1400 mg/l 이상으로 높게 나타나고 있다.

주변 지질 그룹별로 볼 때, GII의 탄산수의 평균 농도가 1180 mg/l으로 가장 높다. GI의 탄산수의  $\text{HCO}_3^-$ 의 평균 농도가 800

**Table 3.** Chemical compositions of carbonated water, groundwater and surface water

| Sample No.              | Anions (mg/l) |      |               |               |                |        |       | Cations (mg/l) |       |       |      |       |        |       |       |      |      |
|-------------------------|---------------|------|---------------|---------------|----------------|--------|-------|----------------|-------|-------|------|-------|--------|-------|-------|------|------|
|                         | F             | Cl   | $\text{NO}_3$ | $\text{SO}_4$ | $\text{HCO}_3$ | Ca     | K     | Mg             | Na    | Si    | Fe   | Al    | Ba     | Zn    | Mn    | Cr   |      |
| <b>Carbonated water</b> |               |      |               |               |                |        |       |                |       |       |      |       |        |       |       |      |      |
| M1                      | 0.21          | 4.41 | n.d.          | 2.3           | 863.3          | 130.0  | 11.2  | 74.0           | 18.6  | 28.3  | 17.1 | 0.016 | 1.710  | 0.008 | 0.55  | n.d. |      |
| M2                      | 0.14          | 8.92 | 29.8          | 6.6           | 488.9          | 114.0  | 7.1   | 22.5           | 22.6  | 10.9  | 4.4  | 0.029 | 0.158  | n.d.  | 0.59  | n.d. |      |
| M3                      | 0.18          | 3.36 | 0.0           | 6.5           | 697.2          | 187.0  | 4.1   | 16.6           | 6.1   | 20.8  | 15.2 | 0.013 | 0.085  | 0.038 | 1.43  | 0.03 |      |
| M4                      | n.d.          | 1.08 | n.d.          | 9.0           | 664.9          | 142.0  | 4.6   | 33.8           | 10.9  | 16.2  | 17.5 | 0.011 | 0.229  | 0.033 | 0.65  | n.d. |      |
| GI                      | M5            | 0.36 | 4.11          | n.d.          | 23.1           | 1013.3 | 269.0 | 4.1            | 21.4  | 29.2  | 30.7 | 16.9  | 0.039  | 0.062 | 0.086 | 1.38 | 0.06 |
|                         | M6            | 5.50 | 9.18          | 0.0           | 22.9           | 1203.9 | 41.9  | 37.0           | n.d.  | 400.0 | 36.9 | 4.8   | 1.140  | 0.115 | 0.030 | 0.46 | n.d. |
|                         | M7            | 3.36 | 4.26          | n.d.          | 6.5            | 870.8  | 226.0 | 3.7            | 8.4   | 37.5  | 22.3 | 23.8  | 0.621  | 0.023 | 0.075 | 2.36 | 0.20 |
|                         | M8            | 1.68 | 3.36          | n.d.          | 16.5           | 586.1  | 147.0 | 7.1            | 13.2  | 17.6  | 27.8 | 17.8  | 0.739  | 0.035 | 0.035 | 1.23 | 0.08 |
|                         | M9            | 1.23 | 3.48          | n.d.          | 5.6            | 808.0  | 229.0 | 7.4            | 8.2   | 20.4  | 26.8 | 8.9   | 0.078  | 0.102 | 0.076 | 0.41 | n.d. |
|                         | M10           | n.d. | 36.45         | n.d.          | 31.6           | 1560.7 | 269.0 | 19.0           | 54.9  | 192.0 | 31.5 | 11.7  | 0.022  | 0.122 | 0.100 | 1.56 | 0.05 |
|                         | M11           | 0.48 | 24.88         | n.d.          | 26.5           | 1912.4 | 300.0 | 17.8           | 122.0 | 156.0 | 29.2 | 8.8   | 0.034  | 0.164 | 0.124 | 1.22 | n.d. |
|                         | M12           | 0.10 | 4.06          | n.d.          | 13.9           | 455.4  | 59.8  | 9.2            | 26.3  | 25.9  | 32.9 | 37.0  | 0.042  | 0.074 | n.d.  | 0.86 | n.d. |
|                         | M13           | 0.48 | 5.91          | n.d.          | 0.8            | 1504.7 | 421.0 | 3.7            | 10.6  | 46.5  | 38.3 | 22.3  | 0.164  | 0.013 | 0.163 | 1.36 | 0.20 |
|                         | M14           | n.d. | 13.92         | n.d.          | 25.3           | 857.4  | 202.0 | 5.6            | 28.8  | 40.1  | 33.9 | 16.0  | n.d.   | 0.076 | 0.076 | 1.56 | 0.10 |
| GII                     | M15           | n.d. | 11.64         | n.d.          | 14.4           | 1410.3 | 281.0 | 13.8           | 65.0  | 79.9  | 29.5 | 13.5  | n.d.   | 0.288 | 0.138 | 1.36 | 0.08 |
|                         | M16           | n.d. | 33.10         | 1.2           | 5.3            | 1169.0 | 257.5 | 4.3            | 61.8  | 36.9  | 36.0 | 15.1  | n.d.   | 0.321 | 0.097 | 0.60 | n.d. |
|                         | M17           | 0.15 | 9.36          | n.d.          | 18.4           | 1104.7 | 232.9 | 3.4            | 47.5  | 67.2  | 18.8 | 4.9   | n.d.   | 0.168 | 0.086 | 1.03 | n.d. |
|                         | M18           | 0.12 | 9.15          | 2.0           | 18.4           | 901.2  | 273.1 | 3.1            | 15.2  | 11.2  | 19.1 | n.d.  | n.d.   | 0.024 | 0.100 | n.d. | n.d. |
|                         | M19           | n.d. | 14.60         | n.d.          | 1560.0         | n.d.   | 27.0  | 2.8            | 15.3  | 10.0  | 54.2 | 553.0 | 80.000 | 0.570 | 3.930 | 6.24 | 0.60 |
|                         | M20           | 0.75 | 45.45         | n.d.          | 51.1           | 920.5  | 234.5 | 4.0            | 39.1  | 54.4  | 21.5 | 1.3   | 0.010  | 0.073 | 0.086 | 0.92 | n.d. |
|                         | M21           | 1.68 | 6.72          | n.d.          | 8.4            | 1113.7 | 281.0 | 3.9            | 15.4  | 63.3  | 32.5 | 14.1  | 0.111  | 0.031 | 0.092 | 1.16 | 0.07 |
| GIII                    | M22           | 1.11 | 14.70         | 1.6           | 17.1           | 312.4  | 57.0  | 4.7            | 9.0   | 48.1  | 10.3 | 3.9   | 0.132  | 0.050 | n.d.  | 0.75 | n.d. |
|                         | M23           | 0.02 | 17.7          | 28.4          | 10.8           | 48.2   | 23.9  | 3.5            | 2.2   | 11.2  | 15.2 | n.d.  | 0.164  | 0.021 | n.d.  | 0.16 | n.d. |

Table 3. Continued.

| Sample No.                          | Anions (mg/l) |       |                 |                 |                  |      |     | Cations (mg/l) |      |      |       |       |       |       |      |      |      |
|-------------------------------------|---------------|-------|-----------------|-----------------|------------------|------|-----|----------------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
|                                     | F             | Cl    | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> | HCO <sub>3</sub> | Ca   | K   | Mg             | Na   | Si   | Fe    | Al    | Ba    | Zn    | Mn   | Cr   |      |
| <b>Groundwater or surface water</b> |               |       |                 |                 |                  |      |     |                |      |      |       |       |       |       |      |      |      |
| G1                                  | 0.05          | 1.4   | 0.4             | 2.0             | 27.0             | 4.0  | 0.6 | 1.9            | 3.6  | 9.6  | n.d.  | 0.006 | 0.010 | n.d.  | n.d. |      |      |
| G2                                  | 0.16          | 1.0   | 0.3             | 1.0             | 16.0             | 4.9  | 0.5 | n.d.           | 1.3  | 6.3  | n.d.  | 0.003 | n.d.  | n.d.  | n.d. |      |      |
| G3                                  | 0.00          | 1.9   | 5.1             | 5.5             | n.d.             | 2.8  | 0.7 | n.d.           | 1.2  | 4.4  | n.d.  | 0.004 | n.d.  | n.d.  | n.d. |      |      |
| G4                                  | 0.00          | 0.8   | 3.2             | 2.5             | 5.2              | 3.3  | 0.5 | n.d.           | 0.7  | 3.2  | n.d.  | 0.017 | 0.006 | n.d.  | n.d. |      |      |
| GI                                  | G5            | 0.16  | 1.3             | 3.3             | 6.3              | 3.1  | 4.3 | 0.8            | n.d. | 0.8  | 3.8   | n.d.  | 0.002 | 0.008 | n.d. | n.d. |      |
| G6                                  | 0.45          | 3.0   | 4.4             | 4.3             | n.d.             | 2.3  | 0.5 | n.d.           | 2.0  | 4.1  | n.d.  | n.d.  | 0.008 | 0.13  | n.d. | n.d. |      |
| G7                                  | 0.00          | 1.1   | 4.2             | 8.4             | 0.5              | 4.1  | 1.1 | n.d.           | 1.1  | 4.6  | n.d.  | n.d.  | 0.013 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G8                                  | 0.25          | 1.6   | 2.1             | 8.1             | 37.7             | 15.2 | 0.7 | 0.5            | 1.4  | 4.6  | n.d.  | 0.020 | 0.009 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G9                                  | 0.36          | 1.5   | 2.9             | 2.4             | 22.9             | 8.7  | 0.4 | n.d.           | 1.6  | 5.2  | n.d.  | 0.007 | 0.010 | 0.51  | n.d. | n.d. |      |
| G10                                 | n.d.          | 3.1   | 4.1             | 5.4             | 7.6              | 5.5  | 0.9 | n.d.           | 2.0  | 4.5  | n.d.  | 0.051 | 0.005 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G11                                 | 0.06          | 7.8   | 5.2             | 10.2            | 192.2            | 43.0 | 4.6 | 8.4            | 16.4 | 4.6  | n.d.  | 0.001 | 0.049 | n.d.  | 0.04 | n.d. |      |
| G12                                 | n.d.          | 4.4   | 10.1            | 12.6            | 1.5              | 5.6  | 7.2 | 0.2            | 2.1  | 5.5  | n.d.  | 0.000 | 0.019 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G13                                 | 0.26          | 12.4  | 26.0            | 31.6            | 5.4              | 20.0 | 4.5 | 1.8            | 6.0  | 7.1  | n.d.  | 0.000 | 0.044 | 0.11  | 0.04 | n.d. |      |
| GII                                 | G14           | n.d.  | 3.1             | 8.1             | 13.9             | 2.4  | 8.9 | 1.3            | n.d. | 1.6  | 4.7   | n.d.  | 0.001 | 0.005 | n.d. | n.d. | n.d. |
| G15                                 | n.d.          | 3.7   | 3.7             | 4.2             | 9.1              | 6.2  | 0.5 | 0.0            | 1.6  | 5.0  | n.d.  | n.d.  | 0.009 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G16                                 | 0.11          | 3.1   | 3.1             | 3.6             | 9.2              | 5.4  | 0.4 | 0.2            | 1.7  | 6.0  | n.d.  | n.d.  | 0.006 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G17                                 | 0.23          | 8.3   | 3.0             | 6.3             | 87.7             | 30.9 | 0.5 | 1.8            | 3.5  | 9.6  | n.d.  | 0.005 | 0.033 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G18                                 | 0.15          | 8.0   | 6.6             | 9.2             | 60.8             | 21.3 | 1.8 | 3.8            | 2.8  | 4.8  | n.d.  | n.d.  | 0.046 | 0.05  | n.d. | n.d. |      |
| G19                                 | 0.18          | 4.3   | n.d.            | 81.4            | 23.4             | 28.2 | 3.1 | 4.9            | 5.4  | 15.5 | 0.512 | 0.046 | 0.020 | 0.44  | 1.27 | n.d. |      |
| G20                                 | 0.34          | 75.2  | 7.3             | 23.8            | 34.4             | 35.9 | 3.8 | 8.7            | 16.4 | 4.5  | n.d.  | n.d.  | 0.027 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |
| G21                                 | 0.78          | 19.2  | 113.0           | 13.6            | 54.5             | 43.9 | 7.9 | 5.3            | 17.0 | 15.6 | 0.057 | 0.000 | 0.005 | 0.03  | n.d. | n.d. |      |
| GIII                                | G22           | 0.20  | 5.2             | 7.1             | 5.2              | 6.1  | 7.5 | 1.0            | n.d. | 1.9  | 5.3   | n.d.  | 0.07  | 0.009 | n.d. | n.d. | n.d. |
| G23                                 | 0.22          | 30.23 | 38.0            | 18.9            | n.d.             | 15.2 | 1.3 | 0.3            | 15.1 | 16.4 | n.d.  | 0.05  | 0.004 | n.d.  | n.d. | n.d. |      |

mg/l이고 그 다음으로 GIII(491 mg/l)의 순이다.

탄산 약수터 주변의 지표수 및 지하수의 경우 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 탄산수에 비해 낮은 값을 보이며 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 평균 농도는 30 mg/l이다. 달기, 위정, 가산, 부강약수 부근의 지하수(G11, G17, G18, G21)에는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 55 mg/l 이상으로 일반 지하수에 비해 높은 값을 보이고 있어 주변 탄산수의 영향을 받은 것으로 사료된다.

F<sup>-</sup> 이온 : 탄산수내의 F<sup>-</sup> 이온의 평균농도는 1.0 mg/l이다. 추곡약수(M7)는 5.5 mg/l로 음용수 기준치(1.5 mg/l)를 크게 초과하고 있다. 산출 지질별로는 GI(평균 1.6 mg/l)에서 가장 높게 나타나며 그 다음으로 GIII(0.8 mg/l)에서 높게 나타난다.

탄산수 부근의 일반 지하수 및 지표수의 F<sup>-</sup> 이온 평균농도는 0.2 mg/l이며, 부강약수(M21) 부근의 지표수에서 농도 0.8 mg/l를 보인다.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 : 대부분의 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 암석과의 반응에 의한 것이라기보다 유기물의 산화, 생활하수나 축산폐기물 등의 인위적 오염기원에서 유래된다. 음용수 기준치(45 mg/l 이하)와 비교해 볼 때 대부분의 탄산수가 기준치 이하로 낮게 나타나며 탄산수의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 평균함량은 10.4 mg/l이다. 그러나 초정약수(M23)는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 38.0 mg/l 이상이며 신약수(M2)도 29.8 mg/l로 다소 높은 값을 보인다.

Cl<sup>-</sup> 이온 : 탄산수에서 Cl<sup>-</sup> 이온의 평균농도는 9.2 mg/l이고 신안약수(M20)에서 최대함량(45.5 mg/l)을 보인다. 탄산수 부근 지하수 및 지표수의 Cl<sup>-</sup> 이온 평균농도는 9.3 mg/l이고 신안약수 부근 지하수(G20)에서 최대함량(75.2 mg/l)을 보인다.

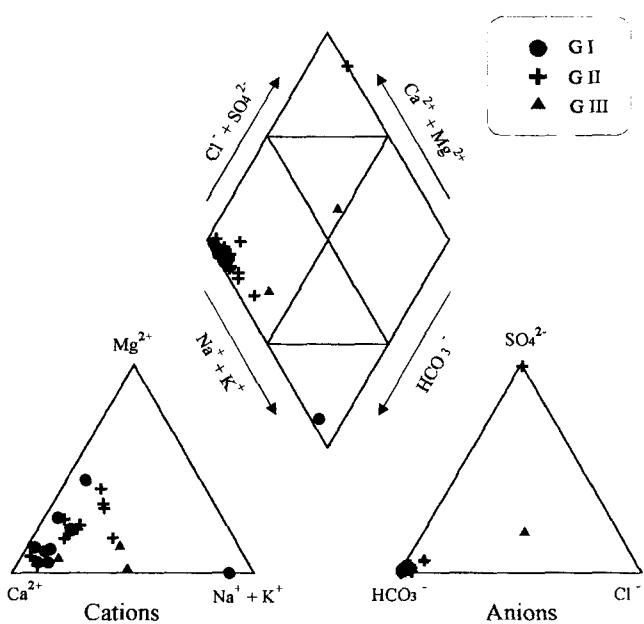
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 : 물 속의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>는 주로 황화광물의 산화작용 또는 황산염 광물의 용해에서 유래될 수 있다. 황수탕약수를 제외한 탄산수에서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 평균농도는 16.0 mg/l이고 탄산수 부근 일반지하수 및 지표수의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 평균농도는 10.4 mg/l이다.

황수탕약수(M19)의 경우, 음용수 기준치(200 mg/l이하)에 비해 약 7배가 넘는 대단히 높은 농도(1560 mg/l)이다. 부근 지하수의 이들 농도도 다른 지역에 비해 높은 농도(81.4 mg/l)를 보인다. 황수탕약수의 pH는 2.4이고 Eh는 420 mV, Fe함량은 553.0 mg/l인 것으로 보아 탄산수가 아닌 황화광물 특히 황철석(FeS<sub>2</sub>)이 산화 반응하여 진행된 산성수이다. 따라서 약수의 활용에 있어서 문제점이 있는 것으로 사료된다.

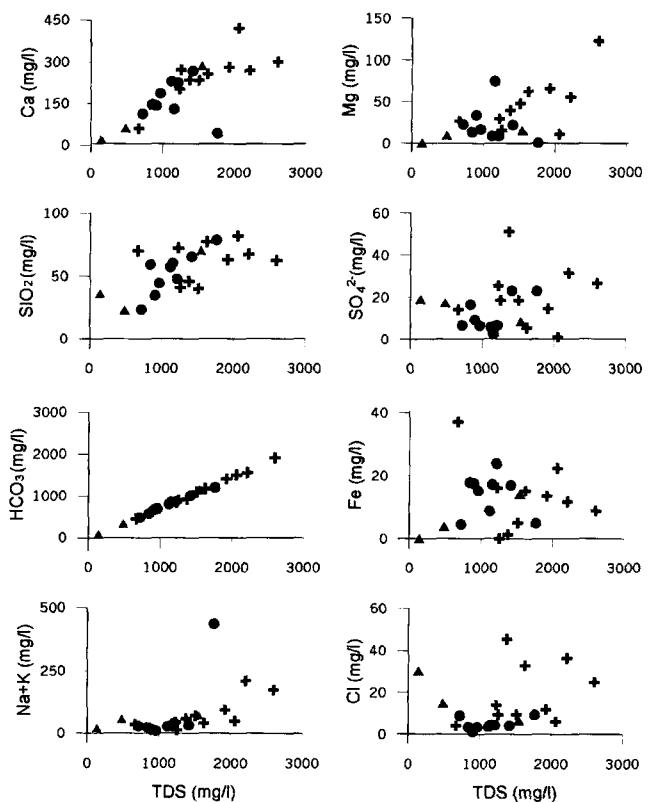
#### 주요 양이온의 농도 분포

Ca<sup>2+</sup> 이온 : Ca<sup>2+</sup> 이온은 주로 돌로마이트, 석고 등의 조화용해(congruent solution) 또는 Ca를 포함하는 규산염광물의 비조화용해(incongruent solution)에 의해 자연수 내로 공급된다. Ca<sup>2+</sup>이온은 탄산수내 용존 양이온 성분 중 가장 높은 농도를 보여주는 원소이다. 최소 15.2 mg/l에서 최대 421.0 mg/l로 그 농도범위도 다양하다. 본 연구에 이용된 전체 탄산수 시료의 Ca<sup>2+</sup>이온 평균값은 198.6 mg/l이다. 산출 지질별로 볼 때, GII에서 산출되는 탄산수들의 Ca<sup>2+</sup>의 평균 농도(253.1 mg/l)가 가장 높고 그 다음으로 GI(165.1 mg/l), GIII(117.7 mg/l)의 순이다.

지하수 중의 Ca<sup>2+</sup> 이온의 평균농도는 14.0 mg/l로 약수의 농



**Figure 3.** The chemical composition of the carbonated water samples from different geological setting such as group I(GI), group II (GII) and group III(GIII). GI: Precambrian metamorphic rock and Jurassic granite in the Gyunggi massif (Gangwon province) GII: Mesozoic sedimentary rock and granitic rock in the Gyungsang basin. GIII: Meta-sedimentary rock and granite in the Ogechon zone.



**Figure 4.** Plot of TDS vs. chemical component of the carbonated water samples. Symbols are the same as in Figure 3.

도에 비해 현저히 낮다. 지하수 중에서 부강 약수 부근의 지하수(G21)가 가장 높은  $\text{Ca}^{2+}$  이온 농도(44.0 mg/l)를 보인다.

**Na<sup>+</sup> 이온 :**  $\text{Na}^+$  이온의 가장 중요한 기원은 조암광물인 사장석의 비조화용해 기원이다. 남한의 탄산수의  $\text{Na}^+$  농도는 평균 63.6 mg/l이다. 산출 지질별로 비교해 볼 때, GI 그룹은 62.5 mg/l, GII의 그룹은 71.0 mg/l, GIII 그룹은 42.2 mg/l의 평균값을 보여준다. 탄산수 부근 지하수에서의  $\text{Na}^+$  이온농도는 평균 4.5 mg/l이며 그 중에서 부강약수 부근 지하수(G21)에서 17.0 mg/l로 가장 높다.

**Mg<sup>2+</sup> 이온 :** 용존  $\text{Mg}^{2+}$ 의 주요한 기원은 돌로마이트 또는 Mg를 포함한 방해석 등의 용해 및 규산염광물의 용해에 의한 것이다. 탄산수 시료에서  $\text{Mg}^{2+}$ 의 평균 농도는 33.0 mg/l이고 달기약수(M11)의 탄산수에서 최대 농도(122.0 mg/l)를 보여준다. 산출 지질별로는 GII에서 산출되는 탄산수들이 높은  $\text{Mg}^{2+}$  이온농도를 가진다. 탄산수 부근의 지표수 및 지하수의 경우  $\text{Mg}^{2+}$  이온농도가 평균 2.9 mg/l이다.

**K<sup>+</sup> 이온 :** 물 속으로 공급되는  $\text{K}^+$  이온의 기원으로서는 조암광물 중의 칼리장석 또는 운모류 등의 용해를 들 수 있다. 탄산수시료에서  $\text{K}^+$ 의 평균 농도는 8.2 mg/l이고 최대 농도는 오색약수(M6)에서 37.0 mg/l이며 그룹별로는 GI에서 산출되는 탄산수(평균 9.6 mg/l)에서 약간 높다. 탄산수 부근 지표수 및 지하수 시료에서는  $\text{K}^+$  이온의 평균 농도는 2.0 mg/l로 탄산수에 비해 낮다.

**Si<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 :** 탄산수내  $\text{Si}^{4+}$ 이온 농도는 10.3~38.3 mg/l의 범

위이며 그 평균 농도는 13.8 mg/l이다. 두내약수의 탄산수에서 그 농도가 최대(38.3 mg/l)이며 그룹별로는 GII에서 약간 높은 평균 농도(29.1 mg/l)를 보이며 다음으로 GI(24.5 mg/l), GIII(18.0 mg/l)의 순이다. 탄산수 주변 지하수 및 지표수의  $\text{Si}^{4+}$  이온 농도는 3.2~15.6 mg/l이다.

**Fe 이온 :** 일반 지표수나 지하수와는 달리 탄산수내에서 Fe이온농도가 비교적 높은 것이 특징적이다. 탄산수에서의 평균 이온농도는 13.8 mg/l이나 탄산수 부근 지표수 및 지하수에서는 Fe이온이 거의 검출되지 않는다. 대다수의 탄산약수 지역에서 Fe이온은 대기에 노출되어 곧바로 산화되어 약수터 주변에 붉은 철수산화물로 침전되어 있다. 황수탕약수의 경우 최대 농도가 553.0 mg/l이다. 그리고 Zn(4.0 mg/l), Mn(6.2 mg/l), Cr(0.6 mg/l) 등의 중금속 농도가 높게 나타나 음용수로서 부적합하다.

Co, V, Cu, Ag, Ni, Cd등은 분석을 실시였으나 모든 시료에서 검출되지 않았다.

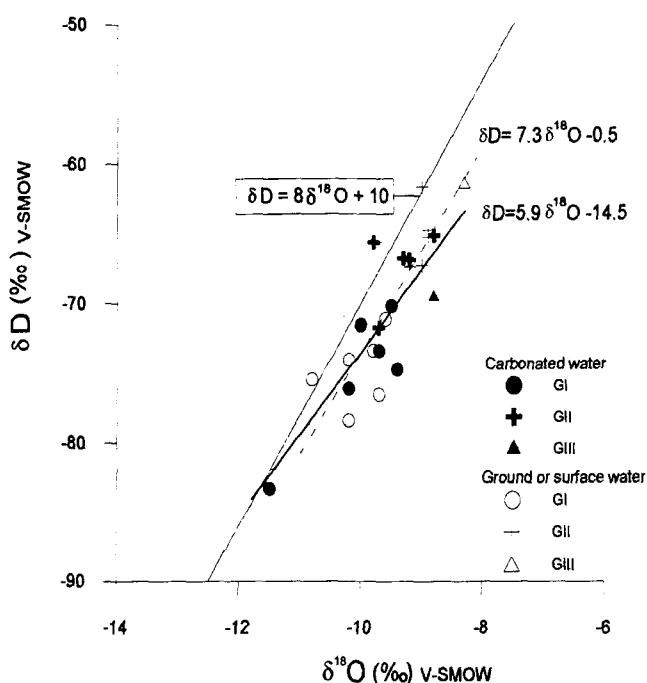
#### 용존이온의 화학적 유형

화학분석값을 당량비로 환산하여 파이퍼도(Piper, 1944)에 도시하였다(Fig. 3). 탄산수의 수질유형은 대체로 양이온은  $\text{Ca}^{2+}$  세형, 음이온은  $\text{HCO}_3^-$  우세형을 보인다.

산출 지질별로 구분하여 살펴보면, GI 그룹의 탄산수는  $\text{Ca}-\text{HCO}_3^-$  형이 우세하며 오색약수(M7)는  $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$  형을 나타낸다. GII 그룹의 탄산수는  $\text{Ca}-\text{HCO}_3^-$  형 내지  $\text{Ca}-(\text{Mg})-\text{HCO}_3^-$  형이 우세하다. 그룹 II에 포함시킨 황수탕약수(M24)는  $\text{Ca}-\text{SO}_4^-$  형을 나

**Table 4.** Hydrogen and oxygen isotopic compositions of some carbonated water, groundwater and surface water

| Sample No.                   | $\delta D\text{‰(V-SMOW)}$ | $\delta^{18}\text{O}\text{‰(V-SMOW)}$ |
|------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|
| Carbonated water             |                            |                                       |
| M1                           | -70.2                      | -9.5                                  |
| M2                           | -71.5                      | -10.0                                 |
| M5                           | -76.1                      | -10.2                                 |
| M6                           | -83.3                      | -11.5                                 |
| M8                           | -74.7                      | -9.4                                  |
| M9                           | -73.3                      | -9.7                                  |
| M10                          | -66.9                      | -9.2                                  |
| M13                          | -71.7                      | -9.7                                  |
| M15                          | -65.7                      | -9.8                                  |
| M16                          | -66.8                      | -9.3                                  |
| M19                          | -65.2                      | -8.8                                  |
| M21                          | -69.6                      | -8.8                                  |
| Groundwater or surface water |                            |                                       |
| G1                           | -71.1                      | -9.6                                  |
| G2                           | -78.4                      | -10.2                                 |
| G5                           | -73.3                      | -9.8                                  |
| G6                           | -74.0                      | -10.2                                 |
| G8                           | -75.4                      | -10.8                                 |
| G9                           | -76.5                      | -9.7                                  |
| G10                          | -64.8                      | -8.9                                  |
| G13                          | -67.4                      | -9.2                                  |
| G15                          | -67.3                      | -9.0                                  |
| G16                          | -61.7                      | -9.0                                  |
| G19                          | -65.3                      | -8.9                                  |
| G21                          | -61.4                      | -8.3                                  |

**Figure 5.** Plot for  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta\text{D}$  of the carbonated water samples from the study area.**Table 5.** Carbon isotopic compositions of bicarbonates in representative carbonated waters

| Sample No. | Location      | $\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB) | $\text{HCO}_3^- \text{mg/l}$ |
|------------|---------------|-------------------------------|------------------------------|
| M2         | Sin           | -4.2                          | 489                          |
| M4         | Bangadari     | -2.4                          | 665                          |
| M10        | Sinchon       | -1.2                          | 1560                         |
| M11        | Dalgi(middle) | -0.4                          | 1910                         |
| M11        | Dalgi(lower)  | -3.7                          | 1693                         |
| M12        | Ojeon         | -24.2                         | 455                          |
| M13        | Dunai         | 0.0                           | 1505                         |
| M14        | Ougok         | -2.2                          | 857                          |
| M15        | Madangdudle   | -2.0                          | 1410                         |
| M16        | Bangagol      | -5.2                          | 1169                         |
| M17        | Wijeong       | -2.9                          | 1105                         |
| M21        | Pugang        | -6.2                          | 1114                         |
| M22        | Myungam       | -5.6                          | 313                          |
| M23        | Chojeong      | -6.1                          | 48                           |

타낸다. GIII의 탄산수는  $\text{Ca}-\text{HCO}_3^-$ 형 내지  $\text{Ca}-(\text{Na})-\text{HCO}_3^-$ 형이 우세하나 GI과 GII그룹에 비해 상대적으로  $\text{HCO}_3^-$ 의 비가 낮다.

선행 연구에서는 강원도 탄산수를  $\text{Ca}-(\text{Na})-\text{HCO}_3^-$ 형 내지  $\text{Na}-\text{HCO}_3^-$ 형으로, 경상도 지역의 탄산수를  $\text{Ca}-(\text{Mg})-\text{HCO}_3^-$  내지  $\text{Ca}-\text{SO}_4^{2-}$ 형으로 구분 한 바 있다(고용권 등, 1999a).

#### 용존이온과 TDS와의 관계

지하수의 전기전도도, 경도(hardness), TDS값은 지하수 유동 속도와 지하수의 정체시간에 따라 달라진다. 유동속도가 느리고 정체시간이 길어질수록 이들 값이 증가하게 된다는 것을 고려할 때, 특히 강원도, 경상도 지역에서 산출되는 탄산수의 높은 TDS값은 대수층내에서 주변의 광물과의 물-암석 반응을 통하여 암석광물로부터 용존 물질이 용탈되었음을 의미하고 있다.

탄산수가 물-암석 반응을 거치는 동안 크게 영향을 주는 광물을 알아보기 위해 탄산수의 TDS(총 용존 물질)와 주요 이온과의 관계를 그룹별로 분류하여 도시하였다(Fig. 4).

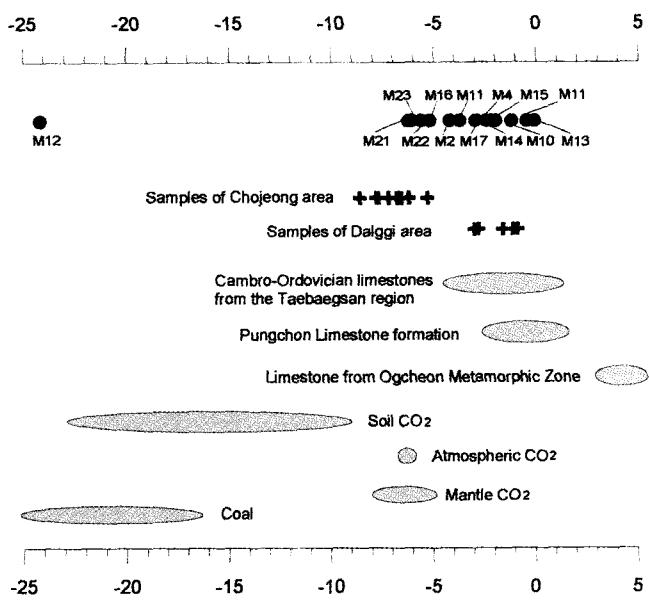
TDS의 증가와 함께  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^++\text{K}^+$  함량이 비례적으로 증가한다.  $\text{HCO}_3^-$ 은 TDS와 뚜렷한 비례적 관계를 보이며 그룹별로 볼 때 모두 0.99이상의 높은 상관관계를 나타낸다. 반면,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ 는 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 이는 약수의 진화 과정이 대체로 탄산염 광물에 의해 주도됨을 의미하는 것으로 사료된다.

#### 안정동위원소의 조성

##### 수소 및 산소 안정동위원소비

수권과 대기권에서 수소와 산소 안정 동위원소비는 지하수의 기원 및 충진, 물-암석 상호반응, 담수-해수 혼합관계 등에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 탄산수와 탄산수 산출부근 지하수 및 지표수의 동위원소 분석결과, 탄산수의  $\delta\text{D}$ 값과  $\delta^{18}\text{O}$ 값은 각각  $-83.3\text{--}65.2\text{‰}$ 와  $-11.5\text{--}8.8\text{‰}$ 이다. 지하수 및 주변 지표수의  $\delta\text{D}$ 값은  $-78.4\text{--}61.4\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ 는  $-10.8\text{--}8.3\text{‰}$ 이다 (Table 4).

## 남한 탄산수의 지구화학적 특성과 안정동위원소 조성



**Figure 6.** Distribution of carbon isotopes of carbonated waters from selected study area. The  $\delta^{13}\text{C}$  ranges of the Dalggi and Chojeong carbonated water are from Jeong and Jeong(1999) and Koh *et al.* (1999e). Isotopic data of atmospheric CO<sub>2</sub> and soil CO<sub>2</sub> are from Friedli *et al.* (1986) and Aravena *et al.* (1992). Data of Korean coal after Kim and Pae (1988).

탄산수, 일반지하수 및 지표수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 순환수선(meteoric water line; Craig, 1961)에서 크게 벗어나지 않고 도시( $\delta\text{D}=5.9\delta^{18}\text{O}-14.5$ )되므로 탄산수의 기원은 순환수 기원임을 지시하고 있다(Fig. 5). 그리고 위도 효과, 지형 특성에 따른 동위원소 고도효과 및 내륙효과를 반영하여 위도 및 고도가 높은 강원도 지역에서 산출되는 탄산수(GI)가 경상도 및 충청도 지역의 탄산수(GII, GIII)에 비해 상대적으로 가벼운 동위원소비를 나타내고 있다.

### 탄소 동위원소비

탄소 동위원소는 저온에서 탄소의 기원이나 순환 등의 연구에 이용되고 있다. 탄산수에 대하여 탄산 이온농도가 높은 시료를 대상으로 탄산수의 탄소 동위원소 분석을 실시하였다(Table 5).

해양 탄산염암의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 대략 0 ‰ 정도이고 담수성 석회암의  $\delta^{13}\text{C}$ 의 평균값은 대략 -4.9 ‰을 가지며(Keith and Weber, 1964), 맨틀과 같은 심부기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -5.0 ~ -8.0 ‰ 범위를 보이는 것으로 알려져 있다(Deines and Gold, 1973).

일반적으로 자연수 중의 탄산의  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 값이 -10 ‰ 이하이면 가벼운 유기기원(light organic source)의 탄소로 해석되고, -10 ‰ 이상이면 무거운 무기 기원(heavy inorganic source)의 탄소 기원으로 해석되고 있다(Schofield and Jankowski, 1998). 호주의 Ballimore지역 일반 지하수와 탄산 지하수에 대한 연구에서 지하수의  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 값은 -17.2 ~ -14.1 ‰

, 탄산 지하수내 탄산의  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)값은 -2.1 ~ 0.2 ‰ 범위로 조사되었다. 여기에서 탄소의 기원을 전자는 유기기원으로, 후자는 무기기원으로 해석하였으며, 탄산수에서의 탄소 기원과 천부지하수 기원의 탄소화의 혼입이 없었음을 보고하였다(Schofield and Jankowski, 1998).

국내의 청송지역의 달기 탄산수에 대한 연구에서 탄산수중의 탄산의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -3 ~ -0.2 ‰ 범위로 탄소의 기원을 심부기원에서 유래한 것으로 해석하였다(정찬호, 정기영, 1999). 탄산수와 아울러 알칼리 지하수가 함께 산출되는 중원지역에서의 탄산수는 일차적으로 심부 순환하는 강우로부터 기원하였으나 심부에서 산소동위원소값이 낮은 CO<sub>2</sub> 가스(심부기원)와 동위원소적 재평형에 의한 심부기원 CO<sub>2</sub> 가스에 의한 기여로 설명하고 있다(고용권 등, 1999c). 초정지역 탄산수는 낮은 pH(5.0 ~ 5.8)를 갖고 화학적으로 Ca-HCO<sub>3</sub>형에 속하며  $\delta^{13}\text{C}$ 는 -8.6 ~ -5.3 ‰의 값을 갖는다. 탄산수는 심부기원의 CO<sub>2</sub>의 공급으로 형성된 탄산수가 화강암과의 반응을 통해서 진화한 것으로 제시하고 있다(고용권 등, 1999b, 1999d, 1999e).

일반적으로 탄산수내의 탄소의 기원은 (1) 대기중의 CO<sub>2</sub>기원, (2) 심부기원(맨틀기원), (3) 탄산염암 및 조암광물중의 탄산염광물 기원, (4) 유기기원등을 들 수 있다. 저온에서는 물-암석반응에 의한 탄소동위원소의 분별효과가 크지 않으므로 탄소동위원소 값의 범위로 탄소의 기원에 관한 정보를 얻을 수 있다. 따라서 비교적 저온에서 형성된 것으로 추정되는 국내 탄산수의 탄산의 탄소기원을  $\delta^{13}\text{C}$  값으로 추정하고자 한다.

남한의 탄산수중 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 높은 탄산수의  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB) 값은 -6.2 ~ -0.04 ‰로 탄산이온의 탄소는 무기기원에서 유래된 것으로 해석된다. 대부분의 탄산수내 탄산이온의 탄소의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 우리나라 고생대 탄산염암의  $\delta^{13}\text{C}$  값의 범위에 해당되어 탄산수내의 탄소의 기원은 지층내의 탄산염암 또는 탄산염 광물의 용해에서 유래한 것으로 해석된다. Figure 5에서 고생대 대석화암통의 석회암의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -4.5 ~ +1.3 ‰(김규한, 1980)이며 풍총 석회암층의 탄산염암의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 +2.5 ~ +1.6 ‰(박병권, 우경식, 1986)이다. 그리고 맨틀에서 유래한 심부기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -5.0 ~ -8.0 ‰(Deines and Gold, 1973)로 주로 카보나타이트(carbonatite)의 값에서 추정한 값이다. 달기 탄산수 역시,  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -3.7 ~ -0.4 ‰로 탄산염암에서 유래한 탄소 기원으로 해석된다. 즉, 달기 탄산수는 화강암 대수층내 포획된 탄산염암의 용해에 기원한 것으로 해석되며 이는 약수터 부근 지역의 화강암내에 각섬암, 편마암등의 포획암이 산출되며 약수터에서 4~5 km 떨어진 병부지역에서 탄산염암층이 산출되는 지질 특성이 이를 뒷받침하여 주고 있다. 그러나 오전약수( $\delta^{13}\text{C}=-24.2$  ‰)는 유기기원의 탄소의 혼입 때문으로 해석된다. 우리나라 석탄의 탄소동위원소비( $\delta^{13}\text{C}$ )는 -16.3 ~ -25.3 ‰이다(김규한, 1986). 오전약수의 경우는 토양의 CO<sub>2</sub> (Fig. 6)나 유기물질의 산화로부터 발생된 CO<sub>2</sub>에 의한 영향일 수 있다. 특히, 오전약수는 산성의 특징을 나타내고 있음에도 불구하고 탄산염이나 탄산염의 용해산물인 HCO<sub>3</sub>, Ca, Mg 이온농도가 기타 탄산수에 비해 현저히 낮아(Table 2) 무기기원 탄산이온의 기여도가 상대적으로 낮다.

## 결 론

- 남한에서 산출되는 탄산수의 pH는 5.3~6.3(평균 6.0)이다. 탄산수의 TDS 값은 136~2599 mg/l (평균 1346 mg/l)로 주변 지표수 및 지하수의 TDS 값(19~293 mg/l)보다는 현저히 높다.
- 탄산수내 주요 양이온의 함량분포는  $\text{Ca}^{2+}>\text{Na}^+>\text{Mg}^{2+}>\text{Si}^{4+}>\text{Fe}^{2+}>\text{K}^+$ 이며, 주요 음이온의 함량분포는  $\text{HCO}_3^->\text{SO}_4^{2-}>\text{Cl}^-$ 의 순이다.
- 국내 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형에 속하며 그룹 I의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형이 우세하며 그룹 II의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형 내지 Ca(-Mg)-HCO<sub>3</sub>형, 그룹 III의 탄산수는 Ca-HCO<sub>3</sub>형 내지 Ca(-Na)-HCO<sub>3</sub>형이 우세하다. 그룹 I과 그룹 II에 속하는 탄산수는 특히 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 더 우세한 특징을 가진다.
- TDS의 증가와 함께 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, (Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>)함량이 비례적으로 증가한다. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 TDS와 뚜렷한 비례적 관계를 보이며 그룹별로 볼 때 모두 0.99이상의 높은 상관관계를 나타내고 있는 반면, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>는 뚜렷한 경향을 보이지 않는다.
- 산소 및 수소 안정동위원소 특성은 탄산수의 기원이 그 지역 부근의 순환수 기원임을 지시하고 지형특성에 따라 동위원소 고도효과 및 위도효과를 반영하고 있다.
- 탄산수의 탄산의 δ<sup>13</sup>C(PDB) 값이 -6.23 ~ -0.04 % 범위로 탄산이온의 탄소의 기원은 대수총인 지층 내 탄산염암 또는 탄산염 광물의 용해에서 유래한 무기기원 탄소로 해석된다. 그러나 오전약수(-24.2 %)는 유기기원 탄소의 혼입 영향이 큰 것으로 해석 된다.

## 사 사

이 연구는 과학기술부지원 99 여자대학 연구기반학제사업연구비(과제번호 99-N6-01-01-A-04)로 수행되었다. 분석은 서울대학교 자원공학과, 전북대학교 지구환경과학과 및 고려대학교 전략광물자원연구센터의 도움으로 수행되었으며 이들 기관에 감사한다.

## 참고문헌

- 고용권, 김건영, 김천수, 배대석, 최현수, 1999a, 초정지역 탄산수의 수리화학 및 동위원소 연구, 대한지하수환경학회 · 한국토양환경학회 1999년도 춘계 공동학술발표회 초록집.
- 고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정현재, 1999b, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 I. 수리화학, 지하수환경, 6, p. 159-170.
- 고용권, 김천수, 배대석, 최현수, 1999c, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소, 지하수환경, 6, p. 171-179.
- 고용권, 김천수, 최현수, 배대석, 김건영, 1999d, 국내 탄산약수의 지

- 화학적 특성: 강원 및 경상지역, 대한지하수환경학회 · 한국토양환경학회 1999년도 춘계 공동학술발표회 초록집, 39.
- 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영, 1999e, 중원 지역 탄산수의 지구화학적 진화, 자원환경지질, 32, p. 469-483.
- 김규한, 1980, 한국 태백산 지역에 분포하는 고생대 석회암의 탄소와 산소 동위원소에 관한 연구, 광산지질, 13, p. 21-27.
- 김규한, 1986, 옥천 변성대내 분포하는 우라늄광상의 동위원소 지구화학적 연구, 광산지질, p. 163-173.
- 김규한, 배경희, 1988, 남한의 석탄의 반사도, X-선회절 및 안정동위원소 분석 연구, 이화여자대학교 한국생활과학원 논총 41집, p. 45-56.
- 박병권, 우경식, 1986, 중부 캠브리아계 풍촌 석회암층의 탄소 및 산소 동위원소 성분, 지질학회지, 22, p. 40-52.
- 성의환, 추창오, 조병우, 이병대, 김통권, 이인호, 1998, 선캄브리아기 변성암지역에 분포하는 먹는 샘물 지하수의 수리화학적 특성, 지하수환경, 5, p. 203-209.
- 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최명영, 이병호, 김성용, 1998, 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성 연구, 지하수환경, 5, p. 177-191.
- 이종운, 전효택, 전용원, 1997, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성, 지하수환경, 4, p. 199-211.
- 정찬호, 정기영, 1999, 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원, 자원환경지질학회지, 32, p. 455-468.
- Aravena, R., Schiff, S.L., Trumbore, S.E., Dillon, P.J. and Elgood, R., 1992, Evaluating dissolved inorganic carbon cycling in a forested lake watershed using carbon isotopes, Radiocarbon, 34, p. 1-10.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters, Science, 133, p. 1702-1703.
- Deines, P. and Gold, D. P., 1973, The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, p. 1709-1733.
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. and Stauffer, B., 1986, Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> in the past two centuries, Nature, 324, p. 237-238.
- Keith, M. L. and Weber, J. N., 1964, Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils, Geochim. Cosmochim. Acta, 28, p. 1787-1816.
- Piper, A. M., 1998, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, Transactions of American Geophysical Union, 25, p. 914-923.
- Schofield, S. and Jankowski, J., 1998, The origin of sodium-bicarbonate groundwaters in a fractured aquifer experiencing magmatic carbon dioxide degassing, the Ballimore region, central New South Wales, Australia, Proceeding of the 9th International symposium on water-rock interaction-WRI-9/Taupo/NewZealand, p. 271-274.