

경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원

Geochemistry and Origin of CO₂-rich Groundwater from Sedimentary Rocks of Kyungsang System

정 찬 호 (Chan Ho Jeong)
이 진 국 (Jin Kook Lee)

대전대학교 지구시스템공학과
대구산업정보대학 환경관리과

요약 / ABSTRACT

경상계 퇴적암에서 산출되는 신촌 및 고란약수는 탄산을 다량으로 함유하는 탄산지하수이다. 탄산수의 화학적 유형은 Ca(Na)-HCO₃형에 속한다. 탄산수는 높은 P_{CO2} 분압(0.29~1.01 atm)과 1,093~2,810 μS/cm 범위의 높은 전기전도도를 보인다. 무기이온성분을 보면 Ca이 116~321mg/l 농도범위를 보이고 HCO₃ 성분이 702~2,115mg/l 농도로 가장 풍부한 성분이다. 그리고 Na 성분이 62~225mg/l 범위를, Mg 성분이 36.4~101mg/l 농도범위를, Fe는 1.0~31.5mg/l 농도 범위를 보여 일반지하수에 비해 훨씬 높은 값을 보인다. 그 외 F, Li, Mn, Sr 등의 미량원소도 상당히 풍부한 편이다. 탄산수의 ²H/¹H, ¹⁸O/¹⁶O 동위원소 분석결과 탄산수는 모두 순환수 기원이며, 삼중수소의 수준으로 볼 때 1950년대 이후에 함양된 강수가 탄산수로 진화된 것으로 보인다. 약수내 CO₂의 공급은 퇴적암과 인접한 화강암 또는 산성 반암류의 심부에서 기원한 것으로 추정된다. 탄산수의 수질특성에 영향을 미친 근원광물은 퇴적암내 풍부한 탄산염광물과 엘바이트에 의한 것으로 해석되고, 열역학적 계산에 의한 포화지수를 볼 때 탄산수는 엘바이트에 대해서 용해성조건이며, 방해석과는 거의 평형상태를 이루고 있다.

주요어 : 탄산수, 전기전도도, 화학적 유형, 삼중수소, 심부기원

The CO₂-rich water pumps or springs out at two sites (Sinchon and Kohran) consisting of Cretaceous sedimentary rocks in Kyungpook area. The water has been long known as its soda pop-like taste and therapeutic effect against calcium deficit, stomach and skin troubles, etc. The water are characterized by a high CO₂ concentration (P_{CO2}=0.29~1.01 atm) and electrical conductance (1,093~2,810 μS/cm). The CO₂-rich water belongs to Ca(Na)-HCO₃ type in chemical classification. The contents of

Ca, Mg, Na, HCO_3 and Fe of CO_2 -rich water show much higher values than those of general groundwater. Environmental isotopic data ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^3\text{H}/^1\text{H}$) indicate that the water is of meteoric origin recharged after 1950s. The CO_2 in the springs seems to be originated from deep-seated source related to acidic porphyry and granite nearby sedimentary rocks. Carbonate minerals and albite are likely to be the major source minerals of the dissolved inorganic constituents in the CO_2 -rich water. The equilibrium state between major minerals and CO_2 -rich water was calculated by a thermodynamic program.

Key Words : CO_2 -rich water, electrical conductance, chemical type, tritium, deep-seated source

서 론

우리나라에서 산출되는 약수는 대부분이 탄산과 이온성분을 다량으로 함유하는 탄산지하수이다. 산출지역은 주로 충청북도 일원, 경상북도 북부 일원, 강원도 일원에서 주로 산출된다. 약수의 산출지를 지질특성별로 구분하면 대부분이 유라기화강암, 선캠브리아기 편마암에서 산출된다. 국내 탄산약수의 수질특성 및 생성에 관한 연구는 정찬호와 정기영(1999), 정찬호의(1999), 정찬호(1999), 고용권의(1999a, 1999b)등에 의해 수행된 바 있다. 기존의 연구결과를 보면 국내 탄산수는 pH 6.0 내외의 약산성이고, 1.0 atm 내외의 높은 P_{CO_2} 함량을 보이며, 다량의 용존 고형물질을 함유하여 높은 전기전도도 특성을 가진다. 물의 화학적 유형은 Ca-HCO_3 형이 대부분이고 일부 Na-HCO_3 형의 지하수도 산출된다. 탄산약수의 생성은 모두 유라기 화강암과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고된 바 있고, 약수 내 CO_2 의 근원은 심부기원(deep-seated source)기원이거나 심부기원과 탄산염암의 기원이 혼합된 것으로 보고된 바 있다(정찬호와 정기영, 1999; 고용권의, 1999b). 그리고 약수의 산출은 화강암과 편마암의 접촉부, 단층대, 암맥 등을 따라서 산출되는 것으로 알려져 있다(정찬호의, 1999).

경북지역에서 산출되는 약수중에는 경상계 퇴적암층에서 산출되는 신촌약수터 및 고란약수터가 있다(Fig. 1). 신촌약수는 경북 청송읍에서 북동쪽 약 10km 지점 35번 국도변에 위치하며, 약수의 산출은 약 150m 심부의 시추공 10여곳에서 탄산수를 뽑아내고 있다. 고란약수터는 청송읍의 남서쪽 약 13km 지점에서 위치하며 하상부근 충적층에서 자연적으로 솟아나는 탄산수이다. 국내 탄산약수중 퇴적암

에서 산출되는 약수는 아직까지 연구된 바가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 퇴적암층에서 산출되는 탄산약수의 산출특성과 지화학적 조성을 밝히고자 하였고, 아울러 수소, 산소 동위원소 분석을 통하여 약수의 기원 및 연대를 알고자 하였다. 그리고 약수내 탄산의 기원을 고찰하였으며, 약수의 수질을 결정한 물-암석 상호반응 관계를 해석하고자 하였다.

지 질

신촌약수터의 집수구역의 지질은 1:50,000 청송도폭(이홍규와 홍승호, 1973)의 중앙 최상단부와 1:50,000 영양도폭(김상욱과 박봉순, 1970) 중앙 하단부에 해당된다. 고란약수는 1:50,000 청송도폭의 우측부에 위치한다. 그리고 신촌 및 고란 약수터는 백악기 영양 소분지의 남측부에 해당된다. 연구지역의 지질도는 Fig. 2와 같다. 신촌약수는 백악기 경상계 퇴적암류인 가송동층에서 산출되며 고란약수 역시 경상계 퇴적암류인 일직층에서 산출된다. 특히 고란약수는 유라기 화강암류와 퇴적암이 접하는 지질경계부에 위치하고 있다. 그리고 신촌약수터 좌측부는 산성 반암류가 관입하고 있다. 신촌약수가 산출되는 가송동층은 회백색 사암, 적색 세일 등으로 주로 구성되며, 대부분의 사암과 세일의 입자 간극은 방해석과 백운석 등의 탄산염 광물로 충전되어 있고, 암석내 사장석은 흔히 탄산염 광물로 상당히 교대되어 있으며 알바이트 단성분에 가까운 화학 조성을 보이는 것으로 알려져 있다(정찬호와 정기영, 1999).

경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원

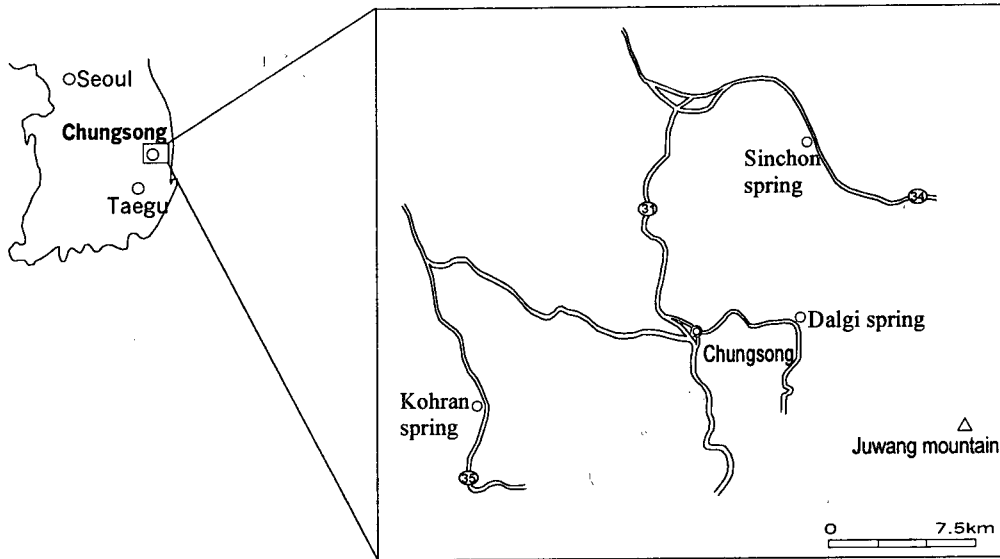


Fig. 1. Location map of the study area including the springs of CO₂-rich water.

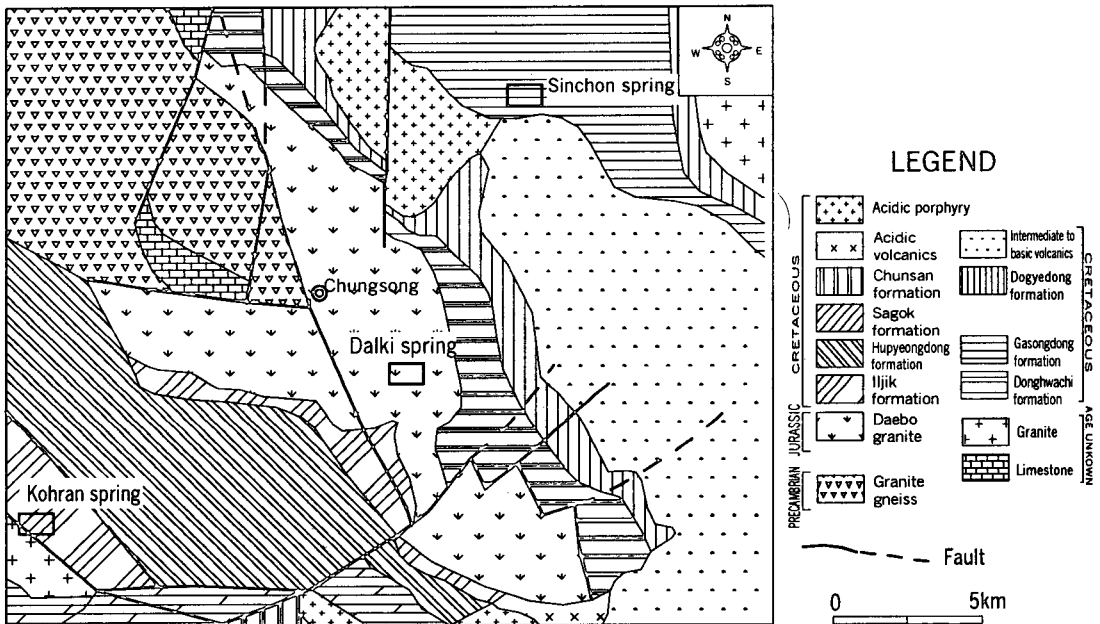


Fig. 2. Geologic map of the study area.

연구 방법

물시료 채취 및 현장측정

본 연구를 위한 물 시료는 신촌 약수터에서 약수 10점(S-1, S-2, ..., S-10), 약수터 인접부의 하천계곡수 1점(SS-1), 천부지하수 1점(SG)을 각각

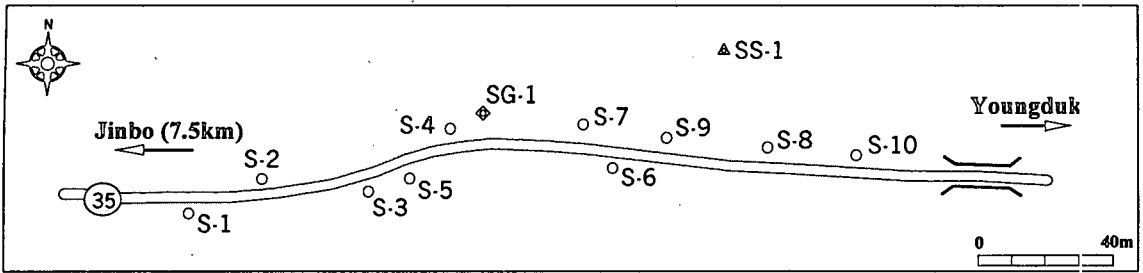


Fig. 3. Sample locations of CO₂-rich water, surface water, groundwater from the Sinchon area.

채취하였다. 신촌약수터에서의 시료채취 지점은 Fig. 3과 같다. 고란약수터에서는 약수 (K-1) 1점을 채취하였다. 물시료는 양이온 분석용, 음이온 분석용, 안정동위원소 분석용, 삼중수소분석용으로 각각 구별하여 채취되었다. 양이온 분석용 시료는 농질산을 가하여 pH 2 이하로 산성화시켜 시료내 양이온 성분의 흡착 및 침전 등에 의한 화학적 성분의 변질을 방지하고자 하였다. 물시료는 0.45 μm의 여과지를 이용하여 여과한 후 채취하였다. 채취된 시료는 이동식 냉장고에 냉장 보관하여 실험실로 운반되었다.

물시료의 pH, Eh, 용존산소, 전기전도도 등은 시료 채취현장에서 휴대용 측정기로 측정하였다. pH는 Orion 290A 모델의 휴대용 pH 측정기, Eh는 동종의 기기로 백금전극을 이용하여 측정하였다. 전기전도도는 Orion model 142, 용존산소 함량은 Orion model 835 모델의 측정기로 각각 측정하였다. 아울러 탄산수의 HCO₃⁻ 함량은 0.5 N농도의 HCl로, 일반지하수 및 지표수의 HCO₃⁻ 함량은 0.05 N 농도의 HCl로 적절한 자료로부터 환산하여 구하였다.

화학분석

물시료의 용존 무기성분중 K 원소는 원자흡광분광분석기(Unicam model 989)로, Fe는 동종의 기기로 무염방식으로 분석하였다. Na, Ca, Mg, Sr, Si 등의 원소와 Li, Mn, Al, Ba, Pb, Cu, Cr, Zn, As 등의 미량원소중 100 ppb 이상을 함유한 시료는 유도결합쌍 프라즈마 원자방출분광분석기 (Shimadzu model ICPS-1000 III)로 분석하였고, 100 ppb 이하의 극미량원소는 유도결합쌍 프라즈마 질량분석기 (Fison model PQ III)로 분석하였다. 이상의 화학분

석은 기초과학연구원연구소에서 이루어졌다. SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻ 등의 음이온은 이온크로마토그래피 (Dionex 4500 i)로 분석하였다.

동위원소 분석

물분자의 산소 및 수소 안정동위원소인 산소-18, 중수소 (deuterium), 그리고 방사성 동위원소인 트리튬 (Tritium, ³H)은 지하수의 기원, 함양특성 및 대재시간(residence time)과 같은 수리지질학적 해석을 위하여 이용되어왔다. ¹⁸O/¹⁶O 분석은 25°C (±0.1°C)에서 물시료와 동위원소 교환반응을 거친 CO₂ 가스의 ¹⁸O/¹⁶O 비를 측정하였다. ²H/¹H 분석은 물시료로 부터 Zinc촉매제를 사용한 환원반응을 통하여 수소 가스를 추출한 후, 수소 가스를 표준 가스와 함께 질량분석기로 주입하여 측정하였다. 물시료의 산소 및 수소동위원소 분석결과는 비엔나 표준시료와 비교된 δ 값(V-SMOW, ‰)으로 표현되었다. 산소와 수소동위원소의 측정은 한국원자력연구소의 안정동위원소 질량분석기(Model No : VG SIRA II)를 이용하였다. 안정동위원소 시료 전처리 및 분석절차는 Coleman et al.(1982)과 Kendall and Coplen (1985)에 의한 방법이 적용되었다. 분석의 정밀도는 산소동위원소 ±0.1‰, 수소동위원소는 약 ±0.5‰이다. 삼중수소(Tritium) 분석은 물시료의 종류, 전기분해조에 의한 농축, 액체삼중수소계측기의 계측단계를 이루어 졌다(Calf, 1976). 삼중수소의 분석은 한국원자력연구소에서 수행되었고, 분석의 정밀도는 약 ±0.5 TU 이다.

지화학적 수질특성

신촌 및 고란 약수, 주변 지표수 그리고 일반 지

경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원

Table 1. Chemical compositions of CO₂-rich groundwater, surface water and groundwater from Sinchon and Kohran springs.

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	SG-1	SS-1	K-1
pH	6.29	6.13	6.18	6.15	6.47	6.34	6.30	6.21	6.16	6.25	6.52	7.44	5.99
Eh(mV)	126	13	8.4	-23	-5.1	30	26	26.2	-	-	109	72	-2.8
EC (μ S/cm)	1,242	2,380	2,460	1,763	2,411	2,810	1,093	1,801	1,435	1,312	219	195	1,794
Temp.(°C)	14.8	14.1	15.3	14.3	15.3	15.8	16	16.2	-	-	9.1	12.5	14.5
**DO(mg/l)	4.5	1.6	1.6	1.5	3.0	0.8	2.9	1.2	-	-	9.6	8.3	1.1
***P _{CO2} (atm)	0.598	1.010	0.934	0.668	0.485	0.736	0.290	0.650	-	-	5.14X10 ⁻³	2.16X10 ⁻⁴	0.864
Na(mg/l)	122	205	213	166	213	225	62	137	179	134	13	7.9	79
K(mg/l)	3.6	6.6	7.9	6.6	7.0	6.6	4.1	4.5	7.1	6.9	2.9	0.3	4.5
Ca(mg/l)	116	281	270	142	269	321	117	202	166	193	19	18	249
Mg(mg/l)	38.1	66.5	69.8	54.1	69.1	101.6	36.4	50.7	53.6	52.2	5.5	6.5	40.3
HCO ₃ (mg/l)	833	1,797	1,834	1,196	1,856	2,115	702	1,324	1,434	1,129	55	46	1,080
Cl(mg/l)	24.3	29.0	29.0	29.0	28.0	32.0	32.0	28.0	31.4	29.6	9.1	8.2	24.1
SO ₄ (mg/l)	24.4	33.8	29.5	33.9	31	14	37	31.6	29.7	28.4	19.9	28.6	21.2
F(mg/l)	1.1	0.7	0.5	0.4	0.05	0.05	0.6	0.7	2.3	2	0.05	1.27	1.8
NO ₃ (mg/l)	2.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1	0.1	0.05	0.05	21.8	1.1	0.3
Si(mg/l)	16.7	35	34.8	15.7	36.9	28.3	17.3	24.2	19.8	22.4	4.7	4.4	45.8
Fe(mg/l)	1.0	2.7	2.7	4.5	3.6	1.1	5.2	2.9	1.1	13.8	0.1	0.1	31.5
Li(μ g/l)	149	531	621	275	605	595	125	327	740	570	9	4	159
Mn(μ g/l)	276	672	780	302	710	668	710	865	560	3,230	1	2	808
Sr(μ g/l)	521	1,292	1,540	1,429	1,334	1,966	450	675	2,980	1,980	125	118	808
Al(μ g/l)	4	18	24	5	30	16	6	68	100	110	9	16	454
Ba(μ g/l)	153	141	152	107	132	126	123	109	70	60	51	69	42
Pb(μ g/l)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	<5	<5	0.1	0.1	1.1
Cu(μ g/l)	2.4	2.3	1.2	1.3	1.6	2	1.7	1.1	-	-	4.2	0.7	2.4
Cr(μ g/l)	36.5	92.3	129	68.1	111	143	26.5	86	-	-	3	3.4	45.8
Zn(μ g/l)	162	25.2	25.8	12.1	28.8	39.8	25.8	50.9	-	-	18.2	0.6	103
As(μ g/l)	1.4	10.4	19.5	55	11.6	7.9	3.5	22.6	-	-	0.7	0.8	38

^oelectrical conductance ^{**}dissolved oxygen ^{***}P_{CO2} was calculated by WATEQ4F program

하수에 대한 pH, Eh, 전기전도도, 용존산소, 용존 양이온과 음이온 성분, 그리고 미량원소 등과 같은 지화학적 특성에 대한 분석결과는 Table 1에 요약되어 있다.

현장측정자료

신촌 및 고란 약수의 pH는 5.99~6.47 범위로 약산성의 일정한 값을 보여준다. 약수산출지역 인근 하천수의 pH는 7.4, 일반지하수의 pH는 6.5로 약수보다 약간 높은 값을 보인다. 약수의 Eh는 -23~+126mV 범위를 보인다.

신촌 및 고란 약수의 전기전도도는 1,093~2,810 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 범위로 산출 지점별로 큰 차이를 보인다. 이는 일반지하수의 108.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 보다 훨씬 높은 값을 보인다. 국내 퇴적암의 300m 이내 심도에서 지하수에서 측정된 평균 전기전도도가 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 (한국자원연구소, 1993)임을 고려하면 매우 높은 값을 보인다.

지하수내 용존산소의 함량은 대기와의 접촉관계를 나타낸다. 현장에서 측정된 약수의 용존산소 농도는 0.8~4.5mg/l 범위를 보이며, 어느정도 대기에 노출된 상태에서 측정되었음을 고려하면 지하환경에서는 보다 낮은 용존산소 함량을 보일 것이다. 지표수 및 지하수는 10mg/l 내외로 비교적 높은 값을 보인다.

용존 이온성분

탄산약수내 용존 이온성분중 Ca^{2+} 이 가장 풍부한 성분으로 116~321mg/l 농도 범위를 보여 산출지점에 따라서 다양한 값을 보인다. S-6 시료에서 가장 높은 Ca^{2+} 함량을 보이며, S-2, S-3, S-5, K-1 탄산수도 200mg/l 이상의 높은 Ca^{2+} 함량을 보인다. Mg^{2+} 성분도 풍부하여 36.4~101.6mg/l 농도 범위를 보인다. Ca^{2+} 과 마찬가지로 S-6 시료에서 가장 높은 Mg^{2+} 함량을 보인다. S-7 탄산수가 가장 낮은 함량을 가지며, 대부분의 탄산수가 50~80mg/l 농도 범위의 Mg^{2+} 을 함유한다.

Na^+ 의 함량도 상당히 높아 62~225mg/l 범위의 농도를 보여 산출지점에 따라서 큰 차이를 보인다. S-6 탄산수가 가장 높은 값을 보이고, S-2, S-3, S-5 시료에서도 200mg/l 이상의 높은 함량을 보인다. S-7 탄산수에서 Na^+ 의 함량이 가장 낮은 값을

보인다. K^+ 의 함량은 대부분의 탄산수가 10mg/l 내외의 농도로 일반지하수에 비하여 높은 값을 보인다.

약수의 특성중 가장 뚜렷한 특징은 다량의 탄산(H_2CO_3)을 함유한다는 것이다. 자연수에서 탄산은 pH 조건에 따라서 H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , 그리고 자유 CO_2 의 형태로 존재한다. WATEQ4F 프로그램(Ball and Nordstrom, 1992)으로 계산한 약수중 P_{CO_2} 는 0.29~1.01 atm으로 지표수와 일반지하수의 2.16E-4, 5.14E-3 보다 훨씬 높은 수준을 보인다 (Table 1). 약수의 pH가 6.0 내외인 점을 고려하면 약수내 탄산의 형태는 H_2CO_3 및 HCO_3^- 형태로 존재한다. HCO_3^- 의 함량을 보면 702~2,115mg/l 범위로 백악기 퇴적암내 지하수의 HCO_3^- 의 농도 35~250mg/l와 비교하면 매우 높다(한국자원연구소, 1993).

탄산약수내 음이온으로 SO_4^{2-} 함량은 14~33.9mg/l, Cl^- 은 24.1~32.0mg/l 범위를 보여 일반 지하수에 비해 큰 차이를 보이지 않는다(이종운외, 1997, 한국자원연구소, 1993). 약수내 F^- 함량은 0.05~2.3mg/l 내외로 몇몇의 약수는 음용수 수질기준 1.5mg/l 보다 약간 높은 값을 보인다. 지표오염물로부터 기원한 것으로 볼 수 있는 NO_3^- 의 함량은 대부분의 약수에서 2mg/l 이하로 매우 낮은 값을 보인다. 그러나 일반지하수의 경우 21.8mg/l의 농도를 보여 지표 오염물질이 유입되었음을 보인다. NO_3^- 의 함량으로 보아 현재까지 탄산약수는 주변 상가 및 민가의 오염 물질에 노출되어 있지 않음을 의미한다.

대부분의 약수는 탄산의 쏘는 맛과 아울러 강한 철분 맛을 보인다. Fe는 대기에 노출되면 곧바로 산화되어 약수터 주변에 붉은 철수산화물로 침전된다. 약수내 Fe의 함량을 보면 1.1~31.5mg/l 범위를 보여 대부분의 약수에서 높은 함량을 보인다. 특히 고란약수(K-1)는 31.5mg/l의 철 성분을 함유하여 다른 탄산수 5mg/l 이하에 비해 특이하게 높은 값을 보인다. 그리고 탄산수내 Mn, Sr, Ba의 함량도 비교적 높아 각각 276~3,230 $\mu\text{g}/\text{l}$ 범위, 450~2,980 $\mu\text{g}/\text{l}$ 농도범위, 42~153 $\mu\text{g}/\text{l}$ 함량을 보인다. 이와 같이 Fe, Mn, Sr, Ba의 높은 함량은 퇴적암내 풍부히 함유된 탄산염광물, 철 및 망간 산화물에서 기원한 것으로 보인다. 기타 유해원소를 포함한 중금

경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원

속으로 As, Pb, Cr, Cu, Zn, Al 등이 모두 음용수 수질기준치보다 낮은 농도를 보인다.

화학적 유형

탄산수, 지표수 및 지하수내 무기이온들의 화학 분석값을 당량비로 환산하여 파이퍼도(Piper diagram)(Piper, 1944)에 나타내었다(Fig. 4). 탄산수는 Ca(Na)-HCO₃ 형으로 분류된다. 인접한 달기약수의 화학적 유형 Ca-HCO₃ 형과(정찬호와 정기영, 1999) 비교하면 신촌약수는 Na의 함량이 높은 것이 특징이다. 고란약수는 달기약수와 유사한 화학적 영역에 분포한다.

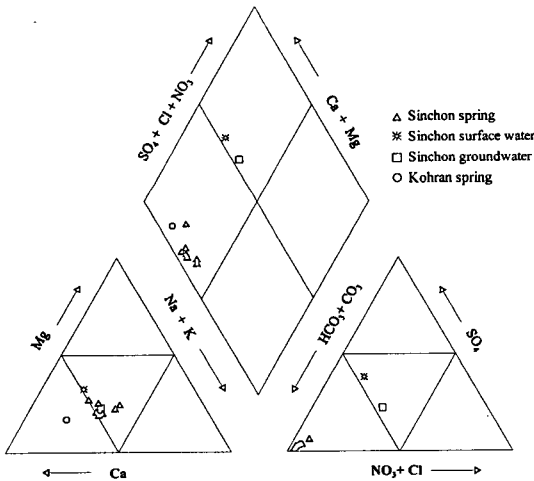


Fig. 4. Trilinear diagram of major ion composition (miliequivalents) of CO₂-rich water, surface water and groundwater samples in the study area.

환경동위원소 특성

물분자의 산소 및 수소 동위원소인 ¹⁸O/¹⁶O, ²H/¹H은 지하수의 기원 및 함양에 대한 정보, 물-암석 상호반응, 담수-해수 혼합 관계에 대한 정량적인 정보를 제공하는 환경동위원소(environmental isotope)로 알려져 있다. 12.43년의 반감기를 갖는 삼중수소(tritium)는 약 70년 이하의 연령을 갖는 지하수의 연대측정에 유용하게 활용되고 있다.

신촌약수에 대한 안정동위원소는 96년과 97년

두차례에 걸쳐 분석되었다. δ¹⁸O 조성은 97년도 시료에서는 -7.94~-9.85‰(V-SMOW)범위를 96년도 시료에서는 -9.39~-10.35‰(V-SMOW) 보인다. δD는 97년도 및 96년도 시료에서 각각 -54~-64‰(V-SMOW)범위와 -61.7~-68.6‰(V-SMOW)범위를 보인다(Table 2). 탄산수의 동위원소 조성을 δD-δ¹⁸O 상관관계에 도시하면 순환수선(meteoric water line)을 따라 분포하므로 약수는 순환수중 강수가 함양되어 진화된 것임을 지시한다(Fig. 5).

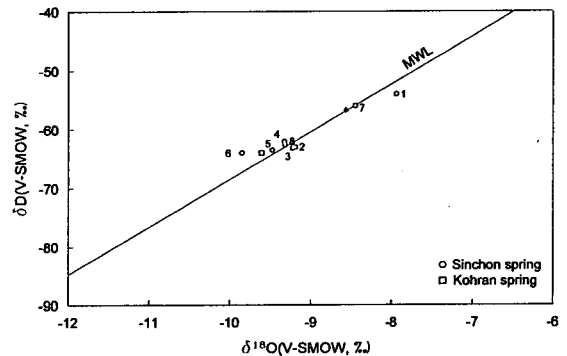


Fig. 5. Diagram showing the relationships between δD and δ¹⁸O of CO₂-rich water.

삼중수소는 반감기가 12.43년이고 β붕괴를 하는 수소의 방사성 동위원소이다. 삼중수소는 물분자 동위원소이므로 지하수내 용존성분같이 화학적 반응을 하지 않으므로 물의 거동을 가장 잘 파악할 수 있는 추적자의 역할을 한다.

탄산수의 삼중수소함량은 Table 2와 같다. 탄산수는 2.4~6.2 TU 보인다. 삼중수소의 반감기를 고려하면 2 TU이하의 지하수는 1950년대 핵실험이전의 강수가 함양된 물을 의미하며, 반면 2 TU 이상의 삼중수소 함량을 갖는 지하수는 1950년대 이후의 함양된 비교적 젊은 연령의 지하수로 구분할 수 있다. 따라서 신촌약수는 1950년대 이후의 강수가 함양되어 탄산수로 진화한 것으로 보인다.

삼중수소-δ¹⁸O, 삼중수소-전기전도도, 전기전도도-δ¹⁸O 관계를 보면(Fig. 6), 삼중수소 값이 낮을수록 미약하나마 δ¹⁸O 값이 낮아지는 경향을 보인다. 이는 신촌약수의 함양지역에 대한 동위원소 고도효과와 지하수의 대체시간이 비례함을 의미한다.

Table 2. Environmental isotopic compositions of CO₂-rich groundwater from Sinchon and Kohran springs.

Sample No.	$\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW, ‰)		δD (V-SMOW, ‰)		Tritium (TU)
	'96	'97	'96	'97	'96
S-1	-8.39	-7.94	-61.7	-54	6.2
S-2	-9.93	-9.19	-64.4	-63	5.8
S-3	-9.68	-9.23	-65.7	-63.2	3.2
S-4	-	-9.33	-	-62	-
S-5	-	-9.48	-	-63.5	3.0
S-6	-10.35	-9.85	-68.6	-64	2.4
S-7	-	-8.45	-	-56	-
S-8	-	-9.32	-	-62.6	-
S-9	-9.17	-	-62.3	-	-
K-1	-	-9.61	-	-64	-

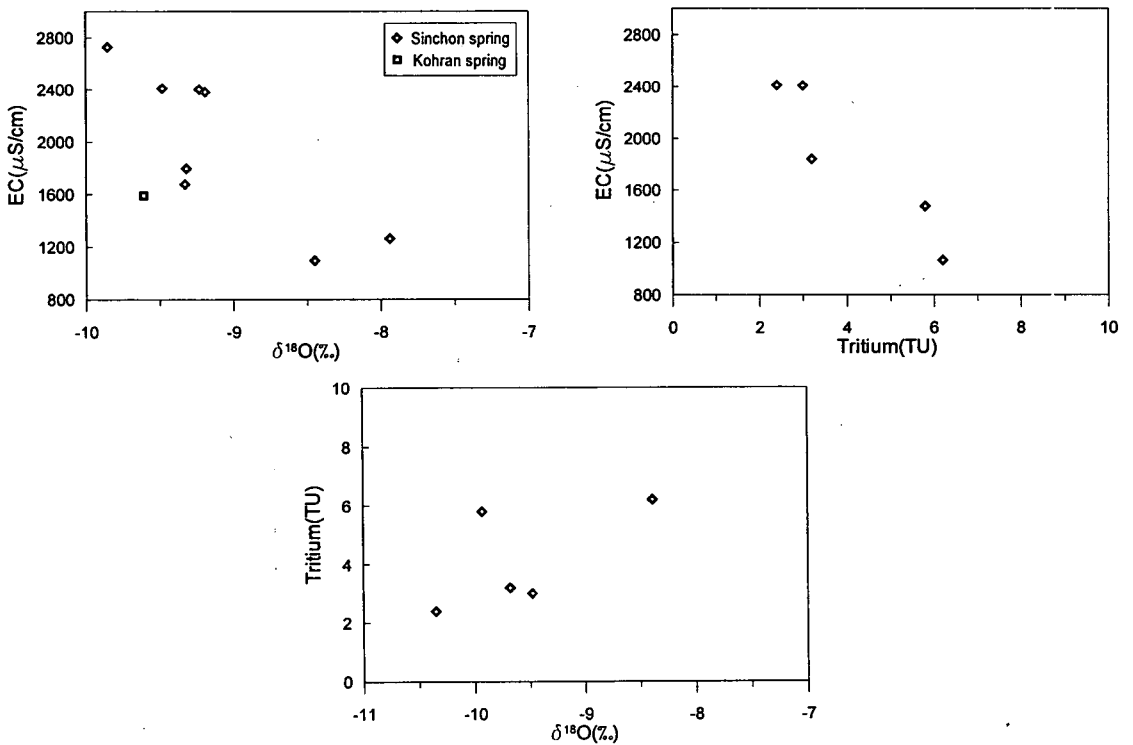


Fig. 6. Diagrams showing the relationships among electrical conductance, tritium and $\delta^{18}\text{O}$ of CO₂-rich water.

즉 지하수 함양지역이 고지형일수록 지하수 유동거리가 길어짐에 따라서 지하수 대재시간이 길어지는 비례관계를 의미하는 것으로 보인다. 그리고 삼중수소의 값이 낮을수록 전기전도도의 값이 증가한다. 이는 지하수의 대재시간이 길어짐에 따라서 물-암석 반응시간이 충분하여 용존물질이 풍부해진 것에 기인하는 것으로 보인다. 역시 산소동위원소와 전기전도도 사이에도 비슷한 결과를 보인다.

탄산수의 생성

신촌 및 고관약수의 수질 특성은 탄산($H_2CO_3^*$ $\equiv H_2CO_3 + CO_2$)의 함량이 매우 높고, Ca, Mg, Na, Fe, HCO_3^- 등 용존 무기이온들의 함량이 일반 지하수에 비해 수십배 이상 높다. 그리고 pH는 6.0 내외로 일정한 값을 보인다. 국내 탄산수의 생성과정에 대해서는 정찬호와 정기영(1999), 정찬호와(1999) 정찬호(1999), 고용권의(1999a), 고용권의(1999b)에 의해서 설명된 바 있다. 여기서는 탄산수의 CO_2 공급원에 대해서 고찰하고 약수의 수질에 영향을 미친 근원광물과의 열역학적 평형관계를 다루고자 하였다.

CO_2 의 기원

자연수내 CO_2 는 $H_2CO_3^*$ ($\equiv H_2CO_3 + CO_2$) 형태로 존재한다. 지구시스템에서 분포하는 CO_2 는 대기중의 CO_2 , 토양유기물의 부식으로부터 발생하는 CO_2 , 그리고 탄산염광물의 변성작용이나 산성용액과의 반응에 의해 생성되는 CO_2 , 그리고 맨틀, 마그마와 같은 심부에서 저장된 CO_2 등으로 구분된다(Irwin and Barnes, 1980). 일반지하수내 존재하는 $H_2CO_3^*$ 는 대기중이나 토양층에 존재하는 CO_2 가 유입된 것이 대부분이다. 그들의 농도를 보면 대기중의 평균 P_{CO_2} 는 $10^{-3.5}$ atm 정도이고, 토양내 평균 P_{CO_2} 는 $10^{-1.5}$ atm 정도로 알려져 있다(Appelo and Postma, 1994). 그러나 신촌 및 고관약수의 계산된 P_{CO_2} 는 0.29~1.01 atm 범위를 보여주므로 대기와 토양으로부터 공급되는 CO_2 만으로는 약수내 다량의 탄산함량을 설명하기에는 불충분하다. 그리고 탄산염광물의 변성작용이나 산성용액과의 반응에 의한 CO_2 생성가능성은 퇴적암내 탄산염광물이

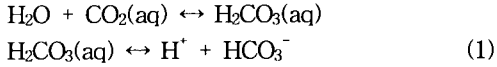
다량으로 존재하지만 변성작용에 대한 증거가 없고, 산성용액을 공급할 수 있는 광산수 등이 뚜렷이 확인되지 않으므로 이에 대한 가능성도 매우 희박하다. 따라서 현재까지 알려진 약수의 생성기원과 지질학적인 조건을 고려할 때 약수내 CO_2 의 공급은 심부기원의 가능성을 고려할 수 있다. 세계적으로 보고된 탄산수는 화산활동과 관련하여 심부에서 기원한 CO_2 의 공급에 의한 것으로 알려져 있다(Cornides and Kecskés, 1974; Cornides and Kecskés, 1982; Irwin and Barnes, 1980; Cornides and Cornides, 1983; Schofield and Jankowski, 1998). 그러나 국내 산출되는 약수는 대부분이 쥬라기 화강암과 밀접한 관계를 보이는 특성을 갖는다. 신촌 및 고관약수는 산출되는 지역의 지질은 경상계 퇴적암이지만 고관약수는 퇴적암과 화강암이 접하는 부근에서 산출되고, 신촌약수도 퇴적암인근에 산성 반암류가 관입되어 있어 퇴적암 아래 기저부에는 반암류가 분포할 가능성이 높다. 따라서 화강암 및 반암류 심부가 CO_2 의 주요 공급처가 될 것으로 보이며, 지질경계부나 단열등 지하심부와 지표가 잘 연결된 통로를 통하여 CO_2 가 상승하여 탄산수를 형성하는 것으로 볼 수 있다. 이를 뒷받침하기 위해서는 보다 자세한 지질조사와 탄소-13 동위원소 분석 등에 대한 연구가 향후에 더 진행되어야 할 것이다.

광물-물 평형관계

약수내 가장 풍부한 성분으로 Ca, Mg, Na, HCO_3^- 등이다. 탄산수의 용존성분에 가장 큰 영향을 미친 근원광물로는 퇴적암내 풍부한 방해석, 백운석과 같은 탄산염광물과 사장석등이다. 경상분지의 퇴적암은 오랜 속성작용에 의한 점토광물의 변질과정, 엘바이트화 작용에 의해 10-20% 정도의 탄산염광물을 함유하는 것으로 알려져 있다(고인석과 신영식, 1995; 신영식, 1998, 정찬호와 정기영, 1999). 그리고 Ca 성분을 다량 함유한 천수의 유입에 의해서도 사암 및 세일내 상당량의 탄산염광물을 함유하는 것으로 알려져 있다(노진환과 박현수, 1990).

지질경계부 또는 단층대와 같은 지표와 지하 심부까지 잘 연결된 지질약대를 따라 심부에서 상승한 CO_2 는 순환하는 지하수에 용존되어 풍부한

H₂CO₃^{*}를 형성한다:



지속적으로 공급되는 CO₂는 광물의 용해를 촉진시키는 강력한 풍화제의 역할을 한 것으로 보인다. 지하수내 CO₂는 퇴적암내 풍부한 탄산염광물과 물-암석 상호반응을 거치면서 HCO₃⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺ 등을 지하수내 용해한 것으로 보인다. 그리고 약수내 상당히 높은 함량치를 보이는 Na⁺ 성분은 퇴적암내 엘바이트와 CO₂ 반응으로부터 기원된 것으로 해석된다:

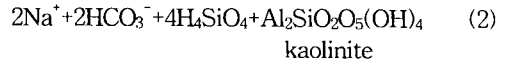
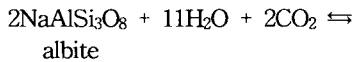


Fig. 7에서 탄산수의 이온 활동도에 따른 엘바이트, 방해석, 백운석 등의 주요 근원광물과 이차광물로 캐오리나이트와의 열역학적 평형상태를 도시화하였다. Fig. 7a는 탄산수의 Na⁺/H⁺ 활동도에 따른 엘바이트의 반응상태를 보여준다. 엘바이트는 대부분의 탄산수에서 용해성 환경에 있다. Na⁺/H⁺ 활동도비가 높아질수록 평형상태에 근접함을 보인다. 비록 탄산수내 Na⁺의 함량이 높아도 pH가 약산성으로 일정하므로 용해성 환경을 유지하는 것으로 보인다. Fig. 7b와 7c는 탄산수의 Ca²⁺, HCO₃⁻의 활동도(activity)와 Ca²⁺+Mg²⁺, HCO₃⁻ 활동도에 따른 탄산수의 방해석과 백운석에 대한 포화관계를 각각 보여준다. 탄산수와 방해석 사이에는 거의 평형상

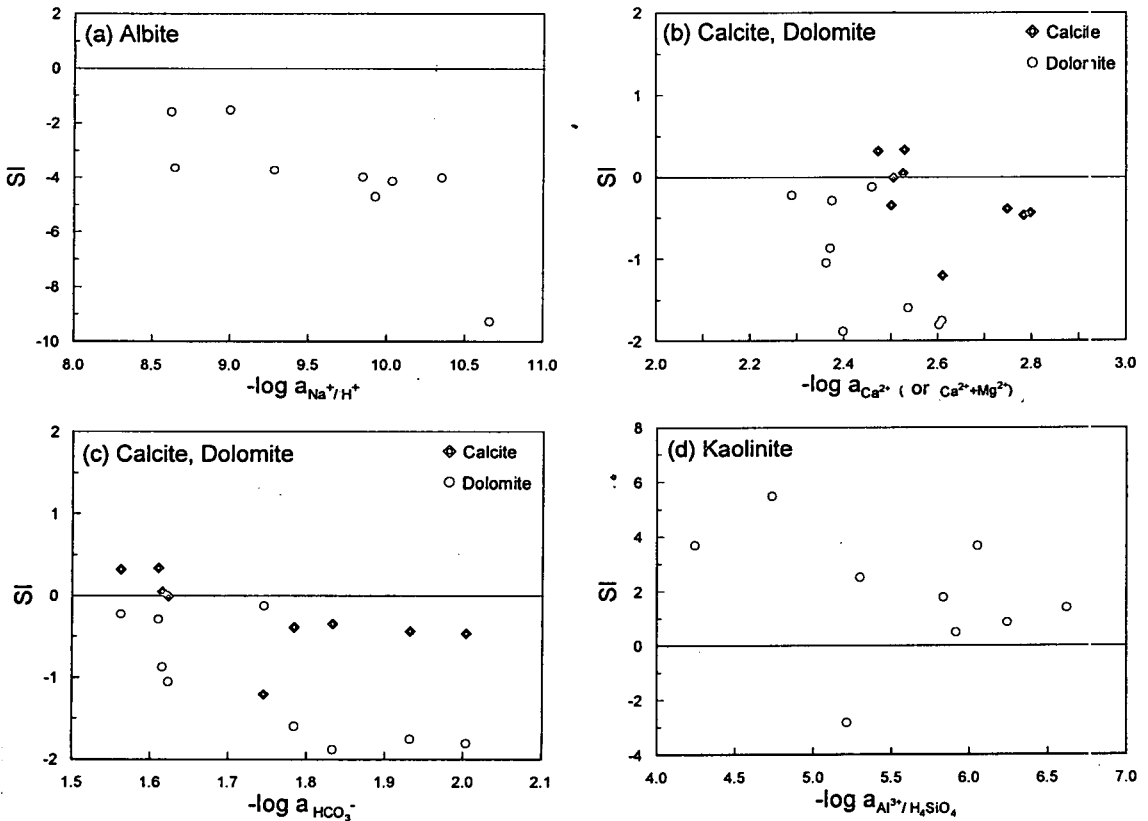


Fig. 7. Diagrams showing the saturation indices(SI) between major minerals and activities of major constituents of CO₂-rich water.

경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원

태를 보여주지만, 백운석의 경우에는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- 활동도와 어느 정도 비례함을 보여주며, 전체적으로 용해성환경을 보인다. Fig. 7d에서는 탄산수의 Al/H_4SiO_4 활동도비에 따른 캐오리나이트의 포화상태를 보여준다. 대부분의 탄산수에서 캐오리나이트가 포화되어 이차적으로 침전 가능한 환경을 보여준다.

결 론

청송지역 신촌 및 고란약수는 경상계 퇴적암층에서 산출되는 탄산수로 지화학적 수질특성은 pH 6.0 내외의 약산성이며, P_{CO_2} , 분압이 0.29~1.01 atm 범위로 매우 높은 값을 보이고, 전기전도도가 1,093~2,810 $\mu S/cm$ 범위로 일반지하수에 비해 높은 용존 이온을 함유한다. 용존물질로 Ca, Mg, Na, Fe, HCO_3^- 성분의 함량이 매우 높으며, 물의 화학적 유형은 Ca(Na)- HCO_3^- 의 특성을 보인다. 삼중수소, 중수소, 산소-18 동위원소 분석결과 모든 탄산약수는 강수기원으로 1950년대 이후에 강수가 함유되어 탄산수로 진화된 것으로 해석된다. 신촌 및 고란약수의 생성은 경상계 퇴적암과 인접한 화강암 또는 산성 반암류의 심부에서 상승한 CO_2 가스가 순환하는 지하수와 만나 탄산수가 형성된 것으로 보인다. 탄산수의 수질특성을 좌우한 근원광물로는 퇴적암내 탄산염광물과 사장석 등이 주요 광물로 보인다. 연구지역에서 탄산수의 생성과정에 대해서는 향후 지질조사, CO_2 가스에 대한 탄소동위원소 분석, 광물-물 반응과정에 대한 모델링 등을 통하여 보다 자세한 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재, 1999a, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 I. 수리화학, 지하수환경학회지 6권, 159-170.
 고용권, 김천수, 배대석, 최현수, 1999b, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소, 지하수환경학회지 6권, 171-179.
 고인석, 신영식, 1995, 한국 남동부 고령지역 백악기 사암의 화학조성. 한국지구과학회지, 15권, 408-419.

김상욱, 박봉순, 1970, 영양 지질도폭설명서(1:50,000), 국립지질조사소, 38p.
 노진환, 박현수, 1990, 고령지역 경상누층군 사암의 속성작용 및 속성광물, 지질학회지, 26권, 371-392.
 신영식, 1998, 한국 경상분지 중앙부 백악기 하부 하양층군의 적색층에 관한 연구. 경북 대학교 대학원 이학박사학위논문, 151p.
 이종운, 진효택, 전용원, 1997, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성. 지하수 환경학회지, 4권, 199-211.
 이흥규, 홍승호, 1973, 한국의 지질도:청송도폭(1:50,000), 국립지질광물 연구소. 23p.
 정찬호, 김종근, 이재영, 1999, 국내 탄산약수의 수질특성 및 생성에 관한 연구 : 양성-초정-명암-부강-대평 약수를 중심으로, 대한자원환경지질학회·한국자원공학회·한국 지구물리탐사학회추계 공동학술발표회 논문집, 3.
 정찬호, 1999, 국내 탄산약수의 수질특성 및 생성기원에 관한 연구, 대한지질학회 학술 발표회 논문요약집, 60.
 정찬호, 정기영, 1999, 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원, 자원환경지질학회지, 32권, 455-468.
 한국자원연구소, 1993, 지질환경에서 유해원소들의 지화학적 분산연구(I), 과학기술처, 464p.
 Appelo, C. A. J. and Postma, D., 1994, Geochemistry, groundwater and pollution, Balkema/Rotterdam/Brookfield, 536p.
 Ball, J. W. and Nordstrom, D. K., 1992, User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, tracer and redox elements in natural waters, U. S., Geol. Surv., Open File Rep. 91-183, 189p.
 Calf, G. E., Seatonberry, B. W. and Smith, L. M., 1976, The measurement of natural levels of tritium in water, AAEC/E, 373p.
 Coleman, M. L., Shepherd, T. J., Druham, J. J., Rouse, J. E., and Moore, G. R., 1982, Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis, Anal. Chem., v.54, 993-995.

- Cornides, I. and Cornides, M., 1983, Isotope geochemical study of the CO₂ occurrences in the Eastern Carpathians, Földt. Közl., Budapest, 121-125.
- Cornides, I. and Kecskés. Á., 1974, A genetic investigation of the carbon dioxide occurrences in the Carpathian Basin. Part II. Publ. Hung. Mining Res. Inst., Budapest, v. 17, 263-266.
- Cornides, I. and Kecskés. Á., 1982, Deep-seated carbon dioxide in Slovakia : the problem of its origin. Geol. Zbornik. Geol. Carpathica, v. 33. 183-190.
- Irwin, W. P. and Barnes, I., 1980. Tectonic Relations of Carbon Dioxide discharges and Earthquakes, Journal of Geophysical Research, v. 85, 3115-3121
- Kendall, C. and Coplen, T. B., 1985, Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination, Anal. Chem., v. 57, 1438-1440.
- Piper, A. M., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, Transactions of American Geophysical Union, v. 25, 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, 271-274

정찬호

대전대학교 공과대학 지질공학과
300-716, 대전시 동구 용운동 96-3
Tel: 042-280-2573 Fax: 042-280-2570
e-mail: chjeong@dragon.taejon.ac.kr

이진국

대구산업정보대학
대구광역시 수성구 만촌3동 산395번지
Tel: 053-753-0353
Fax: 053-746-2029
e-mail: leejkk@hanmail.net