

## 제주도 서귀포지역 천연탄산수의 기원과 수리화학특성

정찬호<sup>1\*</sup> · 이용천<sup>1</sup> · 이유진<sup>1</sup> · 최현영<sup>1</sup> · 고기원<sup>2</sup> · 문덕철<sup>2</sup> · 정차연<sup>3</sup> · 조시범<sup>3</sup>

<sup>1</sup>대전대학교 건설안전방재공학과,  
<sup>2</sup>제주특별자치도개발공사 지역가치연구팀,  
<sup>3</sup>한국농어촌공사제주지역본부 지하수지질부

## Origin and Hydrochemical Characteristics of Natural Carbonated Water at Seoqwipo, Jeju Island

Chan Ho Jeong<sup>1\*</sup>, Yong Cheon Lee<sup>1</sup>, Yu Jin Lee<sup>1</sup>, Hyeon Young Choi<sup>1</sup>, Gi Won Koh<sup>2</sup>,  
Duk Chul Moon<sup>2</sup>, Cha Youn Jung<sup>3</sup>, and Si Beom Jo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Construction Safety and Disaster Prevention Engineering, Daejeon University

<sup>2</sup>Local Value Research Team, Jeju Province Development Corporation

<sup>3</sup>Groundwater & Geology division, Korea Rural Community Corporation Jeju Regional Headquarter

Received 2 December 2016; received in revised form 23 December 2016; accepted 27 December 2016

본 연구에서는 제주 서귀포지역에서 산출되는 온천수 2지점과 탄산수 2지점에 대한 화학성분, CFCs (Chlorofluorocarbons) 동위원소,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소, 영족기체(He, Ne) 동위원소 분석을 통하여 탄산온천수와 탄산수의 수리화학적 특성, 생성 연령, 영족기체의 기원과  $\text{CO}_2$  가스의 기원을 해석하였다. 연구지역의 탄산수의 pH는 6.21~6.84의 범위의 약산성과 매우 높은 전기전도도 값(1,928~4,720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )의 특성을 보인다. 화학적 유형은  $\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Na})\text{-HCO}_3$  내지는  $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-HCO}_3$  유형을 보인다. 환경추적자인 CFCs 농도를 이용하여 지하수 연령측정결과, 탄산수는 약 47.5~57.2년, 지하수는 약 30.3~49.5년으로 추정되었다. 탄산수의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -1.77~ -7.27‰의 범위를 보여  $\text{CO}_2$  가스의 기원은 심부기원과 일부 심부-무기기원의 혼합 기원으로 도시되었지만, 영족기체 조성비( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ )에서 헬륨가스가 심부기원의 농도가 절대적으로 높은 값을 보여 화산활동과 관련한 심부 마그마 기원임을 보여준다.

**주요어:** 수리화학, CFCs,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , 영족기체 동위원소, 생성연령

In this study, geochemical composition, CFCs (Chlorofluorocarbons),  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  isotopes and noble gases isotopes (He, Ne) were analyzed to determine their recharge age, source of  $\text{CO}_2$  gas and noble gases of carbonated hot spring water and carbonated-water samples collected in the Seoqwipo of the Jeju. The pH of the carbonated waters ranges from 6.21 to 6.84, and the high electrical conductivity range (1,928~4,720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Their chemical composition is classified as  $\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Na})\text{-HCO}_3$  and  $\text{Na}(\text{Ca}, \text{Mg})\text{-HCO}_3$  types. As a result of the calculation of groundwater age using CFCs concentrations as an environmental tracer, the carbonated water and groundwater were estimated to be about 47.5~57.2 years and about 30.3~49.5 years, respectively. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of carbonated water range from -1.77 to -7.27‰, and are plotted on the deep-seated field or the mixing field of the deep-seated and inorganic origin. Noble gases isotopic ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) ratio shows that helium gas of carbonated hot waters comes from deep-seated magma origin.

**Key words:** hydrochemistry, CFCs,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , noble gas isotope, recharge age

\*Corresponding author: chjeong@dju.kr

© 2016, The Korean Society of Engineering Geology

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 서 론

국내 천연탄산수는 경북 북부지역, 강원도 오대산-설악산 일대, 충청지역 청원-충주일대에 걸쳐 주로 산출되는 것으로 알려져 있으며, 그들의 산출은 대부분 주라기화강암과 밀접한 관계를 보인다. 즉, 주라기화강암과 편마암 내지는 백악기 퇴적암과의 지질경계, 그리고 화강암내 단층대, 그리고 암맥군 등을 따라서 주로 산출된다(Jeong, 2002, 2004; Jeong et al., 2001, 2011, 2012; Park et al., 2016).

국내 탄산수의 수리화학적 특성은 pH 6.0 내외의 약산성으로 이온성분의 함량이 일반지하수에 비하여 높고, 탄산 및 중탄산의 적절한 조화로 소화기능 개선 및 위장병 치료, 피부병도 효능이 있는 것으로 알려져 있다. 일부 산출지역에서는 철, 망간, 불소의 함량이 음용수 수질기준을 크게 초과하는 곳도 있으나(Jeong et al., 2005), 탄산수는 약수의 개념으로 수질기준은 일반음용수와 다르게 접근되어야 할 것이다.

국내에서 진행된 탄산수 연구는 탄산수의 산출과 지질구조와의 관계규명, 약수에 대한 수질화학적 특성 및 지화학적 진화특성 해석,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소 분석을 통하여 탄산가스의 기원에 대한 해석 등의 연구가 진행된 바 있다(Koh et al., 1999a, 1999b; Choi et al., 2000; Jeong and Jeong, 1999; Jeong, 2002, 2004).

그 중  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소 분석과 지질구조와의 관계에 기초하여 탄산약수의  $\text{CO}_2$ 는 지하 심부에서 기원하였고, 순환수와의 반응에 생성된 것으로 해석되어 왔다. 특히 정찬호(2002)는 탄산수의 산출이 단층, 지질경계 및 암맥과 같은 지질구조를 따라 지배되는 것으로 보고하였고, 이러한 지질구조는 지하심부의  $\text{CO}_2$  가스가 지하수계로 상승하기에 좋은 이동통로가 된 것으로 설명하였다.

국외의 연구로 예를 보면, 탄산수의 생성은 단층대나 지진대와 같은 지체구조, 그리고 화산활동과 성인적으로 밀접하게 관련되어 있는 것으로 알려져 있다(Cornides and Kecskes, 1974; Barnes et al., 1978; Irwin and Barnes, 1980; Cornides and Cornides, 1983; Griesshaber et al., 1992; Ishibashi et al., 1995; Cerón et al., 1998; Marques et al., 2001). 국외의 연구에서는 탄산수 연구에 지구화학적 연구방법과 지구물리탐사 방법을 병행한 연구를 통하여 지질구조와 탄산가스의 심부기원을 보다 명확하게 해석하기 위해서는 헬륨가스등 영족기체의 동위원소 연구가 필요한 것으로 제시하였다.

국내 탄산수 연구에서도 탄산가스 기원에 대한 명확한 기원을 규명하기 위해서는 영족기체 동위원소 조성에 대한 연구가 병행된 바 있다.  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  동위원소의 분석,  $^3\text{He}/^4\text{He}$  동위원소 조성비에 대한 연구를 종합하면 보다 명확한 탄산약수의 기원 해석이 가능하다. 정찬호 외(2011)는 강원 및

경북 일부지역 탄산약수내 영족기체 동위원소( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ )의 존재비를 분석하여 탄산가스의 및 헬륨 등 영족기체의 기원을 심부기원으로 해석한 바 있다.

본 연구에서는 제주 서귀포지역에 산출되는 산방산 탄산온천, 디아넥스 탄산온천, 그리고 제주개발공사에서 개발한 탄산지하수를 대상으로 수리화학 특성과 함양시기, 그리고  $\text{CO}_2$  가스의 기원을 밝히고자하였다. 이를 위하여 환경추적자인 CFCs 동위원소 분석을 통하여 지하수의 연대를 측정하였으며,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  동위원소와  $^3\text{He}/^4\text{He}$  동위원소비를 포함한 영족기체 분석을 통하여 탄산가스의 기원을 해석하였다.

## 연구지역

### 지질 특성

지하수의 수리화학적 특성은 물의 순환과정에서 모암과의 지화학적 상호반응과 심부환경에서의 다양한 지질학적 환경에 의해서 지배된다. 탄산수의 수리지화학적 특성을 해석하기 위한 지질특성에 대한 정보는 기존 지질도 및 도폭설명서(Park et al., 2000(a), 2000(b))를 인용하였다. 연구지역의 지질도와 지질단면도는 Fig. 1에서 제시하였다.

디아넥스 탄산온천과 제주개발공사의 탄산수 산출지역의 지표지질은 법정동조면현무암, 광혜악현무암이 분포하며, 산방산 탄산온천일대에 분포하는 지질은 한라산조면암, 대포동조면현무암, 강정동현무암질조면안산암이 주를 이룬다.

법정동조면현무암은 회색 내지는 암회색으로 1.0 mm 크기의 기공이 40% 정도 함유되어 있으나 노두에 따라 변화가 크며, 부분적으로 1.0 cm 크기의 기공이 신장된 양상을 보이기도 한다. 반정으로 장석이 우세하고 소량의 휘석과 감람석이 함유되어 있다.

광혜악현무암은 회색 내지는 암회색으로 1~10 mm 크기의 기공이 20% 정도 함유하고 있으나 노두에 따라 변화가 크며, 부분적으로 2.0 cm 크기로 신장되어 있기도 한다. 반정으로 감람석이 우세하고 소량의 휘석과 장석이 함유되어 있다.

한라산조면암은 회색의 암색으로 풍화면에서 담홍색 또는 담회색을 띤다. 직경이 1~2 m 내외의 주상절리 발달이 특징이며, 반정이 없이 치밀한 양상으로 나타나며, 장석이 반정 내지는 취반을 이루어 나타나기도 한다.

대포동조면현무암은 암회색으로 두께가 대략 5 m 내외이며 용암류 사이에는 1 m 내외의 크렁커가 형성되어 있다. 5~10 mm 크기의 기공이 10% 정도 함유되어 있으며 반상조직을 보이며, 반정광물은 감람석, 휘석, 사장석으로 반정의 함량은 대략 20% 내외이다. 전체적으로 휘석이 우세하며, 부위에 따라서는 휘석이 대부분을 차지하기도 한다.

강정동현무암질조면안산암은 회색 내지는 암회색으로 하천 바닥에서 유동구조와 다량의 자파쇄각력을 함유하는 것

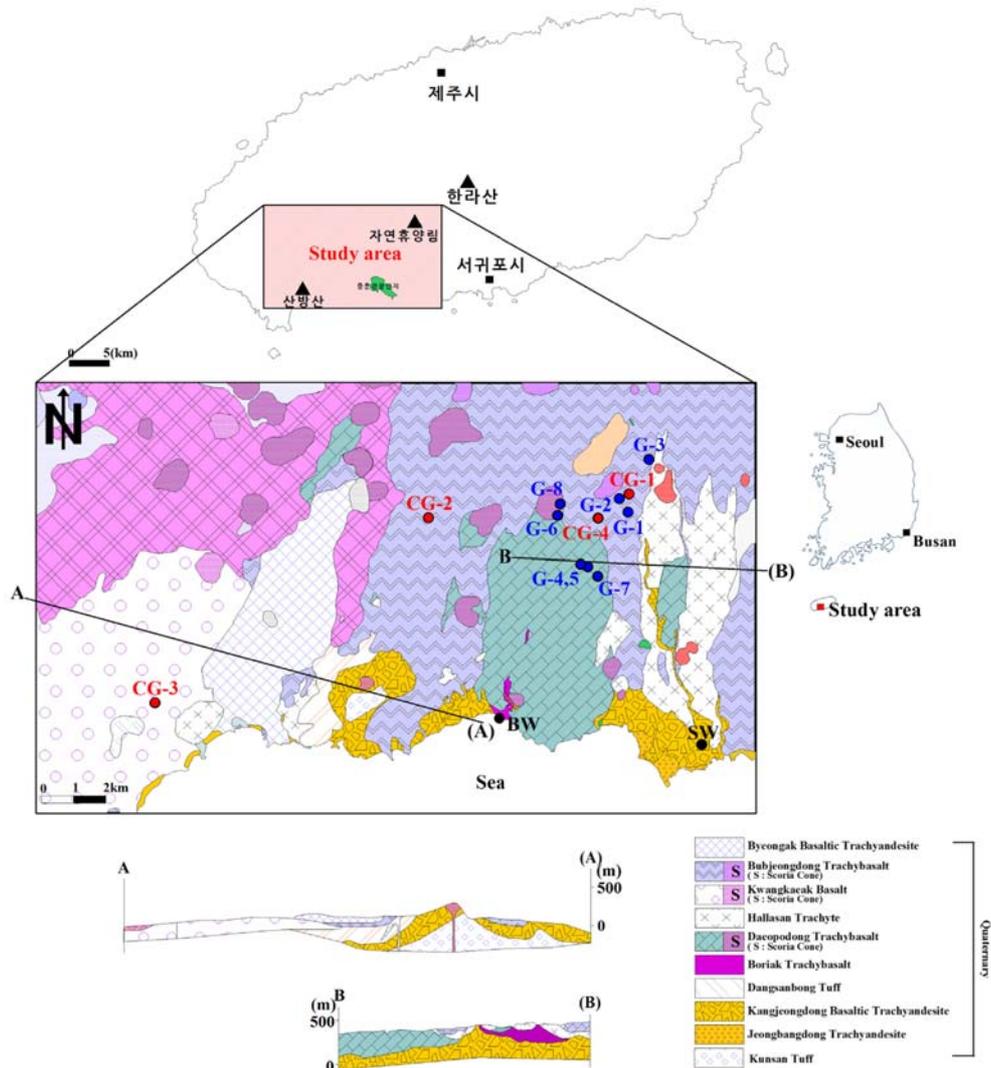


Fig. 1. Location and geologic map showing the sampling points of carbonated water, groundwater, surface water, ocean water in the study area of the Jeju island.

이 특징이다. 부분적으로 치밀한 암상과 2 mm 크기의 기공이 다량 함유된 암상이 교호하면서 유동구조를 형성하기도 한다. 중문해수욕장 해안에서 약 20 m의 두께를 갖고 직경이 1 m 인 주상절리가 발달되어 있다.

### 연구방법

#### 물 시료 채취 및 화학성분 분석

탄산온천수를 비롯한 물 시료 채취는 3차례에 걸쳐 이루어졌다. 1차는 2015년 9월 25일과 11월 21일 사이에 실시되었으며, 연구지역에서 탄산지하수(CG) 2점, 일반지하수(G) 8점으로 총 10점을 채취하였다. 2차는 2016년 1월 21-22일에 걸쳐 실시되었으며, 탄산지하수와 해수(BW), 지표수(SW)를 각각 3점, 1점, 1점으로 총 5점을 채취하였다. 3차는 2016년 4월 6일~12일에 실시되었으며, 탄산지하수 8

점, 일반지하수 3점으로 총 11점 채취하였다. 3차 시료는 제주개발공사에서 개발한 탄산지하수공(CG1)을 대상으로 싱글패커를 사용하여 4개 구간(432 m, 402 m, 366 m, 348 m)으로 구분하여 채취하였다. 시료 채취지점은 Fig. 1에서 도시되었다. 물 시료를 채취한 지하수공의 심도는 탄산지하수 460~2000 m, 일반지하수 240~550 m로 다양한 심도를 보인다.

물 시료의 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC), 산화환원전위(ORP), 용존산소함량(DO), 중탄산(HCO<sub>3</sub>)함량은 현장에서 즉시 측정하였다. 지하수 현장수질측정은 Orion 3 star 모델과 Orion 5 star 모델의 휴대용 측정기를 이용하였으며, 중탄산(HCO<sub>3</sub>)은 탄산수의 경우 0.5 N 농도의 염산을 일반지하수의 경우 0.05 N 농도의 염산을 이용하여 산중화적정법으로 구하였다. 물 시료의 주요 양이온과 미량원소 분석, 음이온 분석을 위하여 물 시료 원수를 0.45 μm 공극을 갖

는 여과지를 통과시켜 부유물질을 제거한 후 각각 60 mL를 취하여 폴리에틸렌 용기에 담았다. 이때 양이온 시료에는 용존 이온이 용기에 흡착하거나 침전을 방지하기 위하여 적정량의 농질산을 첨가하여 pH를 2 이하로 유지하였다(Greenberg et al, 1992).

채취된 물 시료는 분석하기 전까지 0~4°C에서 냉장 보관하였으며, 물 시료에 대한 주요 양이온( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ )과 미량원소(Li, B, Al, Cr, Cu, Zn, As, Rb, Cd, Cs, Ba, U, etc.)는 한국기초과학지원연구원(Korea Basic Science Institute) 오창센터에서 유도결합 플라즈마 원자방출분광기(ICP-mass optima 4300DV, ICP-AES), 유도결합 플라즈마 질량분석기(Fision model PQ III, ICP-MS)등의 장비로 분석하였다. 음이온 성분( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ )도 한국기초과학지원연구원 오창센터에서 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma System, ICP System)의 장비로 분석하였다.

#### 동위원소 분석

탄산수의 탄소 동위원소 분석을 위한 시료는 수산화나트륨(NaOH)를 탄산수 시료에 첨가하여 pH를 11 이상으로 조절한 후 염화바륨( $\text{BaCl}_2$ )을 첨가하여 시료내 탄산염 성분을  $\text{BaCO}_3$  형태로 침전시켰다. 침전물은 여과지를 이용하여 0.45  $\mu\text{m}$  여과지로 거른 후 건조하여 분말로 시료를 준비하여 탄소동위원소 분석을 실시하였다. 탄소동위원소는 한국기초과학지원연구원 오창센터에서 분석되었다. DIC의 분리 는 Atekwana and Krishnamurthy (1998)의 방법에 따라 실험하였으며, 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소질량 분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer, 영국 GV Instruments사의 Isoprime 모델)를 이용하여 탄소 동위원소 조성을 측정하였다. 탄소 동위원소의 분석정밀도는 약  $\pm 0.2\%$  이다.

산소·수소 동위원소 분석을 위한 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  여과지로 여과한 후, 60 mL 폴리에틸렌 용기에 별다른 전처리 과정없이 채취하였다. 물의 산소동위원소 분석은 시료 0.3 mL를  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  평형법(Epstein and Mayeda, 1953)으로 25에서  $\text{CO}_2$ 와 동위원소교환반응을 시킨 후에 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소 질량분석기(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer, 영국 GV Instruments사의 Isoprime 모델)로 분석하였다. 표준시료를 반복측정한 분석정밀도는 약  $\pm 0.1\%$  이다.

물의 수소동위원소 분석은 Morrison et al. (2001)의 방법에 따라 온라인수소전처리장치(PyrOH 모델)를 이용하여 약 0.2  $\mu\text{l}$ 의 물 시료를 Cr과 반응시켜 발생시킨 수소가스를 한국기초과학지원연구원의 산소안정동위원소 질량분석기와 동일한 기종으로 분석하였다. 표준시료를 반복측정한 분석정밀도는 약  $\pm 1.0\%$  이다. 산소, 수소 동위원소 분석 결과

는 표준평균해수(SMOW)에 표준화한 천분율(‰)로 표현하였다.

#### CFCs 분석

CFCs 분석용 시료는 Bottle method (Busenburg and Plummer, 1992; Szabo et al., 1996)를 이용하여 채취하였다. 시료채취는 대기와의 접촉을 피하기 위하여 고무호스를 이용하여 지하수가 담긴 비어커의 물속에서 유리병을 이용하여 시료를 채취하였다. 삼중복시료(triplicate)로 채취하였으며, 3개를 1 set으로 하여 총 8 set 분석하였다. CFCs 분석은 미국 유타대학 노블가스 실험실에서 전자포획검출기-가스크로마토그래피(GC-ECD)장비를 이용하였다.

#### 영족기체(Noble gas) 분석

영족기체(He, Ne, Ar) 동위원소 분석을 위하여 7점 탄산수 시료(CG-1시료 구간별 4점, CG-2 시료 1점, CG-3시료 1점, G-1시료 1점)를 채취하였다. 시료채취용 장비는 미국 유타대학교 노블가스실험실의 구리관(Copper tube)과 클램프(Clamp)를 이용하였다. 시료채취과정은 구리관 양쪽 끝에 고무호스를 끼워서 호스 클램프로 고정된 후, 배출부분을 구리관보다 높은 위치를 유지하여 약 1 L의 물을 통과시킨 후, 구리관내 공기를 제거한 후 볼트를 이용하여 구리관을 조인 후, 클램프를 최대한 평행하게 압착방법으로 밀봉시켰다.

모든 영족기체의 절대량과 He, Ne 동위원소비는 미국 Utah대학 노블가스실험실의 모델 215-50 Magnetic Sector-Field Mass Spectrometer 질량분석기를 이용하여 분석하였다.

## 수리지화학 특성

#### 현장수질측정결과

연구지역의 탄산수(CG1~CG4), 지하수(G1~G8), 지표수(SW), 해수(OW)의 시료에 대한 수소이온농도(pH), 용존산소량(DO), 전기전도도(EC), 산화환원전위(ORP) 측정결과가 Table 1과 통계적 특성을 보여주는 박스-휘스커도(Box-Whisker plot)로 Fig. 2에 제시되어 있다.

현장수질 측정결과, 탄산수의 pH는 6.21~6.84의 범위를 보이며, 모두 약산성을 보인다(Fig. 2a). 주변지역 지하수의 pH는 6.13~8.40의 범위를 보이며, 약산성에서 약알칼리성으로 넓은 범위를 보인다. 전기전도도의 경우 탄산수는 1,928~4,720  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보이며, 주변지역 지하수의 64.4~733  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위보다 매우 높은 이온함량을 보인다(Fig. 2b). 탄산수의 ORP는 -318~307 mV의 범위를 보여 시료에 따라서 환원환경과 산화환경을 각각 보이며, 지하수의는 -43.2~441 mV의 범위를 보여, G1(2)와 G5(2)를 제외하고는 모두 산화환경을 보인다(Fig. 2c). 탄산수의 용존산소는

**Table 1.** Geochemical compositions of carbonated hot spring water, groundwater, surface water and sea water collected in the Jeju island. (unit : mg/L)

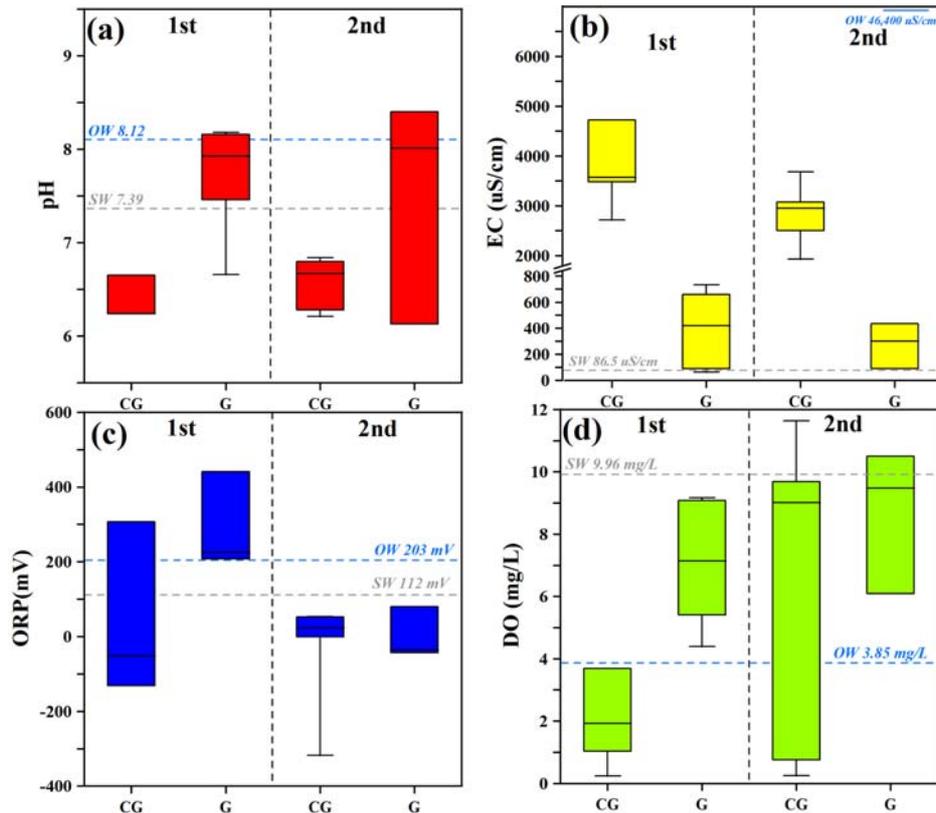
Sample ID.	Sampling Date (Y/M/D)	pH	ORP (mV)	EC (μS/cm)	DO	Na	Ca	Mg	Si	K	Sr	Fe	F	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	E.N (%)	T (°C)
CG1(1)	2015/09/25	6.65	307	4,720	3.69	210	269	602	38.1	71.3	2.99	N.D	0.03	16.1	N.D	1.58	4,219	2.98	17.1
CG1(2)	2016/01/22	6.25	20.7	4,530	1.03	183	215	510	38.0	60.7	2.63	1.58	0.03	21.8	0.05	1.83	3,509	3.36	15.6
CG1(3)	2016/04/06	6.21	-1.10	2,858	5.36	132	159	371	35.1	44.4	1.98	0.69	N.D	16.2	N.D	1.92	2,719	0.31	15.2
CG1(4)	2016/04/06	6.84	32.9	2,969	9.65	133	159	372	33.8	45.7	2.01	0.004	N.D	22.1	N.D	N.D	2,819	-1.44	-
CG1(5)	2016/04/11	6.72	53.7	1,928	8.86	80.3	97.9	221	30.5	28.4	1.24	0.00	N.D	16.7	N.D	2.39	1,565	2.09	-
CG1(6)	2016/04/11	6.70	48.3	3,070	9.68	141	172	403	36.2	48.9	2.13	0.007	N.D	14.8	N.D	N.D	2,599	6.63	-
CG1(7)	2016/04/12	6.64	52.5	2,499	9.16	110	135	131	32.5	39.5	1.67	0.002	N.D	23.8	N.D	6.02	1,615	-7.82	-
CG1(8)	2016/04/12	6.80	-1.10	3,680	11.6	130	159	376	34.5	45.0	1.98	0.004	N.D	18.0	N.D	N.D	2,380	7.23	-
CG2(1)	2016/01/22	6.24	-123	3,480	0.24	338	259	160	69.7	32.0	2.93	0.49	0.08	64.7	N.D	26.9	2,227	3.39	32.2
CG2(2)	2016/04/08	6.30	-318	2,931	0.25	339	258	159	75.9	35.1	3.15	1.26	N.D	70.9	N.D	38.8	2,242	2.52	33.4
CG3(1)	2016/01/22	6.24	-131	3,570	1.92	418	273	114	32.7	39.0	3.03	0.52	0.12	120	N.D	36.5	2,227	1.86	28.7
CG3(2)	2016/04/08	6.28	14.6	2,981	0.76	421	288	118	36.3	44.5	3.16	3.56	N.D	126	N.D	49.5	2,166	4.12	28.2
CG4	2015/10/19	6.24	-	2,716	2.40	114	143	358	28.1	44.4	1.03	0.02	0.04	13.5	0.22	0.87	2,124	9.59	18.1

N.D. : Not detected (below detection limit), E.N. (%) : Electro Neutrality (%)

**Table 1.** (continued) (unit : mg/L)

Sample ID.	Sampling Date (Y/M/D)	pH	ORP (mV)	EC (μS/cm)	DO	Na	Ca	Mg	Si	K	Sr	Fe	F	Cl	Br	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	E.N (%)	T (°C)
G1(1)	2015/10/17	8.08	225	512	6.21	73.8	7.71	17.0	16.1	14.3	0.09	0.01	0.05	7.83	N.D	0.20	2.58	305	0.78	18.7
G1(2)	2016/04/06	8.40	-36.0	435	9.47	78.0	8.75	20.5	18.7	15.5	0.11	0.05	0.25	10.8	-	N.D	4.52	305	4.56	17.7
G2	2015/10/15	6.66	208	733	5.41	24.9	27.6	59.0	21.0	9.40	0.32	0.01	0.04	5.40	N.D	0.67	1.22	438	1.26	15.6
G3	2015/11/07	8.16	441	271	6.97	18.8	5.94	17.7	13.5	6.69	0.06	N.D	0.05	5.26	N.D	0.32	1.28	144	3.81	15.6
G4(1)	2015/10/19	7.46	-	90.0	8.96	5.64	4.64	4.21	15.1	2.36	0.04	0.00	0.07	6.06	-	1.55	0.88	42.1	-1.15	15.5
G4(2)	2016/04/08	6.13	79.6	89.2	6.09	7.80	8.52	6.22	19.6	3.56	0.09	0.13	0.29	7.30	-	2.37	2.27	50.0	10.4	16.6
G5(1)	2015/10/19	7.91	-	330	9.08	20.2	14.7	17.6	15.3	9.08	0.09	0.00	0.05	6.72	-	0.32	0.76	184	1.02	15.5
G5(2)	2016/04/08	8.01	-43.2	301	10.5	27.3	17.1	22.0	20.7	11.3	0.11	0.04	0.14	11.2	-	0.54	1.99	209	4.39	16.0
G6	2015/10/19	7.88	-	635	4.39	74.9	14.9	31.7	24.0	21.9	0.16	0.01	0.29	12.0	-	0.07	1.44	397	2.09	19.5
G7	2015/10/19	7.94	-	660	7.32	79.3	14.0	38.9	17.4	20.5	0.16	0.00	0.10	9.84	-	0.23	1.25	442	2.09	18.3
G8	2015/10/19	8.18	-	64.4	9.17	5.08	3.53	1.96	13.7	1.88	0.03	0.00	0.06	6.09	-	0.58	0.85	26.5	-2.15	14.8
SW	2016/01/22	7.39	112	86.5	9.96	6.98	4.79	2.89	13.7	2.25	0.04	0.02	0.02	5.88	N.D	4.97	1.70	29.0	5.10	13.6
OW	2016/01/22	8.12	203	46,400	3.65	8,797	350	1,069	3.40	33.5	5.92	0.22	0.36	17,428	48.4	6.99	2,118	125	-3.99	14.0

N.D. : Not Detected (below detection limit), E.N. (%) : Electro Neutrality (%)



**Fig. 2.** Box-whisker plots showing the statistical variations of In-situ measurement data of carbonated water (CG) and groundwater (G) samples collected in the study area.

0.24~11.6 mg/L의 범위를 보이며, 지하수의 용존산소는 4.39~10.5 mg/L의 범위를 보인다(Fig. 2d). 비교용으로 지표수와 해수도 각각 1점씩 분석하였다.

탄산수는 일반지하수보다 낮은 pH, 환원성 조건을 보이고, 전기전도도는 10배 이상 높은 특징을 보인다. 이러한 특성은 탄산수가 다량의 탄산을 함유함으로써 물-암석 반응에서 높은 용해성으로 높은 광물질을 함유하며, 탄산의 용해로 약산성의 특성을 보인다. 아울러 탄산수는 지하수와 지표수와의 잘 격리된 환경이므로 환원성 환경내지는 환원성에 가까운 특성을 보인다.

### 주요 화학 성분

연구지역의 탄산수, 지하수, 지표수, 해수의 주요 화학성분은 Table 1에 제시되어 있다. 주요 화학성분 함량 특성을 통계분석 기법인 박스-휘스커도(Box-Whisker plot)로 제시하였다(Fig. 3). 제주지역 탄산수는 Mg와 K의 함량이 매우 높은 것이 특징이며, Ca, Na 등 전반적인 주요 양이온의 함량이 높은 것이 특징이다.

주요 음이온인  $\text{HCO}_3^-$  성분은 탄산수의 주요성분으로 최대 4,219 mg/L의 고농도를 보이며, 그 외 Cl의 성분이 최대 126 mg/L 높은 것이 특징이다. 아울러  $\text{NO}_3^-$  성분이 탄

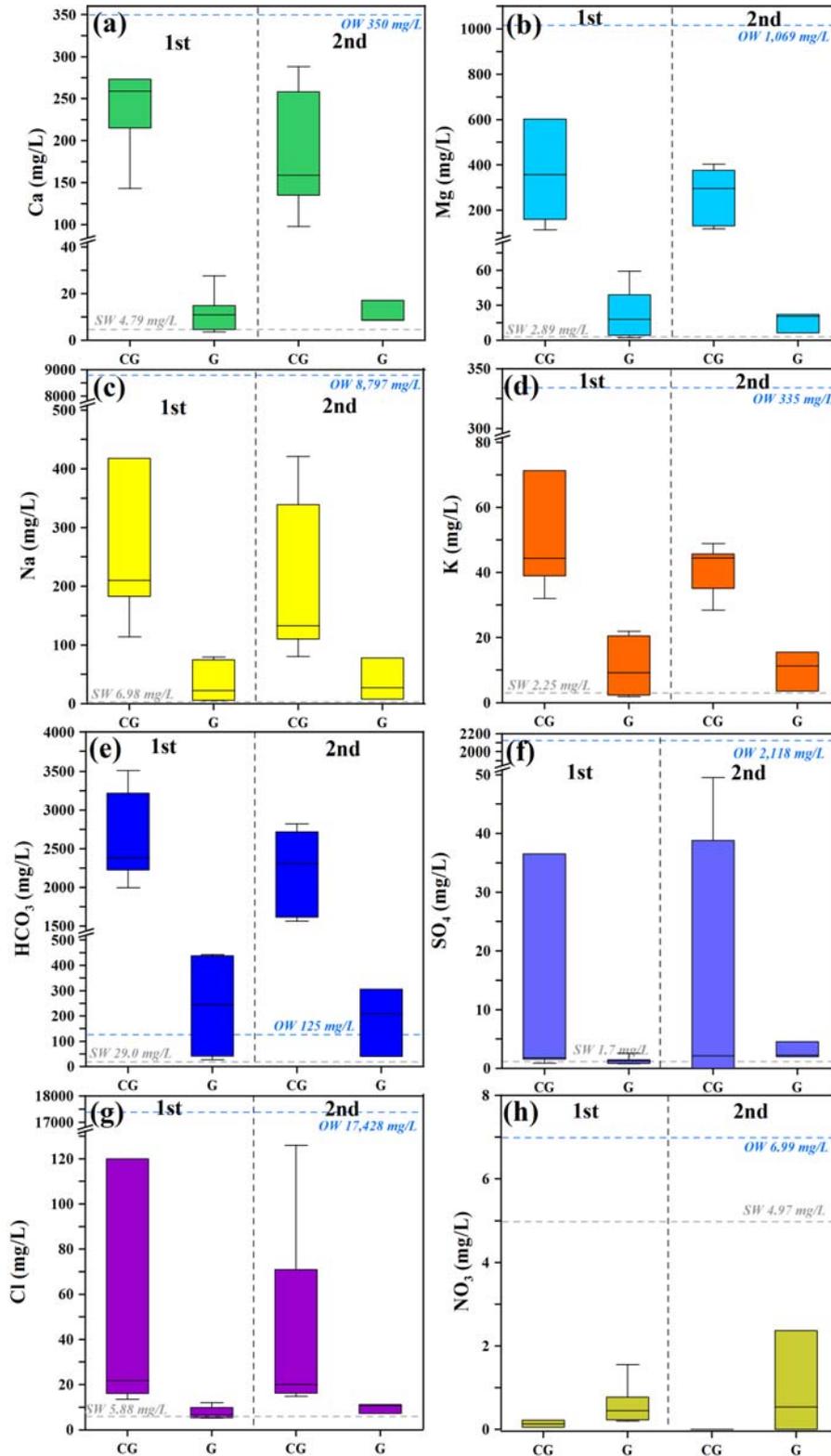
산수에서 0.22 mg/L 이하로 지표오염물질로부터의 영향이 거의 없는 것으로 보인다. 탄산수 CG1(1~8) 시료는 채취시기 및 패커를 이용한 심도별 채취과정에서 주요 이온함량이 큰 변화를 보여 이는 상부구간의 일반지하수와 혼합정도에 기인하는 것으로 보인다. 지표수의 주요 이온 성분은 대체로 낮은 편으로 일반적인 지표수의 특성을 보인다.

탄산수의 주요이온성분에 대한 박스-휘스커 통계 분석자료를 볼 때, 주요 양이온과 음이온이 1차에 비해 2차에서 감소하는 경향을 보여준다(Fig. 3). 이는 2차 시료가 탄산수 CG1(4)~(8)의 심도별로 큰 농도차이로 인한 것으로, 계절적인 수리화학 특성차이를 보이지는 않는다. 그리고 탄산수가 주변지하수보다 높은 농도의 이온함량과 약산성의 특성을 보인다.

### 미량원소 성분

탄산수, 지하수, 지표수, 해수내 함유된 미량원소는 Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Rb, Ba, U등의 자료는 Table 2에 제시되어 있다. 이들 중 Li, B, Mn, Zn, Rb, Ba, U 원소가 비교적 높은 함량을 보인다.

탄산수의 미량원소는 전반적으로 1차시기에 비해 2차시기에 증가하는 경향을 보이고, 패커를 이용한 탄산수의 심



**Fig 3.** Box-whisker plots showing the statistical variations of major elements in carbonated water (CG) and groundwater (G) samples collected in the study area.

도별 채취시료에서 Li, B, Ni, Zn, Rb, Ba, U 등의 함량에서 큰 변화를 보이며, 특히 CG1(2)에서 CG1(3)의 Zn, Ba,

U의 함량이 각각 1.65 µg/L에서 7,240 µg/L, 315 µg/L에서 42,150 µg/L, 10.9 µg/L에서 101 µg/L로 증가하였다. 특히

Table 2. Minor and trace elements of water samples collected in the study area.

Sample ID.	Sampling Date (Y/M/D)	Li	B	Al	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Rb	Mo	Ba	U
CG1(1)	2015/09/25	36.4	88.7	61.2	5.24	1.54	45.4	<b>406</b>	17.8	2.98	3.10	<0.1	0.86	102	16.4	85.0	12.5
CG1(2)	2016/01/22	34.4	60.0	0.48	0.97	1.06	<0.1	<b>400</b>	11.7	0.90	1.65	<0.1	1.31	94.6	2.47	315	10.9
CG1(3)	2016/04/06	340	660	6.38	14.3	6.26	0.15	270	99.9	3.37	7,240	<0.2	4.01	883	49.2	<b>42,150</b>	<b>101</b>
CG1(4)	2016/04/06	330	660	5.47	5.18	15.7	0.51	240	104	3.29	1,090	<0.2	2.76	956	39.4	<b>9,030</b>	<b>39.8</b>
CG1(5)	2016/04/11	200	450	3.63	9.70	19.6	0.24	180	72.0	3.70	2,390	<0.2	1.09	596	25.7	<b>16,080</b>	<b>51.8</b>
CG1(6)	2016/04/11	320	660	5.48	10.2	11.5	0.15	300	96.1	2.15	1,480	<0.2	4.21	898	31.8	<b>8,620</b>	<b>88.5</b>
CG1(7)	2016/04/12	260	560	4.77	11.0	11.2	0.28	260	90.0	0.59	3,130	<0.2	1.96	752	28.6	<b>13,340</b>	<b>92.8</b>
CG1(8)	2016/04/12	330	670	6.01	3.86	11.8	0.25	260	101	0.95	1,880	<0.2	5.01	905	30.0	<b>10,430</b>	18.6
CG2(1)	2016/01/22	728	482	0.51	<0.5	<0.5	<0.1	189	3.08	0.15	5.04	1.63	12.7	85.7	2.55	<b>721</b>	0.11
CG2(2)	2016/04/08	<b>8,360</b>	<b>5,530</b>	8.76	9.31	1.48	0.71	160	14.5	0.54	100	9.28	110	872	42.6	<b>24,160</b>	1.03
CG3(1)	2016/01/22	508	485	0.20	<0.5	<0.5	<0.1	<b>1,464</b>	0.27	0.10	10.2	0.64	5.12	69.0	1.34	309	1.22
CG3(2)	2016/04/08	<b>6,670</b>	<b>6,020</b>	45.1	28.6	1.42	2.09	<b>1,600</b>	13.0	91.3	790	5.34	114	816	19.1	<b>18,510</b>	16.0
CG4	2015/10/19	20.2	68.7	1.80	-	8.20	-	<b>1,726</b>	3.20	6.90	24.5	-	0.70	93.1	3.00	21.0	7.70
G1(1)	2015/10/17	6.31	41.7	3.97	3.16	25.6	1.16	0.74	0.72	0.64	1.46	<0.1	2.67	21.1	6.30	0.80	0.94
G1(2)	2016/04/06	70.0	<b>600</b>	88.9	2.79	361	3.97	15.0	2.10	7.60	330	<0.2	22.1	245	95.7	<b>22,350</b>	7.80
G2	2015/10/15	2.98	14.6	2.34	4.24	8.14	1.07	46.1	2.45	2.85	<b>1,000</b>	<0.1	1.61	26.9	2.59	7.04	2.81
G3	2015/11/07	2.29	14.4	4.48	<0.5	3.96	0.48	0.13	0.26	0.92	2.86	<0.1	0.99	23.5	3.97	<b>1,430</b>	2.05
G4(1)	2015/10/19	0.50	9.50	1.40	-	8.30	-	0.50	0.50	0.70	16.3	-	0.60	14.7	0.90	0.70	0.20
G4(2)	2016/04/08	10.0	80.0	33.1	2.53	85.3	14.8	9.00	0.96	6.19	50.0	<0.2	5.90	<b>109</b>	5.40	<b>17,200</b>	1.40
G5(1)	2015/10/19	0.90	16.4	1.30	-	13.2	-	0.40	2.00	0.30	57.1	-	0.50	14.5	1.90	0.40	0.40
G5(2)	2016/04/08	10.0	150	60.2	3.50	153	8.03	6.00	4.28	8.61	80.0	<0.2	5.09	<b>118</b>	11.5	<b>60,720</b>	8.83
G6	2015/10/19	14.7	66.1	2.70	-	0.60	-	30.7	0.50	0.50	7.70	-	3.00	32.2	10.9	6.60	0.60
G7	2015/10/19	13.8	79.4	3.00	-	16.6	-	2.10	1.20	10.0	30.0	-	1.70	32.0	8.10	2.10	1.30
G8	2015/10/19	0.30	9.90	5.10	-	5.60	-	0.90	1.50	32.3	46.3	-	0.60	13.5	0.70	1.10	0.10
SW	2016/01/22	1.41	8.87	4.11	<0.5	3.61	<0.1	4.68	0.23	0.88	6.81	<0.1	<0.5	8.33	0.36	109	0.04
OW	2016/01/22	116	<b>2,421</b>	7.57	<0.5	3.14	0.38	19.0	0.61	1.40	<0.2	<0.1	1.44	74.4	6.00	149	2.03

(unit : µg/L)

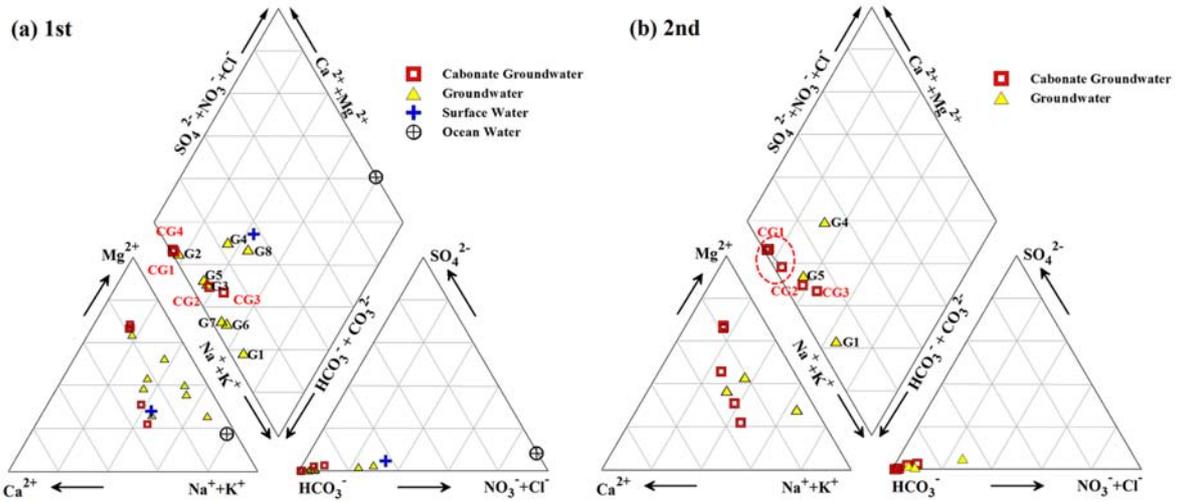


Fig. 4. Trilinear plots showing the chemical types of water samples in the study area.

우라늄과 같은 일부성분은 먹는물 기준인 30 µg/L를 초과하였다. B는 CG2(2)과 CG3(2)에서 각각 5,530 µg/L, 6,670 µg/L로 먹는물 기준인 1,000 µg/L 초과하였고, Zn은 CG1(3)과 CG1(7)에서 7,240 µg/L, 3,130 µg/L로 먹는물 기준인 3,000 µg/L를 초과하였다. 그러나 우라늄을 제외하고 다량의 주요 이온성분과 미량성분은 약수로서의 기능성을 부여하면 차별화된 기능수로서 역할을 할 수 있을 것이다.

**수리화학적 유형**

탄산수의 화학성분을 파이퍼도(Piper, 1944)에 도시한 결과, Mg(Ca,Na)-HCO<sub>3</sub>에서 Na(Ca,Mg)-HCO<sub>3</sub>의 유형을 보인다. 그 중에 CG1은 Mg(Ca,Na)-HCO<sub>3</sub>의 유형을 보이며, 그 외 3점은 산출지역에 따라 서로 다른 화학성분의 특성을 보인다. 대부분의 지하수 시료는 유사한 지점에 도시되어 수리지화학적 유형상 뚜렷한 차이를 보여주지는 않으며 지하수는 Ca(Mg)-HCO<sub>3</sub>유형에서 Na(K)-HCO<sub>3</sub> 유형에 걸쳐 넓게 분포한다(Fig. 4).

일반적으로 화강암과 화강편마암지역 지하수의 지화학적 진화과정은 진화초기에 중성 또는 약산성의 Ca-HCO<sub>3</sub>유형에서 Ca(Na)-HCO<sub>3</sub>의 유형을 거쳐 진화의 마지막 단계에는 고알카리성의 Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 단계를 거친다(Jeong et al., 1997). 그러나 제주지역 화산암 지질 지하수에서는 진화에 따른 화학적 유형의 변화를 명확하게 밝혀진바 없다.

**안정동위원소 특성**

**산소·수소 동위원소**

연구지역 탄산수와 지하수의 산소, 수소 동위원소를 분석하여 Table 3에 제시하였다. 동위원소 조성은 1차 시료(겨울)와 2차 시료(봄)로 계절별로 구분하였다.

겨울과 봄 계절별 동위원소 조성에서 탄산수는 각각 δD=2.45δ<sup>18</sup>O-30.6, δD=7.67δ<sup>18</sup>O+12.6로 계산되었으며, 1차 겨울시기에 지하수의 경우 δD=7.72δ<sup>18</sup>O+14.2로 계산되었다. 탄산수와 지하수의 동위원소 조성에서 탄산수가 보다 결핍된 값을 보여 보다 심부의 지하수로 보인다. 이광식 등(2002)에 의하면 제주도의 월별 강수의 산소동위원소의 경우 기온이 높은 여름철에 δ<sup>18</sup>O 값이 낮고, 기온이 낮은 겨울철과 봄철에 δ<sup>18</sup>O 값이 높은 것으로 알려져 있으며, 겨울철의 산소-수소 동위원소 값이 순환수선 상부에 도시되었고, δD=8.22δ<sup>18</sup>O+12.36으로 계산되었다.

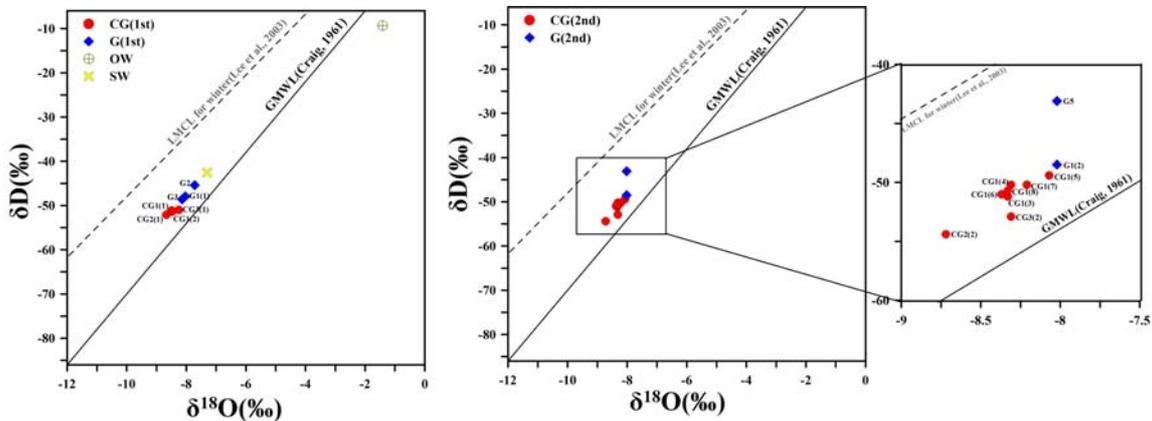
본 연구에서 12월과 1월의 시료는 δ<sup>18</sup>O값이 강우의 계절적인 특성과 비교적 잘 일치하는 결과를 보인다. 지하수도 유사한 관계식을 보인다. 연구지역 탄산온천수와 탄산수는 온도효과와 반대되는 현상을 보였다(Yurtsever and Gat, 1981; Rozanski, et al., 1993). 해수를 제외한 모든 시료가 GMWL (Global Meteoric water Line)선(Craig, 1961) 상부에 도시되는 특성을 보였으며, 해수는 일반적으로 알려진 해수의 범위에 해당되며 지구순환수선 하부에 도시되었다(Fig. 5).

연구지역의 6월~9월의 여름철 동위원소 조성은 봄, 겨울 계절의 동위원소 값보다 낮은 값을 보이는 것은 고온다습한 북태평양 기단의 영향으로 열대 저기압형 강수를 일으켜 우량효과를 나타내기 때문이다(Lee, 2005). 태풍과 같이 강수와 연관되는 북태평양 기단은 초기강수에서 무거운 동위원소가 수증기로부터 급격히 제거되고 이후에 내리는 강수는 초기강수보다 가벼운 동위원소가 뚜렷하게 농축된다(Lee et al., 1999). 즉, 열대 저기압형 강수를 일으키는 기단은 이동 중에 흔히 폭우를 동반하여, 제주도에 도달하기 전에 많은 비를 내리기 때문에 연구지역에는 동위원소 조성이 낮은 강수를 내리게 되는 것으로 사료된다. 본 연구기간중인 10월~

**Table 3.**  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  composition of water samples collected in the study area.

Sample	Date (Y/M/D)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta\text{D}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$d^*$ (‰)
CG1(1)	15/09/25	-8.50	-51.1	-1.77	16.9
CG1(2)	16/01/22	-8.48	-51.4	-5.63	16.4
CG1(3)	16/04/06	-8.33	-51.2	-5.64	15.4
CG1(4)	16/04/06	-8.31	-50.2	-4.74	16.3
CG1(5)	16/04/11	-8.07	-49.4	-	15.2
CG1(6)	16/04/11	-8.37	-51.0	-5.35	16.0
CG1(7)	16/04/12	-8.21	-50.2	-7.27	15.5
CG1(8)	16/04/12	-8.33	-50.7	-5.05	15.9
CG2(1)	16/01/22	-8.67	-52.1	-1.75	17.3
CG2(2)	16/04/08	-8.72	-54.4	-2.61	15.4
CG3(1)	16/01/22	-8.25	-51.0	-1.57	15.0
CG3(2)	16/04/08	-8.31	-52.9	-2.28	13.6
G1(1)	15/10/17	-8.03	-47.9	-7.31	16.3
G1(2)	16/04/06	-8.02	-48.5	-12.9	15.7
G2	15/10/15	-7.72	-45.4	-4.57	16.6
G3	15/11/07	-8.14	-48.6	-12.6	16.5
G5	16/04/08	-8.02	-43.1	-	21.1
SW	16/01/22	-7.30	-42.6	-	15.8
OW	16/01/22	-1.41	-9.30	-	1.98

$d^* = \delta\text{D} - 8 \times \delta^{18}\text{O}$  (Defind by Dansgaard, 1964).



**Fig. 5.**  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  isotopes of water samples collected in the study area.

4월의 강수는 한랭 건조한 시베리아 기단의 영향을 받아 지구순환수선의 위쪽에 분포한다. 지구순환수선의 위쪽에 분포하는 것은 중수소과잉값( $d$ -값)이 지구순환수보다 크다는 것을 의미하는데 이는 제주도 겨울강수의 일반적인 특징으로 알려져 있다(Lee et al., 1999).

**탄소동위원소**

탄산수내 함유되어 있는  $\text{CO}_2$ 의 공급원을 밝히는데 있어서 탄소동위원소는 유용한 도구로 사용된다(Clark and Fritz, 1997; Hoefe, 1997; Jeong et al., 2011).

탄산수의 탄산과 중탄산 이온은 일반적으로 대기중의 이산화탄소의 용해, 방해석의 용해반응 등을 통하여 공급된다. 뿐만 아니라 토양층 및 대수층내 존재할 수 있는 유기물의 산화반응에 의해서 이산화탄소가 생성될 수 있고, 유기물의 황산염 환원반응에 의해서도 중탄산 이온이 생성된다(Clark and Fritz, 1997). 자연수내  $\text{CO}_2$ 는 pH조건에 따라서  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ( $\equiv \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{CO}_2^+$ ),  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  형태로 존재한다(Appelo and Postma, 1993). 지하수내  $\text{CO}_2$ 의 공급원은 대기중의  $\text{CO}_2$ , 토양유기물로부터의  $\text{CO}_2$ , 탄산염광물의 변성 작용시 생성되는  $\text{CO}_2$ , 탄산염광물과 산성용액 반응에 의해

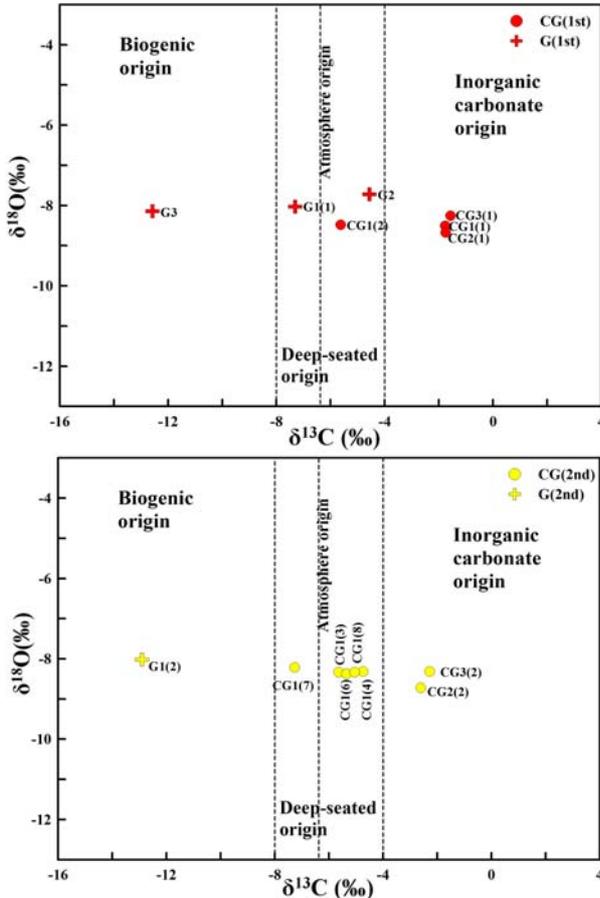


Fig 6.  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  isotopes of water samples collected in the study area.

생성되는  $\text{CO}_2$ , 그리고 맨틀, 마그마와 같은 심부기원의  $\text{CO}_2$  등이 있다(Irwin and Barnes, 1980). 자연수의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 탄소함유물질의  $\text{CO}_2$  기원에 대한 정보를 제공한다. Craig (1953)는 해양탄산염암의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 약 0을, 유기물 기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은  $-12\%$  이하의 값을 가진다고 발표하였고, Bakalowicz (1979)는 토양내 유기물 기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은  $-22.0\sim -25.0\%$  범위를 가진다고 발표하였다. 또한 Moore et al. (1997)와 Pineau et al. (1976)은  $\text{CO}_2$ 에 대한  $\delta^{13}\text{C}$  값이 맨틀 및 마그마 심부기원에서  $-4.7\sim -8\%$  범위를 Comides and Kecsles (1974)는  $-6.0\pm 1.5$  범위를 가진다고 발표하였다. 그리고 Comides and Comides (1983)와 Comides and Kecsles (1974)는 헝가리 지역 탄산수의  $\delta^{13}\text{C}$  값이  $-7\sim -2\%$  범위를 보여 화산활동과 관련한 심부기원의  $\text{CO}_2$ 와 탄산염 광물의 용해시 생성된 탄소가 혼합된 것으로 해석하였다.

제주도 서귀포지역 탄산수에 대한 1차 시료에 대한 탄소 동위원소 분석결과  $\delta^{13}\text{C}$ 의 범위는  $-5.63\sim -1.57\%$  범위로 CG1 시료는  $\text{CO}_2$ 가 무기기원의 영역에 속하며, CG2, CG3 탄산수도 무기영역으로 분류되었다. 2차 시료에서는  $\delta^{13}\text{C}$ 의

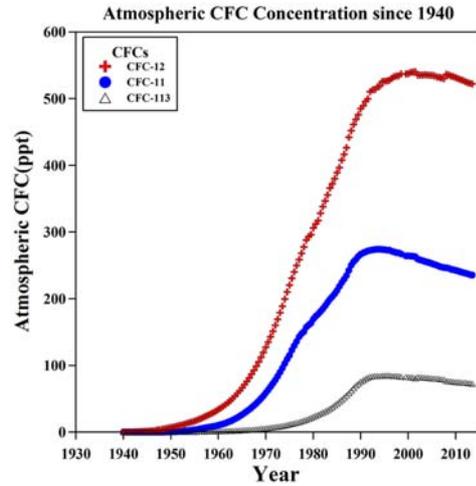


Fig 7. CFCs North American average curve (USGS, 2015).

값이  $-7.27\sim -2.28\%$ 의 범위를 보여, CG1(2)~(8) 탄산수는 맨틀과 마그마와 같은 심부기원으로 확인되며, CG2, CG3 탄산수는 무기기원의 영역이지만 심부기원의 영역과의 경계 부분이므로 심부기원의  $\text{CO}_2$ 와 탄산염광물의 기원이 혼합된 것으로 보인다. 지하수의  $\delta^{13}\text{C}$ 의 범위는  $-12.9\sim -4.57\%$ 의 범위로 일부 심부기원과 유기기원에 의한 것으로 보인다. 특히 G1(2) 지하수에서  $-12.9\%$ 로 가장 낮은 값을 보여 유기기원의  $\text{CO}_2$ 가 공급되어 탄산과 중탄산을 형성한 것으로 보인다(Fig. 6).

CFCs 동위원소

CFCs 중에서 CFC-11( $\text{CCl}_2\text{F}$ ), CFC-12( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ )는 냉매, 추진제 및 용제등으로 이용되며, CFC-113( $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ )는 반도체 제조 공정에서 주로 이용된다. CFCs에 대한 분석방법은 과거에 해양학 분야에서 개발·이용되었으며, 지하수 분야에서는 1990년대에 CFCs에 대한 연구가 이루어졌다. 본 연구에서는 CFC-11, CFC-12, CFC-113의 세 종류의 CFCs 화합물을 환경추적자로 이용하여 지하수 연령을 결정하고자 하였다. 연령 측정에 이용된 대기 CFCs 농도 이력 곡선은 북미평균곡선(USGS, 2015)을 이용하였다(Fig. 7).

시료의 1, 2차 CFC-11, CFC-12, CFC-113의 농도와 연령은 Table 4에 제시되어 있다. 탄산수(CG1)의 CFCs 농도는 CFC-11 ( $0.163\sim 0.885$  pmol/kg), CFC-12 ( $0.116\sim 0.434$  pmol/kg), CFC-113 ( $0.022\sim 0.046$  pmol/kg)의 범위를 보이며, 탄산온천수(CG2, CG3)의 CFCs 농도는 CFC-11 (각  $0.814, 0.062$  pmol/kg), CFC-12 ( $0.288$  pmol/kg (CG2)), CFC-113 (각  $0.019, 0.014$  pmol/kg)의 범위를 보인다. 지하수(G1~G3)의 CFCs 농도는 CFC-11 ( $0.064\sim 1.116$  pmol/kg), CFC-12 ( $0.047\sim 1.524$  pmol/kg), CFC-113 ( $0.033\sim 0.166$  pmol/kg)의 범위를 보인다. 분석된 농도를 북미평균이력곡선에서 직접적으로 비교하면 과거의 농도와 일치하는 연대를 추정할 수

**Table 4.** Recharge age and CFCs concentration of water samples collected in the study area.

Sample	Date (Y/M/D)	Concentration (pmol/kg)			Recharge age (year)		
		CFC-11	CFC-12	CFC-113	CFC-11	CFC-12	CFC-113
CG1(1)	15/09/25	0.163	0.116	0.060	55.5	57.2	41.3
CG1(4)	16/04/06	0.663	-	0.022	48.3	-	47.5
CG1(6)	16/04/11	0.554	-	0.027	49.3	-	46.0
CG1(7)	16/04/12	0.885	0.434	0.046	46.3	47.5	42.2
CG1(8)	16/04/12	0.665	0.420	0.034	48.2	48.2	44.7
CG2(2)	16/04/08	0.814	0.288	0.019	48.2	54.5	49.0
CG3(2)	16/04/08	0.062	-	0.014	61.5	-	52.3
G1(1)	15/10/17	0.412	0.406	0.043	50.7	47.7	42.3
G1(2)	16/04/06	0.913	0.034	0.033	46.2	49.5	44.7
G-2(1)	15/10/15	1.694	1.524	0.166	41.0	30.3	31.8
G-3	15/11/21	1.116	0.783	0.083	44.0	41.7	37.2
G-5(2)	16/04/08	0.064	0.047	0.052	48.7	47.3	41.7

**Table 5.** The isotopic ratio of noble gases of carbonated water and groundwater samples collected in the study area.

Sample No.	Date (Y/M/D)	Ar total (ccSTP/g)	Ne total (ccSTP/g)	Kr total (ccSTP/g)	Xe total (ccSTP/g)	<sup>4</sup> He (ccSTP/g)	R/Ra	<sup>4</sup> He/ <sup>20</sup> Ne
CG1(6)	16/04/11	3.65E-04	1.71E-07	3.31E-07	1.61E-08	2.16E-05	5.97	126.32
CG1(7)	16/04/12	5.25E-04	4.88E-07	-	-	2.62E-05	6.07	53.689
CG1(8)	16/04/12	3.31E-04	1.63E-07	-	-	3.06E-06	2.39	18.773
CG2(2)	16/04/08	1.38E-05	2.59E-09	-	-	2.36E-07	5.38	91.120
G1(2)	16/04/06	3.75E-04	2.05E-07	9.23E-08	1.17E-08	6.61E-06	6.04	32.244

있다. 연령측정 결과 탄산수는 47.5~57.2년, 지하수는 약 30.3~49.5년으로 추정되었으며, 지하수보다 탄산수의 연령이 보다 더 오래되었음을 보여준다. 1, 2차간의 연대의 차이는 뚜렷하지 않고, 일부 연령의 차이를 보인다.

#### 영족기체(Noble gas) 동위원소

대기, 지구표층, 지구내부에 존재하는 휘발성원소의 물질 순환과정 연구에서 비활성기체인 영족기체(noble gas)는 유력한 추적자(tracer)의 역할을 하고 있다(Aka et al., 2001). 특히 헬륨 동위원소(<sup>3</sup>He, <sup>4</sup>He), 아르곤 동위원소(<sup>36</sup>Ar, <sup>38</sup>Ar, <sup>40</sup>Ar), 네온 동위원소(<sup>20</sup>Ne, <sup>22</sup>Ne)를 이용하여 화산가스, 온천가스, 지하수, 해수, 암석, 광물등의 기원 연구에 유용하게 이용되고 있으며, 특히 헬륨 동위원소비(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He)는 대기환경에서 측정된 값과 지하내부 환경에서 측정된 값이 큰 차이를 보여 맨틀로부터 지구표층으로의 휘발성원소의 이동 과정 추적에 활용될 수 있다(Ishibashi et al., 1995).

국내에서는 청송지역 탄산수의 영족기체 동위원소(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne) 분석을 통하여 헬륨가스와 CO<sub>2</sub>가스는 맨틀과 마그마와 같은 심부에서 기원되었음을 밝힌 바 있다(Jeong et al., 2012). 경북-강원지역 탄산수의 탄산가스는 대기-맨틀 혼합기원이며, 일부탄산수는 천부지하수와 혼합의 영향으로 대기 기원의 헬륨이 혼합된 것으로 해석되었

다. 맨틀과 같은 심부기원의 헬륨가스 및 CO<sub>2</sub>가스의 공급은 지질경계 및 단층과 같은 지질구조와 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다고 보고하였다(Jeong et al., 2011). 온천연구에서도 영족기체 동위원소 분석을 통한 그들의 기원연구가 진행되나 있다. 이천지역 온천수는 맨틀(마그마)등 심부기원의 헬륨 혼합율이 높고, 포천지역 온천수는 지각기원의 헬륨동위원소가 우세함을 제시하였다(Jeong et al., 2009).

연구지역에서 채취한 탄산수 및 지하수내 헬륨과 네온 동위원소 값을 Table 5에 제시되어 있다. 탄산수의 경우 R/Ra (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) 값은 2.39~6.07의 범위를 보이며, <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne 값은 18.77~126.3의 범위를 보인다. 지하수의 경우 R/Ra (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He) 값은 6.04의 값을 보이며, <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne 값은 32.2의 값을 보인다. Fig. 8에서 대기-맨틀 혼합선은 대기기원 He, Ne과 상부 맨틀기원(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He=11×10<sup>-6</sup> with <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne>10,000) 사이에 혼합에 대한 동위원소비의 특성을 나타낸다. 반면에 대기-지각 혼합선은 대기와 지각기원(<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He=5×10<sup>-9</sup> with <sup>4</sup>He/<sup>20</sup>Ne>10,000) 사이에 혼합의 정도를 나타낸다. 제주지역 탄산온천수와 탄산수는 맨틀 마그마와 같은 심부기원-대기기원 혼합선상에 도시되나 대기기원의 헬륨가스보다는 심부기원의 헬륨가스의 농도가 절대적으로 높은 값을 보여 제주 탄산온천수와 탄산수의 헬륨가스는 심부기원으로 해석되며, 이는 화산지역인 제주지역 지질특성을 고려할 때

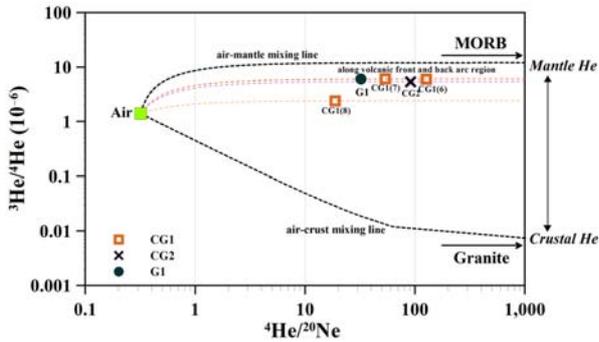


Fig 8.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  vs  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  plot showing the origin of noble gases of carbonated groundwater (CG) and groundwater (G) samples collected in the study area.

일본의 화산성 마그마 기원의 영역과 유사한 특성을 보인다. 따라서 제주 탄산수의  $\text{CO}_2$  가스의 기원은  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소에 의한 심부 기원과 일부 심부-무기기원 혼합 기원을 제시하였으나, 헬륨 등 영족기체 동위원소 조성관계는 헬륨 등이 심부기원임을 밝혀져  $\text{CO}_2$  가스의 기원이 화산활동과 관련한 심부 마그마 기원임을 시사한다.

결론

제주 서귀포지역 탄산온천수와 탄산수를 대상으로 한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 제주지역 탄산온천수와 탄산수의 pH는 6.21~6.84의 범위와 평균 3,704  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 높은 전기전도도로 지하수에 비해 약산성과 높은 전기전도도의 특성으로 이온함량이 매우 높은 특성을 보인다.

(2) 탄산수의 화학적 유형은  $\text{Mg}(\text{Ca},\text{Na})\text{-HCO}_3$  유형에서  $\text{Na}(\text{Ca},\text{Mg})\text{-HCO}_3$  유형을 보인다. 지하수의 경우  $\text{Mg}(\text{Ca})\text{-HCO}_3$ 에서  $\text{Na}(\text{K})\text{-HCO}_3$ 의 유형으로 걸쳐 넓게 분포한다. 내륙탄산수에 비하여 Mg의 함량이 높은 것이 특징이며, F, Fe의 함량이 상대적으로 낮은 특성을 보인다. 이는 이지역의 주구성 암석인 현무암질 암석내 염기성 광물의 영향으로 보인다. 그리고 아연 등 일부 미량원소 성분이 높은 값을 보인다.

(3) 탄산수와 지하수의 동위원소 조성은 지구순환수선 상부에 도시되며, 여름철 강수의 동위원소 특성을 반영하여 탄산수와 지하수의 누적된 함량은 여름철 강수량이 겨울철 강수량 보다 우세함을 보인다.

(4) 탄산수와 탄산수에 대한 탄소동위원소 분석결과 시기 별 약간의 차이를 보이나  $\delta^{13}\text{C}$ 의 범위가 -7.27~-2.28‰의 범위를 보이며, 맨틀과 마그마 기원과 같은 심부기원으로 또는 심부기원과 무기기원의 혼합된 특성을 보인다.

(5) CFCs 분석결과, 탄산수와 탄산수는 47.5~57.2년의 연령을 보이고, 지하수는 약 30.3~49.5 년전의 강우가 함량된

것으로 계산되었다.

(6) 영족기체 동위원소비( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ) 분석결과 제주지역 탄산수는 맨틀 마그마와 같은 심부기원으로 확인되어  $\text{CO}_2$  가스의 기원이 화산활동과 관련한 심부 마그마 기원임을 뒷받침한다.

사 사

본 연구는 한국연구재단(과제번호: 2015064223)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 제주개발공사의 천연탄산수 조사의 협조로 수행되었다.

References

Aka, F. T., Kusakabe, M., Nagiouang, K., and Tanyileke, G., 2001, Noble gas isotopic compositions and water/gas chemistry of soda springs from the islands of bioko, Sotome and Annobon, along with Cameroon Volcanic Line, West Africa. *Applied Geochemistry*, 16(3), 323-338.

Appelo, C. P. J. and Postma, D., 1993, *Geochemistry, groundwater and pollution*, A. A. Balkema Publisher, 90-94.

Atekwana E. A. and Krishnamurthy R. V., 1998, Seasonal variations of dissolved inorganic carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  of surface waters: application of a modified gas evolution technique, *Journal of Hydrology* 205(3), 265-278.

Bakalowicz, M., 1979, Contribution de geochime deseaux a la connaissance de laquifere karstque et de la karstification, PhD thesis, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, France.

Barnes, I., Irwin, W. P., and White, D. E., 1978, Global distribution of carbon dioxide discharges and major zones of seismicity. *Water Resources investigations* 78-39 open-file report., U.S geological survey, 1-12.

Busenberg, E. and Plummer, L. N., 1992, Use of chlorofluorocarbons ( $\text{CCl}_3\text{F}$  and  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma, *Water Resources Research*, 28(9), 2257-2283.

Cerón, J. C., Bosch, A. P., and Galdeano, C. S., 1998, Isotopic identification of  $\text{CO}_2$  from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chemical Geology*, 149(3), 251-258.

Choi, H. S., Koh, Y. K., Kim, C. S., Bae, D. S., and Yun, S. T., 2000, Environmental Isotope Characteristics of  $\text{CO}_2$ -rich Water in The Kangwon Province, *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 33(6), 491-504 (in Korean with English abstract).

Clark, I. and Fritz, P., 1997, *Environmental isotopes in hydrology*, Lewis publishers, 323p.

Cornides, I. and Cornides, M., 1983, Isotope geochemical study of the  $\text{CO}_2$  occurrences in the Eastern Carpathians. *Foldt.*

- Kozl, Budapest, 121-125.
- Cornides, I. and Kecskes, A., 1974, A genetic investigation of the carbon dioxide occurrences in the Carpathian Basin, Part II : Hungarian Mining Research Institute Pub., 17, 263-266.
- Craig, H., 1953, The geochemistry of the stable carbon isotopes, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 3, 53-92.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric water, *American for the Advancement of Science*, 133(3465), 1702-1703.
- Dansgaard, W., 1964, Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, 16, 436-468.
- Epstein, S. and Mayeda, T. K., 1953, Variation of  $^{18}\text{O}$  content of waters from natural sources, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 4(5), 213-224.
- Greenberg, A. E., Clesceri, L. S., and Eaton, A. D., 1992, Standard methods for the examination of water and waste water, The American Public Health Association, Washington DC, 4-55.
- Griesshaber, E., O'Nions, R. K., and Oxburgh, E. R., 1992, Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, *F.R.G. Chemical Geology*, 99(4), 213-235.
- Hoefe, J., 1997, *Stable Isotope Geochemistry*, Springer-Verlag Pub., 212p.
- Irwin, W. P. and Barnes, I., 1980, Tectonic relation of carbon dioxide discharges and earthquakes, *Journal of Geophysical Research*, 85(B6), 3115-3121.
- Inshibashi, 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 Bak arc Basin, southwest of Japan, *Chemical Geology*, 123(1), 1-15.
- Jeong, C. H., Kim, C. S., Kim, T. K., and Kim, S. J., 1997, Reaction path modelling on geochemical evolution of groundwater and formation of secondary minerals in water-gneiss reaction system, *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 10(1), 33-44 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H., 2002, Genesis and Hydrochemistry of  $\text{CO}_2$ -rich Springs from Kyungpook Province, Korea, *Journal of the Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 35(2), 121-136 (in Korean with English abstract).
- Jeong C. H., 2004, Hydrochemistry and Formation Environment of  $\text{CO}_2$ -rich Springs from the Kangwon Province, Korea, *Journal of Mineralogical Society of Korea*, 17(1), 61-73 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H., Kim, J. G., and Lee, J. Y., 2001, Occurrence Geochemistry and Origin of  $\text{CO}_2$ -rich Water from the Chungcheong Area, Korea, *Korea Society of Economic and Environmental Geology*, 34(2), 227-241 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H., Yoo, S. W., Kim, K. H., and Nagao, K., 2011, Hydrochemistry and Origin of Noble Gases and  $\text{CO}_2$  Gas Within Carbonated Mineral Waters in the Kyeoungbuk-Kangwon Province, Korea, *The Journal of Engineering Geology*, 21(1), 65-77 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H., Kim, K. H., and Nagao, K., 2012, Hydrogeochemistry and Origin of  $\text{CO}_2$  and Noble Gases in the Dalki Carbonate Waters of the Chungsong Area, *The Journal of Engineering Geology*, 22(1), 123-134 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H. and Jeong, G. Y., 1999, Geochemical Water Quality and Genesis of Carbonated Dalki Mineral Water in the Chungsong Area, Kyungpook, *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 32(5), 455-468 (in Korean with English abstract).
- Jeong, C. H., Koh, Y. K., Shin, S. H., Nagao, K., Kim, K. H., and Kim, G. Y., 2009, Hydrochemistry and noble gas origin of hot spring waters of Icheon and Pocheon area in Korea, *The Journal of Engineering Geology*, 19(4), 529-541 (in Korean with English abstract).
- Koh, Y. K., Yun, S. T., and Kim, C. S., 1999(a), Geochemical Evolution of  $\text{CO}_2$ -rich Groundwater in the Jungwon Area, *The Korean Society of Economic and Environmental Geology*, 32(5), 469-483 (in Korean with English abstract).
- Koh, Y. K., Kim, C. S., Bae, D. S., Kim, G. Y., and Chung, H. J., 1999(b), Geochemical Studies of  $\text{CO}_2$ -rich water in the Chojeong area. *Water Chemistry, Journal of the Korean Society of Groundwater Environment*, 6(4), 159-170 (in Korean with English abstract).
- Lee, K. S., Grundstein, A. J., Wenner, D. B., Choi, M. S., Woo, N. C., and Lee, D. H., 2003, Climatic controls on the stable isotopic composition of precipitation in Northeast Asia, *Climate Research*, 23, 137-148.
- Lee, K. S., Koh, D. C., Lee, D. H., and Park, W. B., 2002, The temporal and spacial distribution of stable isotope compositions of precipitation in Jeju Island : application to groundwater recharge study, *Journal of the Geological Society of Korea*, 38(2), 151-161 (in Korean with English abstract).
- Lee, K. S., Wenner, D. B., and Lee, I., 1999, Using H- and O-isotopic data for estimating the relative contributions of rainy and dry season precipitation to groundwater: example from Cheju Island, Korea, *Journal of Hydrology*, 222(1), 65-74.
- Marques, J. M., Monteiro Santos F. A., Graca, R. C., Castro, R., Aires-Barros, L., and Mendes Victor, L. A., 2001, A geochemical and geophysical approach to derive a conceptual circulation model of  $\text{CO}_2$ -rich mineral waters: A case study of Vilarelho da Raia, Northern Portugal, *Journal of Hydrogeology*, 9(6), 584-596.
- Moore, J. G., Bachelder, J. N., and Cunningham, C. G., 1997,  $\text{CO}_2$ -filled vesicles in mid-ocean basalt, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2(4), 309-327.

- Morrison, J., Brockwell, T., Merren, T., Fourel, F., and Phillips, A. M., 2001. On-line high-precision stable hydrogen isotopic analyses on nanoliter water samples, *Analytical Chemistry*, 73(15), 3570-3575.
- Park, J. S., Jeong, C. J., Nagao, K., Yang J. H., Sumino, H., Kim K. H., Kim, M. S., Lee, J. I., Park. C. H., Koh, Y. K., and Hur, S. D., 2016, Hydrochemistry and noble gas geochemistry of geothermal waters in Chungcheong Province, South Korea, *Geochemical Journal*, Vol. 50(1), 89-103.
- Park, K. H., Cho, D. L., and Kim, J. C., 2000(a), Geologic report of the moseulpo-hanlim sheet (scale 1:50,000), Korea Institute of Geology and Mining and Materials, 74p.
- Park, K. H., Cho, D. L., Kim, Y. B., Kim, J. C., Cho, B. W., Jang, Y. N., Lee, B. j., Lee, S. R., Son, B. K., Cheon, H. Y., Lee, H. Y., and Kim, Y. U., 2000(b), Geologic report of the segwipo-hanyori sheet (scale 1:50,000), Jeju Provincial Government, 163p.
- Pineau, F., Javoy, M., and Bottinga, Y., 1976,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic compositions of deep seated carbon, *Earth and Planetary Science Letters*, 29(2), 413-421.
- Piper. A. M., 1944, A Graphic procedure in the geochemical interpretation of Water-analyses, *Transaction, American Geophysical Union*, 25(6), 914-923.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., and Gonfiantini, R., 1993, Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Swart, P. K., Lohman, K. C., Mckenzie, J. and Savin, S. (eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph 78, American Geophysical Union, 1-36.
- Szabo, Z., Rice, D. E., Plummer, L. N., Busenberg, E., Drenkard, S., and Schollosser, P., 1996, Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium 3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain, *Water Resources Research*, 32(4), 1023-1038.
- U.S. Geological Survey, 2015, CFCs North American average curve, Retrieved from [http://water.usgs.gov/lab/software/air\\_curve/index.html](http://water.usgs.gov/lab/software/air_curve/index.html).
- Yurtsever, Y. and Gat, J. R., 1981, Atmospheric waters. In: Gat, J. R. and Gonfiantini, R. (eds.), *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and oxygen-18 in the water cycle*, IAEA Technical Reports Series, 13(12). 103-142.

#### 정찬호

대전대학교 건설안전방재공학과  
대전광역시 동구 대학로 62  
Tel: 042-280-2573  
E-mail: chjeong@dju.kr

#### 이용천

대전대학교 건설안전방재공학과  
대전광역시 동구 대학로 62  
Tel: 042-280-2577  
E-mail: dydcjs159@naver.com

#### 이유진

대전대학교 건설안전방재공학과  
대전광역시 동구 대학로 62  
Tel: 042-280-2577  
E-mail: geoabby20@gmail.com

#### 최현영

대전대학교 건설안전방재공학과  
대전광역시 동구 대학로 62  
Tel: 042-280-2577  
E-mail: dhhd3158@naver.com

#### 고기원

제주특별자치도개발공사 지역가치연구팀  
제주특별자치도 제주시 조천읍 남조로 1717-35  
Tel: 064-780-3570  
E-mail: limu50@jpdco.kr

#### 문덕철

제주특별자치도개발공사 지역가치연구팀  
제주특별자치도 제주시 조천읍 남조로 1717-35  
Tel: 064-780-3573  
E-mail: waterfeel@jpdco.kr

#### 정차연

한국농어촌공사제주지역본부 지하수지질부  
제주특별자치도 제주시 선사로 12  
Tel: 064-750-8850  
E-mail: Chayj@ekr.or.kr

#### 조시범

한국농어촌공사제주지역본부 지하수지질부  
제주특별자치도 제주시 선사로 12  
Tel: 064-750-8858  
E-mail: josb@ekr.or.kr