

pH가 낮은 탄산수의 CO₂ 탈기에 따른 용존탄소동위원소 변화

채기탁^{1*} · 유순영² · 김찬영¹ · 박진영^{1,3} · 방하은^{1,4} · 이인혜^{1,4} · 고동찬¹ · 신영재¹ · 오진만⁵

¹한국지질자원연구원

²고려대학교 지구환경과학과 K-COSEM 사업단

³부경대학교 지구환경과학과 BK21 지구환경재해시스템 사업단

⁴공주대학교 지질환경과학과

⁵KNJ 엔지니어링(주)

Changes of carbon-13 Isotope of Dissolved Inorganic Carbon Within Low-pH CO₂-rich Water during CO₂ Degassing

Gitak Chae^{1*} · Soonyoung Yu² · Chan Yeong Kim¹ · Jinyoung Park^{1,3} · Haeun Bang^{1,4} · Inhye Lee^{1,4}
Dong-Chan Koh¹ · Young Jae Shinn¹ · Jinman Oh⁵

¹Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

²Korea CO₂ Storage Environmental Management (K-COSEM) Research Center, Korea University

³BK Plus Project of the Graduate School of Earth Environmental Hazard System, Pukyong National University

⁴Department of Earth and Environmental Sciences, Kongju National University

⁵KNJ engineering Inc.

ABSTRACT

It is known that $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (carbon-13 isotope of dissolved inorganic carbonate (DIC) ions) of water increases when dissolved CO₂ degases. However, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ could decrease when the pH of water is lower than 5.5 at the early stage of degassing. Laboratory experiments were performed to observe the changes of $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ as CO₂ degassed from three different artificial CO₂-rich waters (ACWs) in which the initial pH was 4.9, 5.4, and 6.4, respectively. The pH, alkalinity and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ were measured until 240 hours after degassing began and those data were compared with kinetic isotope fractionation calculations. Furthermore, same experiment was conducted with the natural CO₂-rich water (pH 4.9) from Daepyeong, Sejong City. As a result of experiments, we could observe the decrease of DIC and increase of pH as the degassing progressed. ACW with an initial pH of 6.4, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ kept increasing but, in cases where the initial pH was lower than 5.5, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ decreased until 6 hours. After 6 hours $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ increased within all cases because the CO₂ degassing caused pH increase and subsequently the ratio of HCO₃⁻ in solution. In the early stage of CO₂ degassing, the laboratory measurements were well matched with the calculations, but after about 48 hours, the experiment results were deviated from the calculations, probably due to the equilibrium interaction with the atmosphere and precipitation of carbonates. The result of this study may be not applicable to all natural environments because the pressure and CO₂ concentration in headspace of reaction vessels was not maintained constant as well as the temperature. Nevertheless, this study provides fundamental knowledge on the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ evolution during CO₂ degassing, and therefore it can be utilized in the studies about carbonated water with low pH and the monitoring of geologic carbon sequestration.

Key words : Low-pH CO₂-rich water, CO₂ degassing, Carbon-13 isotope, Geologic CO₂ storage

1. 서 언

이산화탄소 포집저장(CCS)은 지구온난화를 2°C 이

내로 묶어두기 위한 핵심 기술로 여겨지고 있다(UNFCCC, 2017). 그러나 높은 포집비용과 환경 리스크는 CCS 사업을 대규모로 수행하는데 걸림돌로 작용하고 있다(Celia,

*Corresponding author : gtchae@kigam.re.kr

Received : 2019. 4. 27 Reviewed : 2019. 5. 13 Accepted : 2019. 6. 24

Discussion until : 2019. 8. 31

2017). 이에 따라 국내외에서는 CO₂ 지중저장 부지의 천부 모니터링 기술을 활발히 개발하고 있다(Jenkins et al., 2015, Lee et al., 2018). CO₂ 누출의 마지막 경로인 지하수/토양층에서의 모니터링 기술을 개발하기 위해 천층 지하수/토양층에 소규모로 CO₂를 주입하거나(Oh et al., 2019, Sung et al., 2015, Park et al., 2016), 탄산수를 이용한 자연유사 연구가 수행되고 있다(Chae et al., 2016).

지하수 및 토양층 모니터링에서 핵심적인 추적자로 활용되고 있는 탄소동위원소($\delta^{13}\text{C}$)는 주입된 CO₂의 비율을 계산하고(Johnson et al., 2011), 누출여부를 판별하는데 성공적으로 활용되었음에도 불구하고(Romanak et al., 2014), 적용하는데 한계가 있다는 지적도 받고 있다. NETL(2012)은 천층에서 $\delta^{13}\text{C}$ 는 탄산염 용해반응의 역동적 특성 때문에 해석하기 어렵다고 지적하였으며, Mayer et al.(2015)은 CO₂ 지중저장소에서 $\delta^{13}\text{C}$ 를 추적자로 활용하고자 할 경우, 배경값과 주입 CO₂의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 10‰ 이상 차이가 나야 활용도가 높아진다고 보고한 바 있다. 특히 저장된 CO₂가 누출될 경우 CO₂ 또는 CO₂가 용해된 지하수는 부력으로 인해 저장층에서 천층으로 상승하고, 압력이 낮아지면 CO₂는 탈기될 수 있다(Kim et al., 2018). 따라서 CO₂가 탈기 될 때 일어나는 탄소동위원소의 변화에 대한 이해도 필요하다. 그러나 CO₂ 지중저장 연구 분야에서 CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 연구는 초임계 또는 아임계 상태에서 CO₂ 탈기를 막는 시료 전처리 방법을 개발하고, $\delta^{13}\text{C}$ 의 효용성을 높이기 위한 분야에 집중하고 있다(Becker et al., 2015).

CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 연구는 CO₂ 지중저장 분야 외에 (1) 지표수 또는 탄산수를 이용한 탄산염계의 해석 및 탄소 순환에 관한 연구, (2) 동굴침전물(speleothem) 생성과정에서 탄소동위원소 변화 해석, (3) 탄산염 군집 동위원소 지온계(carbonate clumped isotope thermometry)에 응용하기 위한 기초연구를 목적으로 수행되었다. 이러한 연구는 (1) 하천수의 유동경로에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화 관찰/해석(van Geldern et al., 2015; Abongwa et al., 2016; Doctor et al., 2008), (2) 탄산수 또는 하천수를 실험실에 옮겨서 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화 관찰(Abongwa and Atekwana 2015), (3) 인공탄산수를 제조하여 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화 관찰(Abongwa and Atekwana, 2013; Paneth and O'Leary, 1985)하는 방법으로 수행되었다.

본 연구는 CO₂가 탈기 될 때 일어나는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 기초지식을 쌓고자 수행되었다, 또한 CO₂ 지중저장의 자연유사 연구로서, 탄산수 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 근지표 거동

특성에 대한 해석의 틀을 마련하기 위해 수행되었다. 이를 위해서 pH가 4.9~6.4인 인공탄산수를 제조하고 탈기 실험을 수행하면서 일반적인 탄산수에서의 탈기 반응을 재현하였다. 또한 CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 초기 pH 조건에 따라 계산하고, 계산 결과를 관측 결과와 비교하였다. 아울러 세종시 대평지역에서 산출되는 탄산수에 대한 탈기 실험도 수행하고, 실험 결과를 계산 결과와 비교/해석 하였다. 연구 결과는 CO₂ 지중저장소의 심부 모니터링을 위한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 시료 채취 기술을 개발하는데 활용될 수 있으며, 천부 모니터링의 경우, 누출 판별에 응용할 수 있다.

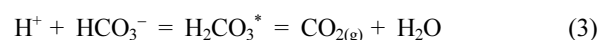
2. 연구 방법

2.1. CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화

탈기는 영어의 degassing(Guo, 2009; Kusakabe et al., 2000; Deirmendjian and Abril, 2018), outgassing(Pearson et al., 1978; Doctor et al., 2008; Abongwa et al., 2016), efflux(Abongwa and Atekwana, 2015; Butman and Raymond, 2011), exsolution(Zuo et al., 2013), evasion(van Geldern et al., 2015; Butman and Raymond, 2011)을 우리말로 옮긴 용어이다. CO₂ 탈기 반응은 물과 접하고 있는 가스 상태의 CO_{2(g)} 용해 반응(식 (1))과 CO_{2(aq)}의 수화 반응(식 (2))의 역반응으로 정의 할 수 있다.



Guo(2009)와 Paneth and O'Leary(1985)는 탈기 반응을 중탄산염이온의 탈수작용(dehydration, 식 (3))과 탈수산화작용(dehydroxylation, 식 (4))으로 세분하고, pH 7 이하에서는 탈수작용이, 10 이상에서는 탈수산화작용이 두드러지게 발생하고, pH 7~10 사이에서는 두 작용이 동시에 발생한다고 보고하였다.



위 식에서 H₂CO₃⁰는 CO_{2(aq)}에 비하여 무시할 정도로 적어서 CO_{2(aq)}와 H₂CO₃⁰를 합하여 H₂CO₃^{*}로 표시하고 열역학적인 계산에 이용한다(Drever, 1997; Appelo and Postma, 2005). 본 연구에서는 pH가 7보다 낮은 탄산수를 다루므로 주로 탈수작용(식 (3))만 발생한다고 가정하

고 해석하였다.

탈수작용(식 (3))은 물의 CO_2 분압(P_{CO_2})이 대기압 보다 높으면 용존된 CO_2 가 대기로 탈기되고 DIC가 줄어드는 것으로 설명된다(Abongwa and Atekwana, 2013; Zuo et al., 2013). 본 연구에서는 CO_2 기포 생성과 탈기를 발생시키는 화학에너지의 변화를 $\text{CO}_{2(g)}$ 의 용해도 변화로 간주하며, 이는 P_{CO_2} 로 표현하였다. P_{CO_2} 는 닫힌계에서 수용액의 H_2CO_3^* 와 평형상태에 있을 수 있는 $\text{CO}_{2(g)}$ 의 분압(실제로는 fugacity)으로, P_{CO_2} 가 대기압보다 높을 경우 수용액은 $\text{CO}_{2(g)}$ 에 대해 과포화되어 $\text{CO}_{2(g)}$ 가 탈기될 수 있으며, 대기압보다 낮을 경우 수용액은 $\text{CO}_{2(g)}$ 에 대해 불포화 되어 $\text{CO}_{2(g)}$ 가 용해될 수 있다고 해석한다(Stumm and Morgan, 1981).

탈기로 생성된 $\text{CO}_{2(g)}$ 가 계속 빠져나가는 열린계에서 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화는 다음과 같이 Rayleigh 식(식 (5))으로 계산할 수 있다(Fritz and Fontes, 1980).

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^i - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^0 = -\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2} \ln f_i \quad (5)$$

여기서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^i$ 는 DIC의 잔류 fraction f 가 i 일 때 DIC의 탄소동위원소, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^0$ 는 탈기 전 DIC의 탄소동위원소이다. $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 는 DIC와 CO_2 간 분별계수(fractionation factor)이다. 본 연구에서는 $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 를 다음과 같이 계산을 통해 구하였다(식 (6)~(12)). $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{m\text{H}_2\text{CO}_3^* \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + m\text{HCO}_3^- \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + m\text{CO}_3^{2-} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}}{m\text{DIC}} \quad (6)$$

여기서 탄산염의 각 이온종의 탄소동위원소는 다음의 식 (7), (8), (9)를 통해서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 와 ε 간의 관계로 나타낼 수 있으며, 이들을 식 (6)에 적용하면 식 (10)을 도출할 수 있다.

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3^*-\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \varepsilon_1 \quad (7)$$

$$\varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \varepsilon_2 \quad (8)$$

$$\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \varepsilon_3 \quad (9)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{m\text{H}_2\text{CO}_3^* \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_1) + m\text{HCO}_3^- \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_2) + m\text{CO}_3^{2-} \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_3)}{m\text{DIC}} \quad (10)$$

여기서 ε_1 , ε_2 , ε_3 은 각각 H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} 와 $\text{CO}_{2(g)}$ 간의 탄소동위원소 분별계수이다. 각 분별계수는 온도에 대한 식으로 표현될 수 있다(Clark and Fritz, 1997). ε_1 은 원래 $\text{CO}_{2(aq)}$ 와 $\text{CO}_{2(g)}$ 간의 분별평형 값이지만, 앞서 설명한 바와 같이 $\text{CO}_{2(aq)}$ 와 H_2CO_3^* 를 더하여 H_2CO_3^* 로 나타내기 때문에 여기서는 H_2CO_3^* 와 $\text{CO}_{2(g)}$ 간의 분별평형 값으로 표현하였다(식 (7)). 식 (10)은 식 (11)로 정리할 수 있고, 다시 식 (12)로 정리할 수 있다.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \cdot m\text{DIC} + m\text{H}_2\text{CO}_3^* \cdot \varepsilon_1 + m\text{HCO}_3^- \cdot \varepsilon_2 + m\text{CO}_3^{2-} \cdot \varepsilon_3}{m\text{DIC}} \quad (11)$$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \frac{m\text{H}_2\text{CO}_3^* \cdot \varepsilon_1 + m\text{HCO}_3^- \cdot \varepsilon_2 + m\text{CO}_3^{2-} \cdot \varepsilon_3}{m\text{DIC}} = \varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2} \quad (12)$$

여기서 $m\text{H}_2\text{CO}_3^*$, $m\text{HCO}_3^-$, $m\text{CO}_3^{2-}$ 는 각 탄산염 이온종의 몰 농도이다. 용존 탄산염 이온들의 상대적인 농도는 pH에 따라서 변화하므로 $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 를 pH에 대해서 Fig. 1a와 같이 나타낼 수 있다. 계산 결과 pH가 5.5 이하에서는 $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 값이 음으로 일정하게 유지되는 반면, pH가 5.5 이상에서는 급격하게 증가한다. 이후 pH 10에서는 다시 감소하여 유지된다(Fig. 1a). Zhang et al.(1995)는 실험을 통해 $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 를 보고한 바 있는데, Zhang et al.(1995)가 제시한 식에서는 CO_3^{2-} 의 잔류 fraction만 반영하고 있다. 따라서 Zhang et al.(1995)이 제시한 $\varepsilon_{\text{DIC}-\text{CO}_2}$ 식은 pH 일부구간에서만 잘 맞고 pH가 낮은 구간에서는 맞지 않을 수 있다(Fig. 1a에서 점선).

초기 pH가 4.5, 5.5, 6.5, 7.5인 탄산수에서 CO_2 가 탈기될 때 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 식 5와 12로 계산하여 Fig. 1b에 나타내었다. 이 때 온도는 25°C, 초기 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}^0$ 는 0‰로 가정하였다. 탈기로 인해 DIC의 잔류 fraction이 감소하고, 알칼리도는 일정하게 유지되면(Drever, 1997), pH는 탄산염 이온의 평형반응식, DIC와 알칼리도의 정의에 의해 식 13과 같이 구할 수 있다.

$$\left(\frac{1}{[H^+]}\right)^2 (2\text{DIC}k_1k_2 - \text{Alk} \cdot k_1k_2) + \left(\frac{1}{[H^+]}\right) (\text{DIC}k_1 - \text{Alk} \cdot k_1) - \text{Alk} = 0 \quad (13)$$

여기서 k_1 과 k_2 는 각각 H_2CO_3^* 와 HCO_3^- 의 해리반응 평형상수이고, Alk.는 $m\text{HCO}_3^- + 2m\text{CO}_3^{2-}$ 이다. 위 2차

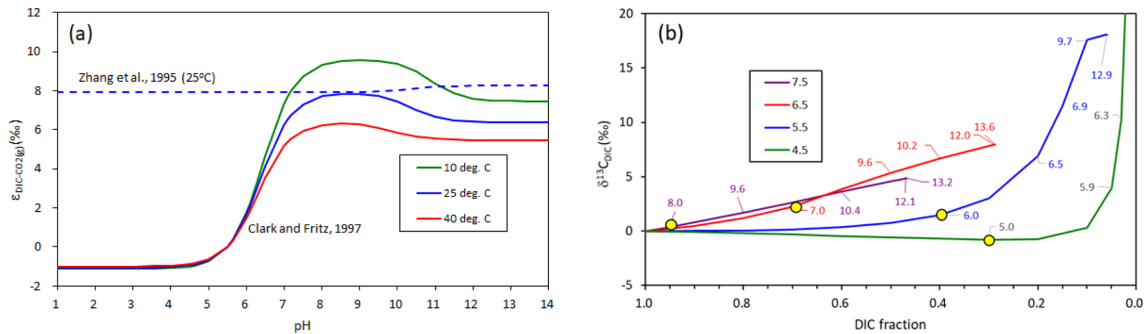


Fig. 1. (a) $\epsilon_{\text{DIC-CO}_2(\text{g})}$ calculated using Eq. (12) at different temperatures and pH. Carbon isotopic fractionation factors between each carbon species (i.e., H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-}) and $\text{CO}_2(\text{g})$ refer to Clark and Fritz (1997). The blue dotted line indicates the $\epsilon_{\text{DIC-CO}_2(\text{g})}$ of Zhang et al. (1995). (b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations as CO_2 degassed and DIC decreased when the initial pH was 4.5, 5.5, 6.5 or 7.5. Numbers on the lines indicate the pH at the DIC fraction. The yellow dots represent the point where pH increased by 0.5.

방정식의 해를 로그화한 값이 pH이다. 식 (13)으로 구한 pH에 따라 용존 탄산염종의 비율이 정해진다. 이 pH를 Fig. 1b에 꼬리표(label) 숫자로 나타냈다. 계산 결과 초기 pH가 5.5 이상인 경우에는 탈기 반응 초기부터 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 증가하는 데 반하여 초기 pH가 4.5인 경우 DIC가 80% 감소할 때까지 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 감소하다가 그 이상 탈기가 발생하면 pH의 증가로 인해 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 도 증가한다(Fig 1b). Fig. 1b에서 노란점은 pH가 0.5 상승할 때를 나타내는데, 초기 pH가 낮을수록 CO_2 탈기에 따른 pH 변화가 크지 않다는 것을 보여준다. 이는 탈기가 진행되더라도 H_2CO_3^* 의 비율이 줄어들지 않음을 의미하며 이에 따라 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소하게 되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 탈기 실험 전에 위와 같은 계산을 통하여 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화를 예측하고, 계산 결과와 실험결과를 비교하며 해석하였다.

2.2. 탄산수 탈기 실험

2.2.1. CO₂ 탈기 실험

본 연구에서는 실험실 조건에서 pH를 조절한 탄산수를 제조(pH 4.9, 5.4, 6.4)하여 CO_2 의 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 관찰하였다. 아울러 세종시 대평리에서 채취한 탄산수(w-2, pH 4.9)의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 를 같은 조건에서 관찰하였다. 10 L 용기(Nalgene® 2318-0020)에 시료 약 5 L를 넣고 교반하여(약 250 rpm) 용존 CO_2 를 탈기시키면서, 시간에 따라 pH를 측정하고 알칼리도 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 를 분석하였다(Fig. 2). 처음 2시간 동안은 30분 간격으로, 이후는 시간 간격을 늘려서 10일 동안 시료를 채취하였다. DIC와 P_{CO_2} 의 변화 작아지면 실험을 종료하였다. 시료는 용기 아래 수도꼭지를 이용하여 채취하였다. 실험 용기의 뚜껑은 열어두어 탈기된 CO_2 가 실험실 대기로 배출되도록 하였다. 실험 중 실험실의 대기 온도는 에어컨으로 조절/유지

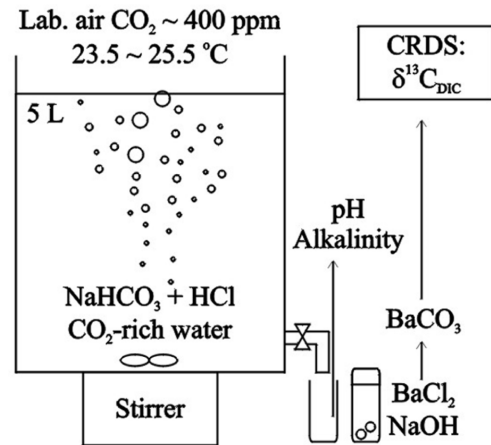


Fig. 2. Diagram for the laboratory CO_2 degassing experiment of CO_2 -rich waters. pH and alkalinity were measured using the Mettler Toledo titrator, T50 while $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ was analyzed using the Picarro G2121-i Isotopic CO_2 Analyzer. Dissolved inorganic carbon (DIC) in CO_2 -rich waters was precipitated as BaCO_3 , which was converted to $\text{CO}_2(\text{g})$ by a pre-treatment device (Automate FX Inc.).

되었다. 그러나 초기 pH가 4.9인 인공탄산수 실험에서는 실험실의 온도가 유지되지 못했다. 따라서 초기 pH가 4.9인 경우 2.1절의 계산에 변화된 온도를 반영하였다. 온도 외에도 실험 용기의 headspace 압력, 실험실의 CO_2 농도 및 온도는 비교적 일정하게 유지되었으나 정밀하게 조절되지 못한 점은 실험 결과를 해석할 때, 고려되어야 할 사항이다.

2.2.2. 인공 탄산수 제조 및 자연탄산수 시료 채취

인공탄산수(ACW: artificial CO_2 -rich water)는 초기 pH가 4.9, 5.4, 6.4가 되도록 NaHCO_3 용액에 HCl 을 첨가하여 만들었다(Jo et al., 2009; Abongwa and Atekwana,

2013). 우선, 2 mol/L의 HCl(Reagent Duksan, 1129) 용액을 만든 후, 이 용액을 증류수로 희석하여 1 L를 준비하였다. 이 후 실험 용기에 증류수 4 L를 넣고 NaHCO₃ (Sigma-Aldrich, S5761)를 29.4 g 용해시켰다. 여기에 미리 준비한 HCl 용액 1 L를 첨가하여 ACW 5 L를 만들었다. 이 때 희석비는 미리 정한 pH에 도달하도록 PHREEQC(Parkhurst and Appelo, 1999)로 계산하여 정하였으나, 실제 측정된 pH는 미리 정한 pH와는 다소 높거나 낮게 나타났다. 위에서 언급한 초기 pH(4.9, 5.4, 6.4)는 측정된 값이다.

세종시 대평에서 산출되는 자연 탄산수인 w-2 시료는 현장에서 온도, pH, EC(electrical conductivity)를 측정하였고, 알칼리도와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 분석용 시료를 채취하였다. 알칼리도 분석용 시료는 고무마개와 씰로 닫을 수 있는 125 mL 유리병 용기에 빈 공간이 없도록 담아서 분석 전까지 탈기를 최대한 막았다. 탈기 실험용 시료는 10 L 용기에 w-2 시료를 약 5 L 채수한 다음, 실험실로 옮기는 1시간 반 동안 뚜껑을 열어두어 탈기를 시켰다. 다만, w-2 시료는 채취 후 실험실로 운송하는 과정에서 실험실 환경(온도, 교반)을 유지할 수 없었다. 즉, 시료 채취(2018년 9월 18일) 시 채취된 탄산수의 온도는 14.9°C이었는데, 1시간 16분 후 실험실에서는 23.6°C이었고, 이후 23.7°C (± 0.7)로 유지되었다.

2.2.3. pH 측정, 알칼리도 및 $\delta^{13}\text{C}$ 분석

pH와 알칼리도는 Mettler toledo사(社)의 T50를 이용하여 측정/분석하였다. pH 센서는 실험 시작 전, pH 4, 7, 10 표준용액으로 보정하였다. 알칼리도는 산중화적정법으로 측정하였다. 측정된 온도, pH, 알칼리도를 이용하여 탄산염 이온종의 농도, DIC, P_{CO_2} 를 계산하였다(Drever, 1997).

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 cavity ring-down spectroscopy(CRDS, Picarro G2121-i gas analyzer, Picarro Inc., Santa Clara, CA)으로 분석하였다. CRDS는 기체 시료의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 를 분석하기 때문에 탄소동위원소 전처리 장치(Automate FX Inc.)를 이용하여 용존 탄산염의 침전물인 BaCO₃를 10% H₃PO₄(Sigma-Aldrich 345245)와 반응시켜서 발생한 CO₂를 가스 분배기 Liaison(Picarro Inc.)를 이용하여 CRDS에 주입하여 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 를 분석하였다. 용존 탄산염 이온을 BaCO₃로 침전시키기 위해 미리 BaCl₂와 NaOH를 넣어둔 진공 실린더에 시료를 주사기로 주입하였다. 대평의 탄산수 시료(w-2)는 현장에 미리 준비해 간 진공 실린더에 주사기로 주입하여 채취하였다. 침전된 BaCO₃는 여과 후

N₂ 가스로 1 기압을 유지되는 데시케이터에서 건조/보관하였다. 시료 채취 중에 탈기되는 것을 막기 위해 주사기의 피스톤을 열어서 시료를 채우고 피스톤을 밀어서 진공 용기에 시료를 채웠다. 진공용기에는 headspace가 없도록 시료를 가득 채웠다.

CRDS 분석 전에 IAEA 표준시료 CO-1, 8, 9(각각 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = 2.5, -5.8, -47.3\%$)로 기기를 보정하였다. 5회 반복 분석한 결과, 표준편차의 평균은 0.6‰로 정밀도가 낮은 편이었다.

3. 결 과

3.1. 시간에 따른 pH, 알칼리도, DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화

탈기 반응이 진행되는 동안 pH는 증가(Fig. 3a), 알칼리도는 유지(Fig. 3b), DIC와 P_{CO_2} 는 감소(Fig. 3c, d)한다. pH는 초기 pH가 낮을수록 느리게 증가하였다. w-2와 초기 pH가 4.9인 ACW(이하 ACW4.9)는 탈기 반응 24시간 후 pH가 각각 1.3, 1.6 증가한 반면, 초기 pH가 5.4인 ACW 시료(이하 ACW5.4)와 초기 pH가 6.4인 ACW(이하 ACW6.4)는 탈기 반응 24시간 후 pH가 각각 2.0, 2.3 증가하였다.

알칼리도는 CO₂의 탈기가 발생해도 변화하지 않는다(Drever, 1997). 그러나 ACW5.4에서 알칼리도가 감소 후 유지되는데(Fig. 3b), 이는 초기 알칼리도의 측정값이 너무 높게 측정된 결과로 판단된다. 초기 알칼리도는 NaHCO₃ 용액에 HCl 용액을 첨가하고 바로 측정되었기 때문에 반복측정을 하지 못하였다. 알칼리도가 과평가되면 초기 DIC도 높게 계산되는데, 이 점을 결과 해석 시 고려하여야 한다. w-2 시료는 24시간 이후 알칼리도가 증가하는데, 다른 시료들도 약하게 증가하는 양상을 보인다(Fig. 3b). 이는 증발에 의한 결과로 판단된다(Abongwa and Atekwana 2013).

DIC의 경우, ACW6.4를 제외하면 실험 시작 24시간 후 90%가 탈기로 인해 감소하였다(Fig. 3c). ACW6.4는 24시간 후에 약 50% 만 감소하였는데, 이는 높은 pH로 인해 P_{CO_2} 가 감소하여(Fig. 3d) 탈기가 더 이상 진행되지 않은 결과로 판단된다.

P_{CO_2} 는 용존 탄산염과 평형상태의 CO_{2(g)} 분압을 의미하며, 따라서 탈기 반응은 P_{CO_2} 가 실험실 대기의 CO_{2(g)} 분압(약 $10^{-3.4}\text{atm}$: 431 ± 35 ppm)과 같아질 때까지 진행될 것으로 예상되었다. Fig. 3d의 모든 시료는 실험 시작 240시간 후 약 $10^{-3.0}\text{atm}$ 정도까지 P_{CO_2} 가 감소하였다(Table 1). ACW6.4는 다른 시료에 비해서 P_{CO_2} 가 다소

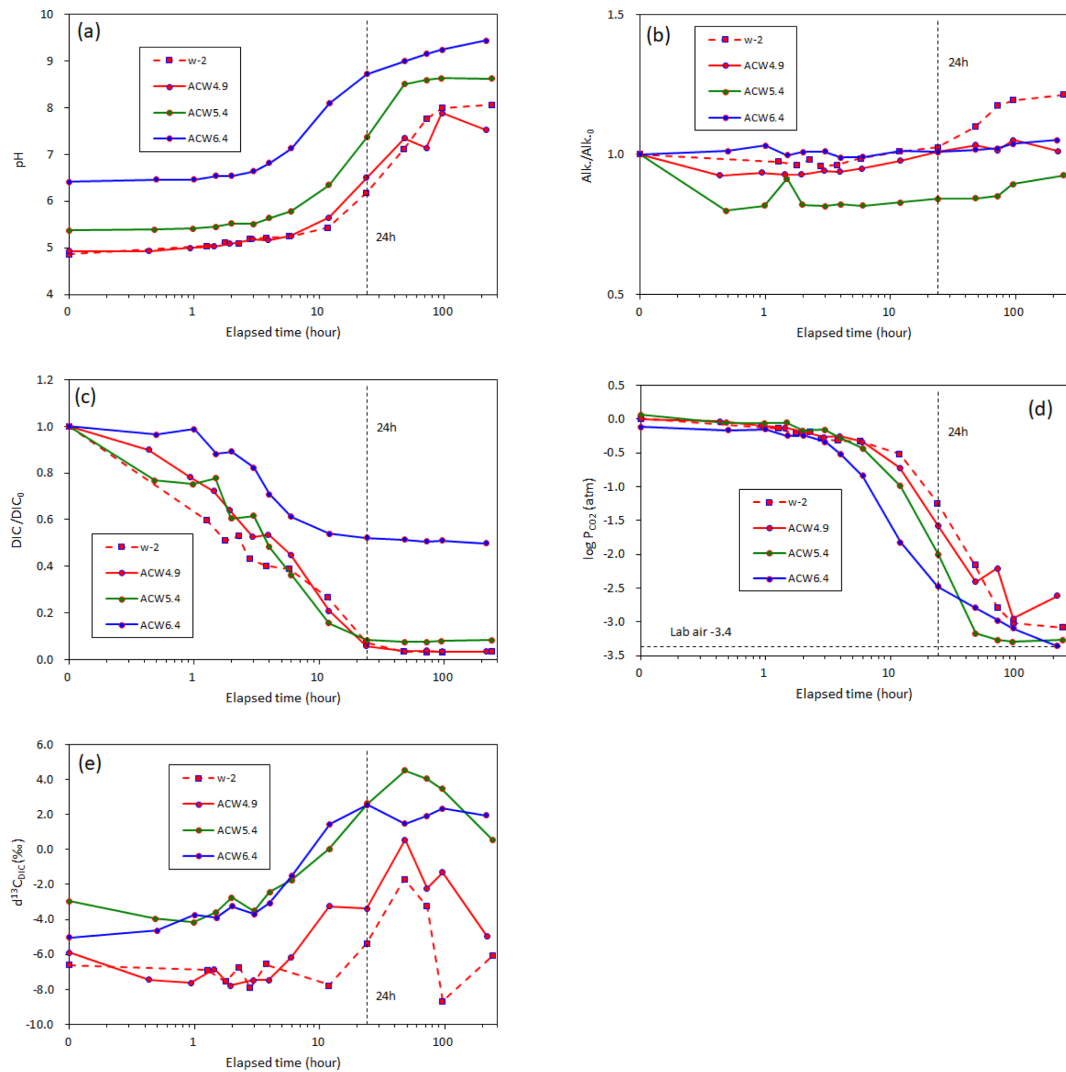


Fig. 3. Temporal variations in CO₂-rich waters during CO₂ degassing. (a) pH, (b) alkalinity, (c) dissolved inorganic carbon (DIC), (d) CO₂ partial pressure of solution (P_{CO2}), (e) Carbon-13 isotope of DIC (δ¹³C_{DIC}). In (b) and (c), the values indicate the ratios to the initial values.

Table 1. pH, P_{CO2}, calculated and measured δ¹³C_{DIC} values 48 hours after CO₂ degassing

Sample	Temp. (°C) ¹⁾	pH	P _{CO2} (atm)	δ ¹³ C _{DIC} (‰) ²⁾	δ ¹³ C _{DIC} (‰) ³⁾	δ ¹³ C _{DIC} (‰) ⁴⁾
w-2	23.7 ± 0.7	7.1 ~ 8.1	10 ^{-3.1} ~ 10 ^{-2.8}	-10.3 ~ -9.0	-8.7 ~ -1.7	16.9 ~ 25.2
ACW4.9	18.4 ± 1.1	7.1 ~ 7.9	10 ^{-3.0} ~ 10 ^{-2.2}	-9.9 ~ -8.5	-5.0 ~ 0.5	17.6 ~ 21.1
ACW5.4	24.6 ± 0.4	8.5 ~ 8.6	10 ^{-3.3} ~ 10 ^{-3.2}	-9.0	0.6 ~ 4.5	16.2 ~ 16.3
ACW6.4	24.8 ± 0.5	9.0 ~ 9.4	10 ^{-3.4} ~ 10 ^{-2.8}	-9.1 ~ -9.0	1.5 ~ 2.3	0.3 ~ 0.6

1) Solution temperature during the CO₂ degassing experiment

2) Calculated δ¹³C_{DIC} equilibrated with the laboratory atmosphere (δ¹³C_{CO2(g)} = -16.9‰)

3) Measured δ¹³C_{DIC}

4) Calculated δ¹³C_{DIC} using the Rayleigh equation (Eq. 5)

빠르게 감소하였으며, 이로 인해 DIC 감소가 더디게 된 원인으로 판단된다.

w-2, ACW4.9, 5.4 시료의 δ¹³C_{DIC}는 감소 또는 유지 되다가 실험 시작 약 6시간 후부터는 유지 또는 증가,

48시간 후부터는 감소하는 경향을 나타낸다(Fig. 3e). 그러나 ACW6.4 시료의 δ¹³C_{DIC}는 12시간 이후부터 일정하게 유지된다. 모든 시료에서 δ¹³C_{DIC}가 48시간 후 감소하는 이유는 실험실 대기의 낮은 δ¹³C_{CO2}(-16.9 ± 4.3‰)의

영향을 받은 것으로 판단된다.

한편 실험실의 온도는 ACW5.4와 ACW6.4 실험 중에는 각각 $24.6^{\circ}\text{C}(\pm 0.4)$, $24.8^{\circ}\text{C}(\pm 0.5)$ 로 유지되었으나, w-2 시료와 ACW4.9 시료를 이용한 실험 기간 중에는 실험실 온도가 변화하였다(Table 1). ACW4.9 실험기간 중에는 실험실의 에어컨 미작동으로 실험실 온도가 $18.4^{\circ}\text{C}(\pm 1.1)$ 로 내려갔다(Table 1). CO_2 의 탈기와 탄소동위원소 분별

은 온도에 크게 영향 받는다. 3.2절에서 ACW4.9 실험 결과는 변화된 온도를 반영한 계산 결과와 비교하여 설명하였다.

3.2. 계산 결과와 실험 결과 비교

DIC 감소에 따른 pH의 변화 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화(식 5)에 대하여 계산 결과와 측정 결과를 Fig. 4에 비교하였다.

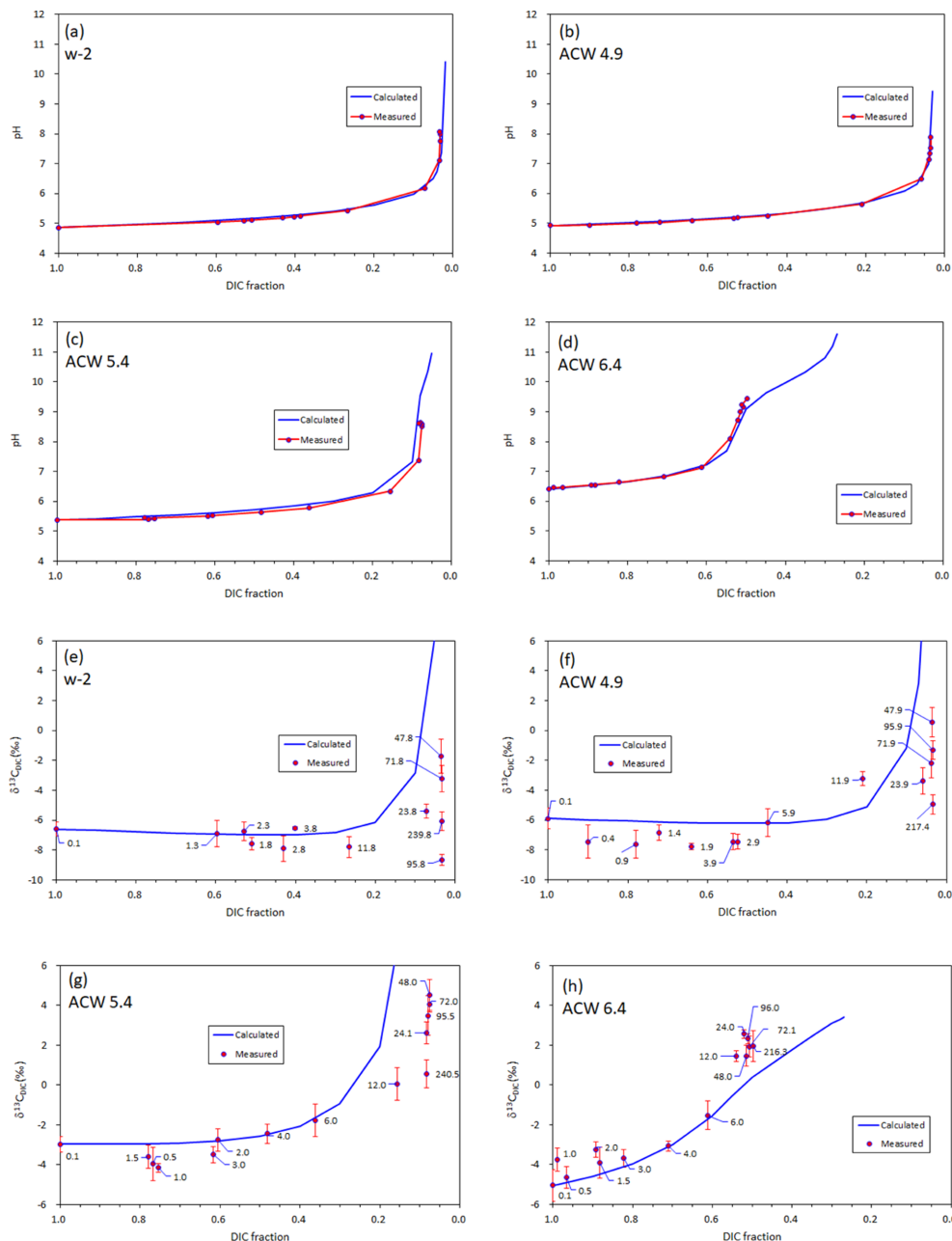


Fig. 4. Decrease of DIC due to CO_2 degassing versus pH in (a) to (d) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in (e) to (h). (a) and (e) for w-2, (b) and (f) for ACW 4.9 (Artificial CO_2 -rich Water with the initial pH of 4.9), (c) and (g) for ACW5.4, (d) and (h) for ACW6.4. The blue lines indicate the calculated values using Eq. (5) with assuming an open system, while the red dots and lines indicates measurements. Numbers indicate the elapsed time(hour) after CO_2 degassing began.

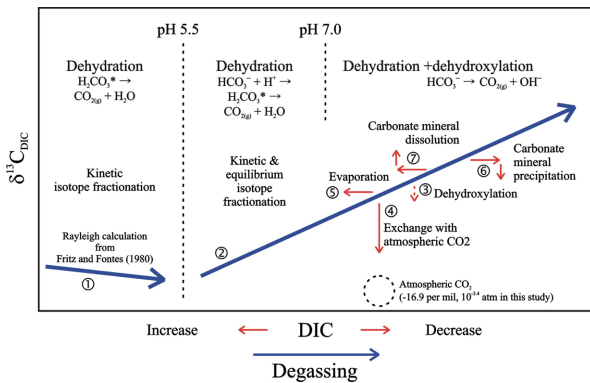


Fig. 5. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations versus DIC during CO₂ degassing depending on initial pH conditions.

파란색 실선은 계산값이고, 빨간색 점과 실선은 측정된 결과이다. 측정된 pH는 계산 결과와 잘 일치하고, DIC의 감소(탈기)에 따라 증가하였다(Fig. 4a, b, c, d).

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 도 탈기 실험 초기에는 계산 결과와 유사하게 변화한다(Fig. 4e, f, g, h). 즉, 초기 pH가 5.5보다 낮은 탄산수의 용존 탄소동위원소는 탈기 반응 초기에 감소한다. 이후 탈기로 인해 pH가 증가하여 HCO_3^- 이온의 함량이 커지면 용존 탄소동위원소는 다시 증가한다. 실험 결과 DIC 비율이 0.2 이하이면 계산 결과와 측정 결과 사이에 차이가 나타나는데, w-2, ACW4.9, 5.4 시료의 경우, P_{CO_2} 가 낮아지면서 실험실 대기의 낮은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 영향을 받은 것으로 판단되고, ACW6.4는 탄산염 광물이 침전하여 계산 결과보다 높은 용존 탄소동위원소를 보인 것으로 판단된다.

4. 토 의

4.1. 초기 pH에 따른 탈기 시 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화

탈기가 발생할 때 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화는 초기 pH에 따라 다르게 나타난다. 특히 초기 pH가 5.5 이하인 경우 탈기 발생 초기에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 감소할 수 있다. 그러나 초기 pH가 5.5 이하인 물에서 CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 연구한 사례는 매우 드물다. Assayag et al.(2009)은 미국 유타주 Crystal Geyser에서 탈기가 발생하는 심도 및 pH를 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 의 차이로 추정하는 연구를 수행하였다. 특히, 심도 500 m에서 초기 pH가 4.4~5.4(가정된 값)인 탄산수가 심도가 알아지고 압력이 낮아지면서 CO₂가 탈기되어 pH가 6.5(측정값)로 증가될 때 $\epsilon_{\text{DIC-CO}_2}$ 를 계산하였다. Assayag et al.(2009)는 PHREEQC 계산 과정에서 탈기에 따른 pH와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 보여주지 않

았으나 심도가 알아지면서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소/유지 되다가 증가되는 계산 결과를 보여준 바 있다. Guo(2009)는 CO₂를 주입한 Ca(OH)₂ 용액에서 CO₂가 탈기되면서 탄산염 광물 침전하고 군집 동위원소(clumped isotope)가 변화하는 과정을 관찰하였다. 이때 준비한 용액의 pH는 5.5~5.7로서, pH가 5.5 정도의 용액에서 CO₂ 탈기와 이에 따른 동위원소 변화를 실험한 매우 드문 연구 사례이다. 비록 Guo(2009)의 결과에서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화는 알 수 없으나, 탈수작용이 발생할 때 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비율이 약 3.3‰ 증가한다는 계산결과를 제시하였다. Szaran(1998)은 pH가 3.9~4.0으로 계산되어진 용액으로 실험한 결과, $\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_2(\text{aq})}$ 가 $1.03 \pm 0.02\text{‰}$ 라고 보고하였는데, 그 값은 Clark and Fritz(1997)에서 정리한 값과 유사하다.

이외에도 Deirmendjian and Abril(2018)은 프랑스 Bordeaux 지역에서 지하수로부터 기원한 지표수(headwater)의 수계를 따라서 DIC 변화와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화를 측정된 바 있다. 이 지역 지하수는 특이하게 토양 유기물 기원의 CO₂가 용해되어 pH가 4.5(3.7~4.8)로 매우 낮게 나타났다($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -26.2\text{‰}$). 이 지하수가 지표수로 유입되어 1차~2차 수계를 지나는 동안 DIC는 감소하고 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 증가하였다. 이러한 관측결과를 해석하기 위해 저자들은 현장에서 채취한 샘플로 탈기 실험을 수행하고, P_{CO_2} , DIC, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화를 계산 결과와 비교하였다. 비록 논문에서 샘플의 초기 pH 값을 제시하지는 않았으나, 제시된 P_{CO_2} ($10^{-1.4} \sim 10^{-1.3}$ atm)를 이용하여 PHREEQC로 계산하면, pH는 4.5~4.6로 예상된다. 실내 실험 결과, 탈기 반응 초기에 DIC는 빠르게 감소하지만 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 약 2‰ 정도 증가하고, DIC가 약 90% 이상 감소하면 DIC의 감소는 늦어지고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 약 6~9‰ 정도로 증가하는 것을 관찰하였다. Deirmendjian and Abril(2018)가 관찰하고 계산한 DIC와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화 양상은 본 연구의 결과와 유사하지만, 차이도 있다. 본 연구에서는 pH가 5.5 이하인 시료의 경우, 계산 결과와 실험 결과 모두에서 탈기 반응 초기에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소하는 경향을 나타낸 반면, Deirmendjian and Abril(2018) 연구에서는 탈기 반응 초기에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소하는 양상이 나타나지 않았다.

pH가 5.5 이하인 물에서 CO₂ 탈기와 그에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 연구가 매우 드문 이유는, 자연계에서 광화대와 관련이 없는 이상 pH가 5.5 보다 낮은 물을 관찰하기 어렵기 때문이다. Deirmendjian and Abril(2018)의 사례는 토양 유기물 기원의 CO_{2(g)}로 인해 지하수의 pH가 4.5 정도로 낮은 매우 드문 경우이다. Deirmendjian and Abril(2018)의 연구지역은 토양 pH가 낮고(~4), 토양 유

Table 2. Previous studies on the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ variations during CO_2 degassing in which the initial pH of natural/artificial waters were higher than 5.5

	Initial pH	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ changes	Reference
Field observation of DIC and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ along the streams and/or rivers from which CO_2 degassed	7.2	Increased (2‰)	van Geldern et al. (2015)
	6.6 ~ 7.4	Increased (3‰)	Doctor et al. (2008)
	6.36 ~ 6.52	Increased at first but decreased after biogenic soil CO_2 input	Cartwright (2010)
	6.17 ~ 7.03	Increased	Polenare and Abril (2012)
	7.3	Increased	Abongwa et al. (2016)
Laboratory experiment with natural and/or artificial solutions	8.49 ~ 8.5	Increased (NaHCO_3)	Abongwa and Atekwana (2013)
	7.36 ~ 7.54	Increased (Groundwater)	
	8.34 ~ 8.38	Maintained and then decreased to be equilibrated with the lab air	Abongwa and Atekwana (2015)
	6.8 ~ 8	Increased	
	(Supersaturated solution from coast)	Increased	Müller et al. (2012)

기물이 풍부(55 g/kg soil)하여 지하수의 P_{CO_2} 가 $10^{-1.3}$ atm으로, 이를 토양 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 농도로 환산하면 약 11%에 이른다. 따라서 Deirmendjian and Abril(2018)의 연구에서 말하는 지하수는 비포화대의 토양수라고 할 수 있다. 이러한 극단적인 경우를 제외하고 대부분의 CO_2 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 연구는 pH가 5.5 이상인 물을 대상으로 하고 있다(Table 2).

4.2. pH에 따른 DIC와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 단계적 변화

CO_2 탈기가 진행되면서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화는 pH에 따라 단계별로 일어날 수 있다. 서언에서 설명했듯이 pH에 따라 탄산염 이온종의 비율이 변화하고, 각 탄산염 이온종과 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 간에는 동위원소 분별계수가 크게 차이가 나기 때문이다. 특히 H_2CO_3^* 와 HCO_3^- 는 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 와의 동위원소 분별계수가 각각 -1.1과 7.9‰(25°C: Clark and Fritz, 1997)로 큰 차이를 보이기 때문에 H_2CO_3^* 의 비율이 높을 때에는(pH가 낮은 경우) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소하고, 탈기로 인해 HCO_3^- 의 비율이 높아지면서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 크게 증가하게 된다. 여기서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 각 탄산염 이온종의 비율을 가중한 값(식 (6))이기 때문에 어떤 이온종의 비율이 높으나에 따라서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값이 결정된다. 이러한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 변화가 단계적으로 발생하는 것처럼 보이는 이유는 H_2CO_3^* 와 HCO_3^- 의 비율을 표현하는 평형반응식이 pH에 따라 지수적으로 변화하기 때문이다. Assayag et al.(2009)는 이와 유사한 설명을 한 바 있으나, 한편으로는 압력의 변화에 따라 H_2CO_3^* 와 HCO_3^- 의 비율이 크게 바뀔 수 있기 때문에 압력, 특히 심도에 따라 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 이 단계적으로 변화한다고 주장하였다. 이는 탄산수가 상승하면 압력이 낮아지고, 그

에 따라 CO_2 의 용해도가 낮아져서 탈기가 발생, 이와 함께 pH가 증가하면서 H_2CO_3^* 와 HCO_3^- 의 비율이 크게 바뀔 수 있다는 점을 요약해서 설명한 것이다. Assayag et al.(2009)은 이 같은 점을 이용해서 geyser에서 탈기가 발생하는 심도를 예측하였다.

Abongwa and Atekwana(2015)와 Guo(2009)의 설명 및 본 연구 결과를 종합하여 CO_2 탈기에 따른 DIC- $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화를 Fig. 5에 요약하였다. 즉, 초기 pH가 5.5 이하일 경우, 탈수작용 중 반응의 속도가 느린 H_2CO_3^* 의 탈수작용(식 (3))이 주로 발생하고, $\delta^{13}\text{C}$ 는 동역학적 분별 작용을 거친다(Abongwa and Atekwana, 2013; Abongwa and Atekwana, 2015, Abongwa et al., 2016; Assayag et al., 2009; Deirmendjian and Abril, 2018; Doctor et al., 2008; Guo 2009). Firtz and Fontes (1980)의 Rayleigh 식을 적용하면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 감소한다(Fig. 5의 ①). CO_2 탈기에 의해 pH가 증가하면 탄산염 이온 중 HCO_3^- 비율이 높아지고, 동역학적 분별과 동위원소 분별 평형이 동시에 발생한다(Guo, 2009)(Fig. 5의 ②). pH가 7보다 높아지면, 탈수작용과 함께 탈수산화작용도 함께 발생하며 이는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 증가를 다소 낮추게 된다(Fig. 5의 ③). 용액의 P_{CO_2} 가 대기의 P_{CO_2} 와 같아지면, 대기 CO_2 와 동적인 평형에 도달하여 대기와 용액의 CO_2 는 교환반응이 발생하게 된다. 이 때 DIC는 평형상태이기 때문에 변화하지 않으며, 대기 CO_2 의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 가 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 보다 낮으면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 Rayleigh 식으로 예측된 값보다 낮아지게 된다(Fig. 5의 ④). CO_2 가 탈기 될 때 대기에 노출된 물은 증발 할 수 있다. 증발에 의해서 용존 이온의 농도가 높아지면 DIC가 증가될 수 있으며, 증발

은 CO₂ 탈기와 동시에 발생할 수 있다(Fig. 5의 ⑤). CO₂의 탈기에 따라 pH가 높아지면 용액 내 CO₃²⁻의 비율이 높아지고, 탄산염 광물은 과포화되어 침전된다. 만약 용액에 Ca²⁺ 이온이 있어서 방해석이 침전된다면 DIC는 탈기만 발생하는 경우에 비해 감소한다. 즉, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 보다 0.5‰(pH 9.4, 25°C; Clark and Fritz, 1997) 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ 인 방해석이 침전하게 되어, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 미세하게 감소하게 된다(Fig. E의 ⑥). 반대로 방해석이 불포화 상태이고, 방해석이 풍부한 지질을 거치는 지하수/지표수일 경우에는 방해석의 용해가 발생하고 이로 인해 DIC와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 증가하게 된다(Fig. E의 ⑦). 이 때 용해되는 방해석의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ 에 따라서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 증가폭은 늘어날 수 있다.

4.2.1. 실험실 대기 CO₂와 동위원소 교환평형

본 연구 결과에서 ACW6.4를 제외한 시료들은 Rayleigh 식(식 5)으로 예측된 결과보다 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값이 낮게 나타났다(3.1절, 3.2절, Fig. 4e, f, g 참조). 이는 Fig. 5의 ④ 과정에 해당한다. 실험 기간 중 실험실 대기의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 $-16.9 \pm 4.3\text{‰}$ 으로, 실험기간 동안 외부 공기의 유입 또는 실험자들의 호흡($-22.3 \pm 0.2\text{‰}$ Abongwa and Atekwana, 2013 and reference there in)의 영향을 받았기 때문에 편차가 매우 심하다.

48시간 이후부터 실험종료까지의 pH와 P_{CO2}를 Table 1에 정리하였다. 48시간 후에 ACW6.4를 제외한 시료들은 pH가 7.1~8.6의 범위를 나타낸다(Table 1). 이 때 -16.9‰ 의 CO_{2(g)}가 물에 용해된 경우를 가정하면, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 $-10.3 \sim -8.5\text{‰}$ 의 범위를 나타낸다(Table 1). 본 실험에서 48 시간 이후에 측정된 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ($-8.7 \sim -4.5\text{‰}$)는 Rayleigh 식으로 계산한 값($17.6 \sim 25.2\text{‰}$)과 CO₂가 용해되었을 경우를 가정하여 계산한 값 사이에 있다. 따라서 시료는 실험실 대기 CO₂와 교환평형이 발생한 것으로 판단되며, 이는 다른 CO₂ 탈기 연구 사례에서도 관찰된 바 있다(Abongwa and Atekwana, 2013, 2015).

4.2.2. 탄산염 침전물로 인한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 증가

한편 ACW6.4 시료의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 탈기 실험 12시간 이후부터 Rayleigh 식으로 예측한 결과보다 높게 나타났다(Fig. 4h). 48시간 이후의 경우만 살펴봐도 예측된 결과보다 측정 결과가 약 1.2~1.7‰ 높게 나타났다(Table 1). CO₂ 탈기 조건이 동일하고, P_{CO2}도 낮기 때문에 실험실 대기의 영향만 받았다면, 초기 pH가 5.5 이하인 경우와 마찬가지로 측정값은 예측값보다 낮게 나와야 한다.

ACW6.4의 경우 침전된 탄산염 광물이 시료에 유입되어 측정값이 높게 한 것으로 판단된다. 탄산염 광물이 침전하면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 감소하지만(Fig. 5의 ⑥), 이 때 침전된 탄산염 광물의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 증가한다. ACW6.4에는 Ca²⁺ 이온이 없기 때문에 방해석이 침전되었다기 보다는 Na₂CO₃ 또는 Na₂CO₃의 수화물이 침전된 가능성이 있다. 3.2절에서 언급했듯이 ACW6.4을 이용한 실험이 끝난 후에 실험 용기 바닥에서 흰색 침전물을 관찰하였으나, 회수/분석하지는 못하였다. 또한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 분석용 시료는 용기 아래 수 도꼭지에서 받았기 때문에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 시료에 침전물이 유입되었을 가능성이 있고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 시료를 필터하지 않고 바로 BaCO₃ 침전을 위한 진공용기에 넣었기 때문에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 분석값에 침전물이 영향을 주었을 가능성이 있다. 본 연구에서는 침전물의 종류와 양, 탄소동위원소를 확인하지 못한 점과 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 시료를 여과하지 않은 점 등이 연구의 한계로 남는다.

5. 결 론

본 연구에서는 pH가 5.5 이하인 탄산수에서 CO₂가 탈기하면 초기에 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 감소하는 현상을 계산과 실험을 통하여 보여주었다. pH가 5.5 이하인 탄산수에서 CO₂ 탈기에 따른 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 변화에 대한 연구는 매우 드물다. 그러나 지구적인 탄소순환 해석의 공백을 채우기 위해서는 pH가 낮은 탄산수의 CO₂ 탈기에 대한 이해가 필요하고, CO₂ 지중저장 모니터링 분야에서도 pH가 낮은 시료의 탄소동위원소 해석의 틀을 마련할 필요가 있다. 본 연구에서는 실험의 온도를 유지하지 못한 점, 실험용기 headspace의 기압, CO₂ 농도를 유지하지 못한 점, CRDS 분석의 정밀도가 낮은 점, 침전물의 종류/양 및 동위원소를 분석하지 못한 점 등의 한계가 있다. 향후 이러한 한계를 극복하기 위한 연구가 추가적으로 요구된다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원에서 수행중인 “대규모 CO₂ 지중저장 후보지 잠재성 평가(19-3421)”와 “한국의 자연기원 좋은물 발굴, 확보 및 가치고도화 기술개발(18-8602)”의 일환으로 수행되었습니다.

Referenes

Abongwa, P.T., Atekwana, E.A., and Puckette, J., 2016, Dis-

- solved inorganic carbon and stable carbon isotopic evolution of neutral mine drainage interacting with atmospheric CO₂(g), *Sci. Total Environ.*, **545**, 57-66.
- Abongwa, P.T. and Atekwana, E.A., 2013, Assessing the temporal evolution of dissolved inorganic carbon in waters exposed to atmospheric CO₂(g): A laboratory approach, *J. Hydrol.*, **505**, 250-265.
- Abongwa, P.T. and Atekwana, E.A., 2015, Controls on the chemical and isotopic composition of carbonate springs during evolution to saturation with respect to calcite, *Chem. Geol.*, **404**, 136-149.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 2005, *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed., A. A. Balkema Pub. London, UK.
- Assayag, N., Bickle, M., Kampman, N., and Becker, J., 2009, Carbon isotope constraint on CO₂ degassing in cold-water Geysers, Green River, Utah, *Energy Proced.*, **1**, 2361-2366.
- Becker, V., Myrntinen, A., Nightingale, M., Shevalier, M., Rock, L., Mayer, B., and Barth, J.A.C., 2015, Stable carbon and oxygen equilibrium isotope fractionation of supercritical and subcritical CO₂ with DIC and H₂O saline reservoir fluid, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **39**, 215-224.
- Butman, D. and Raymond, 2011, Significant efflux of carbon dioxide from stream and rivers in the United States, *Nat. Geosci.*, **4**, 839-842.
- Celia, M.A., 2017, Geological storage of captured carbon dioxide as a large-scale carbon mitigation option, *Water Resour. Res.*, **53**, 3527-3533.
- Chae, G., Yu, S., Jo, M., Choi, B.-Y., Kim, T., Koh, D.-C., Yun, Y.-Y., Yun, S.-T., and Kim, J.-C., 2016, Monitoring of CO₂-rich waters with low pH and low EC: An analogue study of CO₂ leakage into shallow aquifers, *Environ. Earth Sci.*, **75**, 390.
- Clark, I.D. and Fritz, P., 1997, *Environmental Isotope in Hydrology*, Lewis Pub., NY, US, 328.
- Deirmendjian, L. and Abril, G., 2018, Carbon dioxide degassing at the groundwater-stream-atmosphere interface: isotopic equilibration and hydrological mass balance in a sandy watershed, *J. Hydrol.*, **558**, 129-143.
- Doctor, D.H., Kendall, C., Sebestyen, S.D., Shanley, J.B., Ohte N., and Boyer, E.W., 2008, Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream, *Hydrol. Process.*, **22**, 2410-2423.
- Drever, J.I., 1997, *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, US.
- Fritz, P. and Fontes, J.Ch., 1980, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, Netherlands.
- Guo, W., 2009, Carbonate clumped isotope thermometry: application to carbonaceous chondrites and effects of kinetic isotope fractionation, Thesis for degree of doctor, California Institute of Technology, Pasadena, CA, US.
- Jenkins, C., Chadwick, A., and Hovorka, S.D., 2015, The state of the art in monitoring and verification-Ten years on, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **40**, 312-349.
- Jo, M., Chae, G.-T., Koh, D.-C., Yu, Y., and Choi, B.-Y., 2009, A comparison study of alkalinity and total carbon measurements in CO₂-rich water, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**, 1-13.
- Johnson, G., Mayer, B., Shevalier, M., Nightingale, M., and Hutcheon, I., 2011, Tracing the movement of CO₂ injected into a mature oilfield using carbon isotope abundance ratio: The example of the Pembina Cardium CO₂ monitoring project, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **5**, 933-941.
- Kim, C.Y., Han W.S., Park, E., Jeong, J., and Xu, T., 2018, CO₂ leakage-induced contamination in shallow potable aquifer and associated health risk assessment, *Geofluids*, 2018.
- Kusakabe, M., Tanyileke, G.Z., McCord, S.A., and Schladow, S.G., 2000, Recent pH and CO₂ profiles at Lake Nyos and Monoun, Cameroon: implications for the degassing strategy and its numerical simulation, *J. Volcanol. Geoth. Res.*, **97**, 241-260.
- Lee, D.S., Park, K.G., Lee, C., and Choi, S.-J., 2018, Distributed temperature sensing monitoring of well completion processes in a CO₂ geological storage demonstration site, *Sensors*, **18**(12), 4239.
- Mayer, B., Humez, P., Becker, V., Dalkahh, C., Rock, L., Myrntinen, A., and Barth, J.A.C., 2015, Assessing the usefulness of the isotopic composition of CO₂ for leakage monitoring at CO₂ storage sites: A review, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **37**, 46-60.
- NETL, 2012, Best practices for monitoring, verification, and accounting of CO₂ stored in deep geologic formation - 2012 update, DOE/NETL-2012/1568. https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Carbon%20Seq/Reference%20Shelf/MVA_Document.pdf [accessed 17.12.11].
- Oh, Y.-Y., Yun, S.-T., Yu, S., Kim, H.-J., and Jun, S.-C., 2019, A novel wavelet-based approach to characterize dynamic environmental factors controlling short-term soil surface CO₂ flux: Application to a controlled CO₂ release test site (EIT) in South Korea, *Geoderma*, **337**, 76-90.
- Paneth, P. and O'Leary, M.H., 1985, Mechanism of the spontaneous dehydration of bicarbonate ion, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7381-7384.
- Park, J., Sung, K.-S., Yu S., Chae, G., Lee, S., Yum, B.-W., Park, K.G., and Kim, J.-C., 2016, Distribution and behavior of soil CO₂ in Pohang area: Baseline survey and preliminary interpretation in a candidate geological CO₂ storage site, *J. Soil Groundw. Environ.*, **21**, 49-60.

- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999, User's Guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, USGS, Water-Resource Investigation Report 99-4259.
- Pearson Jr., F.J., Fischer, D.W., and Plummer, L.N., 1978, Correction of ground-water chemistry and carbon isotopic composition for effect of CO₂ outgassing, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **42**, 1799-1807.
- Romanak, K.D., Wolaver, B., Yang, C., Sherk, G.W., Dale, J., Dobeck, L.M., and Spangler, L.H., 2014, Process-based soil gas leakage assessment at the Kerr Farm: Comparison of results to leakage proxies at ZERT and Mt. Etna, *Int. J. Greenh. Gas Con.*, **30**, 42-57.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., NY, US, 1022.
- Sung, K.S., Yu, S.Y., Choi, B.Y., Park, J.Y., Han, R.H., Kim, J.C., Park, K.G., and Chae, G.T., 2015, Applicability of the Multi-Channel Surface-soil CO₂-concentration Monitoring (SCM) System as a Surface Soil CO₂ Monitoring Tool, *J. Soil Groundw. Environ.*, **20**(1), 41-55.
- Szaran J., 1998, Carbon isotope fractionation between dissolved and gaseous carbon dioxide, *Chem. Geol.*, **150**, 331-337.
- UNFCCC, 2017, The Paris Agreement, UNFCCC Secr., Bonn, Germany, http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php [accessed 19.04.18].
- van Geldern, R., Shulte, P., Mader, M., Baier, A., and Barth, J.A.C., 2015, Spatial and temporal variations of pCO₂, dissolved inorganic carbon and stable isotopes along a temperate karstic watercourse, *Hydrol. Process.*, **29**, 3423-3440.
- Zhang, J., Quay, P.D., and Wilbur, D.O., 1995, Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **59**, 107-114.
- Zuo, L., Zhang, C., Falta, R.W., and Benson, S.M., 2013, Micro-model investigations of CO₂ exsolution from carbonate water in sedimentary rocks, *Adv. Water Resour.*, **53**, 188-197.