



Article

PHREEQC 기반 탄산계 반응의 탄소동위원소 모델링: 비반응성 ^{13}C -추적자 방식과 반응성 ^{13}C -탄산종 방식의 비교

최병영

한국지질자원연구원 탄소자원화연구실

PHREEQC-based carbon isotope modeling of carbonate reactions: Comparison of non-reactive ^{13}C -tracer and reactive ^{13}C -species approaches

Byoung-Young Choi

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea

Received: May 29, 2026 / Revised: July 16, 2026 / Accepted: July 18, 2026

*Corresponding author: +82-42-868-3261 / E-mail: choiby@kigam.re.kr

요약: 본 연구는 대표적 지화학 모델 중 하나인 PHREEQC에서 ^{13}C -탄산종 방식이 기존 ^{13}C -추적자 방식의 탄소동위원소 계산을 재현할 수 있는지 검토하고, 탄산계 반응 해석에의 활용 가능성을 평가하였다. ^{13}C -추적자 방식은 ^{13}C 를 중성 보조 성분으로 정의하고 계산식으로 $\delta^{13}\text{C}$ 를 산정하는 반면, ^{13}C -탄산종 방식은 $[\text{C}^{13}\text{O}_2(\text{aq})]$, $\text{H}[\text{C}^{13}\text{O}_3^-]$, $[\text{C}^{13}\text{O}_3^{2-}]$ 등과 같은 탄산종을 명시적 화학종으로 정의한다. CO_2 탈기 및 이온교환에 의한 방해석 침전 사례에 적용한 결과, 초기 계산에서는 $\delta^{13}\text{C}$ 차이가 나타났으나 동위원소 분별계수 표준화 후 차이가 크게 감소하였다. CO_2 탈기 사례의 최대 절대 차이는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 0.011‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 0.016‰ 였고, 이온교환 사례에서는 각각 0.0‰와 0.05‰ 였다. 본 연구를 통해 ^{13}C -탄산종 방식이 기존 ^{13}C -추적자 모델의 계산 결과를 동일하게 재현함을 검증하였고, 또한 이 방식은 탄산계 반응 내 탄소동위원소 신호를 개별 탄산종 및 상(phase)별로 구분하여 해석할 수 있는 확장된 방식을 제시하였다.

주요어: PHREEQC, 탄소동위원소, ^{13}C 탄산종, 방해석 침전, 동위원소 분별계수

ABSTRACT: This study evaluated whether a ^{13}C -species approach implemented in PHREEQC, one of the representative geochemical models, can reproduce the carbon isotope calculations of the conventional ^{13}C -tracer approach and whether it can be used to interpret carbonate reactions. In the ^{13}C -tracer approach, ^{13}C is defined as a neutral auxiliary component, and $\delta^{13}\text{C}$ values are calculated using algebraic routines. In contrast, the ^{13}C -species approach explicitly defines isotope-bearing carbonate species, including $[\text{C}^{13}\text{O}_2(\text{aq})]$, $\text{H}[\text{C}^{13}\text{O}_3^-]$, and $[\text{C}^{13}\text{O}_3^{2-}]$, as chemical species in PHREEQC. The ^{13}C -species approach was tested against the tracer approach using two benchmark cases: calcite precipitation induced by CO_2 degassing and calcite precipitation induced by ion-exchange during transport. Initial calculations showed differences in $\delta^{13}\text{C}$ values between the two approaches. However, these differences decreased markedly after standardizing isotope fractionation factors. In the CO_2 degassing case, the maximum absolute differences were 0.011‰ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and 0.016‰ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$. In the ion-exchange case, the corresponding differences were 0.0‰ and 0.05‰, respectively. These results demonstrate that the ^{13}C -species approach accurately reproduces the results of the ^{13}C -tracer approach when consistent fractionation factors are applied. In addition, this approach provides an extended framework for resolving carbon isotope signals by individual carbonate species and phases in carbonate reaction systems.

Key words: PHREEQC, carbon isotope, ^{13}C carbonate species, calcite precipitation, isotope fractionation factor

1. 서론

탄소동위원소는 지질학, 수리지질학, 지구화학 및 환경 과학 분야에서 탄소의 기원과 반응 과정을 추적하기 위한 대표적인 지시자로 활용되어 왔다(Clark and Fritz, 1997; Kendall and McDonnell, 1998). 탄소동위원소($\delta^{13}\text{C}$)는 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비를 표준물질 대비 천분율(‰)로 나타낸 값이며, 탄산염계에서 $\delta^{13}\text{C}$ 는 토양 CO_2 , 유기기원 탄소, 탄산염 광물, 심부 CO_2 의 상대적 기여를 평가하는데도 광범위하게 활용되어 왔다(Clark and Fritz, 1997; Gilfillan *et al.*, 2009). CO_2 가 지하수계로 유입되거나 탈기(degassing)될 때, pH, 용존무기탄소(Dissolved Inorganic Carbon, DIC), 방해석 포화도가 변하게 되어 방해석이 용해되거나 침전하게 된다. 이 과정에서 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} 및 방해석 사이에는 온도에 의존적인 탄소동위원소 분별(fractionation)이 발생한다(Deines *et al.*, 1974; Mook *et al.*, 1974). 따라서 침전된 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 DIC의 $\delta^{13}\text{C}$ 만을 기록하지 않고 탈기, 탄산종(carbonate species) 분포 및 방해석 침전 과정을 함께 반영한다(Wigley *et al.*, 1978). 이러한 이유로 $\delta^{13}\text{C}$ 는 단순한 혼합 지시자가 아닌 반응 경로와 물-암석 반응을 함께 반영하는 지시자로 활용할 수 있다(Mook *et al.*, 1974; Clark and Fritz, 1997).

최근에는 CO_2 지중저장 및 누출 모니터링에서도 탄소동위원소는 유용한 지구화학 추적자로 활용되고 있다(Assayag *et al.*, 2009; Schulz *et al.*, 2012; Mayer *et al.*, 2015; Shin *et al.*, 2020; Flohr *et al.*, 2021). Mayer *et al.* (2015)은 주입 CO_2 의 $\delta^{13}\text{C}$ 가 저장층의 배경 탄소보다 약 10‰ 이상 구분되는 경우 대규모 CO_2 저장지에서 유용한 추적자로 활용될 수 있으며, 인위적 추적자 주입 없이 장기 모니터링에 사용할 수 있는 장점을 가진다고 보고하였다.

탄소동위원소 모델링에는 크게 두 가지 접근 방식이 보고되었다. 첫 번째는 Appelo (2003)에 의해 수행된 것과 같이 ^{13}C 를 반응에 참여하지 않는 중성의 화학종(neutral species)으로 정의하고, 계산된 총탄소(Total Carbon)를 PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)의 RATES 블록에서 탄산종 분포와 동위원소 분별식을 이용하여 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 등을 계산한다. 따라서 이 방식은 ^{13}C 종의 평형 반응을 직접 계산하지 못하는 한계가 있다. 이 방식을 이 논문에서는 ^{13}C -추적자 방식으로 명명하였다. 두 번째는 ^{13}C 를 실제 화학종으로 추가하는 방식으로 $[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_2$, $\text{H}[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_3^-$, $[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ca}[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_3$ 와 같은 ^{13}C 를 포함하는 종들을 데이터베이스에 추가하고, 이들이 중분화(speciation), 수송(transport) 및 반응에 직접 참여하도록 한다. 이 방식은 ^{13}C -탄산종 방식으로 명명하였다. 이 방식은 CrunchFlow(Steeff, 2009)에서도 활용되고 있다. 하지만 단지 탄산종의 평형에 의한

$\delta^{13}\text{C}$ 를 계산한 사례가 있을 뿐 반응성 운송에 적용된 사례는 없다.

탄소동위원소 분별 계산은 다른 지화학 모델링 코드에서도 가능하지만 본 연구에서는 다음의 이유로 PHREEQC를 선정하였다. 첫 번째로는 비교 기준으로 삼은 Appelo (2003)의 두 사례가 PHREEQC로 구현되어 있어 동일한 코드와 열역학 체계 내에서 두 방식을 비교함으로써 계산 결과 차이를 동위원소 처리 방식의 차이로만 비교할 수 있다. 두 번째로는 phreeqc.dat 계열 열역학 자료는 다양한 화학종, 광물, 기체 자료를 포함하고 Peng-Robinson 방정식을 통해 고압 조건의 fugacity를 반영할 수 있어 지중저장 조건으로 확장이 용이하다(Appelo *et al.*, 2014). 또한 BASIC 언어를 통해 새로운 master species, species, isotope species, kinetic reactants 등을 추가하는 것이 용이하고, 사용자 필요에 따라 출력 항목을 정의할 수 있다. Kinetics 방정식 또한 자유로운 수식을 사용하는 것이 가능하여 다른 코드들과 다르게 정해진 수식만을 이용해야하는 제약이 없다. 이와 같이 본 연구에서는 PHREEQC.DAT과 같은 데이터베이스를 활용할 수 있도록 ^{13}C -탄산종 방식을 PHREEQC에 적용하고자 하였다. 이를 위해 기존 Appelo (2003)의 계산을 기준(benchmark)으로 삼아 ^{13}C -탄산종 방식의 PHREEQC 계산이 동일한 $\delta^{13}\text{C}$ 결과를 재현할 수 있는지 검토하고 활용성을 논의하고자 하였다. Appelo (2003)에 의해 수행된 두 반응 경로는 CO_2 탈기에 의한 방해석 침전과 운송 중 이온교환에 의한 방해석 침전으로 이들 결과를 대상으로 ^{13}C -탄산종 방식 계산 결과를 비교하였다.

2. 연구 배경

2.1. ^{13}C -추적자 방식

이 방식은 PHREEQC의 RATES와 KINETICS 기능을 이용하여 탄소동위원소 질량수치를 계산하는 방식이다. ^{13}C 는 일반 탄산 종과 동일한 열역학 반응에 포함되는 것이 아니라, 중성 화학종으로 정의하고 동위원소 조성은 RATES 블록에서 BASIC 계산식을 통해 산정한다. Appelo (2003)은 ^{13}C 를 다음과 같이 Ch로 단순 중성 master species로 정의하였다.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Ch Ch 0 1 1
SOLUTION_SPECIES
Ch = Ch; -log_k 0
```

이 구조에서 Ch는 $\text{H}[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_3^-$ 또는 $[\text{H}^{13}\text{C}]\text{O}_3^{2-}$ 와 같은 수용액 탄산종으로 직접 분화하지 않는다. 대신 전체 Ch 양을

이용하여 탄산 평형식과 분별계수를 적용하고, HCO_3^- 의 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비, 방해석으로 들어가는 ^{13}C 및 기체 CO_2 로 빠져 나가는 ^{13}C 를 계산한다.

이 방식의 장점은 기존 PHREEQC 데이터베이스를 크게 수정하지 않아도 탄소동위원소 계산을 수행할 수 있고, 단일 반응경로 또는 간단한 수송 문제에서 빠르게 계산할 수 있다. 반면 한계도 명확하다. Ch는 실제 수용액 종이 아니므로, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , 방해석과 같은 탄산종의 평형 반응에 참여하지 않는다. 따라서 동위원소 평형 계산에는 한계가 있다.

2.2. ^{13}C -탄산종 방식

이 방식은 ^{13}C 를 독립 화학종으로 정의하고, $[^{13}\text{C}]\text{O}_2(\text{aq})$, $\text{H}[^{13}\text{C}]\text{O}_3^-$, $[^{13}\text{C}]\text{O}_3^{2-}$, $\text{Ca}[^{13}\text{C}]\text{O}_3(\text{aq})$, $[^{13}\text{C}]\text{O}_2(\text{g})$ 등 ^{13}C 함유 종을 모델 내에 직접 포함하는 방식이다. 이 방식에서는 ^{13}C 를 단순히 후처리하여 계산하지 않고, 동위원소 교환반응(예, $\text{HCO}_3^- + [^{13}\text{C}]\text{O}_2 = \text{H}[^{13}\text{C}]\text{O}_3^- + \text{CO}_2$) 또는 광물 반응에 직접 반영되어 계산된다. 따라서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 전체 수용액 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 비인 $[^{13}\text{C}]/\text{C}$ 로 계산하고, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ 는 $\text{H}[^{13}\text{C}]\text{O}_3^-/\text{HCO}_3^-$ 비에서 별도로 계산할 수 있다.

이 방식의 가장 큰 장점은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 개별 탄산종 $\delta^{13}\text{C}$ 를 동시에 계산할 수 있어, 동위원소가 어느 탄산종과 광물상에 존재하는지 확인할 수 있다. 하지만 이 방식은 데이터베이스를 확장해야 하며 검증이 필요하다. 따라서 이 방식은 ^{13}C -추적자 방식 계산을 기준으로 단계적 검증을 할 필요가 있다.

3. 연구 방법

3.1. 모델링 사례

본 연구는 앞서 언급한 것과 같이 Appelo (2003)이 보고한 두 가지 탄산계 반응 사례를 대상으로 하였다. 이들의 입력 파일과 결과는 www.hydrochemistry.eu에 자세히 설명되어 있어, 여기서는 간략히 제시하였다. 본 논문에서는 두 사례의 조건과 동일하게 하되 ^{13}C -화학종 방식으로 계산하여 두 사례 결과와 비교하였다.

3.1.1. Case 1: CO_2 탈기에 의한 방해석 침전

Case 1은 초기 pH = 7, $\delta^{13}\text{C} = -10\text{‰}$ 인 5 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 용액에서 CO_2 탈기에 의해 방해석이 침전되는 과정을 모사하였다. 모든 계산은 PHREEQC의 RATES와 KINETICS 블록을 이용하여 반응속도론으로 계산하였고, 모사 기간은 2시간이었다. 탈기는 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 통해 수용액 CO_2 포화상태와 목표 CO_2 분압($\log P_{\text{CO}_2} = -4$)의 차이에 비례하여 CO_2 가 제거되도록 하였다. 방해석 침전 반응 또한 아래와 같이 Plummer *et al.* (1978)의 반응속도식을 사용하여 계산하였다.

$$R = k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} - k_4 a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-} \quad (1)$$

여기서 k_1 , k_2 , k_3 는 온도에 의존적인 반응 속도 상수, k_4 는 온도와 P_{CO_2} 의 함수, H_2CO_3^* 는 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 H_2CO_3^0 의 합을 나타낸다. 본 연구에서는 Plummer *et al.* (1978)의 방해석 속도식을 PHREEQC RATES 블록에 구현하였다. 온도 25°C 조건에서 계산된 $k_1 = 5.11 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2 = 3.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$, $k_3 = 1.19 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 이며, PHREEQC에서는 역반응을 나타내는 k_4 대신 포화지수(SI)에 따른 항 $(1 - 10^{0.67\text{SI}})$ 을 통해 이 항의 값이 > 0 이면 용해 반응을, 이 값이 < 0 이면 방해석 침전을 나타낸다.

3.1.2. Case 2: 운송 중 이온교환에 의한 방해석 침전

Case 2는 $\delta^{13}\text{C}$ 가 -10‰ 인 NaHCO_3 주입수가 대수층의 CaCl_2 을 이온 교환하며 이동하는 유동을 가정하였다. 이 경로에서 이온 교환 반응에 의해 Na는 감소하고 Ca는 증가하여 방해석이 침전하게 된다. 초기 대수층은 $\text{CaCl}_2 = 5 \text{ mM}$, 주입수는 pH = 8, Na = 10 mM, Ca = 0.1 mM, C = 10 mM로 설정되었으며, 또한 $\delta^{13}\text{C} = -10\text{‰}$ 에 맞도록 ^{13}C 농도는 계산된 ch 농도인 0.110684 mM로 입력하였다. 이온 교환 반응을 위해서는 EXCHANGE 블록에서 X(exchange site) = 0.1 mol을 각 cell에 정의하고 초기 용액과 평형시켰다. 방해석의 침전 속도는 Case 1과 동일한 반응 속도식을 사용하였고, 모사 기간은 1년이었다.

3.2. 동위원소 분별계수 표준화

본 연구에서 비교한 두 모델링 방식은 초기 입력 구조에서 서로 다른 방식으로 분별계수를 사용하였다. ^{13}C -추적자 방식에서 분별계수는 RATES 블록 내 BASIC 계산식에 의해 계산되며 분별계수 식은 Clark and Fritz (1997)로부터 인용하였다. Clark and Fritz (1997)에 의하면 $\alpha_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})}$ 는 Vogel *et al.* (1970), $\alpha_{\text{HCO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$ 는 Mook *et al.* (1974), $\alpha_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$ 는 Deines *et al.* (1974), $\alpha_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CaCO}_3}$ 는 Bottinga (1968)의 수식을 사용한 것으로 보고되고 있다.

반면 ^{13}C -탄산종 방식에서는 분별계수를 iso.dat(Thorstenson and Parkhurst, 2004) 데이터베이스로부터 인용하였고, 이 데이터베이스는 $\text{CO}_2(\text{aq})/\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{HCO}_3/\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{CO}_3/\text{CO}_2(\text{g})$, Calcite/ $\text{CO}_2(\text{g})$ 관계들을 Deines *et al.* (1974)로부터 인용하고 있다. 이러한 탄산종 방식에서는 동위원소 교환반응의 평형상수인 logK 형태로 계산하게 된다. 자세한 계산 과정은 부록에 서술하였다. 물론 PHREEQC에서 phreeqc.dat이 아닌 iso.dat을 사용하게 되면 탄산종 방식과 유사하다. 하지만 iso.dat에는 포함되어 있는 화학종, 광물, 가스, fugacity의 열역학 자료가 제한적이며, 특히 모든 화학 반응식이 H^+ 가 아닌 H_3O^+ 로 작성되어 있어 동위원소 평형 반응

계산에 특화되어 있다. 따라서 여기에서는 분별계수 정보만 사용하였다.

하지만 Mayer *et al.* (2015)의 언급과 같이 탄소동위원소를 추적자로 사용하기 위해서는 CO₂ 용해와 탄산중해리 과정에서 발생하는 pH와 탄산중 분포에 따라 달라지므로 분별계수의 일관된 적용이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 초기 모델에서는 앞서 언급한 것과 같이 서로 다른 분별계수를 사용하여 모델링을 하였으나, 다음으로 ¹³C-추적자 방식의 분별계수를 이용하여 ¹³C-탄산중 방식의 logK를 계산하여 표준화한 결과를 비교하였다. 표준화 과정은 부록에 제시하였다.

4. 연구 결과

4.1. Case 1: CO₂ 탈기에 의한 방해석 침전

CO₂의 탈기는 용액의 pH를 증가시키고 이로 인해 방해

석의 포화도를 증가시켜 침전을 발생시키게 된다. 또한 이에 따라 DIC가 탈기와 방해석 침전에 의해 점점 감소하게 되며, 용액의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 값이 변화하게 된다. 그림 1은 CO₂ 탈기 과정에서 방해석 침전량이 증가할 때, ¹³C-추적자(파란 실선) 방식과 ¹³C-탄산중(붉은 점선) 방식으로 계산된 탄소동위원소 조성을 제시하였다.

그림 1에서 보듯이, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 값들은 탈기에 의해 방해석 침전량이 증가함에 따라 증가하게 된다. 특히, 탈기가 진행됨에 따라 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 초기 -10‰에서 약 -2‰까지 증가하였고(그림 1a), $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 역시 약 -8.5‰에서 -2‰ 부근까지 증가하였다(그림 1b). 이는 탈기 과정에서 HCO₃⁻보다 상대적으로 낮은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖는 CO₂가 제거되고, 잔류 DIC와 HCO₃⁻가 점차 ¹³C에 부화되어 비선형적으로 무거워지는 레일리(Rayleigh) 유형의 분별(Clark and Fritz, 1997) 효과 때문이다. 이 과정은

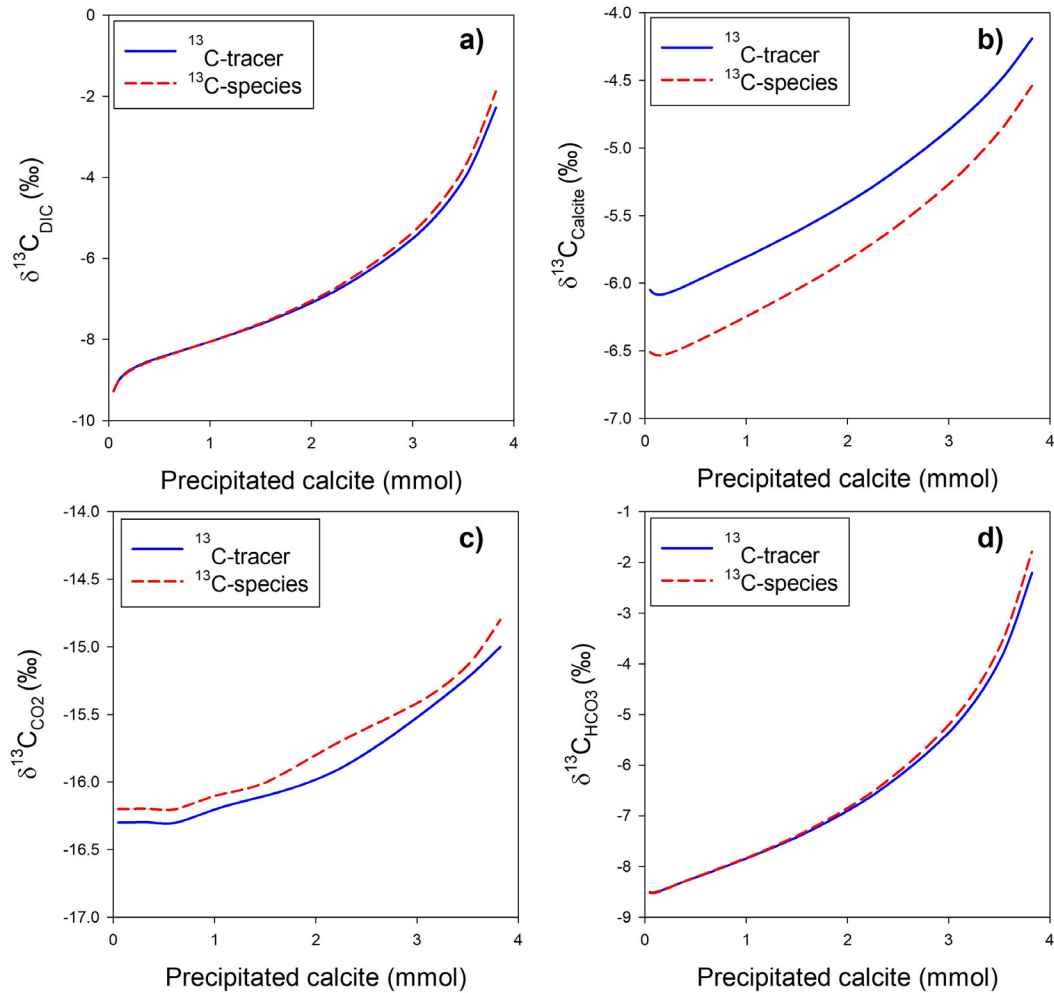


Fig. 1. Carbon isotope changes during CO₂ degassing-induced calcite precipitation. Blue solid lines indicate the ¹³C-tracer, and red dashed lines indicate the ¹³C-species formulation. a) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$, c) $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, and d) $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$.

단순한 동위원소 변화만이 아니라 탄산종 재분배와 함께 발생한다. CO_2 가 탈기되면 용액 내 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 가 감소하고 $p\text{CO}_2$ 가 낮아지며, 그에 따라 pH가 증가한다. pH 증가는 탄산계 평형을 변화시켜 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 상대적 비율을 변화시키고, 방해석 포화도를 증가시킨다. 따라서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 의 증가는 가벼운 CO_2 의 제거, pH 상승, 탄산종 재분배, 방해석 침전이 결합된 결과로 해석된다. 또한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 값도 증가하지만 상대적으로 완만히 증가하고 있다(그림 1c와 1d). 이러한 점진적 증가는 PHREEQC의 RATES 블록에서 $\text{CO}_2(\text{g})$ 와 방해석은 누적 반응량을 계산하기 때문에 어느 시점까지 침전된 전체 방해석의 전체 (bulk) $\delta^{13}\text{C}$ 를 나타내기 때문이다.

하지만 그림 1에서 보는 것과 같이 ^{13}C -추적자와 ^{13}C -탄산종 방식의 $\delta^{13}\text{C}$ 계산 값의 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다. 최대 절대 값 차이로 보면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 0.40‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 는 0.41‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 는 0.18‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 0.35‰ 가 발생하였고, 탄소동위원소의 일반적인 분석 정밀도와 비교해도 무시하기 어려운 수준일 수 있다. 반면 그림 2에서 보는 것과 같이 분별계수를 표준화한 결과는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 를 대표적으로 보면 거의 차이가 발생하지 않으며, 최대 절대 값 차이는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 0.011‰ , $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 0.016‰ 이었다. 따라서 두 모델 결과 차이의 주된 요인이 모델 계산 방식의 차이이기보다는 분별계수의 차이에서 발생하는 것으로 볼 수 있다.

4.2. Case 2: 운송 중 이온교환에 의한 방해석 침전

이온교환에 의한 방해석 침전 사례에서는 거리 증가에 따라 용액의 주요 양이온 구성과 pH, 방해석 침전량 및 탄

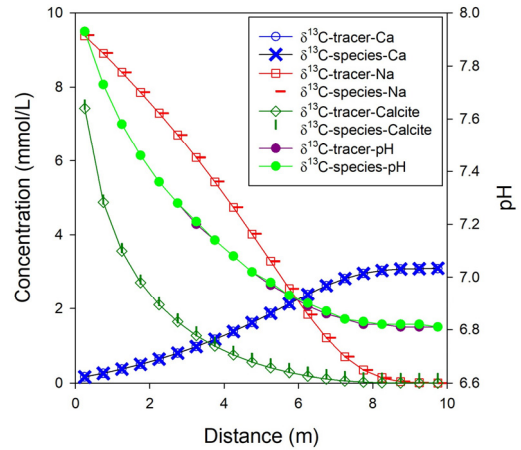


Fig. 3. Spatial changes in pH, cation concentrations, and calcite precipitation of the ^{13}C -tracer and the ^{13}C -species approaches.

소동위원소 구성이 뚜렷한 공간적 변화를 보여주고 있다(그림 3). 그림 3에서 Na 농도는 거리 증가에 따라 지속적으로 감소하고, Ca 농도는 점진적으로 증가한다. 이러한 변화는 양이온 교환반응에 의해 Na와 Ca의 상대적 분포가 변화했음을 의미한다. 방해석 침전량은 거리 증가에 따라 점차 감소하고 있으며, 이온교환에 의해 구성이 빠르게 변하는 구간에서 상대적으로 침전이 집중되어 있다. 그림 4는 동일한 거리 구간에서 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 변화를 보여주고 있다. 특히 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 은 거리 증가에 따라 점진적으로 낮아지는 반면 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 거리 증가에 따라 무거워지고 있다(그림 4a와 4b). 이는 침전되는 방해석이 용액 전체 DIC보다 ^{13}C 에 상대적으로 부화되어 있음을 보여준다. 반면 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 와 HCO_3^- 의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 DIC와 달리 증

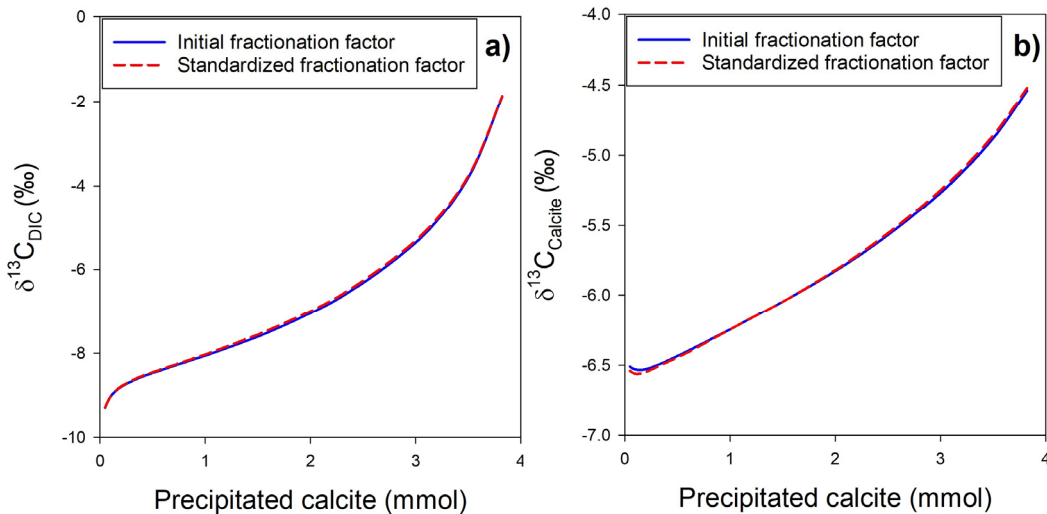


Fig. 2. The differences between the two models before and after standardization of isotope fractionation factors for a) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ during degassing.

가하는 경향을 보여주고 있다(그림 4c와 4d). 본 모델에서는 이온교환 반응이 진행됨에 따라 pH가 약 7.9에서 6.8로 감소하였다(그림 3). 이러한 pH 감소는 DIC 중 HCO_3^- 의 비율을 감소시키고 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 상대적인 비율을 증가시키게 된다. 또한 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 는 동위원소 평형 상태에서 HCO_3^- 보다 ^{13}C 가 결핍된 가벼운 탄산 종이므로, $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 농도 비율이 증가하면 개별 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 증가하더라도 전체 DIC의 농도 가중평균 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 감소할 수 있다. 따라서 본 모델에서 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 증가와 DIC의 $\delta^{13}\text{C}$ 감소는 방해석 침전에 의한 ^{13}C 의 선택적 제거를 반영하는 반면, HCO_3^- 와 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 의 $\delta^{13}\text{C}$ 증가는 주로 pH 감소에 따른 탄산 중분화 변화와 평형 동위원소 재분배의 결과로 해석된다.

하지만 앞서 탈기 사례에서와 같이 두 모델에 의해 pH, 이온 농도, calcite 침전량과 같은 수용액 화학조성은 차이가 거의 발생하지 않았으나(그림 3), $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 의 차이가 발생하는 것을 볼 수 있다(그림 4). 최대 절대값 차이로 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 0.1‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 0.3

7‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 0.48‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 0.07‰ 차이가 발생하였다. 하지만 탈기 사례와 마찬가지로 분별계수를 표준화하였을 때는 두 모델의 차이가 거의 발생하지 않았으며 ($^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 0.0‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 0.05‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 0.03‰, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 0.03‰), 동일한 분별계수 조건에서는 계산이 거의 일치함을 보여주었다. 그림 5에서는 대표적으로 $^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 표준화 결과를 제시하였다.

5. 토 의

5.1. 동위원소 분별계수 표준화

본 연구에서 두 계산 방식의 차이를 해석할 때 가장 먼저 고려해야 할 것은 동위원소 분별계수의 영향이다. 초기 계산에서 ^{13}C -추적자와 ^{13}C -탄산종 방식 사이에는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 값의 차이가 나타났다. 그러나 동위원소 분별계수를 표준화한 뒤에는 두 방식의 차이가 크게 감소하였다. CO_2 탈기 사례에서는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 δ

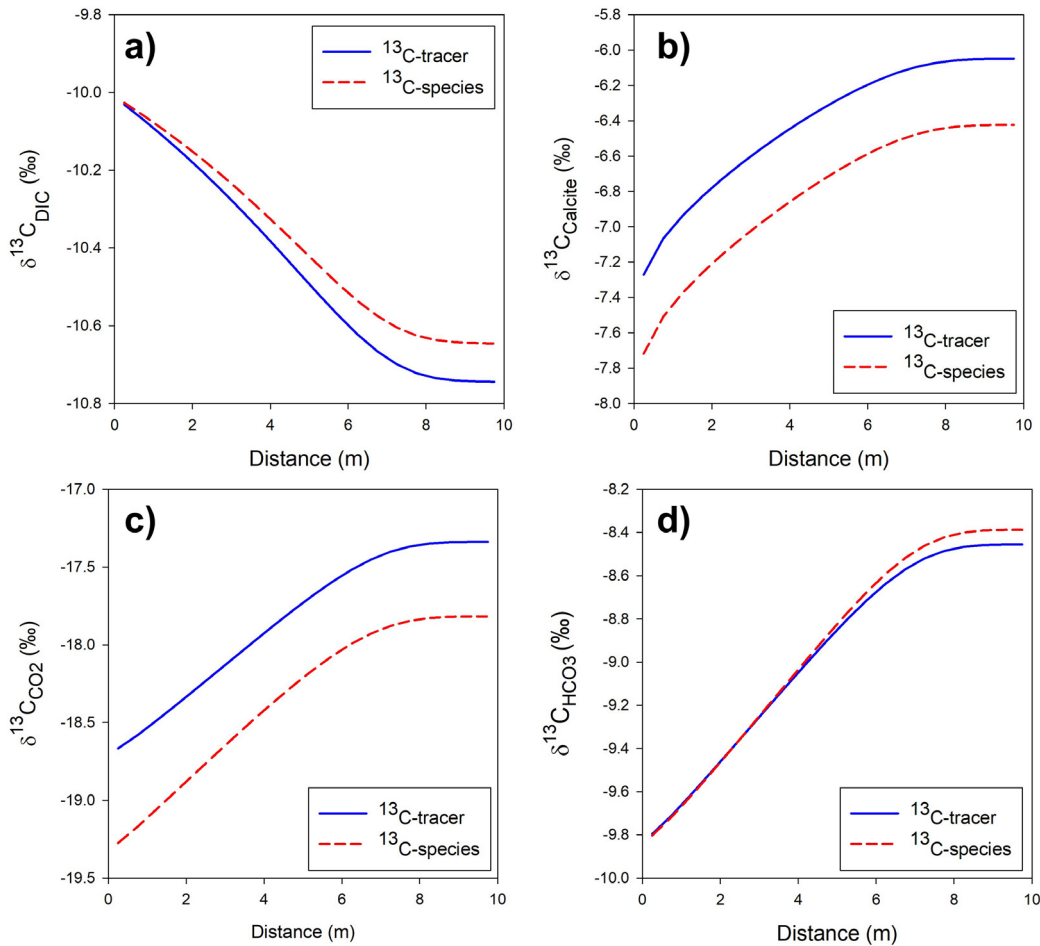


Fig. 4. Carbon isotope changes during calcite precipitation by ion exchange. Blue solid lines indicate the ^{13}C -tracer, and red dashed lines indicate the ^{13}C -species formulation. a) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, b) $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$, c) $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, and d) $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$.

$^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 최대 절대 차이가 각각 0.011‰와 0.016‰ 수준으로 감소하였고, 이온교환 사례에서도 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 의 차이가 각각 0.0‰와 0.05‰ 수준으로 작아졌다. 이는 초기 결과 차이의 주요 원인이 두 방식의 계산 방식에 의한 차이보다, 서로 다른 분별계수 체계와 그 구현 방식의 차이였음을 의미한다.

분별계수 표준화가 중요한 이유는 문헌에서 제시되는 분별계수의 기준이 서로 다를 수 있고, 탄소동위원소 모델링에서 분별계수는 계산 결과에 직접적인 영향을 주는 중요한 입력 값이기 때문이다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ 및 $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 각각 $\text{CO}_2(\text{g})\text{-CO}_2(\text{aq})$, $\text{CO}_2(\text{aq})\text{-HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-}$, HCO_3^- -방해석 사이의 동위원소 분별관계에 의해 달라진다. 그러나 문헌에서 제시되는 분별계수는 연구 목적과 기준 중에 따라 서로 다르게 표현된다. 예를 들어 $\text{CO}_2(\text{g})\text{-CO}_2(\text{aq})$ 분별은 Vogel *et al.* (1970), $\text{HCO}_3^-\text{-CO}_2(\text{g})$ 분별은 Mook *et al.* (1974), 방해석- CO_2 또는 방해석-탄산종 분별은 Deines *et al.* (1974), Deines (2004) 등에서 서로 다른 기준과 온도 식으로 제시되어 왔다. 또한 Myrntinen *et al.* (2012)은 $\text{CO}_2\text{-DIC}$ 사이의 동위원소 분별식들이 실험 조건, 온도 범위, 압력 조건 및 기준 탄산종에 따라 다르게 정리되어 있음을 보고하였다. 따라서 본 연구에서 분별계수 표준화 후 두 방식의 결과가 거의 일치하는 것은 ^{13}C -탄산종 방식이 기존 ^{13}C -추적자 방식과 다른 동위원소 물질수지를 갖는 별개의 모델이 아니라, 동일한 분별관계 조건에서는 기존 계산을 재현할 수 있는 확장된 방식임을 보여주고 있다.

5.2. 탄산종별 $\delta^{13}\text{C}$ 계산

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 는 단일 화학종의 동위원소 조성이 아니라 $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} 및 탄산 complex를 포함한 전체 용존무기탄소의 평균 동위원소 조성이다. 따라서 같은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값이라도 어떤 탄산종 조합에 의해 만들어졌는지에 따라 지구화학적 의미는 달라질 수 있다. Becker *et al.* (2011)은 고압의 $p\text{CO}_2$ 조건에서 DIC의 주요 형태가 HCO_3^- 에서 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 가 되고, 이 경우 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 가 CO_2 와 수용액 탄산종 사이의 동위원소 분별에 의해 크게 좌우된다고 설명하였다. Mayer *et al.* (2015)도 CO_2 동위원소를 추적자로 활용하기 위한 조건으로 상변화(phase change), 운송, 지구화학 반응 과정에서 발생하는 동위원소 효과가 무시할 정도로 작거나 충분히 알고 있어야 한다고 강조하였다. 즉, 동위원소 분별효과를 계산할 수 있거나 그 효과가 미미하여야 한다. 예를 들어 두 용액이 모두 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = -10\text{‰}$ 를 가진다고 하더라도, pH 4의 산성 용액에서는 DIC 대부분이 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 형태로 존재하고, pH 8의 중성 내지 약알칼리 용액에서는 대부분이 HCO_3^- 형태로 존재한다. 두 용액의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값은 같지만, 전자는 CO_2 용해 또는 탈기의 영향을 더 크게 반영하고, 후

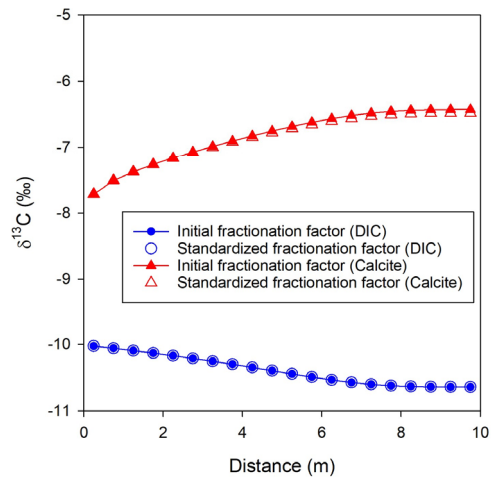


Fig. 5. The differences between the two models before and after standardization of isotope fractionation factors for $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ and $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ during ion exchange.

자는 물-암석 반응 또는 탄산염 광물 반응의 영향을 더 크게 반영할 수 있다. 따라서 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 만으로는 같은 값을 갖는 두 용액의 지구화학적 상태를 구분하기 어렵고, 탄산종별 $\delta^{13}\text{C}$ 와 pH, DIC, 양이온, 알칼리도 등을 함께 해석해야 한다. 본 연구의 CO_2 탈기 사례에서도 낮은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖는 CO_2 가 용액에서 제거되면서 잔류 DIC와 HCO_3^- 가 ^{13}C 에 부화되었고, 그 결과 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 와 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 가 함께 증가하였다. 이 경우 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 의 증가는 단순한 혼합 변화가 아니라 CO_2 제거, pH 상승, 탄산종 재분배 및 방해석 침전이 결합된 결과이다. 특히 방해석 침전이 포함된 시스템에서는 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 만으로 광물의 $\delta^{13}\text{C}$ 를 직접 설명하기 어렵다. 방해석은 전체 DIC의 평균 조성을 그대로 기록하는 것이 아니라, 침전 당시 광물로 들어가는 탄산종, 주로 HCO_3^- 또는 CO_3^{2-} 의 동위원소 조성과 방해석-탄산종들 간 분별계수를 반영한다. 따라서 같은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 조건에서도 pH와 탄산종 분포가 다르면 침전되는 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 달라질 수 있다. 결과적으로 탄산종별 $\delta^{13}\text{C}$ 계산은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값을 해석하기 위한 보조 정보로 유용할 것이다. $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})}$ 는 CO_2 용해와 탈기 과정을, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ 는 중성 지하수 조건에서의 주요 DIC 동위원소 조성을, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ 는 알칼리 조건과 탄산염 광물 침전 가능성을, $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ 는 광물상에 고정된 탄소의 조성을 해석하는 데 유용하다. 따라서 이들 값을 pH, DIC, 양이온 농도, 알칼리도, $p\text{CO}_2$, 방해석 포화도 및 침전량과 함께 비교하면, 탄소동위원소 신호가 어떤 반응경로와 더 밀접하게 연결되는지를 더 명확히 규명할 수 있다.

5.3. ^{13}C -추적자와 ^{13}C -탄산종 방식

본 연구 결과는 ^{13}C -탄산종 방식이 기존의 ^{13}C -추적자 방

Table 1. Conceptual comparison of the two carbon isotope modeling approaches

	¹³ C-tracer	¹³ C-species
¹³ C representation	Defined as an auxiliary tracer (e.g., Ch)	Defined as an independent component of the carbonate system([¹³ C])
Carbonate species	$\delta^{13}\text{C}$ carbonate species do not explicitly exist	Explicitly defines [¹³ C]O ₂ , H[¹³ C]O ₃ ⁻ , etc.
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	Calculated from the ratio of tracer to total carbon	Calculated directly via Total([¹³ C])/Total(C)
$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$	Estimated using carbonate equilibrium and fractionation factors	Calculated directly from the ratio of H[¹³ C]O ₃ ⁻ /HCO ₃ ⁻
Calcite	Calculated as an auxiliary kinetic reactant	Calculated explicitly as a distinct mineral phase
Advantages	Conceptually simple and suitable for benchmarking	Interpreting speciation and reaction pathways
Limitations	Limited in handling explicit species tracking and CO ₂ (g) equilibrium	Requires database expansion and fractionation factor validation

식의 계산 결과를 잘 재현할 수 있음을 보여주었다. 또한 연구 목적에 따라 선택할 수 있는 상호 보완적 방식임을 보여주고 있다. 이 두 방식의 비교는 표 1에 정리하여 제시하였다. 앞서 언급한 것과 같이 ¹³C 추적자 방식은 기존 PHREEQC 데이터베이스를 크게 수정하지 않고도 동위원소 물질수지를 계산할 수 있으며, 계산 구조가 비교적 단순하고 안정적이다(Appelo, 2003). 그러나 연구 목적이 동위원소가 어떤 탄산종 또는 광물상에 분포하는지를 해석하는 것이라면 ¹³C-탄산종 방식이 더 적합한 것으로 보인다. 이 방식은 [¹³C]O₂(aq), H[¹³C]O₃⁻, [¹³C]O₃²⁻, Ca[¹³C]O₃(aq), [¹³C]O₂(g)와 같은 ¹³C 함유 종을 명시적으로 정의할 수 있다. 따라서 동위원소 분배가 단순 후처리 계산이 아니라 수용액 종분화, 기체-수용액 교환, 광물 반응 및 수송 계산 안에서 함께 처리된다. 이러한 접근은 Thorstenson and Parkhurst (2004)가 제시한 개별 동위원소 종을 독립된 화학종으로 취급하여 평형상수를 계산하는 개념과 연결된다. 즉, pH나 화학조성이 복잡하게 변화하는 환경에서도 물-암석 반응과 동위원소 분별 효과를 분리하지 않고, 하나의 열역학적 데이터베이스 내에서 계산할 수 있으며, 이는 복잡한 지구화학적 반응 과정을 보다 정밀하게 모사할 수 있음을 의미한다. 다만 ¹³C-탄산종 방식은 데이터베이스 확장과 검증이 필요하다. 각 ¹³C 종의 반응식은 대응되는 ¹²C 종의 반응식을 기준으로 정의하되, 동위원소 분별계수에 해당하는 logK 보정항을 정확히 적용하고 검증할 필요가 있다. 본 연구에서 동일 분별계수 조건에서 두 방식의 결과가 거의 일치한 것은 ¹³C-탄산종 방식이 필요한 계산 일관성을 갖추었음을 의미하며, ¹³C-탄산종 방식을 보다 복잡한 반응성 수송 문제로 확장하기 위한 검증 단계로 활용될 수 있다.

5.4. 연구의 한계와 향후 연구 방향

본 연구는 PHREEQC 내에서 두 탄소동위원소 계산 방식의 일관성을 검토하고, ¹³C-탄산종 방식의 활용 가능성을 평가하기 위한 모델링 연구이다. 따라서 특정 현장 자료를

정량적으로 재현하거나 모든 자연 조건을 포괄하는 것을 목적으로 하지는 않았다. 실제 지하수, 탄산염 대수층, 열수계 또는 심부 유체 시스템에 적용하기 위해서는 수온, 압력, 이온강도, 활동도(activity) 모델, 기체 fugacity 및 광물 반응속도에 대한 추가 검토가 필요하다. 특히 고압 CO₂ 또는 고염수 조건에서는 데이터베이스와 활동도 모델의 선택이 용존 탄산종과 포화도 계산에 큰 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다(Duan *et al.*, 1992; Lu *et al.*, 2022).

또한 방해석 $\delta^{13}\text{C}$ 해석에서도 추가적인 구분이 필요하다. 방해석 $\delta^{13}\text{C}$ 는 특정 시점에 순간적으로 침전되는 광물의 동위원소 조성을 의미할 수도 있고, 일정 기간 동안 누적된 광물상의 평균 조성을 의미할 수도 있다. 두 값은 동일하지 않을 수 있으며, 특히 반응 초기에 용액의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ 가 빠르게 변하는 경우 누적 방해석 $\delta^{13}\text{C}$ 는 순간 침전보다 완만하게 변할 수 있다. 따라서 향후 연구에서는 순간 침전 방해석과 누적 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 를 구분하여 제시하는 것이 필요하다.

마지막으로, ¹³C-탄산종 방식은 분별계수의 정확성에 민감하다. 기존 문헌들에서 제시된 분별계수는 기준 종과 표현 방식이 다양하므로, 이를 PHREEQC 입력식으로 변환할 때 일관된 기준을 유지해야 한다. 향후 연구에서는 다양한 온도, 압력 및 이온강도 조건에서 분별계수 표준화 절차를 확장하고, 실험 자료 또는 현장 관측 자료와 비교하여 모델의 적용성을 평가할 필요가 있다.

6. 결론

본 연구는 PHREEQC에서 ¹³C-탄산종 방식이 기존 ¹³C-추적자 방식의 동위원소 계산을 재현할 수 있는지 검토하였다. 두 방식은 CO₂ 탈기에 의한 방해석 침전과 운송 중 이온교환에 의한 방해석 침전 사례에 적용되었으며, 동일한 분별계수 조건에서 거의 동일한 동위원소 계산 결과를 재현하였다. 이는 ¹³C-탄산종 방식이 기존 ¹³C-추적자 방식의 동위원소 물질수지와 계산 일관성을 갖는다는 것을 보

여주었다. 이러한 ^{13}C -탄산종 방식의 장점은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 값을 $\text{CO}_2(\text{aq})$, HCO_3^- , CO_3^{2-} 및 방해석과 같은 개별 탄산종과 광물상으로 분해하여 해석할 수 있다는 점에 있다. 따라서 본 연구는 ^{13}C -탄산종 방식이 기존 ^{13}C -추적자 방식의 계산 결과를 재현할 수 있으며, 동시에 탄산계 반응에서 탄소동위원소 신호를 탄산종별 또는 상별로 해석할 수 있는 확장된 접근 방식임을 보여주었다. 이러한 모델링 접근은 향후 CO_2 지중저장이나 지하수-암석 상호 작용 시스템에서 발생하는 탈기, 광물 용해와 침전 및 반응성 수송 과정을 추적하고, 이 과정에서 나타나는 탄소동위원소 신호의 변동성을 해석하고 예측하는 데 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업 “광물탄산화 연계공정을 통한 산업 혁신형 CO_2 활용 기술 개발(GP2025-010)”과 “ CO_2 수송-주입-저장-모니터링 원천기술 및 연계기술 개발(GP2025-021)”의 도움을 받아 수행되었습니다. 또한 본 논문의 심사를 맡아 주신 두 분의 익명의 심사위원님께 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Appelo, C.A.J., 2003, Calculating the fractionation of isotopes in hydrochemical(transport) processes with PHREEQC-2. In: Schulz, H.D. and Hader, A. (eds), *GEOPROC 2002*, 383-398, Wiley-VCH, Weinheim.
- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L. and Post, V.E.A., 2014, Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO_2 at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, 49-67.
- Assayag, N., Matter, J., Ader, M., Goldberg, D. and Agrinier, P., 2009, Water-rock interactions during a CO_2 injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. *Chemical Geology*, 265, 227-235.
- Becker, V., Myrntinen, A., Blum, P., van Geldern, R. and Barth, J.A.C., 2011, Predicting $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dynamics in CCS: A scheme based on a review of inorganic carbon chemistry under elevated pressures and temperatures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5, 1250-1258.
- Bottinga, Y., 1968, Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, 72, 800-808.
- Clark, I.D. and Fritz, P., 1997, *Environmental isotopes in hydrology*. Lewis Publishers, New York, 328 p.
- Deines, P., Langmuir, D. and Harmon, R.S., 1974, Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1147-1164.
- Deines, P., 2004, Carbon isotope effects in carbonate systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2659-2679.
- Duan, Z., Møller, N. and Weare, J.H., 1992, An equation of state for the $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2605-2617.
- Flohr, A., Matter, J.M., James, R.H., Saw, K., Brown, R., Gros, J., Flude, S., Day, C., Peel, K., Connelly, D., Pearce, C.R., Strong, J.A., Lichtschlag, A., Hillegonds, D.J., Ballentine, C.J. and Tyne, R.L., 2021, Utility of natural and artificial geochemical tracers for leakage monitoring and quantification during an off-shore controlled CO_2 release experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 111, 103421.
- Gilfillan, S.M.V., Lollar, B.S., Holland, G., Blagburn, D., Stevens, S., Schoell, M., Cassidy, M., Ding, Z., Zhou, Z., Lacrampe-Couloume, G. and Ballentine, C.J., 2009, Solubility trapping in formation waters as dominant CO_2 sink in natural gas fields. *Nature*, 458, 614-618.
- Kendall, C. and McDonnell, J.J., 1998, *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 839 p.
- Lu, P., Zhang, G., Apps, J. and Zhu, C., 2022, Comparison of thermodynamic data files for PHREEQC. *Earth-Science Reviews*, 225, 103888.
- Mayer, B., Humez, P., Becker, V., Dalkhaa, C., Rock, L., Myrntinen, A. and Barth, J.A.C., 2015, Assessing the usefulness of the isotopic composition of CO_2 for leakage monitoring at CO_2 storage sites: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37, 46-60.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. and Staverman, W.H., 1974, Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 169-176.
- Myrntinen, A., Becker, V. and Barth, J.A.C., 2012, A review of methods used for equilibrium isotope fractionation investigations between dissolved inorganic carbon and CO_2 . *Earth-Science Reviews*, 115, 192-199.
- 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. United States Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, Washington DC, 326 p.
- Plummer, L.N., Wigley, T.M.L. and Parkhurst, D.L., 1978, The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5°C to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . *American Journal of Science*, 278, 179-216.
- Schulz, A., Vogt, C., Lamert, H., Peter, A., Heinrich, B., Dahmke, A. and Richnow, H.H., 2012, Monitoring of a simulated CO_2 leakage in a shallow aquifer using stable carbon isotopes. *Environmental Science and Technology*, 46, 11243-11250.
- Shin, W.J., Ryu, J.S., Choi, H.B., Yun, S.T. and Lee, K.S., 2020, Monitoring the movement of artificially injected CO_2 at a shallow experimental site in Korea using carbon isotopes. *Journal of Environmental Management*, 258, 110030.
- Steeffel, C.I., 2009, *CrunchFlow software for modeling multi-component reactive flow and transport: User's manual*. Lawrence Berkeley National Laboratory, Earth Sciences Division, Berkeley, CA, USA, 91 p.
- Thorstenson, D.C. and Parkhurst, D.L., 2004, Calculation of in-

- dividual isotope equilibrium constants for geochemical reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2449-2465.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M. and Mook, W.G., 1970, Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik A hadrons and nuclei*, 230, 225-238.
- Wigley, T.M.L., Plummer, L.N. and Pearson Jr., F.J., 1978, Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1117-1139.

Appendix. Carbon isotope modeling with PHREEQC.**1. Solution_Master_Species와 Solution_Species 정의**

PHREEQC의 Solution_Master_Species 블록에서 ^{13}C 를 독립 원소 [13C]로 정의하고 $^{13}\text{C}[\text{O}_2]$ 를 이 성분의 Master Species로 정의하였다. $^{13}\text{C}[\text{O}_2]$ 자체는 중성에 해당하므로 알칼리도에 영향이 없어 알칼리도 기여는 0으로 하였다. 또한 [13C]과 13.00335 g/mol은 질량 단위 입력을 몰수로 변환하기 위한 기준화학적 원자량이다. 이는 Solution_Master_Species 블록에서 다음과 같이 정의된다.

```
Solution_Master_Species
[13C] [13C]O2 0.0 [13C] 13.00335
```

다음으로 Solution_Species 블록에서는 Master Species인 $^{13}\text{C}[\text{O}_2]$ 를 정의해주고 관련된 ^{13}C 탄산종들을 정의하면 PHREEQC에서는 이들을 수용액 species로 인식하게 된다.

```
Solution_Species
[13C]O2 = [13C]O2
log_k 0.0
HCO3- + [13C]O2 = H[13C]O3- + CO2
log_k 0.003908
CO32- + [13C]O2 = [13C]O32- + CO2
log_k 0.003235
[13C]O2(g) + CO2 = [13C]O2 + CO2(g)
log_k -0.000461
Ca[13C]O3(s) + CO2 = [13C]O2 + CaCO3(s)
log_k -0.004961
```

여기서 log_k를 계산하는 방법은 아래에 설명을 하였으며, 이 과정은 이 논문에서 ^{13}C -탄산종 방식의 분별계수로 표준화하는 과정을 포함하고 있다.

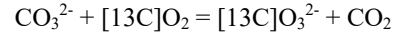
2. 평형반응식과 표준화

우선 Appelo (2003)의 ^{13}C -추적자 방식에서 사용한 분별식은 아래 표와 같다.

Table A. Fractionation equations of carbonate species.

Equation	1000lnα (25°C)
CO ₂ (aq)/HCO ₃ ⁻ exp(24.29×10 ⁻³ - 9.925/T)	-8.999‰
CO ₃ /HCO ₃ ⁻ exp(20.7×10 ⁻³ - 9.552/T + 870/T ²)	-1.551‰
Calcite/HCO ₃ ⁻ exp(26.561×10 ⁻³ - 17.2183/T + 2988/T ²)	2.424‰
CO ₂ (g)/HCO ₃ ⁻ exp(24.1×10 ⁻³ - 9.552/T)	-7.939‰

위 표에서 보는 것과 같이 추적자 방식에서는 HCO₃⁻가 중심 기준 종으로 이용되고 있다. 하지만 탄산종 방식에서는 $^{13}\text{C}[\text{O}_2]$ 가 기준 종이기 때문에 HCO₃⁻ 기준 분별계수를 $^{13}\text{C}[\text{O}_2]$ (CO₂(aq)로 표기) 기준으로 변환해야 한다. 즉 HCO₃⁻/CO₂(aq), CO₃²⁻/CO₂(aq), Calcite/CO₂(aq), CO₂(g)/CO₂(aq) 관계가 되어야 한다. 예를 들어 추적자 방식에서의 CO₃²⁻/HCO₃⁻ 관계가 CO₃²⁻/CO₂(aq) 관계가 되어야 하며, 계산은 동위원소 교환 반응식을 예로 들어 다음과 같다.



이 반응의 평형 상수는 다음과 같다.

$$K = \frac{([^{13}\text{C}]\text{O}_3^{2-})(\text{CO}_2)}{(\text{CO}_3^{2-})([^{13}\text{C}]\text{O}_2)}$$

$R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 이므로 동위원소비 형태로 나타내면 다음과 같다.

$$K = \frac{R_{\text{CO}_3}}{R_{\text{CO}_2}} = \alpha_{\text{CO}_3/\text{CO}_2}$$

따라서, log 형태로 변환하면 $\log K = \log \alpha_{\text{CO}_3/\text{CO}_2}$ 가 된다.

여기서 필요한 분별계수 $\alpha_{\text{CO}_3/\text{CO}_2}$ 는 다음 관계에서 계산할 수 있다.

$$\alpha_{\text{CO}_3/\text{CO}_2} = \frac{\alpha_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3}}{\alpha_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3}}$$

따라서,

$$1000\ln\alpha_{\text{CO}_3/\text{CO}_2} = 1000\ln\alpha_{\text{CO}_3/\text{HCO}_3} - 1000\ln\alpha_{\text{CO}_2/\text{HCO}_3} \\ = -1.551 - (-8.999) = 7.448\text{‰}$$

즉, CO₃가 CO₂ 보다 7.448‰ ^{13}C 가 부화된 것을 나타낸다. 이를 상용로그 값으로 변환하면 $\log K = 0.003235$ 이다. 다른 관계들의 계산도 동일한 방법이며 결과는 아래 표에 제시하였으며, 이를 통해 PHREEQC는 ^{13}C 탄산종의 분포를 자동으로 계산하게 된다.

Table B. Isotope exchange reactions and logK of carbonate species.

Equation	logK (25°C)
HCO ₃ ⁻ /CO ₂ (aq) HCO ₃ ⁻ + [13C]O ₂ = H[13C]O ₃ ⁻ + CO ₂	0.003908
CO ₃ ²⁻ /CO ₂ (aq) CO ₃ ²⁻ + [13C]O ₂ = [13C]O ₃ ²⁻ + CO ₂	0.003235
Calcite/CO ₂ (aq) Ca[13C]O ₃ (s) + CO ₂ = [13C]O ₂ + CaCO ₃ (s)	-0.000461
CO ₂ (g)/CO ₂ (aq) [13C]O ₂ (g) + CO ₂ = [13C]O ₂ + CO ₂ (g)	-0.004961

3. 초기 ^{13}C 값 입력 방법

추적자 방식과 탄소중 방식은 ^{13}C 값을 이용하는 방법에 차이가 있다. 먼저 추적자 방식은 ^{13}C 가 정의되어 있지 않기 때문에 이 농도를 아래와 같이 KINETICS 블록에서 정의하고 있다. 본문의 탈기 델링 사례를 예로 들면, 총탄소(C) 농도가 10 mmol/L이고 탄소동위원소 값이 -10‰인 용액이라면 $\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000$ 으로부터 R_{sample} 의 농도를 계산할 수 있고, R_{standard} 값은 0.0111802 (VPDB)로 알려져 있다. $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 이기 때문에 ^{13}C 의 몰분율을 총탄소 농도에 곱하면 PHREEQC에 입력 가능한 ^{13}C 의 농도가 된다. 이 방식은 탄소종을 정의하지 않기 때문에 평형 계산은 어렵다.

```
KINETICS
13C
-formula C
-m0 0.110684 (mmol/L)
```

반면 탄소중 방식은 ^{13}C 농도를 아래와 같이 SOLUTION 블록에 직접 입력하여 계산하게 된다. 따라서 평형 계산이 가능하다.

```
SOLUTION 1
Ca 4
C 10
[13C] 0.110684 (mmol/L)
```

4. 13C-추적자 방식에서 사용된 RATES 및 KINETICS 블록의 계산 절차와 주요 BASIC 코드 예시

탈기 사례의 RATES와 KINETICS 블록의 주요 코드 예시는

아래와 같으며, 전체 코드는 <https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/istp.html>에서 확인 가능하다.

```
RATES
Calcite # Calcite 침전 반응
-start
.
110 moles = moles * (k1 * act("H+") + k2 *
act("CO2") + k3 * act("H2O"))
120 moles = moles * (1 - 10^(2/3*si_cc))
130 moles = moles * time
200 save moles
.
-end

C13 #  $^{13}\text{C}$  분별계수식
.
10 aa_1_2 = exp(24.29e-3 - 9.925 / T)
20 aa_3_2 = exp(20.7e-3 - 9.552 / T + 870 / T^2)
30 aa_cc_2 = exp(26.561e-3 - 17.2183 / T + 2988.0 / T^2)
40 aa_g_2 = exp(24.1e-3 - 9.552 / T)
.
-end

KINETICS 1 #  $^{13}\text{C}$  농도
.
C13; -formula C 0; m0 0.110684e-3
.
-end
END
```