

# 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성

## Geochemical Characteristics of Deep Granitic Groundwater in Korea

이종운(Jong - Un Lee)\* · 전효택(Hyo - Taek Chon)\*\* · 전용원(Yong - Won John)\*\*

**요 약** : 방사성폐기물의 지하심부 처분을 위한 수리지구화학적 기초자료를 얻기 위하여 국내 화강암질 암내 대수층으로 하는 지표수 및 지하수를 대상으로 시료채취와 문헌조사를 통하여 dataset을 구축하였다. 심도에 따른 용존물질의 절대 및 상대함량과 거동특성을 통계적으로 파악하고 지하수의 화학적 조성의 원인이 되는 물-암석반응을 열역학적 해석과 결부하여 규명하였다. 화강암질암 대수층에서 총용존물질량은 심도에 따라 통계적으로 유의하게 증가함으로써 심부로 갈수록 물-암석반응을 많이 거친 물이 존재함을 나타낸다. 지하수의 조성은 초기의  $Ca^{2+}-(Cl^{-}+SO_4^{2-})$  또는  $Ca^{2+}-HCO_3^{-}$  유형에서 시작하여 점차  $Ca^{2+}-HCO_3^{-}$  유형을 거친 후 최종적으로  $Na^{+}-HCO_3^{-}$  또는  $Na^{+}-(Cl^{-}+SO_4^{2-})$  유형으로 진화하는 경향을 보인다. 이러한 특징은  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $SiO_2(aq)$ 가 대표하는 다음의 세 가지 기체에 의하여 설명이 가능하다. 1) 천부지하수의 화학조성을 조절하는 가장 주된 반응은 방해석의 용해이나 중간지하수를 거치면서 방해석 포화상태에 이르러 광물상으로 침전되며 심부지하수에서는  $Ca^{2+}$ 의 함량이 감소한다. 2) 심부지하수에서는 사장석의 용해가 주도적인 반응으로 작용하며  $Na^{+}$ 를 공급하므로써 함량을 증가시킨다. 3) 중간 및 심부지하수에서는 kaolinite-smectite 또는/그리고 kaolinite-illite 간의 반응이 평형에 도달함으로써 용존  $SiO_2(aq)$  함량을 유지시키며 또한 이들 반응은 심부지하수에서  $Mg^{2+}$  및  $K^{+}$ 가 결핍되는 현상의 중요한 원인이 된다.

**Abstract** : As a part of study on geological disposal of radioactive waste, hydrogeochemical characteristics of deep granitic groundwater in Korea were investigated through the construction of a large geochemical dataset of natural water, the examination on the behaviour of dissolved constituents, and the consideration of phase stability based on thermodynamic approach. In granitic region, the contents of total dissolved solids increase progressively from surface waters to deep groundwaters, which indicates the presence of more concentrated waters at depth due to water-rock interaction. The chemical composition of groundwater evolves from initial  $Ca^{2+}-(Cl^{-}+SO_4^{2-})$  or  $Ca^{2+}-HCO_3^{-}$  type to final  $Na^{+}-HCO_3^{-}$  or  $Na^{+}-(Cl^{-}+SO_4^{2-})$  type, via  $Ca^{2+}-HCO_3^{-}$  type. Three main mechanisms seem to control the chemical composition of groundwater in the granitic region; 1) congruent dissolution of calcite at shallower depth, 2) calcite precipitation and incongruent dissolution of plagioclase at deeper depth, and 3) kaolinite-smectite or/and kaolinite-illite reaction at equilibrium at deeper depth. The behaviour of dissolved major cations ( $Ca^{2+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ) and silica is likely to be controlled by these reactions.

### 서 론

지하수에 대한 최근의 환경지구화학적 연구는 도시·산업지역, 폐광지역, 폐기물매립지 및 유류비축기지 등에 의한 오염가능성이 있는 지역의 천층 지하수에 국한되는 경향이 있다. 그러나 추후의 연구대상은 기존의 범위보다 더욱 심부의 지하수까지 확장되어야 하며, 그 주된 이유 중 하나는 고준위 방사성폐기물의 지질학적 심층처분(Krauskopf, 1988)과 관련된 것이다. 방사성폐기물을 지하 심부에 처분할 경우, 지하수는 장기간에 걸쳐 공학적 방벽을 부식시키고 유출된 핵종을 생물권으로 유

입시키는 가장 주된 매개가 되는 한편, 물-암석반응을 통해 이차 지질학적 방벽의 한 요인이 되기도 하는 이중적인 요소를 갖고 있다. 특히 고준위 방사성폐기물 처분부지의 조건으로 반드시 거론되는 것 중의 하나가 지하수가 없거나 있더라도 무시할 정도여야 한다는 것이지만(Angino, 1977), 우리나라의 결정질 암내 지구조운동에 따른 파쇄대 발달이 두드러질 뿐더러 처분 공동 건설작업 혹은 처분 후의 방사능 붕괴열 발생으로 인한 미세절리 발생 및 확장 등으로 인하여 지하수 유동의 통로를 제공할 확률이 크므로 위의 조건을 만족시키기란 쉽지 않을 것으로 예상된다.

방사성폐기물 처분과 관련한 지구화학적 특성은 핵종의 이동이 시작되는 장소, 즉 지하심부에서의 원위치(in-situ) 물성으로 결정되어야 한다는 점(이영엽, 1995)에서 국내 지질의 수리지구화학적 특징을 파악하는 것이야말로 방사성폐기물 처분과 관

\*노들담대학 토목·지질학과 박사후 연수과정(Department of Civil Engineering and Geological Sciences, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana 46556-0767, USA)

\*\*서울대학교 자원공학과(Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

련된 기술획득의 기본적인 출발이라 할 수 있다. 그러나 국내에서 방사성폐기물 처분과 관련하여 현장 수리지구화학적 연구가 수행된 예는 매우 빈약한 실정이다(김선준과 안중성, 1993; 정찬호 등, 1994, 1995; 전용원, 1995; 전용원과 김선준, 1996; 이종운 등, 1996).

화강암질암은 강도가 높아 처분공동의 건설 및 유지에 유리하고 지하수량이 적으며 대부분의 지하수 조성은 canister에 대해 비부식성이므로 전세계적으로 효과적인 방사성폐기물 처분 대상암종으로 취급되고 있다(Krauskopf, 1988). 특히 국내의 경우 화강암질암(화강암 및 화강편마암)의 분포면적은 국토의 반 이상을 점하고 있으므로 기술의적으로도 다양한 조건을 충족시켜야 하는 방사성폐기물 처분부지의 선정과정에서 선택될 수 있는 가능성이 가장 높다. 따라서 국내 화강암질암내 지하수의 지구화학적 특징을 파악하는 것은 안정적인 방사성폐기물 처분장의 운영을 위하여 반드시 필요한 과정이라 판단된다.

이 연구의 목적은 국내 자연수를 대상으로 한 방대한 화학분석 결과를 토대로 dataset을 구축한 후 국내에 분포하는 화강암질암을 대수층으로 하는 심부지하수의 수리지구화학적 특성을 통계적으로 유의한 기준에서 파악하고 그 원인이 되는 물-암석 반응을 용존이온의 거동과 열역학적 측면에서 규명하는 것이다.

이러한 연구를 통해 국내 처분대상 부지의 수리지구화학적 현장성을 파악하는 방법을 제시하고 방사성폐기물의 안정적 처분조건이 될 지구화학적 기준을 제시하는데 필요한 기초자료를 제공함으로써 이후에 수행될 관련 연구의 응용력을 제고할 것으로 기대된다. 또한 지하수 개발심도가 점차 심부화하고 있는 최근의 국내 동향에 미루어 화강암질암의 심부지하수에 대한 필수적인 지구화학적 자료를 제공하게 될 것이다.

## 연구방법

국내 여러 지역에 대한 시료채취와 화학분석을 실시함과 동시에 수리지구화학적 연구결과가 수록된 문헌 조사 등을 통해 대규모의 dataset을 구성하였다. 얻어진 자료 중 electroneutrality가 30%(Nordstrom *et al.*, 1990)를 초과하거나  $\text{NO}_3^-$  함량이 45 mg/l를 초과하는 것은 분석에 오차가 있거나 심한 인위적인 오염이 발생한 것으로 판단하여 dataset에서 제외하였으며 얻어진 자료의 총갯수는 418개이다. 이 중 화강암질암 지역의 시료수는 233개이며 나머지 다른 지질의 자연수에 대한 자료 및 해석은 현재 발표 준비중이다.

구축된 dataset은 채수심도에 의해 각각 지표수, 0~100 m 심도 지하수, 100~300 m 심도 지하수 및 300 m 이상 심도 지하수로 구분하였으며, 이들을 각각 '천부지하수', '중간지하수', '심부지하수'로 임의적으로 명명하였다. 중부 스웨덴의 결정질암 대수층에서는 약 70 m 이상의 심도에서 계절적 변이에 의한 강수의 동위원소 조성 변화가 관찰된 바 있다(Saxena, 1984). 따라서 0~100 m 심도에 위치한 지하수는 보다 심부지하수에 비해 지표 환경 변화의 영향을 더 받고 있는 것으로 추측할 수 있다.

그러나 수리전도도가 매우 낮은 결정질암의 경우 대부분 지하수의 이동통로로 작용하는 절리 등의 구조선 발달 상황에 따라 지표수 또는 강수가 매우 심부까지 빠른 속도로 유동할 수

있다. 김선준과 안중성(1993)에 의하면 국내 일부 화강편마암 지역에서 심도가 낮음에도 불구하고 유동시간 및 경로에 따라 연령이 더 오랜 물이 존재하고 있음이 관찰되었고, 외국에서는 광산활동 등에 의하여 지하 심부 개방에 따른 hydraulic sink가 작용할 경우 약 1000 m 심도에서도 강수의 빠른 수직이동이 발생함이 보고된 바 있다(Macdonald *et al.*, 1987).

그러나 이러한 결과에도 불구하고 이 연구에서 수집한 자료의 채수지역이나 갯수로 보아 약 200 m의 심도 간격 설정은 국지적인 변이를 극복하고 심도에 따른 수리지구화학적 변화를 파악하는데 적절한 것으로 생각된다.

수집된 자료를 대상으로 심도에 따른 용존물질의 절대 및 상대함량과 거동특성을 파악하였으며 특히 각종 통계분석 기법을 도입하여 통계적 유의성을 확보하였다. 또한 질량작용의 법칙 및 표준자유에너지와 평형상수의 관계에 근거한 열역학적 특징을 규명함으로써 지하수의 화학적 조성을 설명할 수 있는 물-암석반응을 도출하려 하였다.

## 시료채취 및 분석방법

대수층 암석시료는 박편을 제작하여 편광현미경하에서 조암 광물과 조직을 관찰하였으며, 필요한 경우 공기 중에서 건조시킨 후 마노로 제작된 ball mill을 사용, 200 mesh 이하로 미분쇄하고 축분하여  $\text{Cu}(K_\alpha)$  target과 Ni filter를 사용한 X선회절분석을 수행하였다.

지표수 시료는 연구지역 내 하천 등을 대상으로, 천부지하수 시료는 우물, 관정, 샘 등을 대상으로 하였으며 심부지하수 시료는 접근 가능한 터널의 천반과 벽면의 균열대에서 용출되는 지점 또는 시추공을 대상으로 하여, 각 지점에서 폴리에틸렌 시료용기에 2 l 이상 채수하였다. 이온분석용 시료는 수동펌프를 이용, 동일 압력하에서 0.45  $\mu\text{m}$ -pore 크기의 cellulose nitrate membrane filter에 통과시켜 부유물질을 제거하였다. 특히 여과 과정에 사용하는 filter의 종류는 용존된 원소함량에 영향을 미칠 수 있으므로(Hall *et al.*, 1996) 이 연구에서는 tortuous path 방식의 Micro Filtration Systems사의 직경 47 mm인 filter만을 사용하였다. 시간경과에 따라 시료용기 벽면에 양이온이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 양이온 분석용 시료에는 농질산을 가해 pH를 2 이하로 조절하였다. 시료채수 이후 분석까지 모든 운반 및 저장은 아이스박스과 냉장고를 이용하여 저온상태를 유지하였다. 수소이온농도(이하 pH), 산화환원전위(이하 Eh), 온도, 전기전도도 등 지하수의 물리적 성분은 현장에서 채수 즉시 측정하였다. 화학적 성분 중 Si, Ca, Mg 및 Fe, Sr, Ba, Mn, Cu, Cd, Ni, Co, B 등의 정량분석은 Shimadzu사의 inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer(ICP-AES)로, Na, K 및 Li, Pb, Zn, Cr은 atomic absorption spectrometer(AAS)로 분석하였다. 음이온( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )의 분석은 ion chromatography를 이용하여 분석하였다. Alkalinity 측정은 페놀프탈레인 용액과 메틸레드-브롬크레졸그린 혼합용액을 이용하여 적정 후 계산에 의해  $\text{HCO}_3^-$  및  $\text{CO}_3^{2-}$  함량을 얻었다. 총용존물질(total dissolved solids : 이하 TDS)의 산출은 증발법에 의한 직접 실험 대신 용

존된 각 물질의 함으로 대신하였다. 이상의 모든 지표수와 지하수 시료의 채수에서 분석에 걸치는 과정은 Greenberg *et al.* (1992)을 참조하였다.

## 결과 및 해석

### 물리적 특징 및 용존물질 함량 분포

화강암질암을 대수층으로 하는 지표수 및 각 심도별 지하수의 중요한 물리적 성질 및 용존이온 함량에 대한 기술통계 결과를 Table 1에 수록하였다. 심도에 따른 각 성질의 크기 및 함량을 비교하는데 있어 일원변량분석(analysis of variance)을 이용하므로써 통계적 유의성을 확보하였다. Table 1의 변수 중 pH, Eh, SiO<sub>2</sub>(aq)를 제외한 모든 변수들의 분포는 양의 왜도(skewness)를 보이므로 자료가 정규분포를 형성하게 하기 위해 모두 상용대수값으로 변형시켜 분석에 이용하였다.

(1) pH : 심부지하수(8.45 : 이하 모두 중앙값)는 지표수(7.03), 천부지하수(6.86), 중간지하수(8.15)에 비해 높은 값을 보이며 중간지하수도 지표수 및 천부지하수에 비해 pH가 높다. 한편 지표수와 천부지하수 사이에는 차이를 보이지 않는다. 수소이온은 광물을 용해시키며 소모되므로 심부지하수에서 수소이온의 양이 적은 것은 CO<sub>2</sub>(g) 공급이 제한된 심부에 물-암석반응을 많이 거친 물이 존재하고 있는 것으로 볼 수 있다. 지표수의 pH는 시료채취 시기 및 식생에 따라 차이를 보일 수 있으나 평균은 95%의 신뢰구간에서 7.03~7.24를 나타낸다. 100 m 이하의 심도를 갖는 천부지하수가 지표수와 유사한 pH를 나타내는 것은 시료의 대부분이 심도가 낮은 층에서 채수하여 강수 및 지표수가 빠른 속도로 유입되고 CO<sub>2</sub> 분압이 대기(약 10<sup>-3.5</sup> atm)에 비해 높은 토양층(약 10<sup>-2</sup> atm)에서 함양된 특성을 그대로 지니고 있기 때문인 것으로 판단된다.

(2) Eh : 심부지하수(-0.0470 V)는 지표수(0.1040 V), 천부지하수(0.1120 V), 중간지하수(0.0635 V)에 비해 낮은 값을 나타내나 지표수 및 다른 지하수 사이에는 차이가 존재하지 않는다. Eh는 대기와 접한 후 수 초만에 변하며, Eh를 측정함에 있어 ZoBell's solution(Nordstrom, 1977) 등을 이용한 보정 작업을 수행하지 않았으므로 측정된 값이 산화환원전위를 정확히 표현한다고 보기 어렵다. 그러나 심도에 따른 변화의 경향으로 볼 때 측정 결과 나타나는 유의한 차이는 심부로 갈수록 산화환경에서 환원환경 방향으로 변화해 감을 지시한다.

(3) 전기전도도 및 TDS : 일반적으로 전기전도도는 TDS가 많을수록 그 값이 커지므로 이 두 항목은 상호 비례관계에 놓여 있다. 이들은 지표수(65 μS/cm, 49 mg/l), 천부지하수(107 μS/cm, 100 mg/l), 중간지하수(148 μS/cm, 130 mg/l), 심부지하수(203 μS/cm, 174 mg/l) 사이에서 모두 통계적으로 유의한 차이를 보임으로써 심도별 구분을 가장 확실하게 하는 항목의 하나이다. 이러한 원인은 심부로 갈수록 주변의 광물과 여러 반응을 하여 광물로부터 용존물질이 많이 용탈된 물이 존재하기 때문이다.

(4) SiO<sub>2</sub>(aq) : Si는 다양한 암석, 특히 화강암질암에서 규산염광물이 주요 조암광물로 존재하므로 이들의 분해에 의해 자연수 내로 공급된다.

심부지하수(22.29 mg/l)에서 지표수 및 다른 심도의 지하수에 비해 높은 함량을 보이고 있어 심부로 갈수록 규산염광물을 많이 용해시킨 물이 존재함을 알 수 있다. 지표수(8.27 mg/l)는 천부지하수(15.16 mg/l) 및 중간지하수(14.39 mg/l)에 비해 낮은 함량을 나타내고 있으며 천부지하수와 중간지하수 사이에서는 함량 차이를 보이지 않는다.

(5) Ca<sup>2+</sup> : Ca<sup>2+</sup>는 방해석, 백운석, 석고 등의 조화용해(congruent solution) 또는 Ca를 포함하는 규산염광물의 비조화용해(incongruent solution)에 의해 물 속으로 공급된다. 화강암질암 내에서는 후자에 의한 Ca 공급이 일반적일 것으로 생각되나, 화강암질암 내에서는 열극이 지하수 주요 이동 통로로 작용하며 이는 주로 다양한 기원의 방해석으로 충전되어 있는 점, 방해석은 다른 광물보다 동역학적으로 용해 및 침전속도가 매우 빠른 점 등으로 미루어 방해석의 존재는 물 속의 Ca<sup>2+</sup> 거동을 조절하는 주된 요인이 될 수 있다(Fritz *et al.*, 1989). 석고의 경우 일부 퇴적암내 또는 화산분기공 주변에 존재하거나 염수의 증발 잔류물 등으로 형성되므로 심부 화강암질암에 존재할 가능성이 희박하고 따라서 지하수 내의 Ca<sup>2+</sup> 거동에는 영향을 미칠 수 없는 것으로 판단된다.

심부지하수(12.79 mg/l)는 지표수(5.69 mg/l)에 비하여 높은 함량을 나타낼 뿐 천부지하수(8.13 mg/l) 및 중간지하수(15.00 mg/l)와는 함량 차이를 보이지 않고 있다. 지표수의 Ca<sup>2+</sup> 함량은 천부 및 중간지하수에 비하여도 적은 값을 나타내고 있으며 또한 천부지하수는 중간지하수에 비하여 적은 Ca<sup>2+</sup>를 포함하고 있다. 이러한 Ca<sup>2+</sup>의 거동은 앞에서 밝힌 바와 같이 방해석의 용해 및 침전에 의해 주로 영향을 받은 것으로서, 천부 및 중간지하수의 심도 범위에서는 방해석의 용해에 의하여 물 속으로 Ca<sup>2+</sup>가 계속 공급되나 심부지하수의 심도 범위에서는 방해석이 포화 또는 과포화상태에 있게 됨에 따라 용존 Ca<sup>2+</sup>가 방해석을 형성하며 소모되기 때문인 것으로 판단된다.

(6) K<sup>+</sup> : 물 속으로 공급되는 K<sup>+</sup>의 자연적인 기원으로서 조암광물 중의 카리장석 또는 운모류 등의 용해를 들 수 있다. 이외에 K<sup>+</sup>는 비료의 주구성요소이므로 농업활동이 활발해짐에 따라 인공적으로 물 속으로 투입될 수도 있다.

K<sup>+</sup>는 지표수(0.72 mg/l), 천부지하수(0.77 mg/l), 중간지하수(0.75 mg/l), 심부지하수(0.82 mg/l)에 있어 함량차이를 전혀 보이고 있지 않는 것으로 나타났다. 그러나 총 함량은 동일하지만 지표수 및 천부지하수의 K<sup>+</sup> 함량은 지표에서부터 비롯된 오염물질에 그 기원을 주로 두고 있는 것으로 판단되는 반면 중간지하수 및 심부지하수의 K<sup>+</sup>는 자연적인 지질매체와의 반응, 즉 주로 카리장석의 용해에 의하여 물 속으로 공급되는 것으로 예상된다.

중간 및 심부지하수에서 K<sup>+</sup> 함량이 Ca<sup>2+</sup>나 Na<sup>+</sup> 함량에 비하여 매우 낮은 값을 보이는 이유 중 하나는 장석류의 용해(풍화) 속도 차이에 기인한 것이다. 장석류의 풍화(변질) 속도는 결정 내 용액 확산통로의 유무나 흡의 존재 등 형태적 요소에 의하여 주로 좌우되지만 일반적으로 화강암질암에서 풍화용액의 초기 조성에는 카리장석보다 사장석이 더 큰 영향을 미치며 따라서 Ca<sup>2+</sup>와 Na<sup>+</sup> 용탈은 K<sup>+</sup> 용탈에 선행하는 것으로 보고되고 있다(Nesbitt and Young, 1984). 이는 결정구조의 측면에서 사장석

Table 1. Results of descriptive statistics of physical and chemical analyses for water samples in the granitic region

	Temp. (°C)	pH	Eh (V)	Cond. (μS/cm)	TDS (mg/l)	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	F <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Sr <sup>2+</sup> (mg/l)	
Surface water	Mean	7.4	7.13	0.125	72	57	8.10	0.88	1.33	3.98	0.168	4.08	7.83	6.64	17.00	0.03	0.059	
	Median	6.4	7.03	0.104	65	49	8.27	0.72	1.10	3.45	0.145	3.52	5.69	5.52	12.49	nd	0.034	
	Std.dev.	6.5	0.49	0.121	35	26	4.27	0.67	0.88	1.93	0.175	2.69	8.31	4.56	15.21	0.07	0.062	
	Min.	-6.0	6.00	-0.120	10	21	nd	0.55	0.17	nd	1.89	nd	nd	nd	1.96	nd	nd	
	Max.	24.5	9.08	0.311	192	161	26.79	23.38	3.48	4.25	11.60	0.807	14.59	42.36	28.40	73.22	0.32	0.397
	No. of Samples	85	85	71	81	85	83	85	85	85	85	68	85	85	85	85	70	71
0~100 m groundwater	Mean	13.2	7.00	0.128	141	125	16.89	1.28	3.36	9.72	0.216	8.71	8.86	15.48	46.56	0.15	0.118	
	Median	12.6	6.86	0.112	107	100	15.16	0.77	1.37	6.70	0.074	3.73	5.21	5.81	30.03	nd	0.058	
	Std.dev.	3.9	0.69	0.141	124	105	7.37	1.38	8.81	7.42	0.297	9.49	11.08	37.15	43.50	0.50	0.184	
	Min.	5.6	5.91	-0.084	36	39	5.16	1.42	0.22	0.17	1.62	nd	1.07	nd	0.41	6.74	nd	
	Max.	20.3	8.80	0.373	710	647	34.85	77.10	6.60	59.60	30.10	1.200	44.01	41.70	236.60	253.20	1.90	0.970
	No. of Samples	45	45	45	40	45	43	45	45	45	45	45	45	45	45	45	34	36
100~300 m groundwater	Mean	13.9	7.82	0.087	185	165	14.74	0.82	4.24	14.35	0.584	7.15	3.96	29.79	68.61	1.31	0.337	
	Median	14.0	8.15	0.064	148	130	14.39	0.75	1.75	6.90	0.500	3.35	1.18	8.88	61.08	nd	0.101	
	Std.dev.	3.2	0.77	0.148	139	140	4.85	19.68	0.43	9.14	0.614	9.37	5.14	73.38	38.03	4.02	0.675	
	Min.	6.5	6.30	-0.123	50	40	6.68	2.24	0.22	0.16	2.50	nd	1.28	nd	6.46	nd	0.020	
	Max.	21.6	9.20	0.308	839	711	27.08	103.50	2.14	61.80	72.70	2.300	46.30	20.10	367.20	162.90	18.01	3.376
	No. of Samples	46	46	46	44	46	44	46	46	46	46	46	46	46	46	46	30	30
>300 m groundwater	Mean	19.0	8.48	-0.034	282	242	22.29	1.46	3.71	39.38	4.466	28.79	1.52	33.26	81.18	8.27	0.213	
	Median	18.9	8.45	-0.047	203	174	21.88	12.79	0.82	0.73	2.561	12.70	0.20	13.84	64.16	4.32	0.037	
	Std.dev.	2.1	0.78	0.053	228	163	7.78	27.20	2.48	8.88	6.004	55.60	3.95	66.11	63.27	10.88	0.550	
	Min.	14.9	6.52	-0.173	58	56	10.70	0.85	0.10	nd	6.77	nd	2.15	nd	0.41	12.25	nd	
	Max.	21.6	9.80	0.126	1220	763	41.60	131.70	16.50	42.82	197.50	26.300	307.20	17.71	377.40	304.90	35.40	2.640
	No. of Samples	21	57	21	55	57	56	57	57	57	57	56	57	21	57	57	41	52

\*Temp: Temperature, Cond.: Conductivity, nd: Not determined, Std.Dev.: Standard deviation

은 많은 쌍정경계와 복잡한 영역구조를 가지고 있는데 반해 정장석은 단순한 쌍정을 가지고 있고 용리 엽편상 구조(exsolution lamellae)가 없으며 기인한다(Eggleton, 1986). 이러한 특징적인 예의 하나로 충청북도 옥천군 청성면 일대에 분포하는 청산 화강암체를 들 수 있다. 이 화강암체의 풍화도를 관찰한 결과 다른 일차광물이 모두 풍화되어 점토류로 변질되었음에도 불구하고 반정으로 존재하던 카리장석은 원형을 유지함으로써 선택적으로 풍화에 강함을 나타낸다(전효택, 1995).

그러나 카리장석 중 미사장석 같은 경우는 복잡한 쌍정경계를 가지고 있으므로 활발한 용해가 예상되는 바이며 미사장석이 주요 조암광물로 존재하는 지역에서는 다량의  $K^+$ 가 물 속으로 공급될 수 있다. 이러한 경우 심부지하수에서  $K^+$  함량이 유지되는 현상은 다른 기제(mechanism)로 설명이 가능하다. 이는 용탈된  $K^+$ 가 이차광물을 형성하며 소모되는 것으로서 이러한 가능성이 가장 큰 이차광물은 화강암질암에서 일반적인 풍화산물로 여겨지는 illite인 것으로 판단된다.

(7)  $Mg^{2+}$  : 용존  $Mg^{2+}$ 의 주요한 기원으로는 백운석 또는 Mg를 포함한 방해석 등의 용해 및 Mg-산화광물이나 규산염광물의 용해에 의한 것이 일반적인 것으로 여겨진다.

심부지하수(0.73 mg/l)는 지표수(1.10 mg/l), 천부지하수(1.37 mg/l), 중간지하수(1.75 mg/l)에 비해 통계적으로 낮은  $Mg^{2+}$  함량을 보이고 있다.  $Mg^{2+}$ 는 주성분 용존 양이온 중에서 심부에서 그 함량이 감소하는 유일한 이온으로서 매우 특이한 거동을 보이고 있다. 이외에 중간지하수는 지표수보다 높은 함량을 나타낸다.

$Mg^{2+}$ 는 중간지하수의 심도 범위까지는 광물 용해로 인하여 함량이 다소 증가하다 심부지하수에서는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상을 설명할 수 있는 기제(mechanism)로는 첫째, Mg-산화물, 수화물 및 탄산염광물 등으로 침전되어 없어지는 경우, 둘째, 이차 풍화산물인 점토류(illite나 smectite)를 형성하며 선택적으로 포획되는 경우, 셋째, 조암광물로 존재하는 흑운모가 녹니석이나 질석(vermiculite) 등으로 변질되며 주변 광물인 휘석이나 각섬석에서 용탈되어 나온  $Mg^{2+}$ 가 포함된 수할석판(brucite sheet)이 층간에 도입되는 경우(Eggleton, 1986) 등을 들 수 있다.

(8)  $Na^+$  :  $Na^+$ 의 가장 중요한 자연적 기원은 조암광물인 사장석의 비조화용해(incongruent solution)이다. 이외에 해수와 근접한 지역에서는 지하로 침투한 해수의 영향을 받거나 해수로 비산된 염성분이 강하하여 지표수 및 지하수에서 높은  $Na^+$  함량이 나타날 수 있다.

심부지하수(23.20 mg/l)에서는 지표수(3.45 mg/l), 천부지하수(6.70 mg/l), 중간지하수(6.90 mg/l)에 비해 매우 높은 함량을 보이고 있다. 또한 지표수는 천부지하수와 중간지하수에 비하여 낮은 함량을 보이고 있으며 천부지하수와 중간지하수 사이에는 유의한 함량 차이가 나타나지 않는다.

$Na^+$ 는 심부로 가며 증가하는 TDS와 유사한 거동을 보이는 유일한 양이온이다. 이러한 사실은  $Ca^{2+}$  거동에서 설명했듯이 중간심도에서 방해석이 포화상태에 도달한 후에 지하수의 화학적 조성을 주로 조절하는 반응이 사장석의 용해임을 의미한다.

(9)  $F^-$  : 지표수(0.145 mg/l)와 천부지하수(0.074 mg/l) 사

이에서만 함량 차이를 보이고 있지 않을 뿐 중간지하수(0.500 mg/l) 및 심부지하수(2.561 mg/l)를 비롯하여 각 심도별로 유의한 차이를 나타내고 있으며 심부로 갈수록 함량이 높게 나타난다.

$F^-$ 는 특히 화강암, 편암 및 편마암 등의 심부지하수에서 높은 함량을 보이는 이온으로 알려져 있다. 광물화학적으로 F가 주 구성원소로 포함되어 있는 광물 중 다른 것에 비해 자주 발견되는 광물은 형석으로서, 주변에 형석광상이 있고 용존  $F^-$ 의 함량이 높다면 그 기원의 상당부분은 형석의 용해에 기인할 것이다. 그러나 일반적인 화강암질암에서의 형석의 함유량을 고려하면 대수층의 심부에서 높게 나타나는  $F^-$ 의 기원을 단순히 형석의 용해만으로 간주하기에는 무리가 있다고 판단된다. 따라서  $F^-$ 의 기원은 형석의 용해 이외에도 다른 규산염 조암광물의  $O^{2-}$  또는  $OH^-$ 를 치환한  $F^-$ 가 광물용해시 용탈되는 것이 많은 부분을 차지할 것으로 여겨진다.

(10)  $Cl^-$  : 심부지하수(12.70 mg/l)는 지표수(3.52 mg/l), 천부지하수(3.73 mg/l), 중간지하수(3.35 mg/l)에 비하여 월등히 높은  $Cl^-$  함량을 보인다. 지하 심부에서 나타나는 높은  $Cl^-$  함량은 세계적으로 여러 곳에서 보고되고 있으며 이의 기원에 대한 활발한 논의가 이루어지고 있다(Nordstrom *et al.*, 1989(a)). 방사성폐기물 처분을 위한 수리지구화학적 연구가 대규모로 수행된 스웨덴 Stripa 지역의 700 m 이하 심부에서는 약 500 mg/l 이상의 높은  $Cl^-$  함량이 보고된 바 있다. Nordstrom *et al.*(1989(a))이 정리한 바에 의하면 높은 염도의 기원에 대한 기존의 설명은 외부적 기원(allochthonous), 내부적 기원(autochthonous) 및 두 유형의 혼합 기원으로 분류된다. 이들과 비교하기에 연구 대상인 국내의 심부지하수는 심도가 낮고 측정된  $Cl^-$  함량도 적으나, 300 m 이상 심도에서 증가하는 동일한 양상을 보이는 것은 특기할 만하다. 국내 화강암질암의 심부지하수에서 나오는  $Cl^-$  함량이 그리 높지 않은 것으로 미루어 Nordstrom *et al.*(1989(a))에 거론된 여러 원인 중 과거 해수에 의한 침입의 가능성을 배제한다면, 내부적 기원 가운데 규산염광물-흑운모 및 각섬석 등-의 수화반응 및 유체포유물로부터의 유출 등에 의해 부화되었을 가능성이 가장 높다. 국내 화강암질암에 대하여 보다 심부의 지하수를 채수한다면 매우 높은 염도를 갖는 물이 나올 것으로 예상된다.

한편 천부지하수는 지표수에 비하여 높은 함량을 갖고 있으나 이는 자연적인 반응의 결과라기보다는 생활하수 등이 혼합된 물이 함유된 결과인 것으로 생각된다.

(11)  $NO_3^-$  : 대부분의 경우  $NO_3^-$ 는 자연적인 지질매체와의 반응에 의한 것이라기보다 유기물의 부식, 생활하수나 축산 폐기물 등의 오염에 의하여 물 속에 존재하게 된다. 지표수(5.69 mg/l) 및 천부지하수(5.21 mg/l) 상호간에는 함량차이가 없이 중간지하수(1.18 mg/l)와 심부지하수(0.20 mg/l)에 비해 다량 존재한다. 또한 중간지하수는 심부지하수에 비해 많은  $NO_3^-$ 를 포함한다. 따라서  $NO_3^-$ 의 기원은 모두 지표로부터 비롯된 것이며 심부로 갈수록 희석작용을 비롯하여 음이온교환반응, 식생 및 미생물에 의한 소모 등에 의하여 그 함량이 감소하는 것으로 나타났다.

$Cl^-$  및  $NO_3^-$  함량분포를 오염 기준으로 본다면 100 m 이내

의 심도를 갖는 천부지하수는 지표수와 흡사한 정도로 오염되었다는 점이 특징적이며 따라서 천부지하수에 대하여 자연적인 물-암석반응의 측면에서 용존이온의 거동을 해석할 때에는 주의하여야 할 것이다.

(12)  $SO_4^{2-}$  : 물 속의  $SO_4^{2-}$ 는 주로 황화광물의 산화작용 및 용해에 의하여 존재하게 된다.

심부지하수(13.84 mg/l)는 지표수(5.52 mg/l) 및 천부지하수(5.81 mg/l)에 비하여, 또한 중간지하수(8.88 mg/l)는 지표수에 비하여 높은  $SO_4^{2-}$  함량을 보이고 있다.  $SO_4^{2-}$ 는 심도에 따라 확연한 함량차이를 보이지는 않으나 넓은 범위에 걸쳐 점진적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

(13)  $HCO_3^-$  및  $CO_3^{2-}$  : 탄산에 의한 규산염 및 탄산염광물의 용해에 의하여 생성되는  $HCO_3^-$ 는 약 8.35 pH를 기준으로 하여 그 이상에서는 pH가 증가할수록  $CO_3^{2-}$  형태로 존재하는 양이 많아지게 된다. 지표수, 천부지하수, 중간지하수에서의  $CO_3^{2-}$  중앙값은 모두 검출한계 이하로 존재하며 pH 중앙값이 8.45인 심부지하수에서만 4.32 mg/l의 중앙값을 보인다.  $HCO_3^-$  함량은 심부지하수(64.16 mg/l)와 중간지하수(61.08 mg/l) 상호간에는 차이가 없이 각각 지표수(12.49 mg/l) 및 천부지하수(30.03 mg/l)보다 높게 나타난다. 또한 천부지하수는 지표수에 비하여 높은 함량을 보인다.

지표수에 비하여 천부지하수에서  $HCO_3^-$  함량이 높게 나타나는 이유는 토양층에 풍부한  $CO_2(g)$ 가 용해되기 때문으로 중앙값이 6.86인 천부지하수의 pH 환경에서는  $H_2CO_3$ 보다  $HCO_3^-$ 의 형태로 주로 존재하게 된다. 중간지하수 이하의 심도에서는 주로 탄산염광물을 용해시키며 물 속으로 공급되는 것으로 판단된다.

(14)  $Sr^{2+}$  :  $Sr^{2+}$ 는 중간지하수(0.101 mg/l)에서 지표수(0.034 mg/l), 천부지하수(0.058 mg/l), 심부지하수(0.037 mg/l)에 비하여 높은 함량을 보이고 있다. 나머지 심도별로는 유의한 함량차이가 나타나지 않는다. Sr이 주성분원소로 되어 있는 strontianite나 천청석(celestite)같은 광물의 용해 및 침전에 의하여 용존 Sr의 거동이 조절될 것으로 여겨지나 이같은 광물의 존재량은 극히 작아 대부분의 Sr 거동을 설명하기는 어려울 것으로 판단된다. 반면 지구화학적 Sr은 Ca와 유사하게 거동하는 원소로서 심도별 함량분포에 있어 Ca와 일치하지는 않지만 중간 및 심부지하수에서 방해석의 용해 및 침전과 관계된 Ca 거동과 유사한 경향을 보이고 있다.

지표수가 함양되어 천부, 중간, 심부지하수로 이동해 감에 따라 각 용존물질의 절대함량에 특징적인 변화가 있음을 파악하였다. 그러나 지하수가 심부로 진행해 가며 동일한 물-암석반응을 거친다면 용존물질의 절대함량은 증가하지만 전체 함량에 대한 각 물질의 상대함량은 일정하게 유지될 것이다. 이를 확인하기 위해 전체 양이온 총합량에 대한 주성분 양이온 비의 평균과 음이온 총합량에 대한 주성분 음이온 비의 평균을 각각 도시하였다(Figure 1).

양이온의 경우, 지표수에서  $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ 로 존재하는 함량비 순이 천부 및 중간지하수의 심도까지 유지됨을 알 수 있다. 이때  $Ca^{2+}$ 는 45.6%~52.2%,  $Na^+$ 는 33.4%~41.1%의 함량비를 나타낸다. 그러나 심부지하수에서는 전체 양이온의 58.8%가  $Na^+$ 에 의해 점유되며  $Ca^{2+}$ 는 34.0%로 급격히 감소한다. 이는 앞

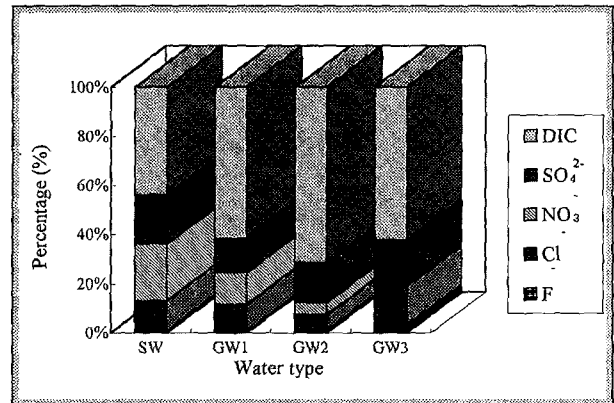
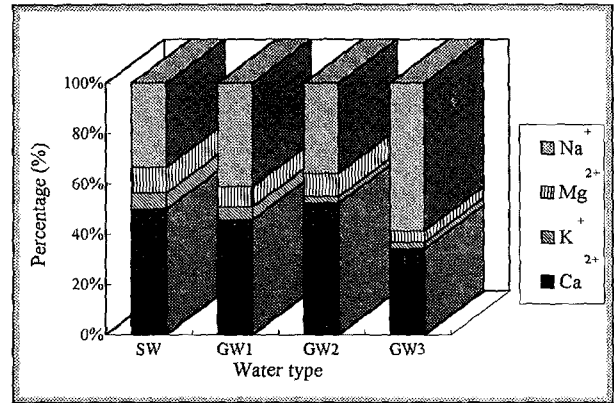


Figure 1. Relative chemical compositions of dissolved ions with depths in the granitic region (unit in mg/l). SW: Surface water, GW1: 0~100 m groundwater, GW2: 100~300 m groundwater, GW3: >300 m groundwater, DIC : Dissolved inorganic carbon (bicarbonate+carbonate).

에서 언급했듯이 심부지하수의 심도에서 방해석이 침전되는 한편 사장석의 용해가 주된 반응이 되기 때문인 것으로 판단된다.

음이온의 경우, 지표에서 비롯된 오염물질인  $NO_3^-$  함량비가 심부로 가며 희석 또는 소모되어 급격히 감소한다.  $NO_3^-$ 를 제외한 다른 음이온의 함량순은  $DIC > SO_4^{2-} > Cl^- > F^-$ 으로 나타나며 이러한 경향이 지표수에서 심부지하수까지 그대로 유지된다. 그러나 심부지하수에서는 일부 음이온에 있어 그 함량비에 다소간의 변화가 관찰되는데,  $F^-$ 는 0.4%~0.7%의 범위를 유지하다가 심부지하수에서는 3.0%로 증가하고  $Cl^-$  역시 6.6%~12.4%의 범위를 보이다가 16.1%로 증가한다. 이러한 사실은 심부에서의  $F^-$  및  $Cl^-$  함량의 특징적인 증가가 다른 음이온의 증가와 수반되어 발생하는 것은 아니라는 것을 말해준다.

용존물질의 거동 특성

연구의 대상이 된 시료 중에는 특별한 환경을 경유함으로써 다른 정상적인 시료에 비해 상이한 지구화학적 특성을 나타내는 것이 포함되어 있을 수 있다. 즉 다른 환경에서 비롯된 시료 - 예를 들면, 광산 주변 시료 중 광맥이 존재하는 열극을 따라 유동한 지하수나 또는 지질도 상에는 기재되지 않았으나 심부에서 전혀 암석학적 특징이 다른 지질을 거쳐 배수된 지하수 등

-가 혼입되었을 가능성이 있다. 따라서 이 연구의 목적인 심부지하수의 보편적인 지구화학적 특징을 밝히는데 있어 불필요한 시료를 선별하는 한편 그러한 시료의 독특한 특성을 파악하기 위하여 각 심도별로 군집분석(cluster analysis)을 수행하였다.

군집분석에 사용한 변수는 주성분 용존물질인  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , DIC의 표준화 값이며, 분석을 수행하지 않아 자료수가 부족한 관계로 지표수에서는  $\text{F}^-$ 를, 심부지하수에서는  $\text{NO}_3^-$ 를 변수에서 제외하였다. 각 변수는 절대함량을 투입하지 않고 각 이온합에 대한 상대함량비를 투입하였는데 이는 절대함량을 투입할 경우 TDS가 높은 자료끼리 묶이는 것을 피하기 위해서이다. 유사성의 측정방법은 유클리디안 제곱거리(squared Euclidean distance) 방식을, 군집화방식은 평균기준결합(average linkage) 방식을 택하였다.

각 심도별로 군집분석을 수행한 결과, 지표수에서 4개 그룹의 12개 시료, 천부지하수에서 2개 그룹의 2개 시료, 중간지하수에서 2개 그룹의 2개 시료, 심부지하수에서 4개 그룹의 13개 시료가 대다수의 일반적인 시료와 같이 군집을 이루지 못하는 것으로 밝혀졌다.

이 중 심부지하수의 자료를 Piper's diagram에 도시하여 보면 4개의 그룹이 일반적인 지하수와 구별되는 화학적 특징을 지니고 있다(Figure 2). G31 그룹은 모두  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 부화된 특징을 보인다. 또한 군집분석 수행시 TDS가 결과에 미치는 영향을 배제하기 위하여 변수에서 TDS를 제외하고 각 변수도 절대함량 대신 전체 함량에 대한 백분율인 상대함량을 투입하였음에도 불구하고, G31 그룹의 TDS는 541~763 mg/l로써 심부지하수의 TDS 중앙값인 174 mg/l에 비해 매우 높은 사실을 특기할 만하다. 이는 화강암질암에서 발생하는 가장 일반적인 물-암석반응의 결과 높아진 TDS 외에도 다른 국지적인 요인에 의하여  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 물 속으로 투입되었을 가능성이 높음을 나타낸다. G31 그룹을 구성하는 시료가 모두 열수성 맥상 금은광산에서 채수된 시료임에 미루어 보아 이러한 국지적인

요인은 광산이라는 특수한 환경에서 유발된 것으로 생각된다. 즉 열수성 금은광산의 맥석광물로 존재하는 황철석, 황동석, 유비철석, 방연석, 섬아연석 등의 황화물로부터 다량의  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 공급되었을 것이며, 이외에 특히 황철석이 존재하는 금속광산에서 풍화산물로 흔히 존재하고 용해도가 매우 높은 사리염(epsomite) 등의 용해에 의하여  $\text{Mg}^{2+}$  및  $\text{SO}_4^{2-}$ 가 물 속으로 공급되었을 것이다. 이러한 G31 그룹의 특징은 유사한 화학적 조성을 갖고 있는 G32 그룹(TDS : 173~475 mg/l)에 대해서도 적용되나, G32 그룹의 경우 TDS가 적고 음이온 조성에 있어서  $\text{HCO}_3^-$  비가 높아 G31 그룹에 일반적인 심부지하수가 상당량 혼합되어 배수된 것으로 판단된다. G33 그룹은 69~187 mg/l의 낮은 TDS를 보이며 지표수 또는 천부지하수가 주로 도시된 영역에 위치함으로써, 심부에서 오랜 기간 동안 물-암석반응을 거친 결과가 아니라 지표수 또는 천부지하수가 특정 절리 등을 따라 빠른 속도로 지하 300 m 이하까지 침투한 것으로 보인다. 특히 방사성폐기물 처분부지 선정에 있어 지표환경과 단기간 내에 유통할 수 있는 이러한 장소는 반드시 피해야 할 것으로 생각되며, 이러한 결과는 물리탐사 등의 기법을 사용하는 대신 지구화학적인 방법을 통하여 특정 불연속면의 위치를 파악할 수 있는 가능성을 제시하는 것이라 할 수 있다. 한편 G34 그룹은 341~607 mg/l의 높은 TDS를 갖고 있으며 음이온 조성에 있어 매우 높은  $\text{Cl}^-$  비를 보이고 있음이 특징적이다. 이 그룹에 대한 설명은 두 가지의 가능성으로 요약된다. 우선 채수 및 분석 단계에서 유입된 외부 기원의 염이 용해되었을 가능성, 그리고 지하 심부로 가며  $\text{Cl}^-$  함량이 증가하는 추세로 미루어 볼 때 다른 심부지하수보다도 자연적인 물-암석반응을 많이 거쳤을 가능성이 그것이다. 두번째 가능성이 사실일 경우, G34 그룹은 화강암질암에서 시간에 따라 지하수가 진화하는 방향의 최종단계가 될 것이다.

이상의 특이한 조성을 갖는 각 시료를 제외한 일반적인 시료의 분석 결과를 Piper's diagram에 도시한 결과(Figure 3), 지표수에서 천부지하수, 중간지하수, 심부지하수로 가며 용존이온의 조성에 변화가 발생함이 관찰된다. 변화의 경향은 초기에  $\text{Ca}^{2+}$ -( $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ) 또는  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$  유형에서 시작하여 점차  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$  유형을 거친 후 최종적으로  $\text{Na}^+$ - $\text{HCO}_3^-$  또는  $\text{Na}^+$ -( $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ ) 유형으로 진화하고 있다.

용존 양이온을 구성하는 주된 두 가지 이온은  $\text{Na}^+$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 로써 이들의 거동은 심부에서의 물-암석반응에 대한 정보를 알려주는 중요한 지표가 될 수 있다. 심도에 따라 통계적으로 유의하게 그 함량이 증가하는 TDS를 반응의 척도로써 설정하고 이에 대한  $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$  몰비를 도시하여 본 결과(Figure 4), 지표수 및 천부, 중간지하수에서는 대체로 TDS가 증가함에 따라 비값이 감소하는 경향을 보인다. 그러나 심부지하수에서는 반대로 비값이 증가하여 약 300 mg/l 이상의 TDS 범위에서는 Figure 4의 화살표가 가리키는 방향으로 거의 1에 근접하고 있다. 이같은 사실은 중간지하수의 심도까지는 물-암석반응의 결과  $\text{Ca}^{2+}$ 가 주로 물 속으로 공급되는 양이온인데 반하여 심부지하수에서는  $\text{Na}^+$ 가 주로 공급되고 있음을 나타낸다. 이는 대략 300 m를 기준으로 그보다 깊은 심도에서는 방해석의 침전으로 용존  $\text{Ca}^{2+}$ 는 감소하고 사장석의 용해에 의하여  $\text{Na}^+$ 는 증가하고

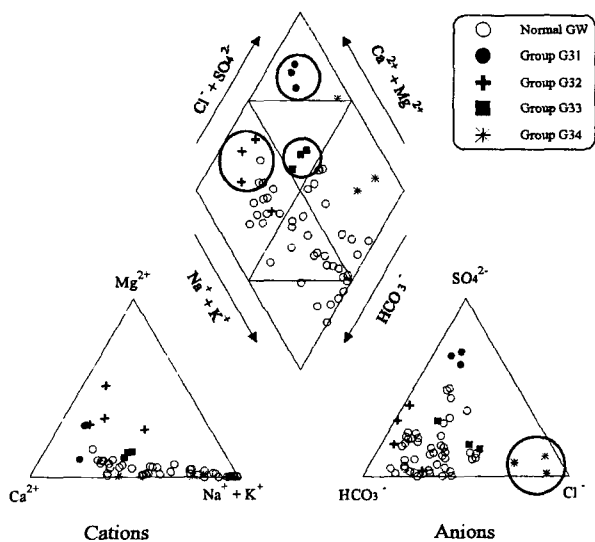


Figure 2. Chemical compositions of the groundwaters from depth deeper-than 300 m in the granitic region on the Piper's diagram. GW: groundwater.

있음을 지시한다.

양이온교환반응에 의하여 지하수 중의  $Ca^{2+}$ 가 열극 내 점토 표면의  $Na^+$ 를 치환함으로써, 지하수 중에  $Ca^{2+}$ 는 결핍되고  $Na^+$ 는 부화되는 결과가 나올 수 있다. 그러나 양이온교환반응만으로는  $Na^+$ 의 상대함량이 증가하는 동시에 TDS도 같이 증가하는

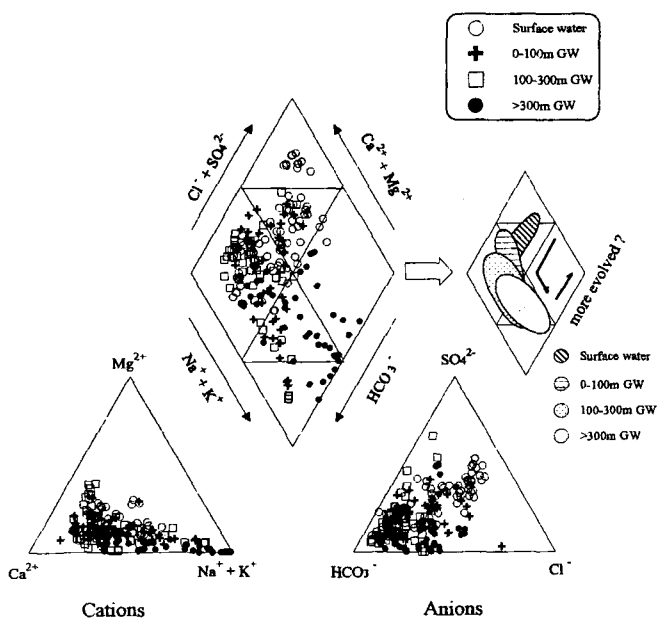


Figure 3. Chemical compositions and evolution of the water samples in the granitic region on the Piper's diagram. GW: groundwater.

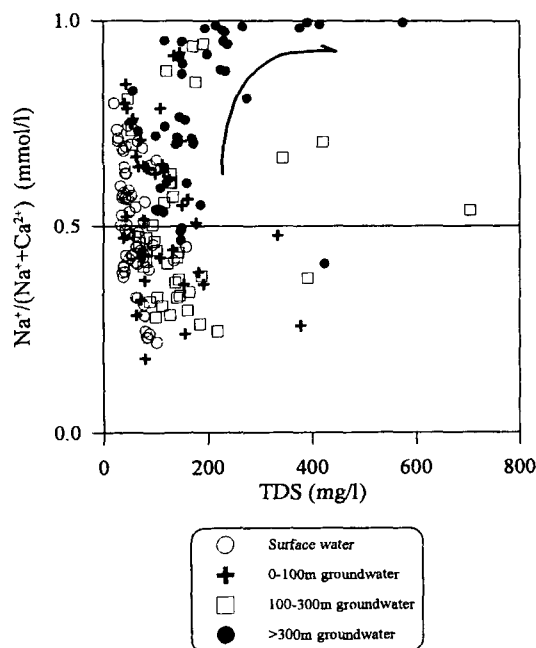


Figure 4. The ratio of sodium to the sum of sodium and calcium concentrations (mmol/l) plotted against TDS for the water samples in the granitic region. The relative concentrations of sodium in deep groundwater increase as indicated by arrow.

현상을 설명할 수 없다. 따라서 양이온교환반응이 전혀 발생하지 않았다고 볼 수 없으나 이것이 심부지하수의 화학적 특성을 설명하는 주도적인 반응이라고 할 수 없다.

TDS에 대한 방해석의 포화지수, pH,  $Ca^{2+}$  함량변화 등을 고찰해 보았다(Figure 5).

지표수 및 천부지하수의 대부분은 방해석에 대하여 불포화상태에 있으므로 방해석을 용해, 물 속으로  $Ca^{2+}$ 를 공급하는 환경에 있다. 그러나 심부지하수의 대부분은 포화평형상태 또는 과포화상태에 있어 방해석의 침전이 예상되는 바이며 불포화상태에 있는 시료도 평형선에 근접하고 있어 더 이상 활발한 방해석 용해는 발생하지 않고 있는 것으로 판단된다. 중간지하수는 천부지하수와 심부지하수 사이의 점이적인 성격을 띤다.

pH의 경우, 지표수 및 천부지하수에서 중간지하수, 심부지하수로 오며 점차 상승하다가(방해석 용해) TDS가 높은 심부지하수에서 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 그러나 Figure 5에서 pH의 거동은 명확한 도식적인 형태를 나타내지 않는데, 이는 수소이온이 방해석의 용해 및 침전에만 관여하는 것이 아니고 사장석 등의 알루미늄규산염 광물의 용해 및 이차광물의 형성 등에도 참여하기 때문으로, 방해석이 과포화상태에 있음에도 불구하고 pH가 계속 상승한다면 이는 사장석의 용해에  $H^+$

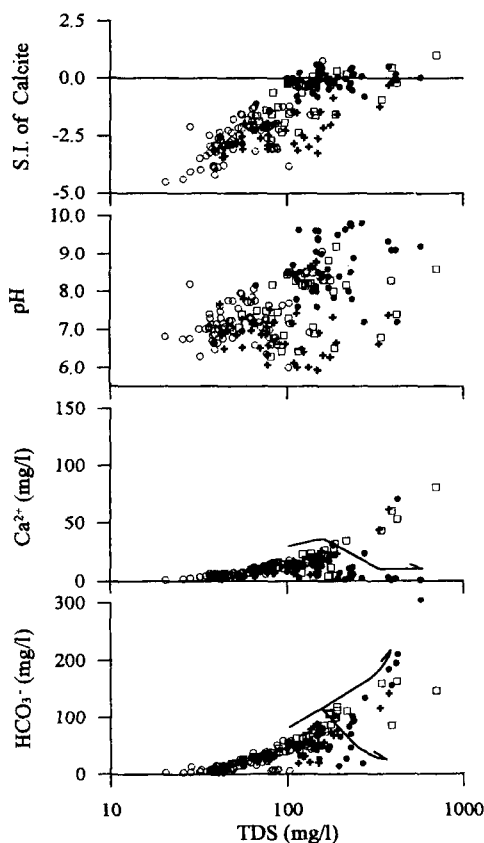


Figure 5. Calcium and associated factors plotted against TDS concentrations for the water samples in the granitic region. Arrows in this Figure indicate the representative trends of  $Ca^{2+}$  and  $HCO_3^-$  behaviours. S.I. means saturation index. The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

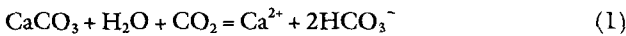


가 소모되기 때문일 것이다.

Ca<sup>2+</sup>는 방해석이 용해상태에 있을 때에는 함량이 증가하다가 방해석이 침전상태에 이르게 되면 그 함량이 크게 감소하는 경향을 보임으로써, 방해석의 용해 및 침전이 Ca<sup>2+</sup>의 거동을 조절하는 매우 중요한 요인임을 확인할 수 있다. 그러나 방해석의 포화지수 분포를 보면 모든 심부지하수가 방해석을 침전시키는 환경은 아니며 일부는 여전히 불포화상태에 있음을 알 수 있고, 이 점을 감안할 때 Ca<sup>2+</sup> 급감의 원인에는 방해석 침전 외에도 다른 부수적인 원인이 존재할 것으로 생각된다. 이에 대한 가장 가능성이 있는 기제(mechanism)는 smectite 형성으로서 풍화산물인 smectite가 형성될 때 용존 Ca<sup>2+</sup>가 광물 내로 투입되기 때문이다.

한편 방해석 침전에 의하여 Ca<sup>2+</sup> 함량이 감소할 때 동시에 감소하여야 하는 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우, 심부지하수에서 두 가지의 경로를 따르는 것으로 보인다(Figure 5). 즉 지표수 및 천부지하수에서 계속 증가하던 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>는 Ca<sup>2+</sup> 함량이 감소하기 시작하는 동일한 지점에서 Ca<sup>2+</sup>와 동시에 감소하는 경향과 Ca<sup>2+</sup> 거동과 관계없이 계속적으로 증가하는 경향의 두 갈래로 구분되어 진행되는 양상을 보인다.

방해석의 용해 및 침전에 의해서만 Ca<sup>2+</sup> 및 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 함량이 규제된다면 Eq.1에 의하여 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup> 몰비가 약 2로 유지되어야 한다.



그러나 실제로 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ca<sup>2+</sup> 몰비는 지표수 및 천부지하수의 경우 다소간의 분산은 있지만 대체로 2를 기준하여 큰 변이를 보이지 않는 반면, 특히 심부지하수에서는 TDS가 높을수록 증가하다가 최대 100배가 넘는 비값까지 나타난다(Figure 6). 방해석이 침전됨에도 불구하고 이처럼 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 계속적으로 증가하기 위해서는 빠져나가는 양 이상의 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 공급되어야 하며 이러한 탄소의 공급원으로는 CO<sub>2</sub>가 가장 가능성이 있다. Figure 6의 TDS와 계산된 CO<sub>2</sub> 분압 관계에서 보듯이 대부분의 심부지하수는 반응이 진행되며 CO<sub>2</sub> 공급이 차단된 상태에서 소모되므로 분압이 매우 낮아지나 일부 심부지하수의 CO<sub>2</sub> 분압은 여전히 높은 것을 알 수 있다. 현재 이러한 CO<sub>2</sub>의 공급원에 대하여 특정한 규명을 내리기는 어렵지만, 가능한 원인으로는 높은 CO<sub>2</sub> 분압을 가지고 있는 토양층 및 천부로부터의 빠른 유입 또는 기원을 알 수 없는 지하 심부로부터의 상승 등을 들 수 있다.

심부지하수에서 통계적으로 높은 함량을 나타내는 Na<sup>+</sup>의 원인은 조암광물인 사장석의 용해로 판단되나, 심부지하수에서의 Na<sup>+</sup>가 Cl<sup>-</sup>과 함께 매우 부화되고 있는 점으로 보아 그 기원이 유체포유물로부터 누출된 염수일 가능성을 완전히 배제할 수는 없다(Nordstrom *et al.*, 1989(a), (b)). 이를 확인하기 위하여, 미국 Climax 광산의 석영 및 형석 내에 포획된 유체포유물(Hall *et al.*, 1974) 및 Mississippi-Valley형 광산의 형석 및 섬아연석 내에 포획된 유체포유물(Roedder *et al.*, 1963)을 분석한 결과에서 Na<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>의 값을 취하여 연구 대상 시료의 Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>관계도에 표시하였다(Figure 7). Climax 광산의 유체포유물은 primary/pseudosecondary inclusion 및 secondary inclusion이

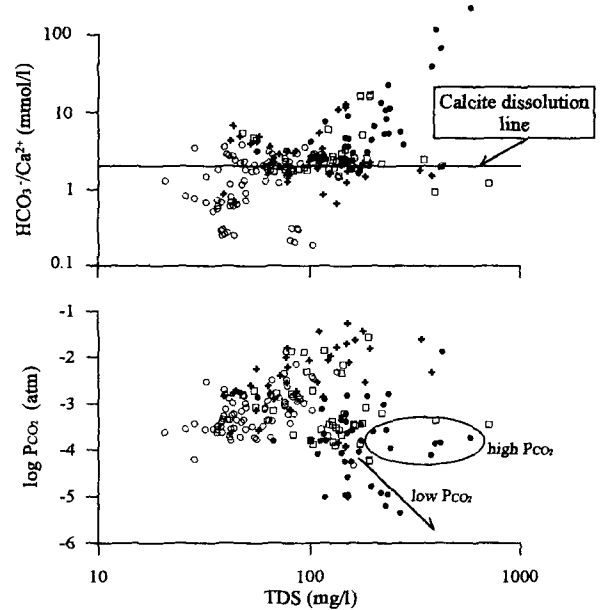
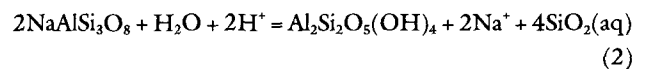


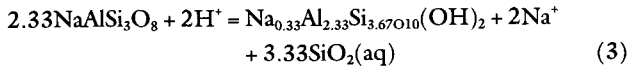
Figure 6. The ratio of bicarbonate to calcium concentrations and partial pressure of carbon dioxide plotted against TDS concentrations for the water samples in the granitic region. Distribution of partial pressure of carbon dioxide in deep groundwaters shows two different trends. The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

며 Cl/Na 몰비는 0.424~0.770의 범위 내에 위치한다. Mississippi-Valley형 광산의 유체포유물은 대부분 'primary inclusion'이며 Cl/Na 몰비는 1.18~1.44로써 Climax의 유체포유물에 비하여 Na에 대한 Cl 함량이 높은 특징을 보인다. 심부에서 유체포유물이 누출되어 상대적으로 매우 '희석된' 지하수에 혼합되었다면 Figure 7의 '단순희석영역(simple dilution area)'인 C 및 M 영역 내에 위치하여야 할 것이나 국내의 심부지하수는 모두 이에 비해 훨씬 낮은 Cl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup> 비를 보이고 있다. 스웨덴 Stripa 지역의 화강암질암 심부에서 나타나는 높은 염수의 기원은 유체포유물의 누출인 것으로 제시되며(Nordstrom *et al.*, 1989(b)) 이 지역 심부지하수의 Cl/Na 몰비를 Figure 7에 도시하면 M 영역 내에 위치함으로써 이러한 사실을 뒷받침한다. 따라서 국내 화강암질암내 지하수의 Na<sup>+</sup> 기원은 유체포유물 누출보다는 사장석의 용해가 주도적인 기원일 가능성이 더욱 크다고 할 수 있다.

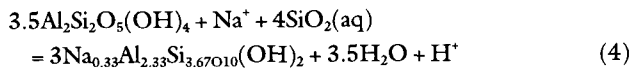
사장석의 용해는 구성성분을 모두 물 속으로 투입시키는 조화용해(congruent solution)가 아니라 이차 점토광물을 형성하며 금속이온 및 SiO<sub>2</sub>(aq)를 용탈시키는 비조화용해(incongruent solution)이다. 다음 Eq.2에 의해 2몰의 사장석이 1몰의 kaolinite로 풍화되면 2몰의 Na<sup>+</sup>와 4몰의 SiO<sub>2</sub>(aq)를 생성한다.



2.33몰의 사장석이 직접 1몰의 smectite를 형성하는 경우라 하더라도 2몰의 Na<sup>+</sup>와 3.33몰의 SiO<sub>2</sub>(aq)를 생성하므로 Na<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub>(aq) 몰비는 kaolinite로 풍화되는 경우와 크게 다르지 않다(Eq.3).



따라서 사장석이 단순히 kaolinite로 풍화되는 경우 Figure 7의  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+/\text{SiO}_2(\text{aq})$  관계도에 설정한 직선 상에 도시되어야 하나 실제로는 심부지하수에서 이보다 훨씬 큰 비값을 갖고 있다. 이는 사장석의 용해에 의하여 물 속으로 투입되는  $\text{Na}^+$ 와 비례하여  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 가 공급되고 있지 않음에 기인하며  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 가 이처럼 계속적으로 공급되지 않는 이유는 Eq.4와 같은 kaolinite와 smectite 간의 반응에 의한 것이다. 실제로  $\text{Na}^+$ 와  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 의 절대함량 관계를 살펴보면,  $\text{Na}^+$ 가 증가함에 따라 지표수 및 천부지하수에서는  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ 가 같이 증가하다가 일정한 점 이후 감소하며 결국에는  $\text{Na}^+$ 의 증가에 관계없이 거의 일정한 함량을 유지하는 경향을 보인다.



Eq.3, 4에  $\text{H}^+$ 의 공급원으로  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 를 추가시킨 Eq.5, 6에 의하면 사장석이 kaolinite 또는 smectite로 변할 때 물 속으로 공급되는  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  몰비는 1이 되어야 할 것이다.

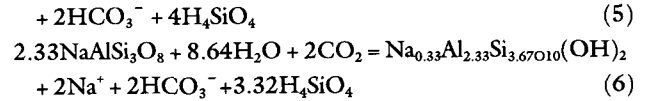


Figure 7에 의하면,  $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$  몰비는 지표수 및 천부지하수에서 매우 높은 값을 보이고 있으며 이러한 현상은 낮은 심도에서 물 속으로 공급되는  $\text{HCO}_3^-$ 가 사장석의 용해에서 비롯된 것이 아니고 주로 방해석의 용해에 기인한 것이기 때문이다 (Figure 6 참조). 그러나 일부 중간지하수 및 대부분의 심부지하수에서는 Eq.5, 6의 결과와 동일하게 1 내외의 비값을 보이고 있어, 방해석이 침전되거나 활발히 용해되지 않는 환경인 심부에서는  $\text{CO}_2$ 가 사장석을 용해시킴으로써  $\text{HCO}_3^-$ 를 공급하고 있음을 나타낸다.

$\text{Mg}^{2+}$ 는 심부지하수에서 함량이 도리어 낮아지는 경향을 보이는 유일한 주성분 양이온이다. 용존  $\text{Mg}^{2+}$ 의 제거원인의 하나로 고려될 수 있는 Mg-산화물, 수화물 및 탄산염광물 등의 침전 가능성을 살펴보기 위하여 수할석, magnesite 및 백운석에 대한 포화지수를 구하였다(Figure 8). 심부지하수의 pH는 최대 9.8 까지 이르는 매우 염기성인 환경이므로 특히 수할석 등의 침전 가능성이 높아진다. 그러나 Figure 8에 나타났듯이 pH 증가에 따라 백운석의 포화지수만 포화평형 상태에 접근할 뿐 다른 두 광물은 모두 불포화상태에 있으므로  $\text{Mg}^{2+}$ 가 이들 광물로 침전되며 물 속에서 제거되지는 않는 것으로 보인다.  $\text{Mg}^{2+}$ 가 물로부터 소모되는 다른 기체, 즉 흑운모가 녹니석 및 질석(vermiculite)으로 변질되는 과정 중에 포함됨으로써 제거되는 기체도  $\text{Mg}^{2+}$

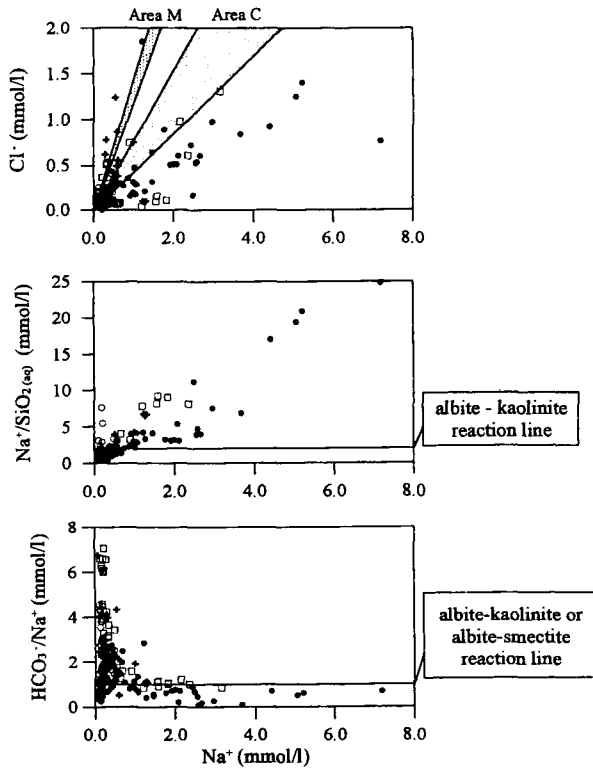


Figure 7. The relationships between sodium and chloride, dissolved silica and bicarbonate concentrations for the water samples in the granitic region. Area M and C indicate simple dilution areas of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits (Roedder *et al.*, 1963) and Climax Mine (Hall *et al.*, 1974), respectively. The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

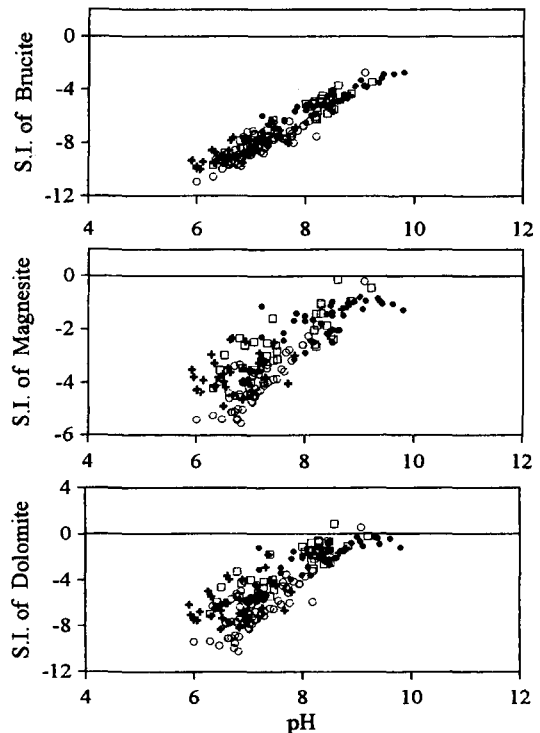
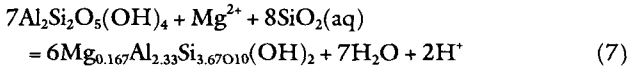


Figure 8. Saturation indices (S.I.) of some Mg-minerals plotted against pH for the water samples in the granitic region. The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

감소의 원인이 되기에는 그 규모가 작은 것으로 판단된다. 결론적으로 가장 가능성이 큰 기제는 일차 형성된 kaolinite가 용존  $Mg^{2+}$ 의 활동도(activity)가 증가함에 따라 다른 점토류(illite나 smectite)를 형성할 때 선택적으로  $Mg^{2+}$ 를 포획하는 경우이다 (Eq.7).



이들 주·부성분 양이온( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ )의 조성이 smectite 또는 illite의 형성과정에 의해 영향을 받는지를 확인하기 위하여 열역학적 자료에 기초한 상안정도상에 도시하여 본 결과 (Figure 9), 대부분의 심부지하수는 smectite 또는 illite의 안정 영역 및 이들과 kaolinite의 평형경계상에 도시됨으로써 주어진 환경에서 열역학적으로 생성가능함을 나타내었다.

결과적으로 대부분의 심부지하수가 smectite 및 illite를 형성하는 조건에 있는 것은 심부지하수에서 나타나는  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 의 분포 특성이 다음과 같은 원인에 의해 설명될 수 있음을 나타낸다.

$Ca^{2+}$ 의 경우 방해석 및 사장석 등의 용해에 의해 물 속으로 다량 공급되나 심부로 가며 방해석 포화선을 초과하여 방해석이 침전되는 한편 smectite를 형성하면서 점차 그 함량이 유지된다.  $K^+$ 는 앞에서 밝혔듯이 카리장석이 사장석에 비해 용해되는 속도가 느리고 특히 Figure 9에서 보듯이 일부 심부지하수는 일차광물인 미사장석 및 백운모의 안정영역에 근접해 있어 용해에 의

해 물 속으로 활발히 용탈되지 못함을 나타내 전체적으로 공급되는 양이 적은데다 공급된  $K^+$ 도 illite를 형성하면서 소비되어 그 함량이 유지되는 것으로 판단된다.  $Mg^{2+}$ 의 경우, 특히 화강암질암에서  $Mg^{2+}$ 를 물 속으로 공급할 수 있는 기원이 되는 광물의 존재량이  $K^+$ 에 비해 적고, smectite를 형성하며 물로부터 제거되는 것 외에 부수적으로 이온교환반응으로 인하여 점토광물 내로 포획되기 때문에 심부지하수에서 그 함량이 감소하는 것으로 생각된다.  $Na^+$ 의 함량이 심부지하수에서 증가하는 이유는 smectite를 형성할 때  $Na^+$ 가 소모되는 동역학적 속도에 비해 사장석이 용해되며 공급되는 속도가 더 빠르기 때문일 것이다. 또한 Figure 9의 Na-계에서 보듯이 다른 양이온에 비하여 상대적으로 아직 kaolinite 안정영역에 있는 지하수가 많은 점도 심부지하수에서  $Na^+$  함량이 계속 증가하는 한 설명이 될 수 있다.

이상과 같이 제안된 기제(mechanism)를 확인할 수 있는 증거는 관찰된 화학조성의 자료 이외에는 없지만 용존성분의 거동과 열역학적 안정성을 결합하여 고찰해 볼 때 심부지하수에서 나타나는 수리지구화학적 특성의 원인을 설명하는데 있어 가장 가능성있는 기제인 것으로 판단된다.

한편, 국내 화강암질암의 심부지하수에서  $Na^+$  함량이 증가함에 따라 형식의 포화지수는 평형상태를 나타내므로(Figure 10) 용존 F<sup>-</sup>의 거동은 형식의 용해도에 의해서만 주로 조절되는 것으로 판단하기 쉽다. 형식은 열극충진물질로 흔히 발견되는 광물이며 실제로 브라질의 Osamu Utsumi 광산과 Morro do Ferro 지역에 대한 수리지구화학적 연구에서는 형식의 용해가 용존  $Ca^{2+}$  및 F<sup>-</sup>의 거동을 조절하는 것으로 보고된 바 있다(Nordstrom et al., 1990). 그러나 Figure 10에서 보듯이 심부지하수에서

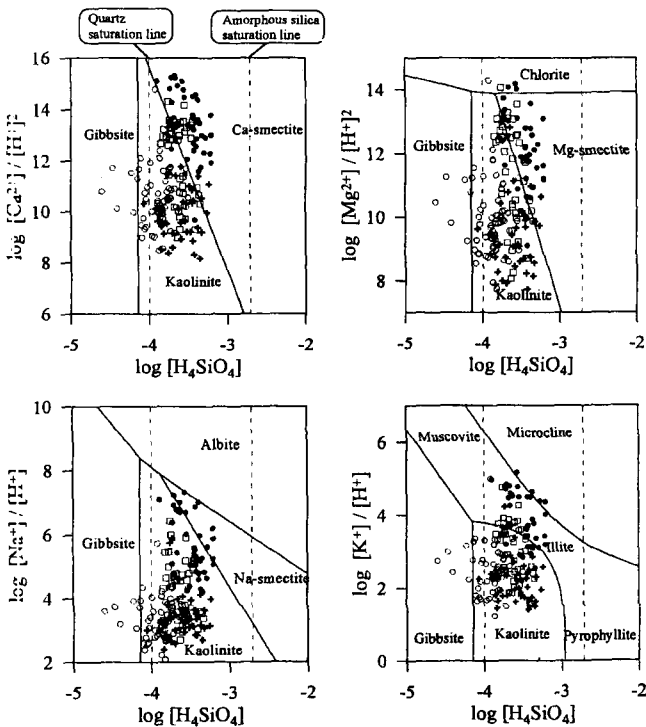


Figure 9. Stability diagrams in the Ca-, Mg-, Na-, and K-systems for the water samples in the granitic region at 298 K and 1 atm. The boundaries between each phases are by Helgeson (1969) except for muscovite (Nesbitt, 1977). The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

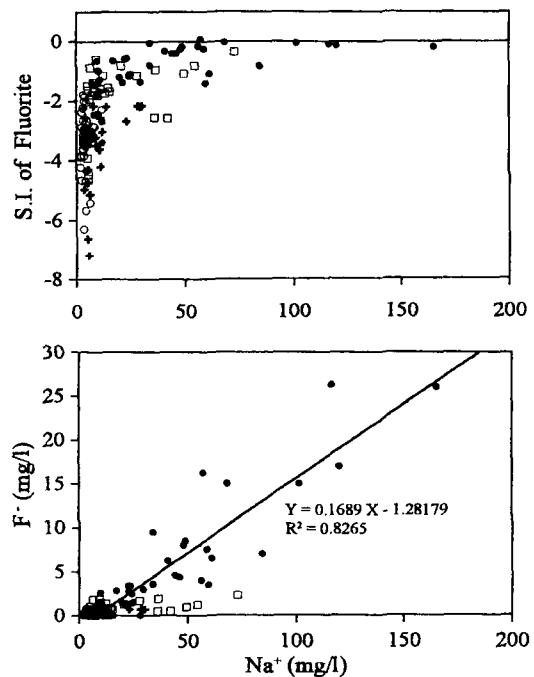


Figure 10. Saturation indices (S.I.) of fluorites and fluoride concentrations plotted against sodium concentrations for the water samples in the granitic region. The symbols in this Figure have the same meanings as Figure 4.

Na<sup>+</sup> 함량 증가에 따라 F<sup>-</sup> 함량은 약 0.83의 좋은 결정계수로 함께 증가하고 있으므로 F<sup>-</sup>와 Na<sup>+</sup>는 상호 밀접한 관계가 있는 것으로 여겨지며 따라서 F<sup>-</sup>의 거동이 단순히 형식의 용해도에 의하여만 결정된다고 단정할 근거는 없다.

형식을 형성하는 것 이외에 F는 화강암질암의 조암광물인 흑운모나 각섬석 또는 인회석의 OH기를 치환하여 주로 존재한다. 또한 화강암질 용융체에서 F는 반경(1.33 Å)이 O<sup>2-</sup>의 반경(1.40 Å)과 비슷하기 때문에 대개 Si-O 체인을 파괴하고 Si-F 결합을 형성하며(Buerger, 1948), SiO<sub>2</sub>/alkali 비가 감소함에 따라 Si 보다는 오히려 Na 또는 Ca와 같은 용융체 내의 다른 성분과 더 잘 결합되기도 하는 것으로 알려져 있다(Kogarko *et al.*, 1968). 따라서 심부 화강암질암에서 나타나는 F<sup>-</sup>는 형식의 용해 그리고/또는 흑운모 및 각섬석을 비롯한 규산염광물이나 인회석 용해에 의해 지하수 중으로 용탈되는 것으로 판단된다.

### 결 론

국내 화강암질암 대수층에서 pH 및 TDS는 심도에 따라 증가함으로써 심부로 갈수록 물-암석반응을 많이 거친 물이 존재함을 나타낸다. 또한 낮은 심도의 지하수에서는 Ca<sup>2+</sup>가 가장 함량이 높은 양이온인 반면, 심도가 증가할수록 Na<sup>+</sup>의 함량이 풍부해진다. 용존물질의 상호거동 및 포화지수 등을 통하여 살펴본 결과, 이러한 원인은 천부지하수에서는 방해석의 용해가 지하수의 조성을 조절하는 주된 반응이었으나 중간지하수를 거치면서 포화상태에 이르러 광물상으로 침전되고 심부지하수에서는 사장석의 용해가 주도적인 반응으로 작용하기 때문이다. 이러한 변화는 지하수의 조성이 초기의 Ca<sup>2+</sup>-(Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 또는 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 유형에서 시작하여 점차 Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 유형을 거친 후 최종적으로 Na<sup>+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 또는 Na<sup>+</sup>-(Cl<sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 유형으로 진화하게 한다. 심부지하수에서 나타나는 높은 Na<sup>+</sup> 함량의 원인 중 유체포유물의 누출 가능성은 희박한 것으로 나타났으나 이러한 판단은 국내 유체포유물에 대한 화학분석 결과를 대입할 수 있다면 더욱 정확히 밝혀질 것이다. 한편 중간 및 심부지하수의 심도 범위에서는 방해석의 포화와 사장석의 용해 이외에 용존 SiO<sub>2</sub>(aq) 함량을 유지시키는 다른 기체가 작용하며 이는 kaolinite-smectite 또는/그리고 kaolinite-illite 평형반응일 가능성이 매우 크다. 이러한 사실은 열역학적 상안정도를 통하여 확인되며, 이는 심부지하수에서 Mg<sup>2+</sup> 및 K<sup>+</sup>의 함량이 감소 또는 유지되는 주된 원인이 이들 점토광물의 형성에 있음을 나타낸다.

### 사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 94-0703-06-01-3)의 일부로서 연구비를 지원하여 준 재단측에 감사하며 화학분석에 협조하여준 한국과학재단 지정 전략광물자원연구센터에 감사드립니다.

### 참고문헌

김선준, 안종성, 1993, 편마암 지역에서 열극을 통한 지하수의 유동

특성에 대한 환경동위원소적 연구, 한국자원공학회지, 30, p. 474-480.

이영엽, 1995, 고준위 방사성폐기물 처분 기술개발 현황, 자원환경지질, 28, p. 279-286.

이종운, 김선준, 전용원, 1996, 영천도수터널 주변 지하수의 수리지구화학, 한국자원공학회지, 33, p. 210-224.

전용원, 1995, 중·저준위 방사성폐기물 처분가능 부지의 자연방벽 역할에 대한 수리지구화학적 연구, 한국과학재단 특정기초연구 제4세부과제 제1차 중간보고서 94-0703-06-01-3, p. 282-389.

전용원, 김선준, 1996, 중·저준위 방사성폐기물 처분장의 수리지구화학적 안정성 확보를 위한 현장 연구, 한국학술진흥재단 자유공모과제 결과보고서 01-E-0210, 66p.

전효택, 1995, 옥천음료(주), (주)옥천계르마의 먹는샘물 원수 개발 대상지역에 대한 암석의 현미경분석 및 토양, 자연수의 물리·화학적 분석, 서울대학교 공과대학 부설 에너지·자원신기술연구소, 30p.

정찬호, 김수진, 고용권, 1994, 편마암 열극에서의 물-암석 상호반응에 의한 점토광물 생성, 한국광물학회지, 7, p. 49-61.

정찬호, 고용권, 김수진, 김천수, 1995, 삼광광산 편마암에서의 수리지구화학 및 물-암석 상호반응, 지질학회지, 31, p. 91-105.

Angino, E. E., 1977, High-level and long-lived radioactive waste disposal, Science 198, 4320, p. 885-890.

Buerger, M. J., 1948, The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hydroxyl, Am. Mineral., 33, p. 744-747.

Eggleton, R. A., 1986, The relation between crystal structure and silicate weathering rates, In Rates of chemical weathering of rocks and minerals, Colman, S. M., and Dethier, D. P., eds., Academic Press, Florida, p. 21-40.

Fritz, P., Fontes, J.-Ch., Frapce, S. K., Louvat, D., Michelot, J.-L. and Balderer, W., 1989, The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa, Geochim. Cosmochim. Acta, 53, p. 1765-1775.

Greenberg, A. E., Clesceri, L. S. and Eaton, A. D., eds., 1992, Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed., American Public Health Association, 1010p.

Hall, W. E., Friedman, I. and Nash, J. T., 1974, Fluid inclusion and light stable isotope study of the Climax molybdenum deposits, Colorado, Econ. Geol. 69, p. 884-901.

Hall, G. E. M., Bonham-Carter, G. F., Horowitz, A. J., Lum, K., Lemieux, C., Quemerai, B. and Garbarino, J. R., 1996, The effect of using different 0.45 μm filter membranes on 'dissolved' element concentrations in natural waters, Applied Geochem., 11, p. 243-249.

Helgeson, H. C., 1969, Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures, Amer. J. Sci., 267, p. 729-804.

Kogarko, L. N., Krigman, L. D. and Sharudilo, N. S., 1968, Experimental investigations of the effect of alkalinity of silicate melts on the separation of fluorine into the gas phase, Geochim. Int., 5, p. 782-790.

Krauskopf, K. B., 1988, Radioactive waste disposal and geology, Chapman and Hall, London, 145p.

Macdonald, I., Frapce, S. K. and Fritz, P., 1987, Groundwater

- flow regimes associated with deep mines at Yellowknife, North West Territories, Canada, Tech. Rept. to AECL, Waterloo Research Inst., manuscript, 55p.
- Nesbitt, H. W., 1977, Estimation of the thermodynamic properties of Na-, Ca- and Mg-beidellites, *Canadian Mineralogist*, 15, p. 22-30.
- Nesbitt, H. W. and Young, G. M., 1984, Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 1523-1534.
- Nordstrom, D. K., 1977, Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, p. 1835-1841.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Donahoe, R. J. and Whittemore, D., 1989(a), Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 1727-1740.
- Nordstrom, D. K., Lindblom, S., Donahoe, R. J. and Barton, C. C., 1989(b), Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, p. 1741-1755.
- Nordstrom, D. K., Puigdomenech, I. and McNutt, R. H., 1990, *Geochemical modelling of water-rock interactions at the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Po os de Caldas, Brazil*, SKB Technical Report 90-23, 33p.
- Roedder, E., Ingram, B. and Hall, W. E., 1963, Studies of fluid inclusions III: Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram range, *Econ. Geol.*, 58, p. 353-374.
- Saxena, R. K., 1984, Surface and groundwater mixing and identification of local recharge-discharge zone from seasonal fluctuations of oxygen-18 in groundwater in fissured rock, *Proc. IAHS Symp.*, Sept. 1984, Uppsala, IAHS public, No.150, p. 419-428.