

중원 지역 탄산수의 지구화학적 진화

고용권* · 윤성택** · 김천수* · 최현수* · 김건영*

Geochemical Evolution of CO₂-rich Groundwater in the Jungwon Area

Yong-Kwon Koh*, Seong-Taek Yun**, Chun-Soo Kim*,
Hyen-Su Choi* and Geon-Young Kim*

ABSTRACT: Two different types of deep groundwaters occur together in the Jungwon area: CO₂-rich water and alkali water. Each water shows distinct hydrogeochemical and environmental isotopic characteristics. The CO₂-rich waters are characterized by lower pH (6.0~6.4), higher Eh (25~85 mV) and higher TDS content (up to 3,300 mg/l), whereas the alkali type waters have higher pH (9.1~9.5), lower Eh (-136 ~ -128 mV) and lower TDS content (168~254 mg/l). The CO₂-rich waters (P_{CO2}=up to 1 atm) were probably evolved by the local supply of deep CO₂ during the deep circulation, resulting in enhanced dissolution of surrounding rocks to yield high concentrations of Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ and HCO₃⁻ under low pH conditions. On the other hand, the alkali type waters (P_{CO2}=about 10^{-4.6} atm) were evolved through lesser degrees of simple water/rock (granite) interaction under the limited supply of CO₂. The alkali waters are relatively enriched in F⁻ (up to 14 mg/l), whereas the F⁻ concentration of the CO₂-rich water is lower (2.2~4.8 mg/l) due to the buffering by precipitation of fluorite. The oxygen-hydrogen isotopes and tritium data indicate that compared to shallower and younger waters (shallow groundwaters and surface waters) with heavier O-H isotopic composition ($\delta^{18}\text{O} = -9.5 \sim -7.8\%$), two different types of deep groundwaters (<1.0 TU) were both derived from pre-thermonuclear (more than 40 years old) meteoric waters with lighter O-H isotopic composition ($\delta^{18}\text{O} = -10.5 \sim -9.4\%$) and have evolved through prolonged water/rock interaction. The CO₂-rich waters also show some degrees of isotopic re-equilibration with CO₂ gas. The $\delta^{34}\text{S}$ values of dissolved sulfates (+24.2~+27.6‰) in the CO₂-rich waters suggest the reduction of sulfate by organic activity at depths. The carbon isotope data show that dissolved carbon in the CO₂-rich waters were possibly derived either from dissolution of calcite or from deep CO₂ gas. However, strontium isotope data indicate that Ca in the CO₂-rich waters were derived mainly from plagioclase in granite, not from hydrothermal calcites.

서 론

충북 증원군 능암리에 소재한 대화광산은 황화광물을 수반하는 열수 W-Mo 광상으로서 큰 결정의 회중석 (scheelite)의 산출지로서 널리 알려져 있으며 (Bancroft, 1979), 광화작용과 열수계에 대하여 여러 연구가 수행된 바 있다 (Park, Choi, 1974; So *et al.*,

1983; 김덕래, 1985; Shelton *et al.*, 1987). 최근에 본 지역은 CO₂ 가스의 다량 용출과 이에 수반된 갈색 탄산염의 침전을 특징적으로 나타내는 탄산 온천 지역으로서 주목받고 있다. 본 지역의 탄산 온천수는 화강암 지역에서 산출되며 30°C 내외의 채수 온도와 약 6.0의 pH를 보이고 총용존이온 함량 (TDS)은 3.3 g/l까지 달한다. 온천공 조사 자료에 의하면 탄산수 산출 지역의 지열 구배는 약 3°C/100 m이다 (Yum, 1993).

최근 국내 부존 지하수에 대한 지구화학적 연구가 꾸준히 증가하고 있지만, 탄산수의 특성과 진화에 대해서는 충분한 연구가 수행되지 못하고 있다. 반면, 본

* 한국원자력연구소 (Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea)

** 고려대학교 지구환경과학과 (Department of Earth & Environmental Sciences, Seoul 136-701, Korea)

지역의 탄산수에 대하여는 지구화학적 연구가 비교적 활발히 진행된 바 있다 (Yum, 1993; Choi, 1998; Yun *et al.*, 1998). 기존 연구자들은 중원지역 탄산수의 기원에 대하여 주변 지역 1 km 이내에서 산출되는 대화 및 돈산 W-Mo 광상을 결부시켜, 순환 지하수가 황화 광물을 산화시키고 낮은 pH 조건을 유도함으로써 탄산염 광물과 규산염 광물의 용해를 촉진한 결과로 해석한 바 있다 (Choi, 1998; Yun *et al.*, 1998). 그러나 탄산수의 기원과 진화에 대해서는 아직까지 명확한 이해가 불충분하며, 특히 최근 추가 수집된 여러 지구화학 및 동위원소 자료는 기존 해석 결과와 잘 부합되지 않아 재해석을 필요로 하고 있다.

지하수의 지구화학적 진화 과정은 체류시간, 유동성, 초기 유체의 성분, 반응 물질의 분포와 성분 차이 등 다양한 요인에 의해 변화된다. 특히 복잡한 진화 경로를 갖는 탄산수의 경우는 용질의 비보전성 때문에, 화학분석 결과만으로 그 기원과 진화를 해석하기에는 한계가 있다. 이러한 경우, 동위원소 자료를 활용함으로써 용질의 기원, 혼합과정, 체류시간, 함양지역 등에 대한 정보를 얻을 수 있다. 특히, 산소 및 수소동위원소

는 지하수의 혼합과정과 함양지역 및 체류시간에 대한 정보를 제공해 주며 (IAEA, 1978, 1981), 탄소 및 황 동위원소는 용존 탄소 및 황의 기원과 진화 규명에 매우 유용하다 (Fritz, Fontes, 1980, 1986, 1989). 긴 반감기를 갖는 Sr의 동위원소비는 광물 침전이나 양이온 교환반응 등에 의해 변화하지 않기 때문에 지하수의 진화 해석에 매우 유용하게 활용되고 있다 (Faure, 1986; Johnson, Depallo, 1992; Bullen *et al.*, 1996).

본 연구는 국내에 부존하는 유형별 지하수의 지구화학적 특성에 대한 전반적 이해를 위하여 수행되었다. 특히 수리화학 자료와 더불어 각종 동위원소 ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, tritium) 자료의 해석 기술을 적용함으로써, 연구 지역에 산출되는 탄산수의 진화과정과 수문지구화학적 성인에 대한 재해석과 새로운 모델을 제시하고자 수행되었다.

주변 지질

중원지역의 지질과 대화 및 돈산 W-Mo 광상의 지하 화학 자료는 기존 문헌에 상세히 기재되어 있다 (Park,

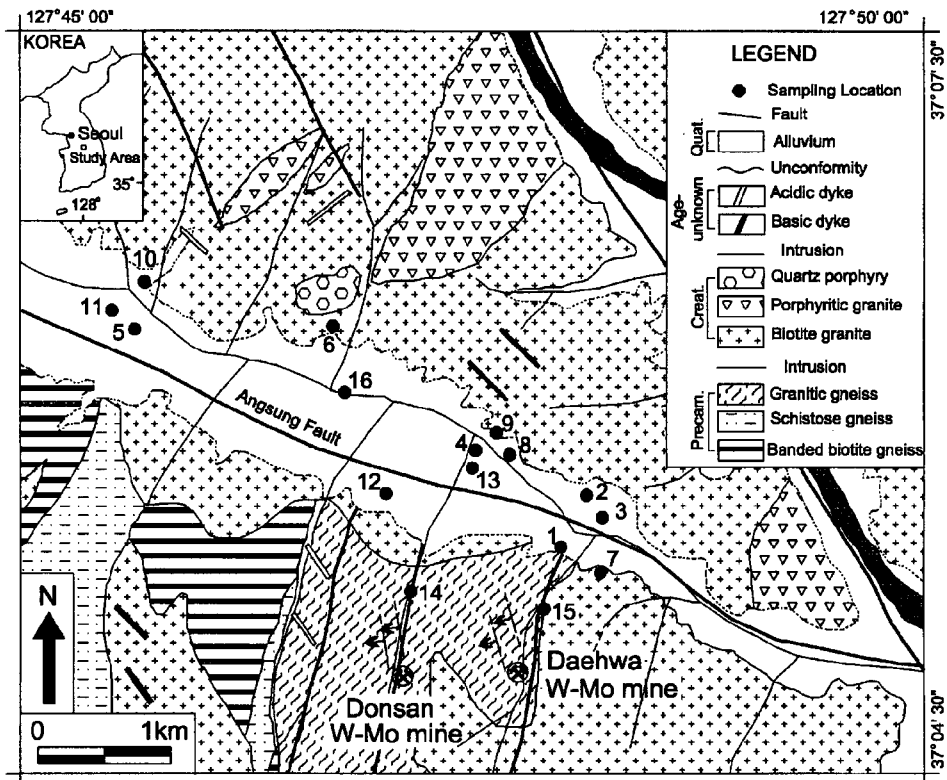


Fig. 1. Geologic map of the Jungwon area. Locations of sampling sites and hydrothermal W-Mo mines are also shown.

Choi, 1974; So *et al.*, 1983; 김덕래, 1985; Shelton *et al.*, 1987; Yum, 1993; Yun *et al.*, 1998). 지질을 간단히 요약 기술하면 다음과 같다. 연구 지역의 지질은 주로 선편마리아기 편마암류와 중생대 화강암질암으로 이루어져 있는데, 연구 지역 중심부에 발달하는 NW 방향의 소위 '양성단층'에 의해 북쪽의 화강암 지역과 남쪽의 편마암 지역으로 양분된다. 편마암류는 호상 흑운모편마암, 편상편마암과 화강암질 편마암으로 구성되며, 이들은 백악기의 흑운모 화강암, 반상 화강암 및 석영반암과 산성 및 염기성 암맥에 의해 관입되고 있다. 흑운모 화강암의 주조성 광물은 석영 (27.4%), K-장석 (26.3%), 사장석 (38.0%), 흑운모 (6.2%), 백운모 (1.6%)이며, 소량의 부수광물 (인회석, 저어콘, 불투명 광물)이 수반된다 (김덕래, 1985).

화강암질 편마암 내에는 현재는 가행되지 않는 열수 기원의 대화 및 돈산 W-Mo 광상이 부존되고 있는데 (Fig. 1), NW 방향의 열극을 충진한 함황화물 석영-방해석 맥으로 구성된다. 광석광물은 주로 휘수연석, 철망간중석, 황철석으로 구성되며, 소량의 황동석, 섬아연석, 백철석, 휘창연석, 방연석, 자류철석이 수반된다. 맥석광물은 석영, 백운모, 형석, 방해석, 능철석과 앵커라이트로 이루어져 있다 (So *et al.*, 1983).

중원 지역의 지질구조는 주로 NE 및 NW 방향의 단층과 이와 연관된 소규모 단열에 의해 지배되며, 이들은 지표수 및 지하수의 유동에 영향을 주는 것으로 생각된다 (Yum, 1993). 특히, 탄산수는 주로 NW와 NE 방향의 단층이 서로 교차되는 곳의 심부 지하수공 (심도 200~600 m)에서 산출된다 (Fig. 1).

시료 채취 및 분석

본 연구를 위하여 1998년 2월과 5월에 총 16개의 장소에서 탄산수, 알칼리형 심부 지하수, 천부 지하수와 지표수를 채취하였다. pH, Eh, 온도, DO, 전기전도도와 alkalinity는 시료 채취 즉시 측정하였으며, 모든 시료는 분석 용도에 따라 적절하게 전처리하였다. 주요 양이온의 분석은 기초과학연구원 (KBSI)에서 ICP-MS (Fisons Plasma Trace)를 이용하여 수행되었고, 음이온은 한국원자력연구소 (KAERD)에서 IC (Dionex 500)를 이용하여 분석하였다. 산소 및 수소동위원소와 탄소동위원소 조성은 한국원자력연구소에서 안정동위원소 질량분석기 (VG SIRA II와 Micromass OPTIMA)를 이용하여 분석하였다. 특히, CO₂ 가스가 방출되는 탄산수 지역 3곳에서는 가스 시료를 포집하

였고, 용존 중탄산은 암모니아 가스를 녹인 BaCl₂ 용액을 사용하여 BaCO₃ 형태로 침전시켰다. 이들 가스 및 BaCO₃는 탄소동위원소 분석에 이용되었다. 용존 황산염의 황동위원소 조성은 적절한 순화과정 (purification)을 거친 후 중국 북경의 광상연구소 (Institute of Mineral Deposit of China)에서 Finagan MAT 230C를 이용하여 분석하였다. 삼중수소 함량은 한국원자력연구소에서 농축과정을 거친 후 액체섬광계수기 (Packard 2770TR/SL)를 이용하여 분석하였고, 스트론튬 동위원소비는 기초과학연구원연구소에서 열이온화질량분석기 (VG Sector 54-30)를 이용하여 분석하였다. 용존유기탄소 (DOC)는 한국원자력연구소에서 Shimazu TOC5000A를 이용하여 분석하였다. 한편, 광물의 포화지수와 P_{CO2}는 컴퓨터 프로그램인 SOLVEQ (Reed, 1982)를 이용하여 계산하였다.

수리화학

중원지역에 부존하는 지하수는 심도에 따라 심부 지하수 (200~558 m) 및 천부 지하수 (5~60 m)로 구분되며, 심부 지하수는 화학적으로 탄산수와 알칼리 지하수로 구별된다. 탄산수와 알칼리지하수는 현재 상업용 (온천욕)으로 사용중인 심부공으로부터 채취하였으며, 심부까지 케이싱이 이루어져 천부지하수와 격리가 비교적 잘 되어있다. 본 연구를 위하여 1998년 2월과 5월에 추가 채수한 지하수 및 지표수의 현장 측정 자료와 화학조성은 Table 1에 정리되어 있다. 한편, Yun *et al.* (1998)은 1996년 5월과 1997년 8월 사이에 걸쳐 9개 지점에서 유형별 자연수를 채수하고 수리화학 자료를 제시한 바 있는데, 본 논문에서는 이를 포함하여 해석하였다.

현장 측정 자료

탄산수는 19.5~32.8°C, 알칼리 지하수와 천부 지하수는 25°C 내외의 온도 분포를 보여준다. 다량의 CO₂를 함유하고 있는 탄산수는 5.7~6.4의 낮은 pH를 나타내는 반면, 알칼리 지하수는 9.1~9.5의 매우 높은 pH를 보인다. 천부 지하수와 지표수의 pH는 각각 6.4~7.7 및 6.5~7.7이다. 산화환원전위 (Eh)는 탄산수가 가장 높은 값을 보여주어 산화반응이 진행되었음을 시사하며, 알칼리 지하수가 가장 낮은 값을 보여준다 (Table 1 and Fig. 2A). 용존산소 (dissolved oxygen) 함량은 탄산수가 가장 낮은 값 (0.2~2.3 mg/l)을 보이

Table 1. Representative geochemical data of water samples from the Jungwon area (sampling date: February and May 1998).

Sample no.	Drilling depth (m)	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	EC (μS/cm)	DO (mg/l)	DOC (mg/l)	TDS (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	HCO ₃ ^{-*} (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	F ⁻ (mg/l)	Log Pco ₂ * (atm)
<i>CO₂-rich waters</i>																			
J1	558	28.4	6.3	34.5	2830	2.1	13.6	2721	245.0	11.3	363.0	39.5	96.9	1895	20.1	17.7	0.0	4.0	-0.03
J2	250	19.5	5.7	24.5	1823	0.2	19.9	2009	118.0	2.6	276.0	36.3	81.3	1464	12.1	4.8	0.0	4.8	0.38
J3	500	26.2	6.0	84.9	1748	1.6	21.8	1859	111.0	2.0	246.0	49.0	69.1	1355	8.4	6.4	0.0	2.2	0.09
J4	200	23.9	6.1	50.4	1250	2.3		1173	80.0	2.2	154.7	20.0	92.1	799	12.2	9.5	0.0	3.5	-0.23
<i>Alkali groundwaters</i>																			
J5	400	24.9	9.5	-128.0	296	2.8	1.0	254	68.4	0.3	1.9	0.1	17.2	95(17**)	6.0	6.4	0.0	12.4	-4.56
J6	200	24.7	9.1	-136.0	167	6.3	1.3	168	31.0	0.5	7.4	0.2	19.4	72(5**)	1.9	7.2	0.3	6.6	-4.23
<i>Shallow groundwaters</i>																			
J7	60	23.5	7.5	-20.8	288			287	40.3	1.9	22.5	4.2	25.4	150	24.5	15.9	0.0	1.9	-2.33
J8	25	20.5	7.0	-29.5	489			221	11.5	3.1	30.5	2.9	25.4	120	7.2	17.2	3.1	0.2	-1.94
J9	60	17.5	6.7	36.4	198		1.1	185	11.8	1.8	24.1	3.3	16.0	98	9.4	14.4	5.6	0.8	-1.74
J10	25	15.0	7.2	-21.2	205	2.7		138	8.9	0.9	18.7	2.4	20.1	56	5.2	16.3	8.9	0.3	-2.61
J11	60	16.6	7.5	-13.6	179		1.2	160	13.8	1.4	17.9	2.3	17.1	76	6.0	13.3	11.3	0.9	-2.65
J12	50	19.0	7.7	-15.6	182	3.3	1.2	152	9.1	0.9	18.2	3.5	28.5	59	4.0	16.9	10.3	0.5	-2.95
J13	5	23.7	6.9	34.9	68	7.1	2.0	78	5.4	0.5	7.9	1.0	22.3	28	1.3	3.5	7.5	0.7	-2.44
<i>Surface waters</i>																			
J14	-	21.1	7.1	29.2	193	8.9	4.1	144	5.8	2.4	25.2	2.8	12.0	38	2.7	47.2	4.9	1.2	-2.56
J15	-	4.8	7.7	-33.5	118	7.6	7.4	127	14.0	1.5	15.7	1.6	11.5	35	2.2	38.1	6.2	0.9	-3.16
J16	-	5.5	6.5	27.6	142	9.5		131	10.3	2.3	18.9	3.0	3.7	65	7.6	10.8	9.0	0.2	-1.69

* Calculated from measured alkalinity and pH data, using computer program SOLVEQ (Reed, 1982).

** Concentration of CO₃²⁻ calculated using SOLVEQ (Reed, 1982).

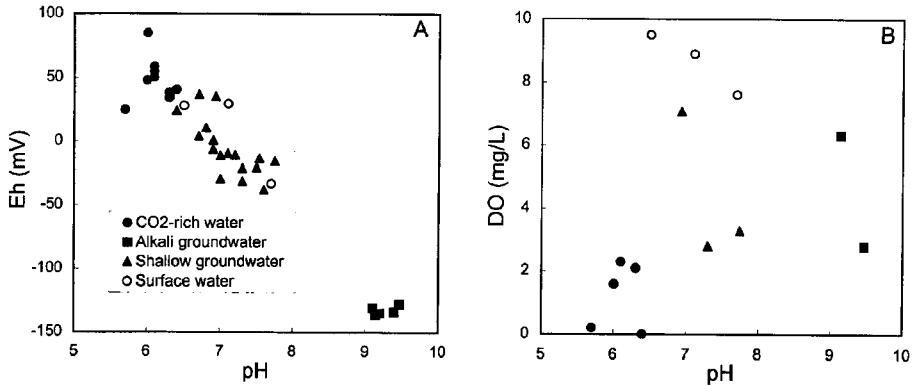


Fig. 2. pH versus Eh (in A) and DO (in B) diagrams of water samples from the Jungwon area.

며, 알칼리 지하수, 천부 지하수 및 지표수는 각각 2.8 ~ 6.3 mg/l, 2.8 ~ 7.1 mg/l, 7.6 ~ 9.5 mg/l의 값을 나타낸다 (Table 1 and Fig 2B). 탄산수의 낮은 용존산소 함량은 산소 소모 반응이 진행되었음을 지시한다. 전기전도도 (electrical conductivity) 값은 탄산수, 알칼리 지하수, 천부 지하수 및 지표수가 각각 876 ~ 3,525 μ S/cm, 167 ~ 309 μ S/cm, 68 ~ 512 μ S/cm, 118 ~ 193 μ S/cm를 보여주어, CO₂를 다량 함유하고 낮은 pH를 갖는 탄산수가 활발한 물-암석 반응의 결과로 용존이온을 다량 함유하게 되었음을 지시한다. 탄산수와 알칼리 지하수가 서로 인접하여 산출되고 유사한 심도를 가짐에도 불구하고, 현장 측정 자료가 서로 매우 상이하다는 사실은 두 유형의 지하수가 지하 매질을 순환하면서 상이한 지화학 반응을 거쳤음을 시사하는 것이다.

주성분 및 미량 원소

중원지역 자연수의 주성분 및 미량 원소의 함량은 Table 1 및 2에 정리되어 있다. 총용존고체 (total dissolved solids) 함량은 탄산수가 1,173 ~ 3,306 mg/l로 가장 높고, 알칼리 지하수, 천부 지하수 및 지표수가 각각 168 ~ 254 mg/l, 78 ~ 310 mg/l, 127 ~ 144 mg/l 이다.

탄산수와 알칼리 지하수의 주요 용존 이온에 대한 Schöller diagram (Fig. 3)을 보면, 유형별로 규칙적인 양상을 보여주며 탄산수에는 Ca, Na, Mg와 HCO₃가 우세한 반면에 알칼리 지하수에는 알칼리원소 (Na)와 HCO₃가 상대적으로 우세함을 알 수 있다. 탄산수는 채수 시기가 경과함에 따라 주요 이온 (TDS로 표현) 및 탄산의 함량이 지속적으로 감소하고 있는 경향을

Table 2. Minor and trace element concentrations of water samples from the Jungwon area.

Sample no.	Concentrations (μ g/l)													
	Fe	Sr	Li	Al	Mn	Zn	Cu	Pb	U	Co	Ni	Cd	As	Ge
<i>CO₂-rich waters</i>														
J1	18,530	2,395	4,140	122	2,920	30.2	14.5	5.7	3.9	3.6	22.5	20.8	22.0	51.5
J2	4,660	2,210	650	506	702	70.1	3.6	1.3	0.4	0.8	7.9	< 0.1	1.9	3.2
J3	6,180	2,213	749	22	596	80.7	1.5	0.5	0.8	0.9	7.6	< 0.1	1.9	2.2
<i>Alkali groundwaters</i>														
J5	9.0	18.0	34.9	16.1	0.3	3.7	0.4	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2	< 0.1	< 0.1	2.8
J6	13.2	20.0	44.2	23.6	2.2	67.7	31.2	0.3	1.5	< 0.1	0.6	< 0.1	2.9	0.2
<i>Shallow groundwaters</i>														
J9	11.8	165.0	13.7	6.9	0.9	7.6	0.6	< 0.1	4.0	< 0.1	0.8	< 0.1	1.2	< 0.1
J11	7.5	182.0	13.7	6.9	0.9	34.6	4.2	< 0.1	1.3	< 0.1	1.0	< 0.1	1.0	< 0.1
J12	8.5	128.0	15.4	1.3	0.4	502.0	0.9	1.0	3.4	< 0.1	0.7	< 0.1	2.1	< 0.1
J13	3.6	49.0	6.5	9.0	0.4	8.2	1.5	0.3	1.1	< 0.1	1.1	0.2	0.3	< 0.1
<i>Surface waters</i>														
J14	67.5	141.0	2.3	53.9	8.9	6.8	2.5	0.2	0.5	< 0.1	1.6	< 0.1	0.6	< 0.1
J16	13.2	111.0	0.5	4.1	5.7	2.4	0.9	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.9	< 0.1	0.3	< 0.1

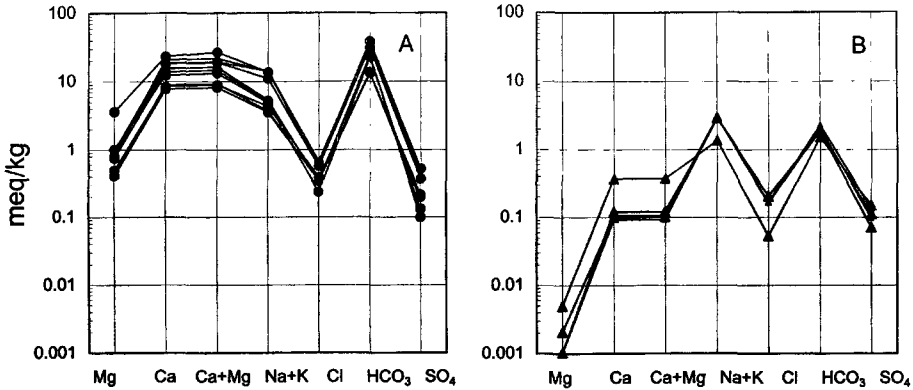


Fig. 3. Schöeller diagram showing logarithmic concentrations (in milliequivalents) of major ions of water samples from the Jungwon area. A=CO₂-rich water, B=alkali groundwater.

보여주고 있는데 (Table 1; Table 1 from Yun *et al.*, 1998), 이는 탄산수의 과잉 양수에 따라 TDS 및 탄산의 함량이 적은 주변의 지하수가 혼입되고 있거나 혹은 지하 대수층의 탄산수가 점차 고갈되고 있음을 나타낸다. 이 사실은 추후 중원 지역 탄산수 자원의 보전 측면에서 고려되어야 할 것이다.

중원 지역의 유형별 자연수는 Piper diagram 상에서 각기 고유한 위치에 도시된다 (Fig. 4). 탄산수는 Ca-(Na)-HCO₃ 유형에, 알칼리 지하수는 Na-HCO₃ 유형에 해당된다. 탄산수에는 Ca, Na, HCO₃가 대부분을 이루지만, Mg, K, Cl, SiO₂, Fe, Sr 등도 기타 유형의 자연수에 비해 높게 함유되고 있다 (Table 1). 알칼리 지하수에는 Na와 HCO₃가 주를 이루며, F 함량이

높은 것이 특징이다.

Fig. 5는 TDS와 각 이온과의 상관 관계를 나타내는데, 탄산수와 알칼리 지하수는 서로 상이한 양상을 보임을 알 수 있다. 탄산수의 경우, Na, Ca, Mg, K, HCO₃, Cl, SiO₂, Fe, Sr 등은 TDS와 정 (+)의 관계를 보여주는 반면, SO₄는 뚜렷한 상관 관계를 보이지 않는다. 알칼리 지하수의 경우, Na와 HCO₃는 TDS의 증가와 더불어 증가하는 경향을 보여주지만 Ca, Mg, K 등은 오히려 지표수나 천부 지하수 보다도 낮은 함량을 보인다 (Fig. 5).

지하수 내의 Na는 사장석의 용해로부터, Ca는 사장석과 방해석의 용해로부터 기인될 수 있다. 본 지역의 탄산수는 특징적으로 높은 Ca 함량 (최대 464 mg/l)을 보인다. 그 기원에 대해서는 두가지 추론이 가능하다. 첫째로는 방해석, 특히 탄산수 산출지로부터 1 km 내외에 위치한 W-Mo 광상의 맥석광물로 산출되는 방해석이나 돌로마이트의 용해를 생각할 수 있고, 둘째로는 화강암 내 사장석 중의 Ca의 용해를 생각할 수 있다. 첫 번째 가능성의 경우, 후술하겠지만 본 지역 자연수 및 암석/광물 시료의 Sr 동위원소 및 산소-수소 안정동위원소 분석 결과는 탄산수의 기원이 광상 방해석의 용해와는 무관함을 지지해준다. 따라서, 두 번째 가능성을 생각할 수 밖에 없다.

본 지역 흑운모화강암의 사장석 조성은 Ab₈₀An₂₀이며 (김덕래, 1985), 따라서 이상적인 용해를 가정하면 지하수내 Ca의 몰분율 (X_{Ca})은 0.2 내외의 값이어야 한다. 그러나, 본 지역 탄산수의 X_{Ca}는 0.57~0.75로서 (Table 1) 매우 높다. 더욱이 본 지역 탄산수의 경우 방해석에 대한 포화지수는 모두 포화 또는 과포화 조건을 보여주고 있고 (Fig. 6), 아울러 일반적으로 양이

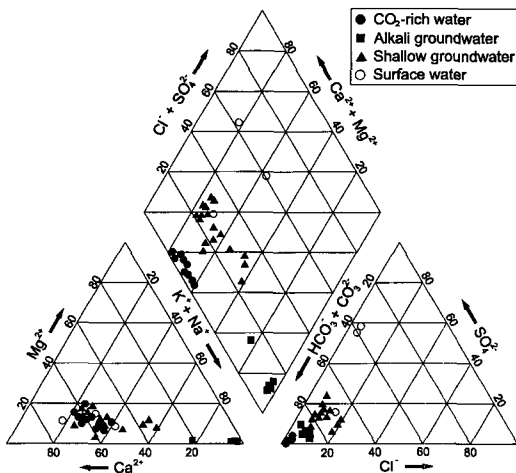


Fig. 4. Piper's diagram showing major ionic compositions of water samples from the Jungwon area.

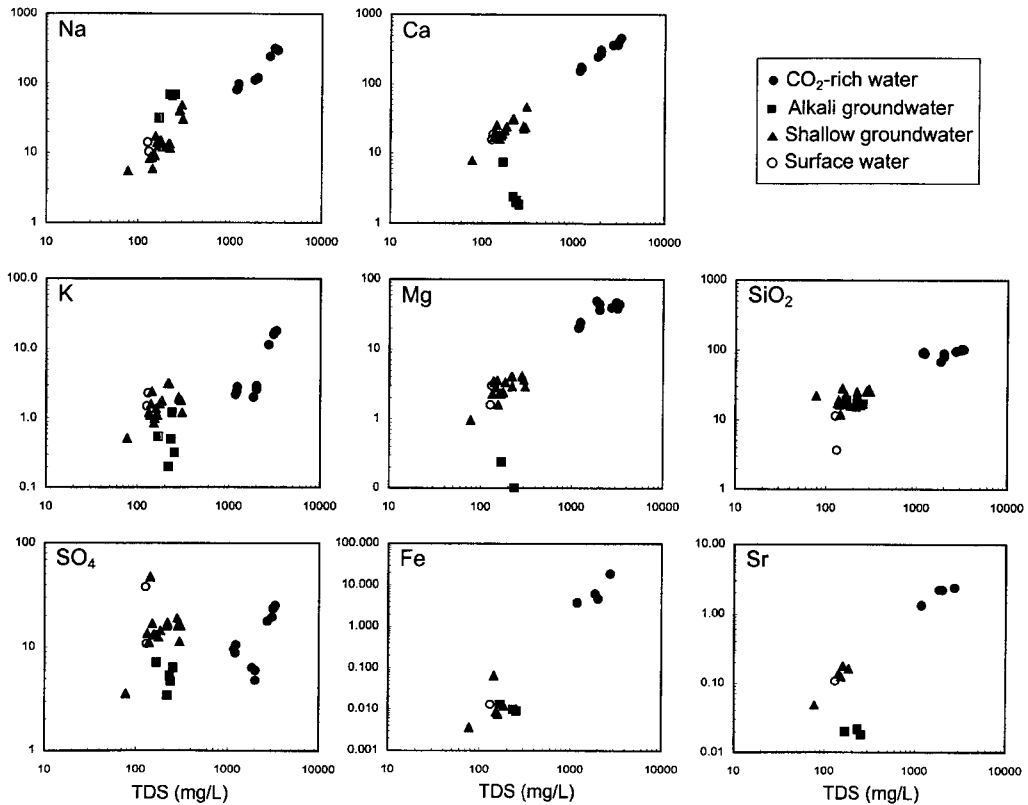


Fig. 5. TDS versus Na, Ca, K, Mg, SiO₂, SO₄, Fe and Sr diagrams for water samples from the Jungwon area.

온 교환 반응에 의해서도 용존 Ca의 감소가 일어날 수 있기 때문에, 본 지역 탄산수의 높은 Ca 함량은 다른 메카니즘에 의해 조절되었을 것으로 사료된다.

지하수내의 높은 Ca 함량에 대해서는 Mast, Drever (1990), Azaroual, Fouillac (1997), Stober, Bucher (1999) 등에 의해 보고된 바 있다. 특히, Stober, Bucher (1999)는 사장석의 조성에 비해 높은 지하수의 Ca/Na비에 대하여 알바이트화작용 (식: $\text{Na}_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{14}\text{O}_{40} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) 및 사장석의 용해 속도의 차이로 설명하였다. 즉, 알바이트와 아노사이트 사이의 큰 용해도 차이로 인하여 매우 높은 Ca/Na비를 갖는 지하수가 형성되며, 아울러 이온교환반응 및 방해석의 생성작용이 수반되면서 독특한 Ca/Na비를 갖는 지하수가 형성됨을 제시하였다. 중원 지역 탄산수의 동위원소 및 수리화학 자료는 심부 기원 CO₂ 가스의 역할과 심부에서의 화강암과의 반응에 의한 진화를 지시해 주므로, Stober, Bucher (1999)에 의한 설명이 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

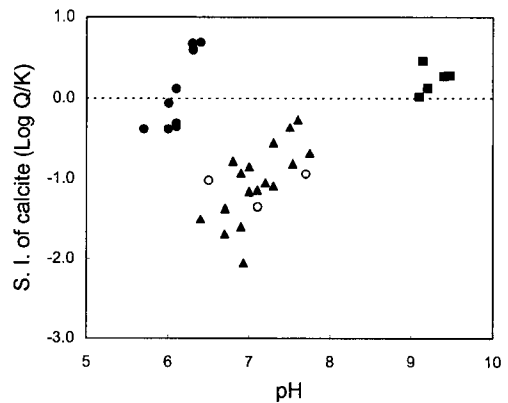


Fig. 6. Calculated saturation index for water samples with respect to calcite. Symbols are the same as in Fig. 4.

지하수 내의 K, Mg, Fe는 K-장석 및 흑운모의 용해에 의해 공급되며, Fe는 황화광물의 산화에 의해서도 공급될 수 있다. 본 지역 탄산수의 경우, K 및 Mg의 함량은 각각 2.2~18.0 mg/l와 20.0~49.0 mg/l이다. 또한 탄산수 내의 Fe 함량 (<18 mg/l, Table 2)은

Table 3. Estimated reservoir temperatures of CO₂-rich water from the Jungwon area, using various published geothermometers.

Sample No.	Sampling Date	In-situ Temp (°C)	(mg/l)			Estimated temperatures (°C)								
			SiO ₂	Na	K	QC ¹⁾	QA ¹⁾	CH ¹⁾	Na/K ¹⁾	Na/K ²⁾	Na/K ³⁾	Na/K ⁴⁾	Na/K ⁵⁾	Na/K ⁶⁾
JW 1*	May, 1996	29.4	102.7	300.0	18.0	138.7	134.0	112.2	176.8	143.0	148.1	164.5	138.4	194.6
JW 1*	July, 1997	32.8	104.0	310.0	17.3	139.4	134.6	112.9	171.6	136.5	142.2	159.4	132.2	189.7
JW 1*	Aug., 1997	30.6	100.2	314.8	15.9	137.3	132.8	110.6	164.7	128.0	134.3	152.6	124.1	183.1
J1	May, 1998	28.4	96.9	245.0	11.3	135.5	131.3	108.6	158.5	120.5	127.4	146.7	116.9	177.3

* Data from Yun *et al.* (1998).

QC, QA and CH=silica geothermometers; Na/K=alkali-ion geothermometers [Data sources; ¹⁾Fournier (1981), ²⁾Tonani (1980), ³⁾Amorsson (1983), ⁴⁾Nieva, Nieva (1987), ⁵⁾Truesdell (1976), ⁶⁾Giggenbach (1988)].

일반 지하수에 비해 높은 반면, SO₄ 함량 (<25 mg/l)은 비교적 낮다. 지하수의 환원작용이 진행되면 SO₄는 H₂S로 환원되어 FeS₂로 침전 소모될 수 있으며, 실제 본 지역의 황동위원소 자료는 탄산수 내에서 환원작용이 일어났을 가능성을 시사하고 있다. 환원반응이 진행되었다면 H₂S의 생성과 더불어 Fe가 소모되고 Eh는 매우 낮은 값을 나타내어야 한다. 그러나, 본 지역 탄산수의 Eh는 높으며 Fe 함량도 높은 값을 보이고 있으므로, SO₄의 함량 변화에 대한 환원 반응의 성공적인 적용은 여전히 문제점으로 남아 있다.

한편 중원지역 탄산수는 매우 높은 SiO₂함량 (69.1~104.0 mg/l)를 보이는 반면, 알칼리지하수, 천부지하수 및 지표수의 SiO₂함량은 각각 17.3~19.4 mg/l, 15.6~28.5 mg/l, 3.7~12.0 mg/l이다. 이러한 차이는 온도효과에 따른 물-암석 반응정도의 차이로 설명되어질 수 있다. 지열수 특성을 보이는 탄산수(채수온도 < 32.8°C)가 화학적으로 평형상태에 도달되어 있고, 천부로 순환하는 과정에서 화학조성이 보존되었다면, 탄산수에 대한 심부저장지의 온도를 추정할 수 있다. 전형적인 탄산수시료에 대한 지온계의 적용결과는 Table 3에 요약되어 있다. SiO₂지온계 (Fournier, 1981)의 적용은 116~135°C를 나타내며, 이온지온계 (Truesdell, 1976; Fournier, 1981; Amorsson, 1983; Tonani, 1980; Nieva, Nieva, 1987; Giggenbach, 1988)는 117~195°C의 심부저장지의 온도를 지시한다. 또한, 온도변화에 따른 지열수에 포함된 다성분계의 평형상태를 컴퓨터프로그램 (SOLVEQ)을 이용하여 계산하여, 지열수에 대한 심부저장지의 온도를 추정할 수 있다 (Reed, 1982). 전형적인 탄산수시료 (JW-1 in Table 1, Yun *et al.*, 1998)에 대한 결과는 Fig. 7에 도시되었으며, 대표적인 화강암의 조성광물인 장석, 사장석 및 석영과 변질광물인 백운모 및 스멕타이트는 약 115~140°C범위에서 평형상태에 있었음을 보여준다. 즉, 탄산수가 심부에서 화

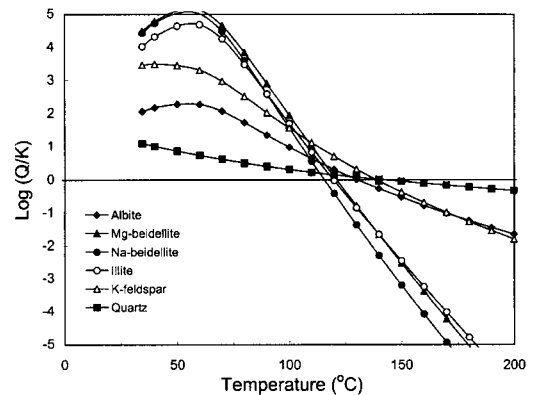


Fig. 7. A temperature versus log Q/K diagram showing the coprecipitation equilibrium condition for minerals (for the sample no. JW-1 in Table, Yun *et al.*, 1998).

학적으로 평형상태였다면, 심부저장지의 온도는 약 115~140°C이었을 것으로 추정할 수 있다. 이러한 지열특성은 중원지역 탄산수가 심부로 순환하는 과정에서 지열의 영향을 받으면서 형성되었음을 반영하고 있다.

본 지역 탄산수는 알칼리 지하수에 비하여 높은 Cl 함량(8.4~23.7 mg/l)을 나타내는데, 이는 흑운모의 가수분해 또는 유체포유물로부터 기원한 것으로 생각된다(Edmund *et al.*, 1985; Nordstrom *et al.*, 1985). 탄산수의 F 함량도 2.2~4.8 mg/l로서 일반 지하수에 비해 비교적 높다. 미량원소 중에서는 Ca와 유사한 화학적 거동을 갖는 것으로 알려진 Sr의 함량이 높으며 (1.3~2.4 mg/l), Na와 유사한 특성을 갖는 Li도 높은 함량 (0.7~4.1 mg/l)을 나타낸다. Mn (0.5~2.9 mg/l)을 제외한 다른 미량원소는 중원 지역 탄산수 내에 미량으로 분포하고 있다 (Table 2).

중원 지역의 알칼리 지하수는 높은 pH와 높은 Na 및 HCO₃ 함량이 특징인데, 그 수리화학적 자료는 CO₂의 공급 없이 단순한 물-화강암 반응에 의해 진화

되었음을 지시한다. 계산된 이산화탄소 분압(P_{CO_2})은 $10^{-4.1} \sim 10^{-4.6}$ atm으로 매우 낮다. 토양을 거쳐 지하로 유입된 지하수가 유동 통로를 따라 이동하면서 주변 암석, 즉 주로 장석 및 운모류로 구성된 화강암과 반응하게 되면 Na, K, Ca, Mg 등이 지하수로 용해되면서 수소이온의 소모 반응이 진행되고, 주변 모암은 카올리나이트, 스멕타이트 등 2차 광물로 변질된다. 이에 따라 심부로 유동하면서 pH가 증가하게 된다. pH의 증가는 이온들의 용해도에 영향을 미치게 되며, 또한 Ca, Mg, K 등은 이온교환반응 등에 의해 고체상의 형태로 물로부터 제거된다. 결국, 지하수는 Na와 HCO_3 가 주를 이루게 된다. 화강암 지역에서의 이와같은 수리화학적 진화 과정은 Koh *et al.* (1998)에 의해 연구 제시된 바 있다.

본 지역의 알칼리 지하수에는 상당량의 F가 함유 ($6.6 \sim 14.1$ mg/l)되어 있다. 본 지역의 경우 F의 기원 광물로 형석을 고려할 수도 있지만, 형석의 용해도는 일반적으로 매우 낮기 때문에 F의 기원으로서는 부적합하다. F는 흑운모나 인회석의 OH를 치환한 F의 용해로부터 기원할 수 있다 (Savage *et al.*, 1987; Nordstrom *et al.*, 1989). 실제 Tsusue 등 (1981)은 국내 백악기 화강암에는 상당량의 F와 Cl이 함유되어 있다고 보고한 바 있다. 반면, 물-암석 반응을 더욱 활발히 겪은 본 지역 탄산수에는 상대적으로 낮은 F가 함유 ($2.2 \sim 4.8$ mg/l)되어 있다. 이 현상은 Ca와 F의 함량에 따른 형석의 용해도 차이로 설명할 수 있다. Fig. 8을 보면, 본 지역의 탄산수는 형석에 대하여 포화 내지 과포화 상태를 보여주는 반면, 알칼리 지하수는 불포화 상태에 있다. 즉, 탄산수의 F 함량은 형석

침전에 의해 조절되고 있음을 알 수 있다.

용존유기탄소 (Dissolved Organic Carbon)의 함량은 탄산수가 가장 높으며 ($13.6 \sim 21.8$ mg/l), 알칼리 지하수와 천부 지하수는 $1.0 \sim 2.0$ mg/l로서 일반적으로 보고된 자연수의 DOC 값과 대체로 일치한다. 지표수의 DOC 값은 4.1 및 7.4 mg/l이다.

동위원소

산소 및 수소 동위원소

중원 지역 자연수의 산소 및 수소동위원소 조성은 $-10.5 \sim -7.8\%$ 및 $-72.3 \sim -54.9\%$ 의 범위를 보여주지만 (Table 4), 각 유형별로 고유한 값의 범위를 나타낸다 (Fig. 9). 한편, 세계적인 순환 강우선 (meteoric water line; Craig, 1961)에서 크게 벗어나지 않고 평행하게 도시되어 모두 순환수 기원임을 알 수 있으며, 분석결과로부터 중원지역에 대한 지역적인 천수선 (Local meteoric water line)의 관계식을 $D = 7.78^{18}O + 5$ 으로 제시할 수 있다. 심부 지하수에 해당하는 탄산수와 알칼리 지하수는 천부 지하수 및 지표수에 비해 낮은 동위원소 조성을 보여주어 충전 고도가 달랐음을 지시 한다.

높은 P_{CO_2} 값을 갖는 일부 탄산수는 지역적인 강우선에 비교하여 다소 왼쪽에 치우쳐 (즉, 산소동위원소 값이 낮음) 도시되는데 (Fig. 9), 이는 물이 동위원소적으로 보다 가벼운 CO_2 가스와 동위원소적 재평형을 한 결과로 사료된다. 이러한 설명은 이탈리아 Sardinia 지역에서도 보고된 바 있으며 (Caboi *et al.*, 1993), 탄산수의 기원을 해석하는데 중요한 단서를 제공한다. 만약, 탄산수가 방해석의 용해에 의해 진화하였다면 이론적으로 물의 산소-수소동위원소적 특징은 강우선에 비해 오른쪽으로 도시되어야 한다. 더욱이 중원 지역의 경우처럼 다량의 CO_2 가스를 포함한 탄산수로부터 가스의 일탈 (손실)이 있었다면, 역시 오른쪽에 도시되어야 한다. 따라서, 중원 지역의 탄산수는 탄산염 광물의 용해와는 무관하게 생성·진화하였고, 뒤에서 설명할 스트론튬 동위원소 결과에서 나타나는 바와 같이 아마도 외부 (지각 하부) 기원의 CO_2 가스와의 반응에 의해 진화되었으리라 판단된다.

CO_2 가스와의 동위원소적 재평형이 일어나기 이전의 심부 지하수에 대한 $\delta^{18}O$ 값은 지역 강우선과의 수평 교선을 이용하여 유추해 볼 수 있는데, 그 결과는 약 -10% 이다. 중원 지역 탄산수에 대하여 국내 강우에

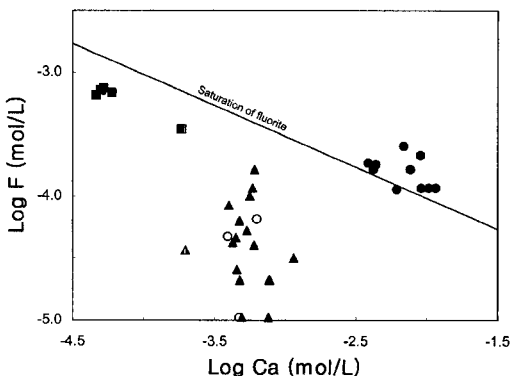


Fig. 8. Ca versus F diagram showing the saturation state of water samples with respect to fluorite. Symbols are the same as in Fig. 4.

Table 4. Representative isotopic compositions of water samples from the Jungwon area.

Sample no.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	Tritium (TU)	$\delta^{13}\text{C}_{2\text{C}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (g) (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
<i>CO₂-rich waters</i>							
J1	-10.5	-72.0	0.1	-3.1	-6.8 (-6.93*)	27.6**	0.7195
J2	-9.8	-69.4	0.5	-4.7	-4.5 (-5.41*)		0.7169
J3	-9.9	-70.5	0.3	-4.9	-7.2		0.7175
J4	-9.8	-69.5	0.2	-6.6	-7.6 (-9.02*)	24.2**	
<i>Alkali groundwaters</i>							
J5	-9.7	-67.9	1.4	-9.8		7.5	0.7230
J6	-9.6	-69.9	0.5	-13.1		3.7	0.7244
<i>Shallow groundwaters</i>							
J7	-8.2	-57.6	2.6	-18.4		3.7**	
J8	-8.3	-57.7	5.8			6.6**	
J9	-8.4	-59.2	7.0	-15.4		7.6**	0.7178
J10	-8.8	-63.4	10.5			4.8**	
J11	-8.7	-61.2	6.9	-15.6		3.6**	0.7179
J12	-8.9	-62.4	8.4	-15.1			
J13	-9.1	-63.5	8.9	-18.8			0.7182
<i>Surface waters</i>							
J14	-8.9	-62.9	6.8				
J15	-9.5		7.3				
J16	-7.8	-56.0	7.0	-18.5			0.7203

* Data calculated from isotope fractionation factor and molalities of carbonate species ($\alpha_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3}=0.9921$, $\alpha_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{HCO}_3}=0.9910$, $\alpha_{\text{CO}_3-\text{HCO}_3}=0.9996$; Fontes, 1983).

** Data from Yun, *et al.*, 1998. Sampling date was July, 1997.

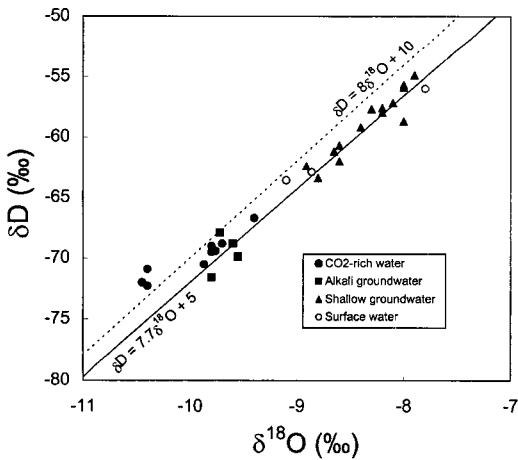


Fig. 9. $\delta^{18}\text{O}$ versus δD diagram of water samples from the Jungwon area. Dotted line=worldwide meteoric water line (Craig, 1961); solid line=local meteoric water line suggested for the Jungwon data.

대해 기보고된 산소동위원소 고도 효과 (0.19 ‰/100 m; Kim, Nakai, 1988)를 적용하여 보면, 탄산수를 형성한 지하수의 충진 지역은 현재 온천지의 지표 고도에 비해 약 500~1,000 m 정도 높은 지역이었을 것으로 추정된다. 더욱이 탄산수가 알칼리지하수에 비해서도 낮은 동위원소조성을 보이고 있어, 알칼리지하수보

다도 심부로 순환하는 지하수임을 지시하고 있다. 또한 일부 탄산수 (시료 J2, J3, J4)는 알칼리 지하수에 근접하게 도시되어 심부에서 형성된 탄산수가 천부로 순환하는 과정에서 혼합되었음을 나타낸다.

본 지역 탄산수와 알칼리 지하수의 삼중수소 함량은 거의 0 T.U.에 가까운 값을 보여주며 (Table 4), 국내 강수의 삼중수소 함량 (IAEA, 1992; 고용권외, in prep.)을 고려하면 지하에서 최소 약 50년 이상 체류한 물임을 알 수 있다. 오랜 체류 시간은 지하수의 심부 순환을 지시해주며, 따라서 심부 순환 중에 지각 하부로부터 CO_2 가 공급되었을 가능성을 시사한다. 반면, 천부 지하수는 높은 삼중수소 함량을 나타내어 짧은 체류 시간을 지닌 최근의 강수에서 기원하였음을 지시한다. 삼중수소 함량과 산소동위원소 조성과의 상관 관계를 살펴 보면 (Fig. 10), 삼중수소 함량이 적은 (즉, 체류 시간이 긴) 물 (즉 탄산수 및 알칼리 지하수)일수록 낮은 산소동위원소값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 위에서 논의한 동위원소 고도 효과의 해석 결과와 잘 일치하는 것이다.

탄소 동위원소

중원 지역 탄산수, 알칼리 지하수, 천부 지하수 및

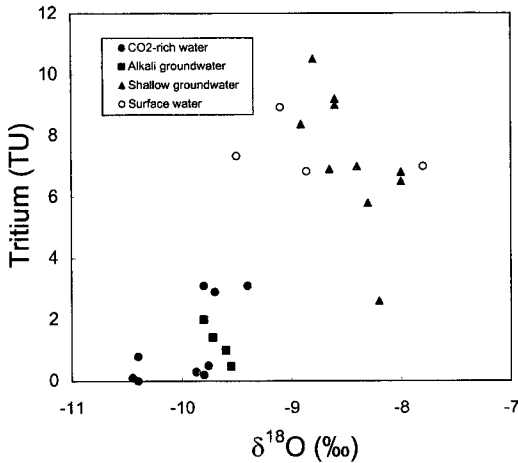


Fig. 10. $\delta^{18}\text{O}$ versus tritium content diagram for water samples from the Jungwon area.

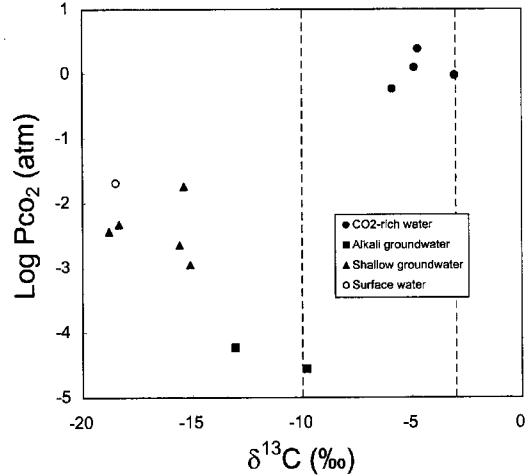


Fig. 11. $\delta^{13}\text{C}$ versus Log Pco_2 diagram for water samples from the Jungwon area.

지표수의 용존 탄소의 동위원소값 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{total}}$, relative to PDB standard)은 각각 $-6.6 \sim +0.3\%$, $-13.1 \sim -9.5\%$, $-18.4 \sim -14.1\%$, -18.5% 로서 물의 유형에 따라 서로 다른 값들을 나타낸다 (Table 4). CO_2 가스가 다량 용출되고 있는 탄산수 3곳에서 포집한 CO_2 가스의 탄소 동위원소값 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})}$)은 $-7.6 \sim -4.5\%$ 의 범위를 갖는다 (Table 4). 한편, 탄산수에 대한 용존 탄소와 탄산 가스의 분석 결과는 pH 및 주요 탄산염 화학종을 고려한 동위원소분별 계산 결과와도 대체로 잘 일치하여 탄소는 동위원소적으로 평형상태에 있음을 시사한다.

중원 지역 유형별 자연수의 이산화탄소 분압 (Pco_2)과 $\delta^{13}\text{C}$ 값 사이의 상관 관계는 Fig. 11에 도시되어 있으며, 각 유형별로 고유한 영역에 도시됨을 알 수 있다. 특히 탄산수는 높은 CO_2 가스 분압(약 1 atm)과 상대적으로 높은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 보여준다. 알칼리 지하수는 천부 지하수와 유사한 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖고 상당히 낮은 CO_2 분압을 보이는데, 이는 토양층 중의 유기물 기원의 탄소가 기여함을 시사하는 것으로 판단된다.

자연수의 높은 Pco_2 를 유발하는 메카니즘으로서의 다음과 같은 반응들을 들 수 있다. 1) 유기물의 분해 반응 (Carothers, Kharaka, 1980), 2) 규산염 광물의 수화 및 탄산염 광물의 용해가 수반되는 속성작용 (Hutcheon, Abercrombie, 1990; Hutcheon *et al.*, 1990), 3) 탄산염 광물의 단순 용해 반응, 4) 외적 기원의 CO_2 가스의 다량 공급. 먼저 유기물의 분해 반응을 적용하기 위해서는 물속에 상당량의 유기물이 존재해야 한다. 중원 지역 탄산수는 일반적인 지하수에 비하여 높은 유기물 함량($3.6 \sim 21.8 \text{ mg/l}$)을 보인다. 그러

나, 탄산수의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 유기물 분해로는 잘 설명되지 않는다. 일반적으로 유기물에 의해 방출된 CO_2 의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 약 $-30 \sim -20\%$ 의 범위를 갖는 것으로 알려져 있으나 (Fritz, Fontes, 1980), 중원 지역의 탄산수는 상당히 높은 $\delta^{13}\text{C}$ 값을 갖기 때문이다. 한편, 두 번째 메카니즘은 탄산염광물이 존재하여야 하고, 반응 온도가 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 잘 적용될 수 있다. 중원지역에서는 탄산염광물이 대화 및 단산광상의 맥석광물로만 산출되고 있고, 이에 100°C 이상의 반응온도를 적용하는 것은 타당하지 않은 것으로 판단된다. 마지막으로, 탄산염 광물의 용해 반응 역시 열수 방해석과 탄산수 간의 스트론튬 동위원소비의 불일치로 볼 때 (후술함) 타당하지 않은 해석으로 사료된다.

그러므로, 중원 지역 탄산수의 높은 Pco_2 에 대해서는 주변 지질을 고려한 반응보다는 외적인 반응이나 기원을 고려할 수 밖에 없다. 외적 기원으로는 1) 변성 및 속성 작용에 의한 CO_2 (Mayo, Muller, 1997), 2) 심부 기원의 CO_2 (즉, 맨틀 또는 마그마 가스)가 있다. 1)의 경우는 규산질 탄산염 퇴적층이 overthrust 등 구조운동에 의해 매몰되어 일어나는 저온의 변성 (450°C) 또는 속성작용으로서, 중원 지역의 경우는 퇴적층이 존재하지 않으므로 적용하기 어렵다. 따라서, 중원 지역 탄산수의 높은 Pco_2 를 유발하는 기원으로서 심부 기원의 CO_2 를 고려할 수 있다.

심부 기원 CO_2 의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 일반적으로 $-3 \sim -10\%$ 이다 (Deines, Gold, 1973; Anderson, 1987). 중원 지역 W-Mo 광장에서 산출되는 열수 방해석의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $-7.6 \sim -1.6\%$ 로서 (So *et al.*, 1983; Shelton *et*

al., 1987), 탄산수의 $\delta^{13}\text{C}$ 값 ($-6.6 \sim -3.1\%$)과 어느 정도 일치하는 것으로 보인다. 그러나 방해석과 탄산수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 서로 일치하지 않으므로, 탄산수의 기원은 열수맥 구성 광물의 용해에 의한 것이 아니라 심부 기원의 CO_2 에 의한 것으로 사료된다. 즉, 인접한 열수 W-Mo 광산 (대화 및 돈산)의 황철석이 순환수와 반응하여 산성수를 형성한 후에 방해석의 활발한 용해 반응을 유도하여 Pco_2 가 높은 탄산수를 형성하였다는 해석(Yun et al., 1998)은 적용기 어려운 것으로 판단된다.

높은 Pco_2 를 가지는 본 지역의 탄산수는 지표 환경에 도달하면서 압력 제거에 따른 CO_2 가스의 용탈 (degassing) 및 산화로 인하여 갈색의 탄산염 침전물을 형성시킨다. 이 탄산염 침전물의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 $+1.1 \sim +2.4\%$ 로서 탄산수에 비해 높는데, 이는 CO_2 가스의 용탈 중 동위원소적으로 보다 가벼운 화학종이 더 용이하게 대기 중으로 빠져나감에 따라 잔류종의 동위원소값이 증가하기 때문으로 생각된다.

한편, 본 지역 탄산수의 경우, 용존 중탄산염 및 CO_2 의 함량과 탄산염 침전물의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 시간 경과와 더불어 감소하고 있는 경향을 보인다 (Koh et al., in prep.). 이 경향은 첫째, 개발 초기 단계의 탄산수 내에 일정량으로 다량 함유되어 있던 심부 기원 CO_2 가 양수량 증가와 더불어 점차 감소하고 있거나, 둘째, 양수량의 증가와 더불어 CO_2 함량이 적고 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 낮은 천부 지하수가 탄산수 저장지 내로 점차 유입되고 있음을 지시하는 것으로 판단된다.

따라서, 본 지역의 탄산수 자원을 지속적으로 개발 (sustainable development)하기 위한 대책 수립 (적정 양수량의 조절 등)이 요망되며, 이를 위한 필수 자료로서 용존 중탄산염 및 CO_2 의 함량과 탄산염 침전물의 $\delta^{13}\text{C}$ 값에 대한 장기적인 모니터링이 필요한 것으로 사료된다. 이러한 자료는 탄산 온천의 개발시 유용한 개발 지침으로 활용될 수 있을 것이다.

황 동위원소

중원 지역 자연수내 용존 SO_4 의 황동위원소 조성 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, relative to CDT standard)은 $+3.6 \sim +27.6\%$ 로서 상당히 넓은 범위를 보여주지만, 유형별로는 탄산수= $+24.2 \sim +27.6\%$, 알칼리 지하수= $+3.7 \sim +7.5\%$, 천부 지하수= $+3.6 \sim +7.6\%$ 로서 각각 일정한 값을 보여준다 (Table 4; Fig. 12). 특히하게도 탄산수의 $\delta^{34}\text{S}$

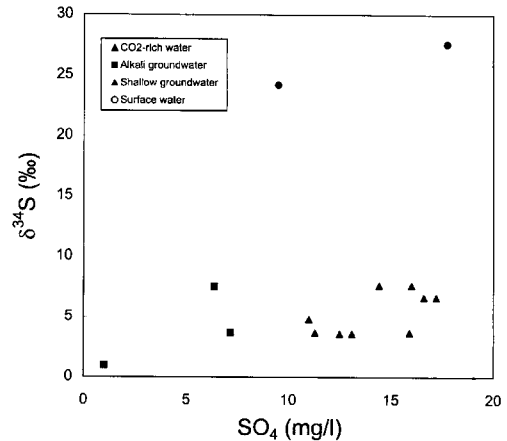


Fig. 12. $\delta^{34}\text{S}$ versus SO_4 concentration diagram for water samples from the Jungwon area.

값은 타 유형의 값들에 비해 약 16% 정도 높게 나타난다. 알칼리 지하수와 천부 지하수의 황동위원소값은 서로 유사하며 상대적으로 낮다. 이러한 경향은 탄산수에 용존되어 있는 황산염-황의 기원이 다르거나 동위원소 분별작용이 상이했음을 지시한다.

자연수의 높은 황동위원소값을 유발할 수 있는 요인으로는 지하 심부에서의 유기 작용에 의한 황산염 환원을 생각할 수 있다 (Kaplan, 1983). 강한 환원 환경 하에서 유기물에 의한 황산염 환원이 일어나게 되면, 동위원소적으로 가벼운 H_2S 가 생성되면서 잔류 SO_4 의 동위원소 조성은 약 20% 정도 더 무겁게 될 수 있다. 이러한 메카니즘이 적용되기 위해서는 몇가지 조건, 즉 1) 강한 환원 조건의 조성, 2) 촉매제 및 환원제로서 이용되는 유기물의 다량 존재, 3) 환원 작용에 의해 생성된 H_2S 의 존재 등을 확인하여야 한다. 중원 지역의 경우, 탄산수에서는 H_2S 가 측정되지 않았고 Eh값도 알칼리 지하수에 비해 오히려 높게 나타나므로 상기한 조건을 완전히 만족시키지 못한다. Kaplan (1983)에 의하면, 환원 작용에 의해 생성된 H_2S 는 Fe 함량이 높은 물에서는 황화 광물 (특히 FeS_2)로 침전되어 제거될 수 있다. 또한, 환원작용에 의해 H_2S 만이 생성되는 것은 아니며, 촉매제이며 환원제인 유기물도 환원되기 때문에 CH_4 도 동시에 생성된다. 중원 지역 탄산수에 대한 가스 분석 (Gas chromatography) 결과 반정량적인 수준의 자료이지만 약 5%의 CH_4 이 검출되었는데, 그 기원으로서 유기물의 환원 작용을 배제할 수 없다. 중원 지역 탄산수의 황동위원소 조성 및 환원작용에 대한 보다 정밀한 연구 검토가 필요할 것이다.

스트론튬 동위원소

^{87}Sr 은 ^{87}Rb 으로부터 β^- 붕괴에 의해 생성되는데, 합 Sr 광물의 침전 또는 양이온 교환 반응에 의해 그 일 부분이 물에서 제거되어도 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 변하지 않는 특징이 있다. 따라서, 최근 스트론튬 동위원소비는 물-암석 반응이나 광물의 풍화작용에 대한 지화학적 추적자로 이용되고 있으며 (Faure, 1986; Aberg *et al.*, 1989), 수문화학 자료와 결합되어 물-암석 반응의 정도나 유체의 이동 경로를 파악하기 위한 수단으로 활용되고 있다 (Collerson *et al.*, 1988; Connolly *et al.*, 1990). 최근 외국에서는 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 이용한 많은 연구들이 수행되고 있으나 (Johnson, Depallo, 1994; Bullen *et al.*, 1996; Brantley *et al.*, 1998), 국내에서 심부 지하수에 적용한 연구는 전무한 실정이다. 본 연구에서는 물의 Sr 동위원소비를 이용하여 중원 지역 심부 지하수의 수문지구화학적 특징을 조절하는 물-암석 반응을 이해하고자 하였다.

탄산수에 용존되어 있는 Ca의 기원을 밝히고자, 유형별 물 시료와 주변 암석 (화강암, 편마암) 및 W-Mo 광상산 열수 방해석에 대하여 스트론튬 동위원소비를 측정하였다. 물 시료의 Sr 함량 및 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 각각 0.02~2.8 mg/l 및 0.7169~0.7244로서 비교적 넓은 범위를 보인다. 그러나, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 탄산수=0.7169~0.7195, 알칼리 지하수=0.7230~0.7244, 천부 지하수=0.7178~0.7182 및 지표수=0.7203로서 유형별로 일정한 범위를 보여준다 (Tables 2 and 4). 열수 방해석, 화강암 (백악기), 편마암의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 각각 0.7210~0.7238, 0.7189, 0.7122이다. 화강암에 존재하는 주요 구성 광물 (특히, 사장석, 흑운모, 각섬석) 각각에 대하여 스트론튬 동위원소비를 측정하지는 못하였지만, 열수 방해석과 탄산수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 서로 일치하지 않는 점으로 볼 때 (Fig. 13), 탄산수 중의 용존 Ca의 기원 물질로서 열수 W-Mo 광산의 방해석을 생각하기는 어려운 것으로 판단된다. 탄산수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 오히려 백악기 화강암의 것과 유사하다 (Fig. 13). 이는 탄산수 내의 높은 용존 CO_2 가 방해석의 용해와 관련되어 생성된 것이 아니라, 다른 기원 (아마도 심부 기원의 CO_2)으로부터 유래하였음을 시사하는 것이다. 한편, 알칼리 지하수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 탄산수와 화강암에 비해 훨씬 더 높으며, 오히려 지표수와 유사한 값을 보여준다. 아무튼 중원 지역에서 산출되는 심부 지하수인 탄산수와 알칼리 지하수의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비가 서로 상이함은 두 유형 심부 지하수의 수문 순환계가 서로 상

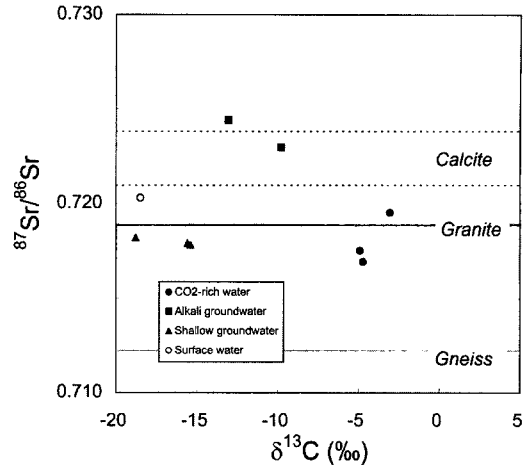


Fig. 13. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ diagram for water samples from the Jungwon area.

이함을 지시하는 것으로 사료된다. 앞으로 화강암을 구성하는 각 광물에 대한 Sr비의 체계적인 측정을 통하여 지하수 내 용존 성분의 기원과 수문 순환계를 보다 정확히 밝혀낼 수 있을 것이다.

결론 및 토의

국내에서 유명한 탄산수 산출지 중의 하나인 중원 지역에는 탄산수와 아울러 알칼리 지하수가 함께 산출된다. 알칼리 지하수는 심부 순환하는 강우로부터 화강암 규산염 광물과의 단순한 물-암석 반응에 의해 형성되었으며, 비교적 높은 pH와 F 함량을 갖는 NaHCO_3 형의 수질 특성을 갖는다.

반면, 탄산수는 특징적으로 낮은 pH, 높은 Ca, Na, HCO_3 와 CO_2 함량, 그리고 낮은 Cl과 SO_4 함량을 나타내는 일종의 광천수이다. 탄산수의 수리화학적 자료 (시간적 변화 포함)는 외부 기원 (아마도 심부 기원)을 갖는 다량의 CO_2 가스가 개입된 물-암석 반응을 지지해준다. 즉, 심부 기원 CO_2 가스의 지역적인 유입에 의해 심부 순환한 지하수의 pH가 감소되었고, 결국 규산염 광물 (주로 사장석)의 용해가 촉진되었으리라 해석된다. 이와는 달리, Yun *et al.* (1998)은 '지하수의 순환 통로를 따라 황화 광물 (주로 인접한 W-Mo 광산의 황철석)과 반응하여 산성의 조건을 만들었고, 결국 열수 방해석 및 주변 모암과의 반응이 촉진되어 상당량의 용존 이온과 CO_2 를 함유한 탄산수가 생성케 되었다'고 해석하였다. 그러나 산소-수소 동위원소 조성 과 삼중수소 함량을 면밀히 검토해 본 결과, 본 지역

의 탄산수는 일차적으로 심부 순환하는 강우로부터 기원하였으나 심부에서 산소동위원소값이 낮은 CO₂ 가스(심부 기원)와 동위원소적 재평형을 하였음을 지시한다. 아울러, 탄산수의 Sr 동위원소비도 열수 방해석의 기여를 배제해 주며, 용존 탄산염과 용출 CO₂ 가스의 탄소동위원소 조성 역시 심부 기원 CO₂ 가스의 개입을 반영해주고 있다. 따라서, 본 연구에서는 중원 지역 탄산수의 기원에 대하여 심부기원 CO₂ 가스의 역할을 새롭게 제시하게 되었다.

그러나, 심부 기원 CO₂ 가스의 기여를 확인하기 위해서는 앞으로도 보다 많은 자료(특히, ³He/⁴He 등 noble gas 조성)가 제시되어야 할 것이다. 한편, 용존 황산염의 높은 δ³⁴S값과 높은 유기물 함량 및 CH₄ 가스의 존재는 탄산수의 진화에 있어 황산염의 환원 작용이 일어났음을 지시해준다. 그러나 높은 Eh 값과 H₂S의 불검출은 환원 작용으로는 설명할 수 없으며, 따라서 이에 대한 추가적인 연구가 요구된다.

사 사

본 연구는 과학기술부의 Nuclear R & D 프로그램으로 수행되었는바, 이에 감사한다. 아울러 부분적으로는 전략광물자원 연구센터의 지원을 받았다.

참고문헌

- 김덕래 (1985) 대화 중석-모리브덴 광상의 성인에 관한 연구. 서울대학교 석사학위논문, 55p.
- Aberg, G. Jacks, G. and Hamilton, D.J. (1989) Weathering rates and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios: an isotopic approach. *J. Hydrol.* v. 109, p. 65-78.
- Anderson, T. (1987) Mantle and crust components in a carbonate complex and the evolution of carbonatite magma: REE and isotopic evidence from the Fen complex, Southeast Norway. *Chem. Geol.*, v. 65, p. 147-166.
- Arnorsson, S. (1983) Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems-Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, v. 12, p. 119-128.
- Azaroual, M. and Fouillac, C. (1997) Experimental study and modelling of granite-distilled water interactions at 180°C and 14 bar. *Appl. Geochem.*, v. 12, p. 55-73.
- Bancroft, P. (1979) Famous mineral localities: the Taehwa mine, Korea. *Mineralog. Rec.*, v. 10, p. 133-136.
- Brantley, S.L., Chesley, J.T. and Stillings, L.L. (1998) Isotopic ratios and release rates of strontium measured from weathering feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 62, p. 1493-1500.
- Bullen, T.D., Krabenhof, D.P. and Kendall, C. (1996) Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 60, p. 1807-1821.
- Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L., Zuddas, P. and Zanzari, A. R. (1993) Geochemistry of the high-Pco₂ waters in Logudro, Sardinia, Italy. *Appl. Geochem.*, v. 8, p. 153-160.
- Carothers, W.W. and Kharaka, Y.K. (1980) Stable carbon isotopes of HCO₃ in oil-field waters - implications for the origin of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, v. 44, p. 323-332.
- Choi, H.S. (1998) Hydrogeochemical and environmental isotopic studies of the carbonate-type groundwaters in the Jungwon and Munkyeong Areas. Unpub. Ms. Thesis, Korea Univ., 113 p.
- Collerson, K.D., Ullman, W.J. and Torgerson, T. (1988) Groundwaters with unradiogenic ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios in the Great Artesian Basin, Australia. *Geology*, v. 16, p. 59-63.
- Connolly, C.A., Walter, L.M., Baadsgaard, H. and Longstaffe, F.J. (1990) Origin and evolution of formation waters, Alberta Basin, Western Canada Sedimentary Basin: II. Isotope systematics and water mixing. *Appl. Geochem.* v. 5, p. 397-413.
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric water. *Science*, v. 133, p. 1702-1703.
- Deines, P. and Gold, D.P. (1973) The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 37, p. 1709-1733.
- Edmunds, W.M., Kay, R.L. and McCartney, R.A. (1985) Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis granite (Cornwall, England): natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation. *Chem. Geol.*, v. 49, p. 287-301.
- Faure, G. (1986) Principles of Isotope Geology (2nd eds.). John Wiley & Sons, New York, 589p.
- Fontes, J. Ch. (1983) Dating of groundwater. In *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*, International Atomic Energy Agency, Technical Report Series, No. 91, IAEA, Vienna, p. 285-317.
- Fournier, R.O. (1981) Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In *Geothermal System: Principles and Case Histories* (Rybach, L. and Muffler, L. J. P., eds.), John Wiley, New York, p. 109-143.
- Fritz, P. and Fontes, J. ch. (1980) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, V.1, The Terrestrial Environment A. Elsevier, Amsterdam, 545 p.
- Fritz, P. and Fontes, J. ch. (1986) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, V.2, The Terrestrial Environment B, Elsevier, Amsterdam, 557 p.
- Fritz, P. and Fontes, J. ch. (1989) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, V.3, The Marine Environment A, Elsevier, Amsterdam, 545 p.
- Giggenbach, W.F. (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta.* v. 52, p. 2749-2765.
- Hutcheon, I. and Abercrombie, H. (1990) Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis. *Geology*, v. 18, p. 541-544.

- Hutcheon, I., Abercrombie, H. and Krouse, H.R. (1990) Inorganic origin of carbon dioxide during low temperature thermal recovery of bitumen: Chemical and isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 54, p. 165-171.
- International Atomic Energy Agency (1978) *Isotope Hydrology, Proceedings of a symposium, Neuherberg, 19-23 June 1978, IAEA, Vienna*, 440 p.
- International Atomic Energy Agency (1981) *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle, Technical Reports Series, No. 210, IAEA, Vienna*, 337p.
- International Atomic Energy Agency (1992) *Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation, Technical Reports Series, No. 331, IAEA, Vienna*, 781p.
- Johnson, T.M. and DePallo, D.J. (1994) Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development to Sr isotope data from Yucca Mountain, *Water Resour. Res.*, v. 30, p. 1671-1587.
- Kaplan, I.R. (1983) Sulfur isopes of sulfur, nitrogen and deuterium in recent marine environment. In *Stable Isotope in Sedimentary Geology. SEPM Short Course* (p. 1-108). No. 10, Dallas.
- Kim, K.H. and Nakai (1988) A study on hydrogen, oxygen and sulfur isotopic ratios of the hot spring waters in South Korea. *Chikyukagaku(Japan)*, v. 15, p. 6-16.
- Koh, Y.K., Kim, C.S., Bae, D.S. and Yun, S.T. (1998) Geochemical modeling of groundwater in granitic terrain: the Yeongcheon area. *J. Korean Soc. Groundwater Environ.* v. 5, p. 192-202.
- Mast, M.A. and Drever, J.I. (1990) Chemical weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resour. Res.*, v. 26, p. 2971-2978.
- Mayo, A.L. and Muller, A.B. (1997) Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO₂ gas to a shallow ground water system. *J. Hydro1.*, v. 194, p. 286-304.
- Nieva, D. and Nieva, R. (1987) Developments in geothermal energy in Mexico, Part 12-A cationic composition geothermometer for prospection of geothermal resources. *Heat Recovery and CHP*, v. 7, p. 243-258.
- Nordstrom, D.K., Andrews, J.N., Carlsson, L., Fontes, J. Ch., Fritz, P., Moser, H. and Olsson, T. (1985) Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigations in Boreholes - Final report of the phase I. Geochemical investigations of the Stripa groundwaters. Technical Report STRIPA Project, Stockholm, p. 85-106.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Nonahoe, R.J. and Whittemore, D. (1989) Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v. 8, p. 153-160.
- Park, H.I. and Choi, S.W. (1974) A study on the fluid inclusions in the minerals from the Dae Hwa tungsten-molybdenum deposits. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, v. 7, p. 63-78.
- Reed, M.H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*. v. 46, p. 513-528.
- Savage, D., Cave, M.R., Milodowski, A.E. and George, I. (1987) Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid; an example from the Carnmenlis granite, United Kingdom. *Contr. Miner. Petrol.* v. 96, p. 391-405.
- Shelton, K.L., Taylor, R.P. and So. C.S. (1987) Stable isotope studies of the Dae Hwa tungsten-molybdeium mine, Republic of Korea: Evidence of progressive meteoric water interaction in a tungsten-bearing hydrothermal system. *Econ. Geol.*, v. 82, p. 471-481.
- So, C.S., Shelton, K.L., Seidemann, D.E. and Skinner, B.J. (1983) The Dae Hwa tungsten-molybdenum mine, Republic of Korea: A geochemical study. *Econ. Geol.*, v. 78, p. 920-930.
- Stober, I. and Bucher, K. (1999) Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 237-254.
- Tonani, F. (1980) Some remarks on the application of geothermal techniques in geothermal exploration. In *Proc. Adv. Eur. Geoth. Res., Second Symp., Strasbourg*, p. 428-443.
- Truesdell, A.H. (1976) Summary of section III Geochemical techniques in exploration. In *Proceedings of 2nd United Nations Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Franscico, 1975, U.S. Government Printing Office, Washington D.C.*, v. 1, p. 53-89.
- Tsusue, A., Mizuta, T., Watanabe, M. and Min, K.W. (1981) Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea. *Mining Geol.(Japan)*, v. 31, p. 261-280.
- Yum, B.W. (1993) Environmental hydrogeochemistry of the thermal waters in granites of the Pocheon, Gosung, Yesan and Jungwon areas. Unpub. Ph.D. Thesis, Seoul Nat'l. Univ., 251p.
- Yun, S.T., Koh, Y.K., Choi, H.S., Youm, S.J. and So, C.S. (1998) Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics. II. Jungwon and Munkyeong areas. *Econ. Environ. Geol.*, v. 31, p. 201-213.