

중원지역 탄산온천수의 탄산염 침전물에 관한 광물학적 및 지구화학적 연구

Mineralogy and Geochemistry of Carbonate Precipitates from CO₂-rich Water in the Jungwon Area

김건영 (Geon-Young Kim) · 고용권 (Yong Kwon Koh) · 최현수 (Hyen Su Choi) ·
김천수 (Chun Soo Kim) · 배대석 (Dae Seok Bae)

한국원자력연구소 심부지질환경특성연구분야
(Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea, E-mail: kimgy@nanum.kaeri.re.kr)

요약 : 중원지역 지열수의 CO₂ 가스의 용출과 수반된 탄산염 침전물의 광물학적 특성을 밝히기 위하여 탄산염 침전물에 대해 광물학적 및 지구화학적 분석방법을 적용하여 보았다. 이들은 매년 수 mm의 두께로 저수조내에 침전되며 미세한 층상으로 결정화되어 있고, 검은 갈색의 얇은 층들이 반복적으로 존재하고 있다. 침전물은 비교적 순수한 방해석으로 되어 있으며 1 M HCl로 처리하여 잔류물을 XRD 분석한 결과는 카올린 광물 및 일라이트질 광물이 확인되었다. 전자현미분석에 의하면 검은 갈색층은 주로 방해석과 Fe나 Mn 산화광물의 집합체이며 소량의 점토광물도 함께 섞여 있는 것으로 추정된다. Fe의 경우에는 주로 방해석내 Ca자리를 치환하여 존재하며 일부 산화광물로 함께 침전된 것으로 보인다. 반면에 Mn의 경우는 일부는 Fe처럼 방해석 결정구조 내에서 Ca를 치환하면서 존재하기도 하지만 주로 산화물의 형태로 존재하는 것으로 보인다. 후방산란전자상 (BSEI) 관찰에 의하면 Fe와 Mn 모두 매우 미세한 입자의 산화광물들로 밀집해 있는 부분이 관찰되기도 한다. 중원지역 탄산수로부터 방해석이 침전되는 과정은 CO₂ 가스가 방출되면서 pH가 증가하면서 방해석 및 Fe, Mn 산화광물이 과포화상태가 되어 침전되는 것으로서 해석할 수 있다. 또한 지하 심부를 순환하면서 활발한 물-암석반응의 결과로 Si나 Al 및 기타 이온들의 함량이 상대적으로 높았던 탄산수가 pH가 높아지면서 카올린 광물이나 일라이트질 광물, 석영 등의 규산염 광물들이 함께 침전하였을 것이다. 그러나 방해석의 침전과정이 이루어지는 과정 동안에, 온천공으로부터 채수되는 탄산수의 양이 수요에 따라 매우 불규칙해서 탄산수의 수요가 많은 경우 탄산수가 지속적으로 과잉 채수되면 주변 천층지하수가 탄산수에 혼합되어 Fe, Mn 등의 농도를 상대적으로 낮추게 되어 산화물형태로 침전되기가 어려워져서 거의 순수한 방해석만이 침전하게 된다. 결과적으로 거의 순수한 방해석 층에 검은 층이 불규칙하게 반복되고 있는 중원지역 탄산염침전물은 침전작용이 일어나는 대부분의 기간 동안 지속적으로 주변 천층지하수의 유입이 일어났음을 시사하고 있다. 또한 Fe, Mn 등의 함량이 높은 탄산수로부터의 침전은 매우 짧은 기간동안 단속적으로 일어났음을 시사한다.

주요어 : 중원, 탄산수, 탄산염 침전물

ABSTRACT : Carbonate precipitate from the Jungwon geothermal area has been studied on the mineralogical and geochemical view points. Carbonate precipitation from the study area is related to CO₂ degassing. The carbonate precipitates are formed by several millimeters per year, and are composed of thin layers of calcite interleaved with some dark brown-colored layers. After treating with 1M HCl, remnants are identified as kaolin mineral and illitic mineral by XRD. EPMA results indicate that the dark

brown-colored layers mainly consist of mixture of calcite and Fe- and Mn-oxide minerals with some clay minerals. It is considered that most Fe ions substitute Ca in calcite structure and some are precipitated as Fe-oxide minerals, whereas most Mn ions are precipitated as oxide minerals and some exist in calcite structure. Aggregates of Fe- and Mn-oxide minerals are often observed in BSE images. Under the surface condition, CO₂ degassing of the Jungwon CO₂-rich water results in increasing of pH, and precipitating of calcite and Fe- and Mn-oxide minerals. Because the CO₂-rich water has high dissolved solids contents due to enhanced water/rock interaction during deep circulation, the increasing of pH leads to co-precipitating of calcite, Fe- and Mn-oxide minerals, along with some silicate minerals such as kaolin mineral, illitic mineral and quartz. However, because pumping rate is usually very high in the Jungwon geothermal area owing to the high demand, shallow groundwaters are easily mixed with the deep CO₂-rich water and result in lowering of the Fe and Mn concentrations. Therefore, relatively pure calcite can be precipitated without Fe- and Mn-oxide minerals. Irregular interleavings of dark brown-colored layers into the relatively pure calcite layers indicate that the precipitation of Fe- and Mn-oxide minerals which are mixed with calcite have been intermittently formed in relatively short time and the shallow groundwater have been continuously mixed with the CO₂-rich water.

Keyword : Jungwon, CO₂-rich water, carbonate precipitate

서 언

충북 중원지역은 탄산온천지역으로 널리 알려져 있으며 특징적으로 탄산수와 알칼리지하수가 함께 산출되고 있다. 또한 탄산온천지역과 인접하여 다량의 유화광물을 수반하는 열수기원의 대화광상이 소재하는데, 고품질의 큰 결정을 갖는 회중석 (scheelite)의 산출지로서도 널리 알려진 바 있어서 (Bancroft, 1979) 본 연구지역에 부존하는 광상의 광화작용과 열수계에 대한 여러 연구들이 수행된 바 있다 (Park and Choi, 1974; So *et al.*, 1983; 김덕래, 1985; Shelton *et al.*, 1987). 최근에 와서는 환경에 대한 관심이 높아지면서 국내 지하수에 대한 지구화학적 연구들의 꾸준한 증가와 더불어 이 지역 탄산수에 대한 지구화학적 특성과 진화에 관한 분야가 다시 주목을 받고 있다. 따라서 본 연구지역에 대한 지구화학적 연구들 또한 이미 여러 차례 수행된 바 있다 (Yum, 1993; Yun *et al.*, 1998; Choi, 1998; 고용권 외, 1999a). 이들 연구에 의하면 대부분 화강암지역에서 산출되는 중원지역 탄산온천수는 30℃ 내외의 채수 온도 및 낮은 pH (5.7~6.4)와 높은 Eh (25~85 mV) 값을 보이고 총용존이온함량 (TDS)은 3,300 mg/l까지 달하는 것으로 알려져 있다 (고용권 외, 1999a). 이러한 중원지역 탄산수의 기원에 관하여 탄산수가 산출되는 지역의 주변에 다량

의 유화광물과 탄산염광물을 맥석광물로 함유하는 광산이 부존한 것과 결부시켜 주변지역을 순환하는 지하수가 황화광물의 산화작용과 더불어 탄산염광물들의 용해작용으로 인해 탄산수로 진화된 것으로 주로 해석하였지만 (Yun *et al.*, 1998; Choi, 1998), 최근의 수리화학 및 동위원소분석결과에 의하면 지하수가 지하 심부로 순환하는 과정 중에 심부기원의 CO₂ 가스가 공급되면서 반응에 의해 진화된 특징을 보여주는 것으로 해석되고 있다 (고용권 외, 1999a).

또한, 중원지역에는 매우 특징적으로 CO₂ 가스의 용출과 수반되어 오랜 기간에 걸쳐 생성된 갈색 탄산염 침전물이 탄산온천지역내의 온천탕 내부에 부착되어 있다. 이들은 매년 수 mm 정도의 두께로 침전되며 미세한 층상으로 결정화되어 있다. 각 층의 두께 및 색상은 매우 불규칙적이고 검붉은 색 내지 어두운 갈색의 얇은 층들이 다수 존재하는 것으로 보아 오랜 기간의 침전작용동안 이들의 침전 조건이 일정하지 않았다는 사실을 알려준다. 이러한 침전물은 오랜 기간을 거쳐 지하수가 지하심부를 거쳐 순환하면서 주변 암석과 반응하여 생성된 탄산수내에 용존되어 있던 이온들이 지표환경으로 용출되면서 탄산염광물로 침전된 것이다. 따라서 이들을 지구화학적 및 광물학적으로 연구함으로써 과거 중원지역 탄산수의 진화과정 중에서의 용존이온분포변화를 알아 낼 수 있을

것이다. 또한 이들의 탄소 및 산소 동위원소 분석을 통하여 침전환경의 변화양상을 유추할 수 있는 근거를 마련할 수 있다는 점에서 매우 중요한 연구대상이라 할 수 있다. 외국의 경우 탄산수가 산출되는 지역은 아니지만 석회암 지역에 방해석이 침전하고 있는 샘이나 강을 대상으로 무기적 작용에 의한 방해석의 침전작용을 해석하기 위하여 여러 지화학적 및 동위원소 연구가 수행된 바 있다 (Deines *et al.*, 1974; Uzdowski *et al.*, 1979; Dandurand *et al.*, 1982; Michaelis *et al.*, 1985; Herman and Lorah, 1987; Dreybrodt *et al.*, 1992). 또한 실제 석회암 덩어리를 일정기간 개울에 넣어두어 물성분의 변화와 방해석의 침전속도를 측정하기도 하였고 (Dreybrodt *et al.*, 1992) 하수처리장에서 하수처리시스템의 막힘현상 (clogging)의 원인이 되는 방해석의 침전작용을 밝히기 위하여 하수 및 방해석 침전물에 대한 지화학적 및 탄소, 산소동위원소 연구가 수행된 바도 있다 (Dietzel *et al.*, 1992).

이번 연구에서는 중원지역 지열수의 CO₂ 가스의 용출과 수반된 탄산염 침전물의 특성을 밝히고 탄산수의 진화와의 관계를 알아보기 위하여 탄산염 침전물에 대해 광물학적 및 지구화학적 분석방법을 적용하여 보았다.

지 질

중원지역의 지질은 주로 경기편마암복합체에 속하는 호상흑운모편마암, 편상편마암, 화강암질 편마암 등의 선캠브리아기 편마암류들과 흑운모 화강암 및 반상화강암 등의 중생대 화강암질 암류들로 이루어져 있으며 이들을 산성 및 염기성 암맥들이 후기에 관입하고 있다. 특히 연구지역 중심부에 NW 방향을 갖는 양성단층이 분포하고 있으며 다수의 소규모 단층들이 양성단층과 교차하여 분포하고 있다 (Fig. 1). 중원지역의 지질구조는 주로 이들 단층과 이와 연관된 소규모의 단열들에 의해 지배되며, 이들은 지표뿐만 아니라 지하수의 유동형태를 지배하고 있을 것으로 사료되고 있다 (Yum, 1993). 중원지역 탄산수는 NW와 NE 방향의 단층들이 교차하는 곳에 위치한 심부 지하수공 (200~600 m)에서 주로 산출된다. 탄산수가 산출되는

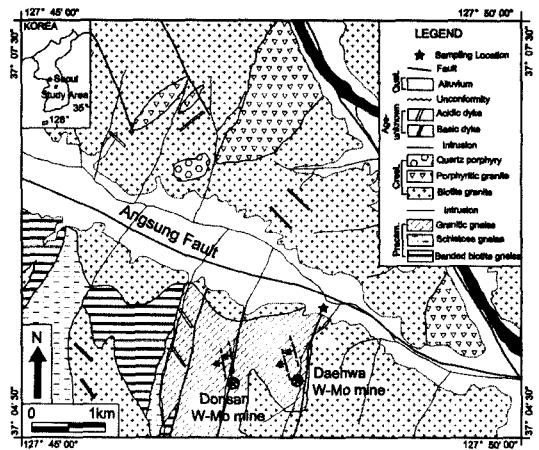


Fig. 1. Geologic map of the Jungwon area (after Yun *et al.*, 1998).

지역의 지질은 주로 흑운모 화강암이며 이들의 주요 조성광물은 석영, 사장석, K-장석, 흑운모 등이고 그 밖에 소량의 백운모 및 부수광물들 (인회석, 저어콘, 불투명 광물)로 이루어져 있다. 또한 연구지역의 남쪽에 주로 분포하는 화강암질 편마암 내에는 현재는 가행되지 않는 열수기원의 대화 및 돈산 W-Mo 광산이 부존하고 있으며 광화대 내에는 다량의 유화광물을 함유한 석영맥과 방해석맥들이 분포하고 있다.

시료 및 분석

중원지역에는 다수의 탄산 온천공이 개발되어 있으며 이를 이용한 온천욕 영업장들이 산재해 있다. 이들 온천욕장에는 대부분 탄산수를 지하심부에서 끌어올리기 위한 양수시설 및 이들을 저장하기 위한 저수시설이 갖추어져 있으며 특히 양수시설에는 탄산수로부터 침전되는 탄산염 침전물로 인한 시설의 교체시기 및 비용이 상당한 문제가 되고 있는 실정이다. 뿐만 아니라 저수시설내에도 매년 수 밀리미터 정도의 침전물이 퇴적되어 밝은 갈색의 고화된 상태로 존재하고 있다. 이번 연구에는 이러한 침전물 중 비교적 채취가 용이한 저수시설내의 침전물을 채취하여 여러 광물학적 및 지구화학적 분석방법을 이용하여 분석하였다. 시료는 침전기간이 약 3년 정도 된 것 (JWC1)과 약 1년

정도의 침전기간을 거쳐 고화된 탄산염 침전물(JWC2)을 대상으로 하였다.

1998년 5월에 연구지역의 중앙부에 위치한 온천공을 이용하는 온천욕 영업장을 대상으로 저수시설내의 탄산염 침전물을 채취하여 실온에서 건조한 후 X-선 회절분석(XRD)으로 광물감정을 하였다. 침전물의 주구성광물이 탄산염광물이므로 1 M HCl용액으로 탄산염광물을 용해시킨 후 남아 있는 탄산염광물 이외의 잔존광물을 한국원자력연구소(KAERI)의 X-선 회절분석기(SIEMENS D5000)를 이용하여 분석하였다. 이 때 사용된 X-선은 Cu-K α 이고 양극의 가속전압 및 필라멘트의 전류는 각각 40 kV, 25 mA의 조건이었다. 이 후 시료의 절단면에 대한 편광현미경관찰 및 전자현미분석을 위하여 연마박편제작을 하였다. 침전물이 퇴적암이나 종유석처럼 완전히 고화된 상태가 아니기 때문에 완전히 건조시킨 후 침전물을 예폭시로 충전시켜서 박편을 제작하였다. 전자현미분석(EPMA), 주사전자현미경(SEM), 후방산란전자상(BSEI) 및 에너지분산분광분석(EDS)은 기초과학지원연구소의 전자현미분석기 CAMECA SX50을 이용하여 분석하였다. 전자현미분석시 15 kV의 가속전압에 10 mA의 필라멘트 전류를 사용하였고 분석시 탄산염광물의 기화에 의한 분석오차를 줄이기 위하여 계측시간을 짧게 하였고 빔의 직경은 가능한 한 10 μ m 이상이 되도록 하였다. 시료의 주원소 및 미량원소 함량은 기초과학지원연구소에 의뢰하여 유도결합플라즈마 방출분석기(ICP-AES, Shimadzu ICPS-11000III)와 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, FISIONS PlasmaTrace)로 분석하였다. 또한 탄산염 침전물내의 탄소의 기원을 밝히기 위해 $\delta^{13}C$ 를 한국원자력연구소의 VG SIRA II 질량분석기를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토의

탄산염 침전물의 광물조성 및 조직

충원지역 온천욕장의 저수조 내부 벽면에서 탄산염 침전물을 떼어낸 상태는 마치 평편한 형태의 종유석과 유사하여 겉표면은 물결모양의 매우 불규칙한 요철형태를 띠고 있다 (Fig. 2).

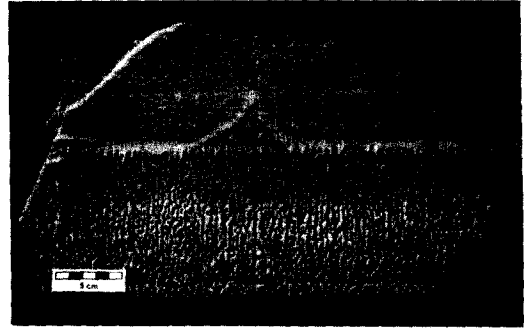


Fig. 2. Photograph of the carbonate precipitate (sample JWC2).

그러나 단면의 형태는 미세한 층상으로 결정화되어 있으며 각각의 층은 결정입자의 크기나 배열상태 등이 매우 불규칙하여 두께 및 색상이 매우 불규칙하다. 전체적으로는 밝은 갈색을 보이지만 붉은 색 내지 어두운 갈색의 얇은 층들이 다수 존재하며 이는 오랜 침전기간동안 탄산수의 화학조성 및 침전 조건이 간헐적으로 일정하지 않았다는 사실을 알려준다. 즉, 전체적인 침전과정 중 불규칙적으로 비교적 짧은 기간동안 Fe나 Mn 등이 평상시보다 다량 용존된 탄산수가 온천공을 통하여 공급이 되었거나 혹은 동일한 화학조성을 가진 탄산수가 공급되는 동안 일시적으로 Fe나 Mn 등의 금속이온들이 더 잘 산화될 수 있는 환경이 단속적으로 반복되었을 가능성을 추측할 수 있다. 또한 연구지역이 온천개발지역임을 감안할 때, 이에 따른 온천수 채수량의 인위적인 조절에 의해 탄산수 내 미량으로 용존되어 있던 Fe, Mn 등의 금속이온 농도가 변화되었을 가능성도 있다.

충원지역 탄산수에 대한 Choi (1998)의 연구, 특히 방해석을 비롯한 여러 광물들의 포화지수에 관한 계산 결과를 보면, 대부분 탄산수 시료들이 방해석에 대해 포화 및 과포화 상태에 있으며 카올리나이트나 알바이트에 대해서도 대부분 과포화상태에 있다. 따라서 이처럼 불규칙하게 단속적으로 반복되고 있는 검은 갈색층을 함유한 탄산염 침전물 내에는 순수한 방해석과 Fe, Mn 등의 산화광물 이외에 일반적으로 탄산수의 심부순환 과정동안 물-암석 상호반응에 의해 2차적으로 생성되는 점토광물들이 존재할 가능성도 매우 높음을 추정할 수 있다. 따라서

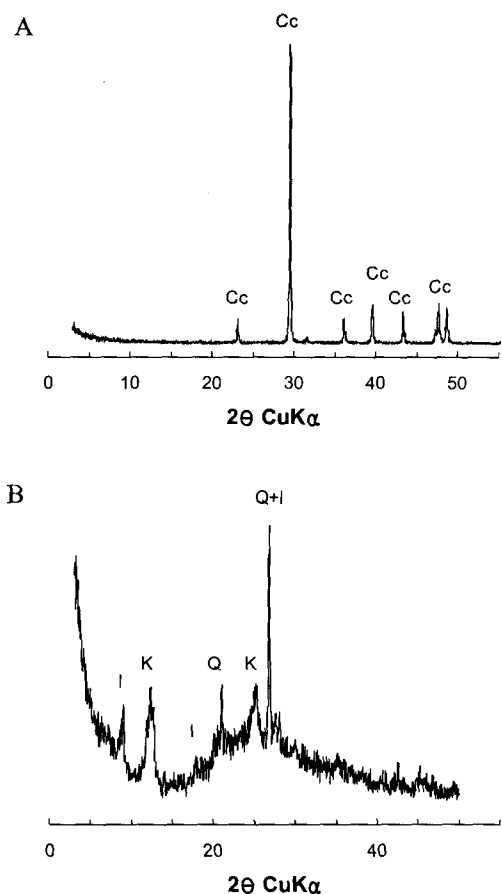


Fig. 3. XRD patterns (sample JWC2). A. Random powdered sample. B. Oriented 1M HCl-treated sample. Cc: calcite, I: illitic mineral, K: kaolin mineral, Q: quartz.

이러한 침전물의 광물조성을 알아보기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 침전물을 실온에서 건조시킨 후 분쇄하여 분석한 결과는 전체적으로 비교적 순수한 방해석으로 되어 있음을 알 수 있다 (Fig. 3A). 그러나 1 M의 HCl로 처리하여 대부분의 탄산염 광물을 용해시키고 난 후, 용액을 여과하여 증류수로 세척한 다음 남은 잔류물을 분석한 결과는 일반적으로 결정질 암반의 열극에서 물-암석반응으로 생성되는 2차 광물인 카올린 광물, 일라이트질 광물 및 석영의 피크를 확인할 수 있었다 (Fig. 3B). 이 중, 석영은 지하수 중의 실리카가 결정질의 석영으로 직접 침전되었

다기 보다는 지하 심부의 지하수 저류지로부터 지하수의 이동과 함께 운반되어 탄산염광물의 침전과 더불어 고화된 것으로 보는 것이 타당한 것으로 보인다. 이러한 산처리 시에는 대부분의 산화광물도 용해되기 때문에 비록 XRD 분석에서는 확인되지 않았지만 매우 미세한 입도나 비정질 형태의 Fe나 Mn의 산화광물이 침전물내의 짙은 갈색 층을 구성하고 있을 것으로 추정되며 이는 다음에 설명할 전자현미분석 (EPMA) 결과에 의해서 확인된다.

편광현미경하에서는 탄산염 침전물의 미세한 층상구조가 더 명확히 관찰된다 (Fig. 4A, 5, 8). 대부분 타형의 세립질 방해석으로 되어 있으며 검은 갈색의 미세한 층이 마치 방해석 입자들의 성장을 방해하듯이 불규칙한 간격으로 반복되어 끼어 있는 것이 명확히 관찰된다 (Fig. 4A). 이들은 주로 Fe와 Mn 산화광물의 집합체이며 XRD 분석시 확인된 점토광물도 함께 섞여 있는 것으로 추정된다. 전체적인 방해석 결정입자의 크기는 매우 불규칙하지만 부분적으로는 방해석 결정들의 집합체가 신장된 모양으로 성장되어 있는 양상을 보이기도 한다. 이러한 부분은 탄산수의 화학성분이 일정하고, 침전조건이 비교적 안정하여 방해석이 지속적으로 결정화되지만 Fe나 Mn이 산화광물로서는 침전되지 않은 기간이 오랫동안 지속되었음을 나타낸다.

방해석과 금속산화물들간의 조직적 상관관계를 알아보기 위하여 편광현미경하에서 검은 갈색층으로 나타나는 부분에 대해 후방산란전자상을 관찰하여 보았다 (Fig. 4B, 4C). 검은 갈색층에 해당하는 부분은 탄산염 광물들과 함께 매우 미세한 입도의 산화광물이나 층상규산염 광물로 이루어져 있기 때문에 시편제작시 파손되어 손실될 가능성이 매우 높으므로 이럴 경우 검은색의 빈 공간으로 나타나게 된다. 따라서 편광현미경하에서 검은 갈색층으로 관찰되는 부분은 후방산란전자상에서 빈공간의 검은색 층과 함께 주로 나타나게 된다. 이러한 부분 이외에는 전체적으로 매우 균일한 어두운 회색으로 관찰되는 것으로 보아 침전물을 구성하고 있는 방해석의 화학조성이 매우 균질함을 알 수 있다. 그러나 후방산란전자상 관찰에서는 편광현미경 관찰시와는 달리 이 검은 갈색층에 해당하는 부분이 방해석과 뚜렷하게 구별되지

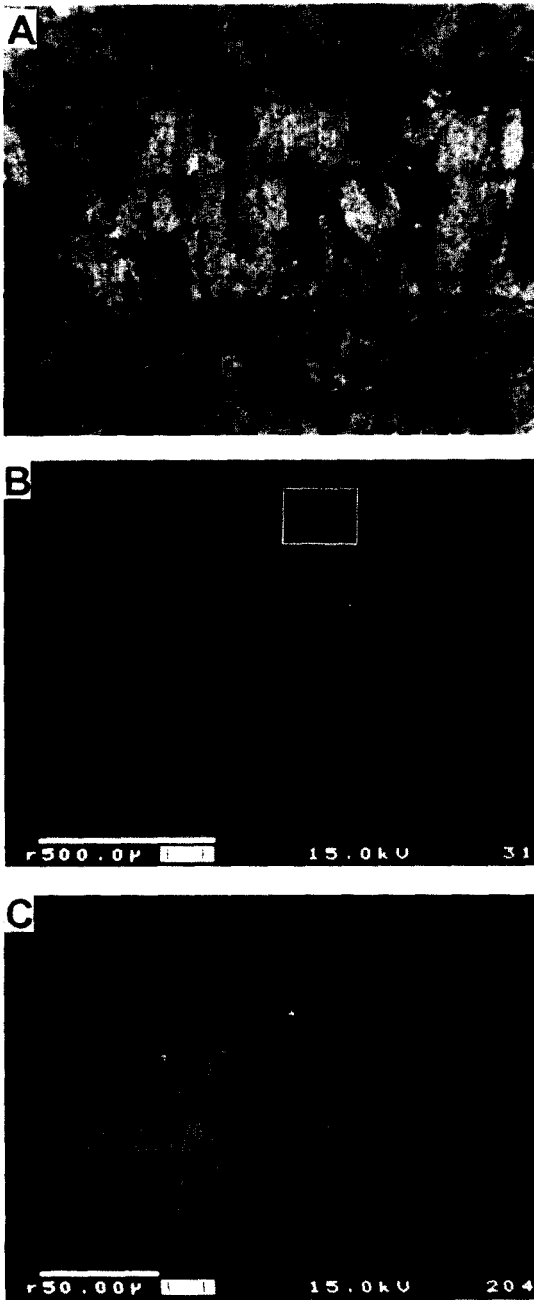


Fig. 4. A. Photomicrograph of the carbonate precipitate (cross-nicol, sample JWC2). B. Back-scattered electron image of the same field of view of A. C. Enlarged back-scattered electron image of the boxed area in B.

않는 반면 매우 불규칙한 모양의 밝은 회색부분들이 이 부분에 산재하고 있음을 알 수 있다 (Fig. 4C). 이들과 방해석과의 접촉면은 편광현미경하에서 보는 것과는 달리 연속적이지 않고 매우 불규칙하다. 이처럼 주변보다 밝은 회색을 띠는 부분은 Ca보다 더 원자번호가 높은 Fe나 Mn의 이온이 분포하는 부분으로서, 이는 방해석의 침전과 더불어 Fe, Mn 등의 금속이온이 산화광물의 집합체 형태로 밀집되어 침전하였다는 것을 의미한다. 따라서 육안 관찰이나 편광현미경하에서의 검은 갈색 내지 붉은 색의 층은 주로 방해석내에 Fe, Mn 산화광물이 밀집된 형태로 존재하고 있으며 아울러 Fe나 Mn이 Ca를 치환하여 방해석 결정격자내에도 소량으로 분포하고 있는 것으로 판단된다. EDS 분석 결과에서도 검은 갈색층에 해당하는 분석지점의 Fe, Mn의 함량이 높다는 사실이 이러한 설명을 뒷받침해 준다.

탄산염 침전물의 광물화학적 특성

탄산염 침전물 중 약 3년 동안 침전된 시료 (JWC1)와 약 1년 동안 침전된 시료 (JWC2)에 대하여 화학분석을 실시하여 그 결과를 Table 1에 나타내었으며 비교를 위하여 연구지역내 광산부근의 노두에서 산출되는 방해석맥과 연구대상의 탄산염 침전물을 형성시킨 탄산수의 화학분석치를 함께 기재하였다. 여기에서 보면 탄산수내에 용존된 Fe와 Mn의 함량이 매우 높으며 (각각 18.53 mg/l, 2,920 $\mu\text{g/l}$), 특히 Mn의 함량이 국내의 다른 탄산수 산출지역에 비해 높은 것을 알 수 있다. 국내의 유명 탄산수 산출지의 하나인 초정지역의 경우 탄산수내 Mn의 농도는 58~1,660 $\mu\text{g/l}$ 이며 (고용권 외, 1999b) 경북 청송지역의 달기 탄산수의 경우는 276~950 $\mu\text{g/l}$ 로 보고된 바 있다 (정찬호와 정기영, 1999). 이러한 중원 탄산수의 화학적 특징은 탄산염 침전물에도 영향을 주어 침전물의 Fe, Mn 함량이 매우 높게 나타나고 있다 (각각 0.73~2.26%, 5,667~6,171 mg/l). Ca와 지화학적으로 유사한 거동을 보이는 Sr의 경우 침전물에서 748~951 mg/l의 값을 보여준다. 이밖에 Zn, Cu, Cr, Ni, Pb 등의 미량원소들의 함유량은 각각 329~724, 68.0~35.4, 3.33~4.30, 8.64~9.01,

Table 1. Chemical data of carbonate precipitates, hydrothermal vein calcite, and CO₂-rich water from the Jungwon area.

¹ Sample name	Ca (%)	Na (%)	Mg (%)	Fe (%)	K (%)	Al (%)	Mn (mg/l)	Zn (mg/l)	Cu (mg/l)	Cr (mg/l)	Ni (mg/l)	Co (mg/l)	Mo (mg/l)
JWC1	35.1	0.02	0.26	2.26	0.02	0.13	5,667	724	68.0	3.33	8.64	1.24	0.75
JWC2	36.2	0.03	0.24	0.73	0.01	0.08	6,171	329	35.4	4.30	9.01	1.12	0.35
Cc1	36.6	0.01	0.03	0.16	0.19	1.01	1,622	1.84	7.5	3.46	8.41	1.61	<0.2
² JW1	363 (mg/l)	245 (mg/l)	39.5 (mg/l)	18.53 (mg/l)	11.3 (mg/l)	122 (μg/l)	2,920 (μg/l)	30.2 (μg/l)	14.5 (μg/l)	9.8 (μg/l)	22.5 (μg/l)	3.6 (μg/l)	12.4 (μg/l)

Sample name	Pb (mg/l)	Ti (mg/l)	Li (mg/l)	V (mg/l)	Sr (mg/l)	Ba (mg/l)	As (mg/l)	Se (mg/l)	Rb (mg/l)	Cd (mg/l)	Cs (mg/l)	U (mg/l)	δ ¹³ C (‰)
JWC1	2.66	12.7	10.6	1.12	748	31.5	<0.2	0.23	1.63	<0.2	0.21	0.37	2.0~2.4
JWC2	5.17	6.4	9.2	1.18	951	22.7	<0.2	0.18	0.71	<0.2	0.11	0.43	1.2~1.8
Cc1	2.44	74.3	<0.2	1.09	237	23.8	1.5	1.42	10.7	<0.2	7.21	0.16	³ -7.6~-1.6
JW1	5.7 (μg/l)	54.8 (μg/l)	4,140 (μg/l)	3.3 (μg/l)	2,395 (μg/l)	63.9 (μg/l)	22 (μg/l)	217 (μg/l)	5.7 (μg/l)	20.8 (μg/l)	15.4 (μg/l)	3.9 (μg/l)	-3.1

Sample name	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	EC (μS/cm)	DO (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)	⁴ Log Pco ₂ (atm)
JW1	558	28.4	6.3	34.5	2,830	2.1	96.9	1,895	20.1	17.7	0.0	4.0	-0.03

¹JWC1, JWC2 : precipitates, Cc1 : vein calcite. ²JW1 : CO₂-rich water. Data from Choi (1998)

³Data from So *et al.* (1983) and Shelton *et al.* (1987)

⁴Calculated from in-situ alkalinity and pH using SOLVEQ (Reed, 1982)

2.66~5.17 mg/l로서 주변광산의 열수기원 방해석맥에 비해 비교적 높은 경향을 보여 탄산수의 화학적 특징을 잘 반영하고 있다. 탄소동위원소값 또한 탄산염 침전물의 δ¹³C의 값 (1.2~2.4‰)이 탄산수 (-3.1‰)에 비해 훨씬 높은 값을 보인다. 고용권 등 (1999a)에 의하면 Sr 동위원소 분석 결과, 광산에서 산출되는 방해석은 증원지역 탄산수의 진화과정과 관련이 없는 것으로 밝혀진 바 있으며, 따라서 광산에서 산출되는 방해석과 탄산염 침전물은 화학적으로 확연히 구별된다.

최근 1년 동안 침전, 고화되어 저수조의 벽면에 부착되어 있는 탄산염 침전물의 두께는 약 7 mm 정도이며 앞서 설명한 바와 같이 검은 갈색층이 다수 존재하면서 매우 미세한 층상구조를 보이고 있다. 이 단면에 대해 EPMA 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

분석된 지점은 Fig. 5에 표시되었으며 대부분의 분석지점이 방해석이다. SiO₂의 함량이 높은 분석점은 대부분 검붉은 갈색층에 해당하는 부분으로서 (points 1, 2, 10, 13, 15, 23, 26 in Fig. 5) FeO나 MnO의 함량도 높으며 K₂O의 함량도 높음을 알 수 있다. 이러한 부분은 분석하는 전자 빔의 직경인 약 10 μm 보다도 작은 결정크기의 산화광물이나 규산염 광물이 방해석과 함께 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

XRD 분석결과에서 살펴본 바와 같이 침전물을 구성하고 있는 탄산염광물은 거의 순수한 방해석이며 같은 방해석 그룹의 Mg-, Fe-, Mn-탄산염 광물인 마그네사이트, 능철석, 능망간석 등의 주요 회절선은 관찰되지 않는다. 따라서 EPMA 분석결과에 대해 탄산염 침전물에 대한 모든 분석치를 방해석으로 가정하고 구조식을 계산해 보면 방해석내의 Ca를 치환하고 있는

Table 2. Microporbe analyses of carbonate precipitate (JWC2) from the Junnwon area.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	1.08	1.75	0.03	0.04	0.04	0.01	0.02	0.03	0.06	0.51	0.04	0.04	3.58	0.03	0.84
Al ₂ O ₃	0.06	0.11	0.01	0.00	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.01	0.18	0.02	0.08
TiO ₂	0.03	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.08	0.02	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03
P ₂ O ₅	0.56	0.47	0.47	0.51	0.54	0.53	0.56	0.56	0.51	0.51	0.54	0.51	0.41	0.57	0.51
FeO	3.42	5.84	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.10	1.18	0.09	0.08	10.98	0.13	2.08
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.75	0.95	1.19	1.33	1.47	0.69	1.22	1.19	1.13	1.41	1.33	1.23	1.03	0.96	1.05
CaO	53.86	47.62	56.03	55.27	55.85	56.33	55.96	55.57	58.27	52.79	55.95	56.36	42.13	55.86	50.87
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.22	0.02	0.00	0.15	0.03	0.26
Na ₂ O	0.01	0.05	0.06	0.08	0.05	0.07	0.15	0.11	0.03	0.22	0.08	0.08	0.27	0.12	0.41
Total	59.75	56.82	57.82	57.29	58.11	57.67	58.04	57.54	60.14	56.87	58.11	58.30	58.72	57.71	56.14
Ca	1.89	1.80	1.97	1.96	1.96	1.98	1.97	1.97	1.97	1.93	1.96	1.96	1.64	1.97	1.91
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.09	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.33	0.00	0.06
Mn	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
NO.	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	*28	*29	*30
SiO ₂	0.05	0.00	0.03	0.12	0.02	0.05	0.08	0.72	0.48	0.17	1.21	0.01	4.61	3.32	6.79
Al ₂ O ₃	0.02	0.01	0.00	0.05	0.01	0.09	0.01	0.03	0.06	0.00	0.06	0.05	0.63	0.24	1.40
TiO ₂	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.03	0.00
P ₂ O ₅	0.59	0.53	0.58	0.64	0.59	0.56	0.54	0.52	0.57	0.56	0.53	0.56	0.44	0.51	0.46
FeO	0.00	0.11	0.01	0.21	0.00	0.06	0.15	1.28	1.00	0.33	2.15	0.04	11.65	9.21	12.21
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.38	0.00	0.31	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	1.01	0.62	0.78	0.93	0.72	1.07	0.27	0.36	0.42	0.40	0.03	0.87	1.68	1.09	1.01
CaO	54.76	55.56	54.87	54.35	56.48	53.51	55.02	52.34	53.64	54.52	53.24	55.29	34.78	42.31	34.62
K ₂ O	0.00	0.03	0.01	0.07	0.03	0.12	0.04	0.05	0.09	0.05	0.08	0.02	0.22	0.13	0.15
Na ₂ O	0.07	0.09	0.12	0.19	0.11	0.18	0.11	0.09	0.23	0.17	0.28	0.12	0.41	0.21	0.25
Total	56.50	56.95	56.42	56.56	58.03	55.65	56.63	55.38	56.79	56.69	57.58	56.98	54.46	57.02	56.90
Ca	1.97	1.98	1.98	1.97	1.98	1.97	1.97	1.95	1.94	1.96	1.94	1.97	1.54	1.68	1.54
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.01	0.06	0.00	0.40	0.29	0.42
Mn	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.06	0.03	0.04

*Analysed from bright gray region of back scattered electron image in Fig. 4C.

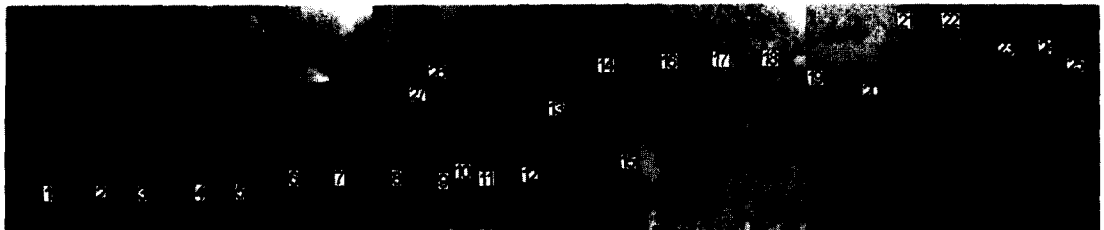


Fig. 5. Photomicrograph of the carbonate precipitate (open-nicol, sample JWC2), showing points analysed by EPMA (Table 2). Length of field of view is about 7 mm.

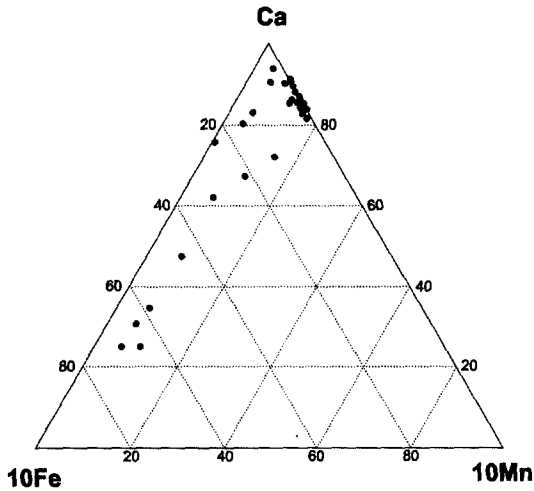


Fig. 6. Plots of chemical composition of carbonate precipitate in 10Fe-Ca-10Mn diagram.

Fe, Mn, Mg 이온들의 상대적 양에 있어서 변화를 보이고 있다. 이 중 Mg는 탄산수내에서도 매우 미량으로 존재하였기 때문에 탄산염 침전물에도 그 양이 매우 적다. 따라서 Mg를 제외하고 방해석내의 Ca, Fe, Mn의 관계를 알아보기 위하여 Fig. 6에 이들의 몰분률로 삼각도표에 도시해 보았다. 여기서 일반적으로 알려진 바와 같이 Ca와 Fe의 관계는 매우 좁은 범위내에서 고용체적인 치환관계를 보이고 있으나 Fe보다 고용체를 더 잘 이루는 것으로 알려진 Mn의 경우에는 (Klein and Hurlbet, 1977) Ca나 Fe의 함량변화에 관계없이 일정한 값을 갖는 경향을 보여준다. 이러한 경향은 방해석의 Ca에 대하여 Fe와 Mn을 도시해 보면 보다 명확해진다. Fig. 7에서 보듯이 Fe의 경우에는 Ca와 매우 일정한 부의 관계를 보이는 것으로 보아 주로 방해석내 Ca자리를 치환하여 존재하고 있으며 일부 산화광물로도 침전된 것으로 보인다. 반면에 Mn의 경우는 일부는 Fe처럼 부의 상관관계가 있지만 대부분 Ca의 변화추이와 상관없이 거동을 하고 있는 것으로 보아 대부분 산화물의 형태로 존재하는 것으로 보인다. 따라서 탄산수 내 Ca와 Fe의 함량은 주로 방해석의 침전에 의해 조절되어지고 Mn의 경우는 방해석 침전시의 환경, 즉 산화-환원 조건의 변화에 따라 산화물로 침전되는 정도가 조절된 것으로

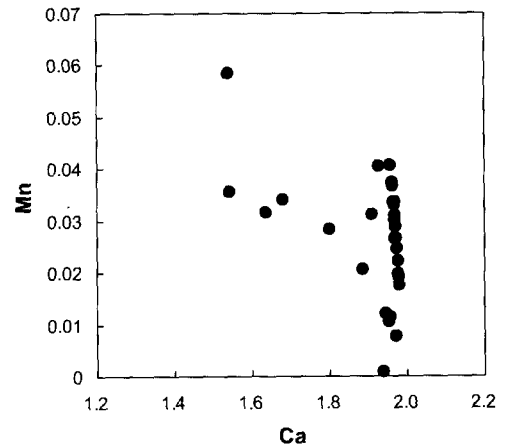
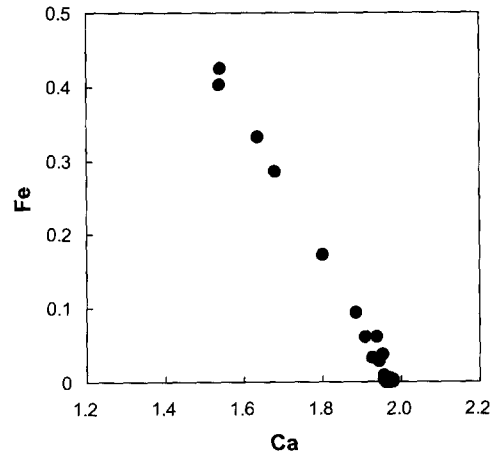


Fig. 7. Plots of composition of carbonate precipitates. A. Ca versus Fe. B. Ca versus Mn.

판단된다. 그러나 경우에 따라서는 Fe, Mn 모두 주로 산화물의 형태로 침전된 경우가 있는데, 특히 후방산란전자상에서 밝은 회색으로 보이는 부분은 Fe와 Mn이 모두 매우 높은 값을 보이면서 SiO₂의 함량 또한 매우 높다 (points 28, 29, 30 in Table 2). 이러한 부분들은 Fe와 Mn 산화광물들과 매우 미세한 입자의 규산염 광물이 밀집해 있는 부분으로 판단된다.

이러한 사실을 보다 명확히 확인하기 위하여 JWC2 시료에 대해 편광현미경상에서 가장 뚜렷하게 구분되는 검은 갈색층을 중심으로 약 2,000 μm 폭에 대하여 4 μm 간격으로 Ca, Fe, Si, Al의 특성 X-선에 대해 주사(scan) 분석을 해 보았다. 분석한 결과에 대하여 각 분석점에

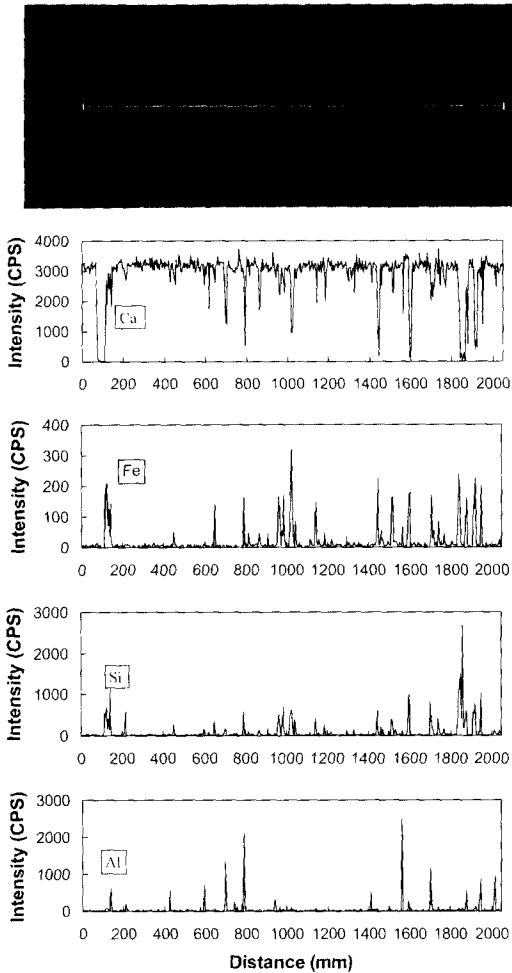


Fig. 8. Scanning graphs for the characteristic X-rays of Ca, Fe, Si and Al. White line in photomicrograph is the scanning line.

서 얻어진 원소들의 특성 X-선의 강도를 편광 현미경 사진과 함께 비교하여 Fig. 8에 나타내어 보았다. 이 결과에 의하면 앞에서 설명한 EPMA 점분석에 의한 결과와 마찬가지로 검은 갈색 내지 검붉은 색 층에서 Ca양이 적어지고 Fe, Si, Al의 양이 많아지는 경향을 보인다. 그러나 Fig. 8의 우측부분에는 주위의 일반 방해석부분과 구별되는 검은 갈색층이 아님에도 불구하고 Ca의 함량이 급격히 감소하면서 Fe, Si, Al의 함량이 높은 층이 존재함을 알 수 있다. 이러한 부분은 Fe, Mn이 주로 산화광물로서 방

해석과 함께 침전된 검은 갈색층과는 달리 탄산수가 지표환경에서 CO₂가스의 방출로 방해석을 침전시키면서 동시에 Fe 및 Mn은 각각 능철석 및 능망간석으로 침전되고 나머지 원소들은 카올린 광물과 같은 층상 규산염 광물로 침전된 것으로 보이나 정확한 광물의 감정 및 침전 조건 규명을 위한 미세구조연구 및 동위원소연구 등의 추가적인 연구가 요구된다.

일반적으로 지하 심부의 지열수 저장소의 탄산수는 침전물에서 보이는 검은 갈색층이 반복적으로 나타나는 정도만큼 짧은 기간동안 단속적으로 그 화학조성의 변화가 심하였다고 생각하기는 어렵다. 또한 탄산수내에 용존되어 있는 Fe, Mn의 함량이 매우 높고, 낮은 pH와 (5.7~6.4) 높은 용존이온함량 (1,173~3,306 mg/l)으로 특징지워지는 중원지역의 탄산수가 (고용권의, 1999a) 지하 심부로부터 비교적 고온으로 채수되어 지표환경으로 용출되면 방해석의 침전과 더불어 산화반응에 의해 Fe, Mn 산화광물이 함께 침전되어 전체적으로 균질하게 붉은색 내지 갈색을 띠어야 한다. 그러나 현재 고화된 침전물에서 관찰되는 특징은 전체적으로 밝은 황색을 띠면서 거의 순수한 방해석으로 이루어져 있다. 반면에 검은 갈색층은 불규칙적으로 얇은 층상으로 존재하는 것으로 보아 Fe, Mn 산화광물이 방해석과 함께 침전될 수 있는 기간은 상대적으로 매우 짧은 기간내에 간헐적으로 반복되었을 뿐이며, 대부분의 침전작용동안은 탄산수에 비해 pH 및 Eh가 높고 용존이온함량이 매우 낮으며, 특히 탄산수에 비해 용존된 Fe, Mn 함량이 매우 낮은 주변 천층 지하수가 지속적으로 유입이 되었던 것으로 추정할 수 있다. 따라서 탄산수 내에 용존되어 있던 Fe, Mn등의 금속이온들은 상대적으로 희석되어 이들이 침전되는 양이 방해석에 비해 매우 적어 지거나 불포화 상태가 되어 광물상으로 침전되지 않게 되고 주로 탄산수내에 많이 용존되어 있던 Ca이 방해석으로 침전된 것으로 판단된다. 또한 이 때 혼합되는 천부지하수의 지구화학적 특성 및 혼합비율에 따라 Fe, Mn이 산화광물로 침전되지 않고 각각 능철석 및 능망간석으로 방해석과 함께 침전되기도 하였으며 이 경우에는 검은 갈색층으로 나타나지 않기 때문에 일반적인 육안 및 편광현미경 관찰로는 일

반적인 방해석 침전부분과 구별이 용이하지 않게 된다. 실제로 Choi (1998)에 의하면, 대부분의 자연수가 석영에 대해 과포화된 상태를 보여준다. 또한, 표로 제시하지는 않았지만, 고용권 외 (1999a)와 Choi (1998)의 분석자료를 이용하여 여러 광물들의 포화지수를 계산하여 보면 탄산수의 경우 카올리나이트나 석영등의 규산염광물과 적철석이나 침철석 등에 대하여 대부분 과포화 상태이며, 또한 주변 천층지하수나 지표수에 비하여 더 높은 포화지수를 나타낸다.

중원지역과 같이 제한된 지역내에 탄산수를 이용한 온천장이 다수 개발되어 있어서 일년중의 대부분동안 탄산수의 수요가 많아서 일정한 양으로 많은 양이 채수될 경우에는 지하심부의 탄산수의 양이 수요를 충족하지 못할 가능성이 매우 높다. 따라서 주변 천층지하수가 지속적으로 유입되어 탄산수와 혼합될 수 있으며 그 유입정도에 따라 방해석과 Fe, Mn 산화광물의 침전이 조절되게 되어 현재 중원지역의 탄산염 침전물에서 보여지는 특징을 갖게 되었다. 또한 낮은 pH의 탄산수는 지하 심부를 순환하면서 주변암석과 활발한 반응의 결과로 Si나 Al 등의 함량도 높기 때문에 이들 역시 Fe, Mn 산화광물과 더불어 카올린 광물과 같은 규산염광물로 소량 침전하였을 것이다. 이에 관하여 25°C 1기압의 조건에서 상평형관계를 살펴보면, 탄산수는 대부분 엽납석 (pyrophyllite)의 안정영역에 도시된다 (Fig. 18 from Choi, 1998). 그러나 실제로 탄산온천수의 용출온도가 30°C 내외이고, 지열수에 포함된 다성분계의 평형상태를 고려하여 컴퓨터프로그램 (SOLVEQ)을 이용하여 계산된 연구지역의 지하심부 온도는 약 115~140°C로서 이보다 매우 높다 (고용권 외, 1999a). 따라서 지하심부의 온도를 감안한다면 심부환경하에서 탄산수의 안정영역은 카올리나이트에 해당하게 된다. 또한 탄산수가 지표환경으로 용출되어 CO₂가스가 방출되면서 pH가 높아진다는 사실을 감안한다면 실제로 이들은 카올리나이트에 대해서도 과포화상태로 존재하게 된다. 따라서 지하심부로부터 용출된 탄산수가 지표환경하에서 비교적 화학적으로 균질하고, 침전조건이 안정한 상태라면 방해석 및 Fe, Mn 산화광물과 함께 카올리나이트를 침전시키게 되며 이러한 사실은 앞서 확인된 검은 갈색층에

대한 XRD 및 EPMA 분석결과와 잘 일치한다.

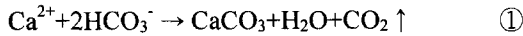
탄산염 침전물의 기원 및 탄산수의 진화와의 관계

일반적으로 탄산수를 포함한 지하수의 수리화학적 특징은 지하수 부존지역의 지질학적 특성에 의해 영향받으며 동일한 지질이라 하더라도 지하수 부존 심도나 주변 오염원의 존재 등에 따라 수시로 변화하게 된다. 또한 이들의 지구화학적 진화과정은 지하수의 체류시간, 유동성, 초기유체의 성분, 반응물질의 분포와 성분 차이 등과 같은 다양한 요인들에 의해 변화한다. 중원지역과 같이 지하 심부의 지열수로 탄산수가 산출되는 경우 이 탄산수로부터 오랜 기간동안 침전, 고화된 탄산염 침전물에는 위와 같은 침전당시의 탄산수의 지구화학적 변화에 대한 기록이 남겨지게 된다. 이러한 탄산염 광물은 일반적인 자연환경에서 산출될 경우 지표환경하에서 가장 반응성이 높은 광물이며 이들의 화학조성 및 분포를 조절하는 중요한 요인은 용해 및 침전반응이다. 대부분의 경우 이들의 반응속도는 점토광물보다는 빠르고 석고 (gypsum)와 같은 전형적인 증발기원 광물보다는 느린 것으로 알려져 있다 (Morse, 1983). 그러나 연구지역처럼 심부지하수의 Pco₂가 매우 높으며 더구나 30°C 내외의 온천수로 용출되는 탄산수의 경우에는 매우 높은 함량의 용존이온 특성 및 급격한 CO₂ 가스의 방출 (degassing)에 의해 상대적으로 빠른 속도로 침전반응이 일어나기 때문에 이러한 일반적인 경향과는 일치하지 않을 수 있다.

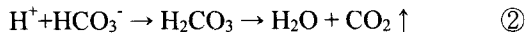
중원지역 탄산수의 지구화학적 진화에 관한 가장 최근의 연구에 의하면 중원지역 탄산수의 높은 Pco₂의 기원에 대해서 심부기원의 CO₂를 고려한 바 있다 (고용권 외, 1999a). 이에 관하여 일반적으로 알려진 심부기원 CO₂의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 -10~-3‰ 로써 (Deines and Gold, 1973; Anderson, 1987) 연구지역 탄산수의 $\delta^{13}\text{C}$ 값인 -6.6~-3.1‰과 어느 정도 일치하는 것으로 보인다. 그러나 탄산염 침전물의 $\delta^{13}\text{C}$ 값은 1.2~2.4‰로써 탄산수에 비해 매우 높은 값을 보인다. 이는 지하심부의 탄산수가 지표환경에 도달하면서 갈색의 탄산염 침전물을 형성시키면서 CO₂ 가스가 용탈될 때 동위원소적으로 더 가벼

운 화학종이 더 용이하게 대기중으로 빠져나감에 따라 남아 있는 잔류종의 동위원소값이 더 무거워지는 것으로 설명된 바 있다 (고용권 외, 1999a).

일반적으로 지표상의 자연수에서는 HCO_3^- 가 일반적으로 가장 풍부한 탄산염 이온이며 여기에서 방해석의 침전작용이 일어날 경우 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.



이 반응에서는 핵 형성 속도가 느리기 때문에 CaCO_3 가 즉시 침전되지는 않는다 (Usdowski *et al.*, 1979). 따라서 다음과 같은 반응식에 의하여 가장 먼저 CO_2 가스의 방출이 일어나게 된다.



결과적으로, CaCO_3 에 대해 상당히 과포화상태가 되어야 CaCO_3 결정핵이 다음과 같은 반응에 의해 일어나게 되며 결정핵이 생성되기 시작하면 CO_2 가스의 방출반응과 방해석의 침전반응은 동시에 일어나게 된다.



이와 같이 CO_2 가스가 방출되면서 pH가 증가하게 되고 결과적으로 방해석에 대해 과포화상태에 이르러 방해석이 침전되는 일련의 반응을 거치면서 탄소와 산소의 동위원소교환반응이 일어나게 된다. 이에 관하여 탄산수의 경우가 아니긴 하지만 석회암 지대에서 Ca가 다량 용존되어 있는 지하수의 경우, 지하수 내의 CO_2 가스의 방출과 수반된 방해석의 침전이 평형상태에서 일어나게 되면 물에 용해되어 있는 탄산염과 이론적으로 $\delta^{13}\text{C} = +2.3\%$ 만큼 차이가 나는 것으로 보고된 바 있다 (Dandurand, *et al.*, 1982). 그러나 실제로 이러한 경우 방해석의 침전이 평형상태에 도달하기 전에 매우 빠르게 일어나는 비평형상태 침전작용이기 때문에 물과 침전되는 방해석간에 탄소동위원소의 분별작용은 일어나지 않으며 이에 대한 유기물의 영향도 없는 것으로 알려져 있다 (Usdowski

et al., 1979; Dandurand, *et al.*, 1982).

특징적으로 중원지역의 경우는 용존탄산염과 침전된 방해석간의 $\delta^{13}\text{C}$ 는 $+4.7 \sim +5.9$ 로서 오히려 평형상태에서 방해석이 침전될 경우보다 큰 차이가 나고 있다 (Table 1). 그러나 중원지역의 경우는 용출되는 탄산수 자체의 Pco_2 값이 매우 높은 상태로 CO_2 가스가 방출되기는 하지만 심부로부터의 CO_2 가스가 계속 공급되고 있다. 따라서 탄산수가 오랜 시간 동안 심부순환을 하면서 지표로 상승하는 동안은 CO_2 가스의 방출에 의한 pH의 급격한 상승이 일어나지 않기 때문에 평형상태를 유지하고 있는 것으로 가정할 수 있다. 또한 이러한 탄산수가 $\text{Pco}_2 = 10^{-3.5}$ atm 정도인 지표환경으로 용출되었을 경우, 탄산수의 원래 Pco_2 값이 $10^{-0.03}$ 으로 매우 높고 (Table 1) Ca의 함량이 매우 높은 상태이기 때문에 자연적인 CO_2 가스의 방출보다 매우 큰 증발효과를 야기시키게 된다. 더구나 연구지역에서는 탄산수가 30°C 내외의 비교적 고온으로 용출되며, 특히 연구대상인 온천욕장 내의 경우 더 높은 고온의 상태로 가열하여 저수조에 공급되기 때문에 이러한 증발효과는 더욱 커지게 된다. 따라서 탄산염침전물과 탄산수간의 동위원소 분별작용 이외에 더 가벼운 동위원소종이 대기중으로 매우 활발히 빠져나감에 따른 무거운 동위원소종이 잔류되는 효과가 매우 크게 된다. 실제로 탄산수 이외의 일반 자연수 경우에도 넓은 증발표면을 갖고 있는 대규모 저수지 등의 경우 이러한 증발효과 및 대기과 용존 탄산염간의 동위원소 분별작용효과는 매우 잘 알려진 사실이다. 따라서 중원지역의 탄산염침전물과 용존탄산염간의 탄소동위원소값의 차이는 지표환경하에 고온으로 용출된 탄산수내의 용존탄산염이 오랜 기간을 거쳐 방해석으로 침전되는 동안 가벼운 동위원소종의 매우 활발한 방출작용이 일어난 것에 기인한 것으로 해석될 수 있다.

탄산염 침전물의 $\delta^{13}\text{C}$ 값에 대한 또 한가지 매우 흥미로운 사실은 이들이 저장소에 침전된 상태에서 가장 안쪽, 즉 가장 오래 전에 침전된 부분에서 바깥쪽의 가장 최근에 침전된 부분으로 갈수록 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 감소하고 있다는 점이다. 약 6년 정도의 오랜 기간동안 침전된 JWC1 시료의 경우 2.36에서 2.04‰로 감소하고 있으며

최근까지 약 1년 정도의 기간동안 침전된 JWC2 시료의 경우 1.80에서 1.22‰로 감소하고 있다. 이는 아마도 연구지역을 온천욕장으로 개발함에 따른 채수량의 증가로 인한 결과로 생각되어지며 실제로 연구지역의 탄산수의 용존 중탄산염 및 CO₂의 함량이 계속해서 감소하고 있는 경향이 보고된 바 있다 (고용권 외, 1999a). 이처럼 중원지역과 같이 매우 제한된 지역에서 탄산수가 용출되는 지역은 지하 심부 저장소 또한 비교적 적은 규모로 추정된다. 더구나 온천욕장 개발에 따른 성수기의 과잉양수로 인하여 지하심부의 탄산수 저류소의 재충전기간이 일정하지 않고 주변의 지하수가 빠른 시간안에 유입되기 쉬운 조건에서는 적정 채수량의 계절별 제한 및 탄산수의 수질 보전을 위한 지속적인 연구 및 대책 마련 등이 요구되어 진다. 또한 이와 같이 제한된 지역의 과잉채수로 인한 주변 지하수의 유입은 탄산수 자체의 지화학적 특성 변화뿐 아니라 온천욕장 저수조내에서 침전되는 탄산염 광물 이외에 여러 산화광물 및 규산염 광물의 침전을 야기시키게 된다. 따라서 저수조 내의 침전광물뿐 아니라 부유광물에 대하여도 지속적인 분석 및 연구를 행하게 된다면 주변지하수의 유입에 대한 효과적인 지시자로 활용될 수 있는 중요한 결과가 축적될 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 이러한 침전물은 오랜 기간을 거쳐 지하수가 지하심부를 거쳐 순환하면서 주변 암석과 반응하면서 진화된 탄산수내에 용존되어 있던 이온들이 지표환경으로 용출되면서 탄산염광물로 침전된 것이라는 사실을 고려하였을 때, 이들을 시간의 개념을 포함시켜서 좀더 미세구조적인 측면에서 광물학적 및 지구화학적 연구를 수행한다면 매우 실질적인 탄산수의 진화과정을 알아낼 수 있는 계기가 될 수 있을 것으로 사료된다.

결 언

중원지역에는 특징적으로 CO₂ 가스의 용출과 수반되어 생성된 밝은 갈색의 탄산염 침전물이 탄산온천욕장내의 저수조 내부에 부착되어 있다. 이들은 매년 수 mm 두께로 침전되며 미세한 층상으로 결정화되어 있다. 각 층의 두께 및 색상은 매우 불규칙적이고 검붉은 색 내지 어

두운 갈색의 얇은 층들이 다수 존재한다. XRD 분석결과, 침전물은 비교적 순수한 방해석으로 되어 있으며 1 M HCl로 처리한 후 잔류물을 분석한 결과는 카올린 광물, 석영 및 일라이트 질 광물이 확인되었다. 전자현미분석에 의하면 검은 갈색층은 주로 Fe나 Mn의 산화광물의 집합체이며 카올리나이트와 같은 점토광물도 함께 섞여 있는 것으로 추정된다. 후방산란전자상의 관찰에서는 검은 갈색층에 해당하는 부분에 매우 불규칙한 모양의 밝은 회색부분들이 산재하고 있음을 알 수 있다. 이들은 Ca보다 더 무거운 Fe나 Mn의 이온이 분포하는 부분으로서 이는 방해석의 침전과 더불어 Fe, Mn 등의 금속이온이 방해석내의 Ca를 치환하거나 산화광물의 집합체 형태로 밀집하여 침전하였다는 것을 의미한다. EPMA 분석결과에 의하면 Fe는 주로 방해석내 Ca 자리를 치환하여 존재하며 일부 산화광물로 함께 침전된 것으로 보인다. 반면에 Mn의 경우는 일부는 방해석 결정구조내에서 Ca를 치환하기도 하지만 주로 산화물의 형태로 존재하는 것으로 보인다. 그러나 경우에 따라서는 Fe, Mn 모두 주로 산화물의 형태로 침전되어 매우 미세한 입자의 규산염광물과 함께 밀집해 있는 부분이 관찰되기도 한다.

대부분의 침전작용동안은 탄산수의 과잉 채수로 인하여 탄산수에 비해 pH 및 Eh가 높으며 용존이온함량이 현저하게 낮은 주변 천층 지하수가 지속적으로 유입이 되어 탄산수내에 다량 용존되어 있던 Mn, Fe 등의 농도를 상대적으로 낮추게 되어 비교적 순수한 방해석만이 침전되고 나머지 용존이온들은 침전작용에 참여하지 못하였다. 실제 탄산수로부터의 침전은 매우 짧은 기간동안 단속적으로만 일어나 검은 갈색층을 형성시켰다. 이는 지하 심부로부터 비교적 고온으로 채수된 탄산수가 지표환경하에서 CO₂ 가스가 방출되면서 pH가 높아짐에 따라 방해석의 침전과 더불어 Fe와 Mn 산화물이 함께 침전되어 형성된 것으로 해석된다. 또한 pH가 높아질 경우 탄산수내에 용존되어 있는 다른 원소들도 광물상으로 침전되기 용이해 지므로 Fe, Mn 산화물의 침전과 더불어 규산염 광물들도 함께 침전한 것으로 여겨진다. 또한 중원지역의 탄산염침전물과 용존탄산염간의 탄소동위원소 값의 차이는 지표환경하에 고온으로 용출된 탄

산수내의 용존탄산염이 오랜 기간을 거쳐 방해석으로 침전되는 동안 가벼운 동위원소종의 매우 활발한 방출작용이 일어났음을 지시한다.

사 사

본 연구는 원자력연구개발중장기연구사업의 일환으로 수행되었음을 밝힌다.

참 고 문 헌

- 김덕래(1985), 대화 중석-모리브덴광상의 성인에 관한 연구. 석사학위논문, 서울대학교, p. 55.
- 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영(1999a), 중원지역 탄산수의 지구화학적 진화. 자원환경지질, 32, 469-483.
- 고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재(1999b), 초정지역 탄산수의 지하학적 연구 I. 수리화학. 지하수환경, 6(4), 159-170.
- 정찬호, 정기영(1999), 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지하학적 수질특성과 생성기원. 자원환경지질, 32, 455-468.
- Anderson, T (1987) Mantle and crust components in a carbonate complex and the evolution of carbonate magma: REE and isotopic evidence from the Fen complex, southeast Norway. Chem. Geol., 65, 147-166.
- Bancroft, P. (1979) Famous mineral localities: the Taehwa mine, Korea. Mineralog. Rec., 10, 133-136.
- 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., 113p.
- Dandurand, J.L., Gout, R., Hoefs, J., Menschel, G., Schott, J. and Usdowski, E. (1982) Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring. Chem. Geol., 36, 299-315.
- Deines, P. and Langmuir, D. (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 1147-1164.
- 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, 37, 1709-1733.
- Dietzel, M., Usdowski, E. and Hoefs, J. (1992) Chemical and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ - and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -isotope evolution of alkaline drainage waters and the precipitation of calcite. Appl. Geochemistry, 7, 177-184.
- Dreybrodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J. and Usdowski, E. (1992) Geochemically controlled calcite precipitation by CO_2 outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. Chemical Geology, 97, 285-294.
- Herman, J. and Lorah, M.M. (1987) CO_2 outgassing and calcite precipitation in Falling Spring Creek, Virginia, U.S.A. Chem. Geol., 62, 251-262.
- Klein, C. and Hurlbut, Jr., C. (1977) Manual of Mineralogy. 20th ed., John Wiley & Sons, 596p.
- Michaelis, J., Usdowski, E. and Menschel, G. (1985) Partitioning of ^{13}C and ^{12}C on the degassing of CO_2 and the precipitation of calcite - Rayleigh-type fractionation and a kinetic model. Am. Jour. Sci., 285, 318-327.
- Morse, J.W. (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In ; Reeder, R. J. (ed.), Carbonate : Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy vol. 11, Mineral. Soc. of Am., 227-264.
- Park, H.I. and Choi, S.W. (1974) A study on the fluid inclusions in the minerals from the Dae Hwa tungsten-molybdenum deposits. Korean Inst. Mining Geology Jour., 7, 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, 46, 513-528.
- Shelton, K.L., Taylor, R.P and So. C.S. (1987) Stable isotope studies of the Dae Hwa tungsten-molybdenum mine, Republic of Korea: Evidence of progressive meteoric water interaction in a tungsten-bearing hydrothermal system. Econ. Geol., 82, 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., 78, 920-930.
- Usdowski, E., Hoefs, J. and Menschel, G. (1979) Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring - A model of chemical variations with inorganic CaCO_3 precipitation. Earth Planet. Sci. Lett., 42, 267-276.
- 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.
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 hydro-
chemical characteristics II. Jungwon and Munk-
yeong areas. Econ. Environ. Geol., 31, 201-213.

1999년 11월 22일 원고접수, 1999년 12월 31일 게재승인.