

강원도지역 탄산약수의 지화학적 연구

Geochemical Studies of CO₂-rich Mineral Water in the Kangwon Province

고용권(Yong-Kwon Koh)* · 김천수(Chun-Soo Kim)* · 최현수(Hyen-Su Choi)* · 박맹언(Maeng-Eon Park)** · 배대석(Dae-Seok Bae)*

요 약: 강원도 북동부지역에서 산출되는 탄산약수에 대한 지구화학적 연구를 수행하였다. 탄산약수는 화학적으로 Na-HCO₃형, Na-Ca-HCO₃형, Ca-HCO₃형으로 구분된다. 탄산수의 지화학적 특성은 심부기원으로부터 이산화탄소의 공급을 받은 지하수가 주변암석과의 반응을 통하여 탄산수를 형성하였고, 탄산수들의 상이한 유형은 탄산수를 형성하는 심부환경이 다른 조건에 기인하는 것으로 사료된다. 특히, 물-암석반응에서 온도환경에 따른 사장석의 용해도 차이는 탄산수의 지화학적 특성을 결정짓는데 중요한 역할을 하였을 것으로 판단된다. 온도조건이 높을수록 알바이트와 아노사이트간의 용해도차이는 감소하므로, 높은 Na/Ca비를 갖고 있는 화강암내 사장석의 화학조성을 고려할 때, 높은 온도환경에서의 물-암석반응은 상대적으로 낮은 온도환경에 비해 높은 Na/Ca비를 갖는 탄산수를 형성한다. 지질온도계의 적용결과는 Na-HCO₃형의 경우 약150°C의 심부저장지의 온도를 보이는 반면, Ca-HCO₃형은 상대적으로 낮은 온도를 보여주고 있다. 일반적인 지열구배를 고려한다면, Na-HCO₃형의 탄산수는 Ca-HCO₃형에 비해 깊은 심도에서 형성되었을 것으로 해석할 수 있다.

Abstract: The geochemistry of the CO₂-rich waters (Pco₂≤about 1 atm) in NE part of the Kangwon province was investigated. The CO₂-rich waters can be divided to three types based on chemical compositions: Na-HCO₃, Ca-Na-HCO₃ and Ca-HCO₃ types. The water chemistry indicates that these type waters were evolved through reaction with host rocks by supply of deep-seated CO₂ during deep circulation, and their geochemical environments in depth might have been different each other. The dissolution process of plagioclase is important in water/granite interactions and its solubility change according to reaction temperature played an important role in the determination of chemical compositions. The higher reaction temperature coincides with the lower difference in solubility between albite and anorthite. It means that calcium is mainly released to the water in the lower temperature, whereas sodium in the higher temperature due to high Na/Ca ratio in plagioclase. The application of various chemical geothermometries on the CO₂-rich waters shows that the calculated reservoir temperature of Na-HCO₃ type (about 150°C) is higher than those of Ca-HCO₃ type. Therefore, we now interpret the recognized chemical difference was mainly due to the difference of reaction temperature. Considering normal thermal gradient, we can understand that the Na-HCO₃ type was evolved from deeper crustal depth than the Ca-HCO₃ type.

서 론

예로부터 약수는 우리나라 사람들에게 각종 질환에 대한 전통적인 민간치료요법으로 이용되어 왔다. 약수란 탄산가스, 철분, 칼슘, 나트륨, 라듐, 불소, 무기물 등 각종 광물질들이 다량으로 용해된 지하수가 지표로 솟아나는 것을 말한다. 우리가 일반적으로 약수라고 부르는 것들은 광천수 (mineral water)와 샘물을 통틀어 말하는 것이나, 엄밀한 의미에서의 약수는 광천수를 지칭한다. 우리나라 광천수는 대부분 탄산가스의 용존함량이 높은 탄산수이다.

국내에는 일반인들에게 알려진 50여 개의 탄산수를 비롯하여 많은 탄산수의 산지가 있으며, 특히 강원도와 경상도 및

충청도 일부지역에 밀집되어 분포한다. 국내 탄산수들은 그 용존 이온들의 특성과 민간적으로 알려진 치료효과에 의해 오랫동안 이용되어 왔으나, 장기 음용시 인체에 미칠 수 있는 여러 가지 영향이나 주변환경에 미칠 수 있는 영향들이 무시된 채 이용되어 왔다. 세계 각지에도 국내와 유사한 유형의 탄산수가 다수 알려져 있으며 (Caboi *et al.*, 1993; Duchi *et al.*, 1987a; 1987b; 1994; Griesshaber *et al.*, 1992; Mayo and Muller, 1997; Pauwels *et al.*, 1993; 1997; Stober and Bucher, 1999), 용존성분과 함량에 따른 생성과정 및 기원에 관한 체계적인 연구가 수행되어 왔다. 그러나 국내에서는 탄산수의 산출상태 및 지구화학적 특성, 기원 및 생성과정 등에 관한 체계적인 연구가 거의 없는 실정으로 일부 지역에 대한 연구가 수행 (Choi, 1998; Yun *et al.*, 1998a; Yum, 1993)된 바 있으나 그 내용은 단순한 탄산수의 화학적 특징 및 산출상태를 기술하는데 그쳤다. 최근에는 국내 탄산수 생성에 관한 이해를 높이고자 여러 가지 환

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

** 부경대학교 (Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea)

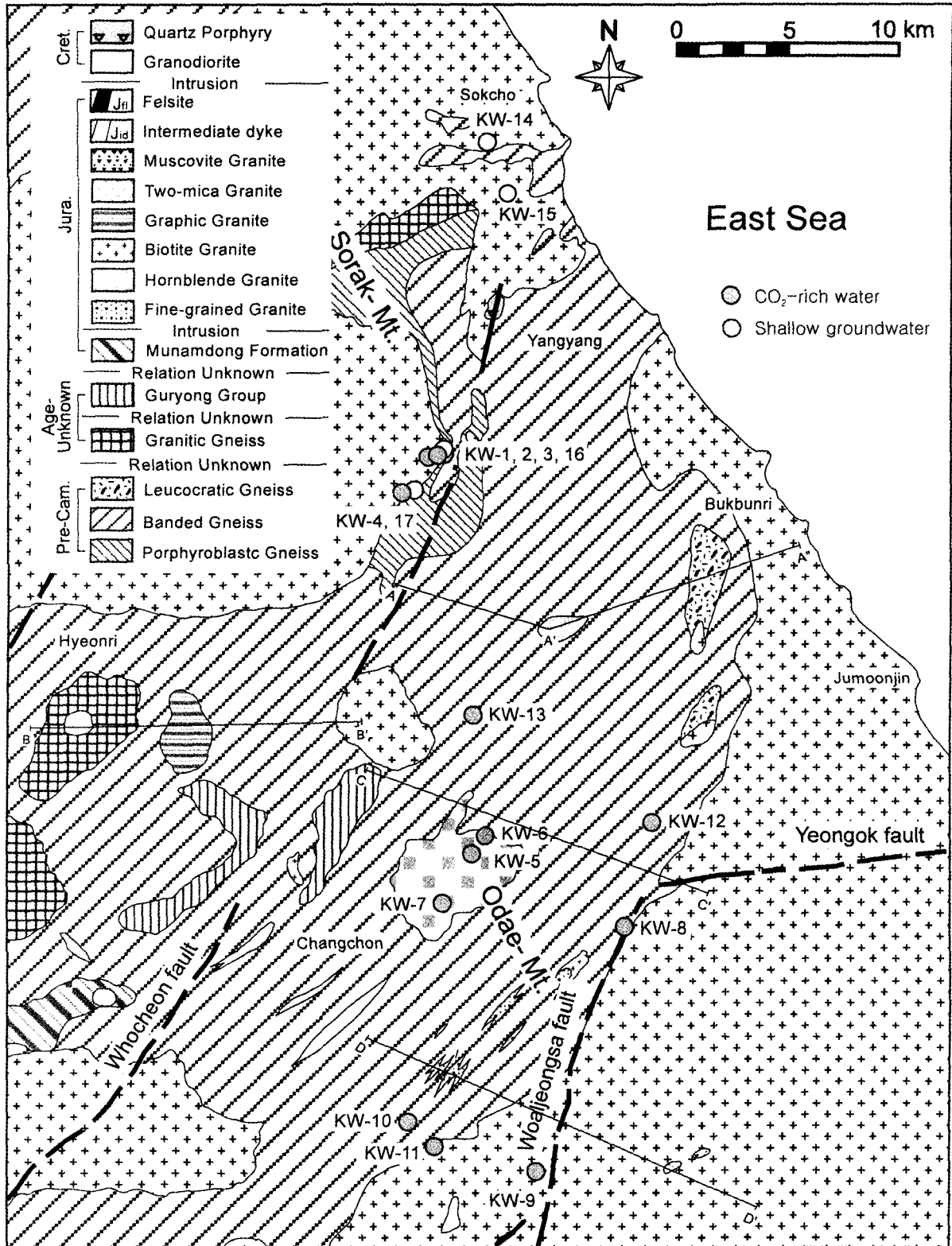


Figure 1. Geologic map of the northeast part of Kangwon Province, showing water sampling sites. Each symbols represent different water types.

편마암은 설악산과 양양군지역에 분포하며 반상변정질 편마암과 호상편마암으로 구분된다. 호상편마암은 본 연구지역에서 가장 넓은 분포로 기반암을 이루며, 여러 곳에서 미그마틱습곡

구조를 갖는 곳과 우백질 편마암상을 띠는 경우가 있다. 호상 구조가 없어지면서 편암으로 접이하기도하며 시대미상의 구룡층군 상하부에서 이들 암층과 접이하는 현상도 나타난다. 시대

미상의 화강편마암은 편마암류들과 관계미상으로 놓이며 이를 다시 시대미상의 구룡층군이 놓인다. 구룡층군은 호상편마암과는 점이적이고 하부는 회색 내지 백색의 결정질 석회암과 흑녹색이며 편리가 양호한 각섬암 및 우백색내지 담갈색의 규암으로 되어 있다. (이대성 등, 1975).

오대산지역에는 소규모로 관입한 주라기의 세립질 화강암이 분포하며, 이를 다시 중립질의 흑운모화강암이 대저반 형태로 대규모로 관입하고 있다. 주라기의 흑운모화강암은 분포지역에 따라 구성광물과 암상에 현저한 차이를 보이며, 호상편마암과의 관입접촉부에 근접함에 따라 부분적으로 반상화강암으로 점차 변하여 미량의 각섬석을 함유하는 경향을 보여준다. 연구지역에 분포하는 화강암류중 대부분을 차지하는 것은 주라기의 흑운모 화강암이며, 그 외는 소규모로 관입한 문상화강암, 백운모화강암이다. 설악산지역과 현리 및 창촌지역에 백악기로 사료되는 화강섬록암과 석영반암이 분포하고 있다. 연구지역 지질단면은 Figure 2에 도시되었다. 화성암류의 관입 이후 지괴운동으로 NS~N20°E 방향의 수직단층인 월정사단층 및 후천단층이 형성되었으며 그 결과 서측부는 침강하고 동측부는 융기하였다. 월정사단층과 후천단층은 지나방향으로 발달되며 동서방향을 취하는 연곡단층보다 고기에 생성된 것으로 보인다. 그 이후에는 백악기말부터 제3기초에 걸쳐 주기적인 융기운동과 침식이 일어났으며, 그 결과 준평원과 급사면등을 발달시켜 현재의 지형모양을 형성하게 되었다 (김옥준 등, 1975).

탄산수의 산출상태

강원도 북동부지역에서 채취한 자연수시료들은 탄산수, 천부지하수 및 지표수로 구분된다 (Table 1). 탄산수가 산출되는 지역은 주로 연구지역 전반에 걸쳐 넓게 분포되어 있는 주라기의 흑운모화강암체와 선캠브리아기의 호상편마암이 접하고 있는 인접부나 화강암체 내이다 (Figure 1). 분포특성은 지질환경

적인 조건뿐만 아니라 백악기말 한반도 지체구조방향으로 형성된 후천단층, 월정사단층 및 연곡단층과도 무관하지 않을 것으로 생각된다. 대부분의 탄산수들은 이들 단층들에 의해 형성된 깊은 계곡의 하천변과 매우 인접한 곳에서 자연용출되며, 이로 인해 우기시에는 주변 하천수가 범람하여 탄산수와 혼합되고, 특히 여름 장마시에는 장기간에 걸쳐 탄산수가 산출되는 주변이 하천수에 의해 침수되기도 한다. 그외의 천부 지하수와 지표수 시료들은 탄산수가 산출되는 인근주변에서 채취하였다.

연구지역에 산출되는 탄산수 시료들은 높은 이산화탄소분압 (Table 1)을 지니고 있어 지표로 용출됨과 더불어 기포를 형성하며 탄산가스가 용탈되는 것을 관찰할 수 있다. 이와 수반되어 형성된 황갈색의 침전물이 탄산수가 산출되는 주변을 피복하고 있으며, 시료채취 후 일정시간이 경과하면 시료채취 용기 내에서도 같은 침전물이 생기는 것을 관찰할 수 있다. 본 연구지역과 유사한 중원지역 탄산수의 침전물에 대한 연구결과에 따르면 이들 침전물들은 탄산가스의 용탈로 인해 형성된 Fe, Mn 등의 금속원소를 다량 함유한 방해석과 소량의 Fe, Mn 산화광물의 집합체로 확인된 바 있다 (Choi, 1998; 김건영 등, 2000).

시료채취 및 분석

1998년 7월에서 1999년 9월에 걸쳐 강원도지역 총 13개의 지점에서 대표적인 탄산수와 주변 천부지하수 (4지점)와 지표수 (8지점)를 총 25지점에서 시료를 채취하였다. 온도, pH, Eh, EC, DO 등 물리화학적 특성자료는 채수시 현장에서 Multi-parameter Meter (Model Orion 1230)를 이용하여 측정하였으며, 알칼리도 (alkalinity)는 현장에서 산중화적정법으로 측정하였다. 탄산수의 경우 시료채취시 탄산가스의 용탈로 인한 분석의 오차를 줄이기 위하여 신속하게 알칼리도를 측정하였다. 수리화학분석을 위해 채취된 물시료는 셀룰로스 질산염 막필터 (0.45 μm)를 이용하여 부유물질을 제거한 후에 시료용기 (60

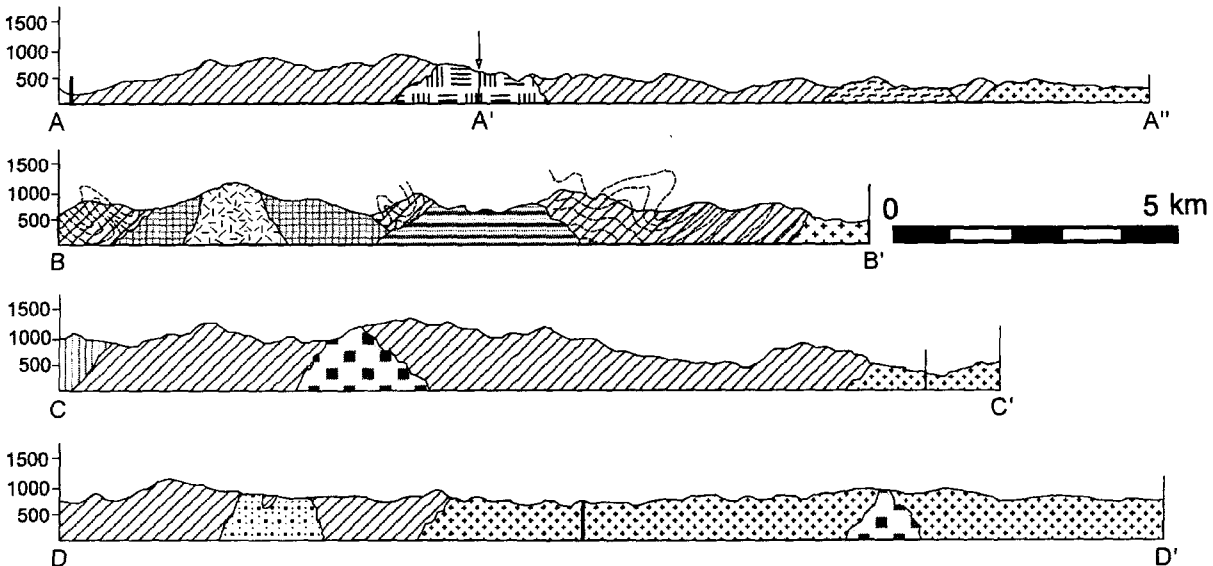


Figure 2. Geological cross section of A-A'-A'', B-B', C-C' and D-D' in Figure 1. Symbols are the same as in Figure 1.

ml)에 담았으며, 양이온 분석용 시료에 대해서는 유기작용과 금속이온들의 침전이나 용기내에 흡착되는 것을 방지하기 위해 농질산을 첨가하여 pH를 2이하로 유지하였다. 주요 양이온과 미량원소함량은 기초과학지원연구소에서 ICP-AES (Shimadzu ICP-11000 III)와 ICP-MS (FISONS, PlasmaTrace)를 이용하여 분석하였고, 음이온함량은 한국원자력연구소에서 IC (Dionex 500)로 분석하였다. 자연수 시료의 열역학적 계산은 SOLVEQ 컴퓨터 프로그램 (Reed, 1982)을 이용하였다.

분석결과

현장측정

강원지역 탄산수 및 주변 자연수에 대한 현장조사자료는 Table 1에 정리되어 있다. 탄산수는 10.4~19.4°C의 온도 범위를 지니며, pH는 5.5~6.4로 약산성 조건을 나타낸다. 탄산수의 전기전도도 (Electrical Conductivity)는 454~2,220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 다량의 용존이온을 함유하고 있음을 지시한다. 탄산수의 용

존산소는 비교적 낮은 값 (0.6~5.1 mg/L)을 보여주며, 탄산수의 산화-환원전위 (Eh)는 천부지하수와 지표수값과 유사하게 전반적으로 높은 값을 보여준다 (45~195 mV). 현장에서 측정 한 온도, pH, 알칼리도 자료로부터 SOLVEQ (Reed, 1982)를 이용하여 계산한 탄산수의 이산화탄소 분압은 $10^{-0.37} \sim 10^{0.31}$ atm으로 높은 값을 나타낸다 (Table 1). 탄산수 산출 주변의 천부지하수와 지표수의 이산화탄소 분압은 $10^{-3.4} \sim 10^{-1.5}$ atm이다.

현장측정자료 각각에 대한 상관관계를 살펴보면, 탄산수의 경우 pH의 증가와 함께 산출온도가 증가하는 양상을 보여준다 (Figure 3). 비록 20°C이하의 낮은 온도를 보여주지만, 탄산수의 형성과정에서 온도변화가 주요요인으로 작용되고 있음을 시사한다 (탄산수의 생성환경 참조). 탄산수의 Eh와 pH의 상관관계는 뚜렷하게 나타나지 않고 있으며, 탄산수는 주변자연수와는 큰 차이를 보이지 않고 높은 값을 나타낸다. 후술하겠지만, 탄산수가 심부에서 형성되었음에도 불구하고 높은 산화조건을 나타내는 것은 탄산수의 형성과정에서 산화반응이 진행되었음을 보여준다. 용존산소는 상대적으로 탄산수가 지표수나

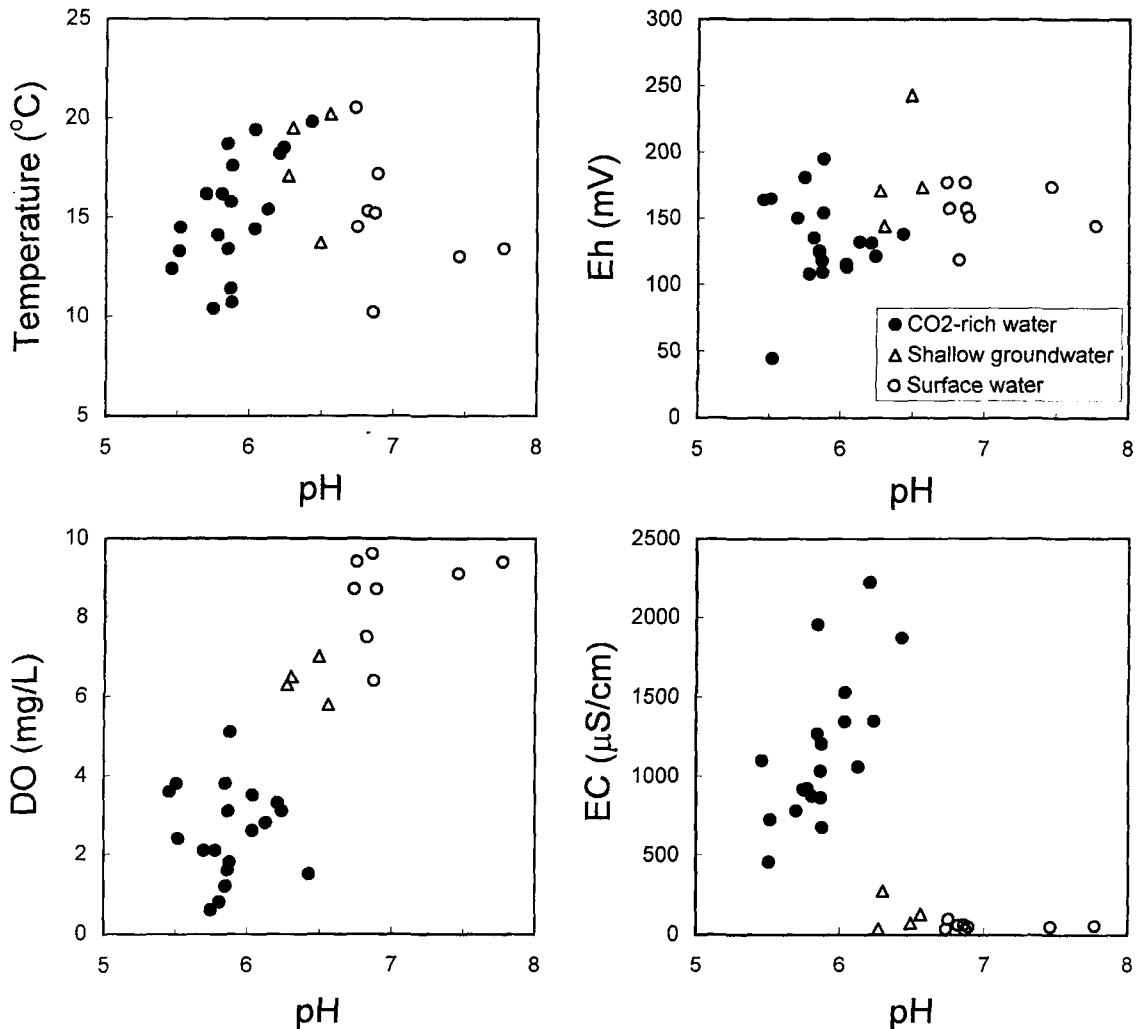


Figure 3. Plots of pH versus temperature (°C), Eh (mV), dissolved oxygen (mg/L) and electrical conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$) of the water samples from the Kangwon Province.

천부지하수에 비해 낮은 값을 보여 산소소모반응이 진행되었음을 나타낸다. 탄산수의 전기전도도와 pH의 상관관계는 정의 관계를 보여준다 (Figure 3). 이처럼 pH가 증가할수록 EC가 증가하는 경향은 탄산수의 생성 및 진화과정에서 영향을 받은 것으로 사료된다.

주성분

강원도지역 탄산수 및 주변자연수 시료들의 주성분 및 미량원소의 함량이 Table 1 및 2에 정리되어 있다. 총용존고체(TDS)함량은 탄산수가 419~2,624 mg/L로 가장 높고, 천부 지하수 및 지표수는 각각 39~86 mg/L와 29~56 mg/L이다. 탄산수 중 주요 양이온에는 Na와 Ca이 우세하게 나타나면서 K, Mg등이 다양하게 분포하는 특성을 보여주고, 음이온 중에는 HCO₃만이 우세한 특성을 보여준다. 탄산수중 미량원소으로는 Fe, Sr, Mn, Al, Li, B, Rb, Cs, Ba 등이 높은 함량을 나타낸다.

탄산수의 유형을 분류하고 지화학적 특성을 알아보기 위하여 주요 용존이온함량을 Schoeller diagram (Figure 4)과 Piper

diagram (Figure 5)에 도시하였다. 용존이온의 절대함량에 따른 유형특성을 보여주는 Schoeller diagram에 의하면 탄산수가 크게 2가지 유형으로 분류된다. 즉, Na와 HCO₃가 주를 이루는 탄산수 (Figure 4A)와 Ca와 HCO₃가 우세한 탄산수 (Figure 4B)로 구분된다. Ca가 우세한 탄산수의 경우는 충북 중원지역 탄산수 (Figure 3A from 고용권 등, 1999a)와 동일한 양상을 보인다. 반면에 Na가 우세한 탄산수는 Ca가 부화된 탄산수와 매우 상이한 분포형태를 보이며, 비록 절대함량에서는 큰 차이를 보이지만 오히려 충북 중원지역 알칼리지하수 (고용권 등 (1999a)의 Figure 3B 참조)와 매우 유사한 분포형태를 나타낸다. 상대적인 이온 함량의 특성을 보여주는 Piper diagram상에서는 강원도지역 탄산수가 Na-HCO₃유형 및 Ca-HCO₃유형과 이들의 중간유형인 Ca-Na-HCO₃유형으로 뚜렷이 분류된다. 이러한 Schoeller diagram과 Piper diagram에서 나타난 분포형태는 각 유형의 탄산수들이 지하매질을 순환하면서 서로 상이한 지구화학적 환경하에서 형성되었음을 지시한다.

탄산수에는 Na, Ca, HCO₃가 대부분을 이루지만, K, Mg, SiO₂, F, Fe, Sr, Mn, Al, Li, Cr, Rb, Cs, Ba등도 일반자연수에 비해 높게 함유되어 있다. Figure 6은 TDS와 주요이온들의 상관관계를 도시한 그림으로서 Na와 Ca외에도 K, Mg, F, SiO₂등도 탄산수 유형에 따라 상이한 분포특성을 보여주어 각기 다르게 진화되어 형성되었음을 시사한다 (Tables 1 and 2). Na-HCO₃형과 Ca-HCO₃형은 Na 및 Ca함량 차이뿐만 아니라 K, Mg, F, SiO₂함량에서도 뚜렷한 차이를 보이고 있다 (Figure 6). Na-HCO₃형인 경우는 K, F, SiO₂가 우세하게 나타나는 반면, Ca-HCO₃형에는 Mg함량 높게 보이고 있다 (Table 1 and Figure 6). Ca-Na-HCO₃형에서는 K, Mg, F, SiO₂함량이 대체로 상기 두 유형의 중간위치에 도시된다 (Figure 6). 각 유형들 내에서는 이온함량과 TDS가 전반적으로 정의 관계에 있음을 나타낸다.

Na의 증가는 화강암의 주 구성광물인 사장석의 용해에 기인

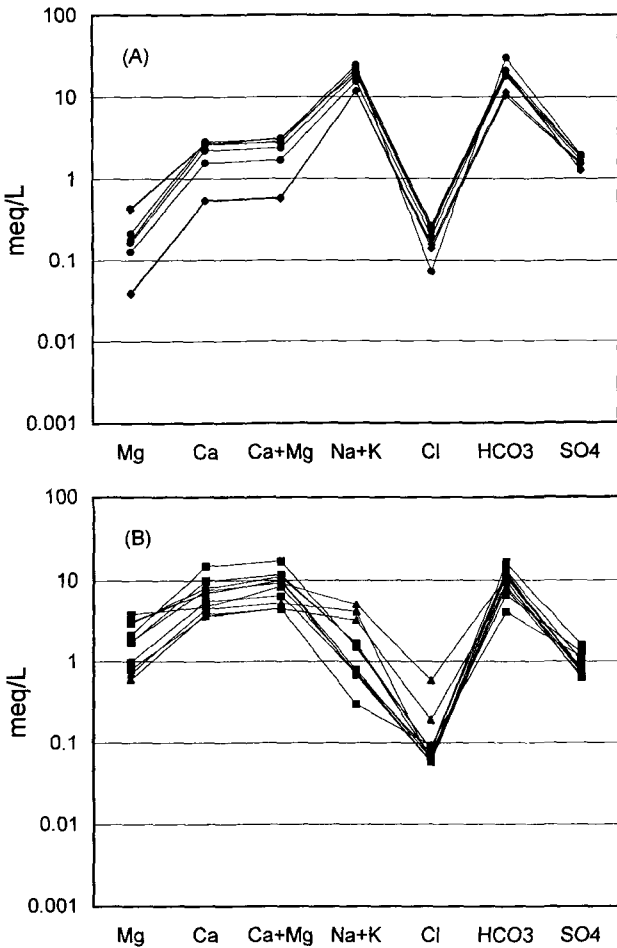


Figure 4. Schoeller diagram showing logarithmic concentrations (in milli-equivalents) of major ions of water samples from the Kangwon Province. A=Na-HCO₃ type, B=Ca-HCO₃ and Ca-Na-HCO₃ type.

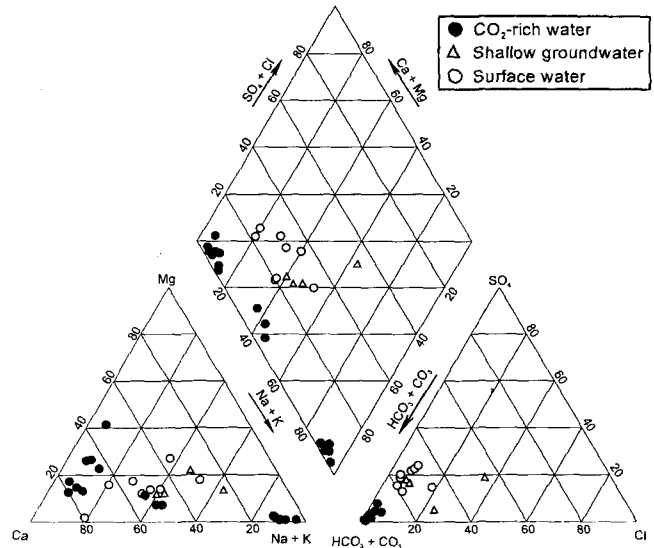


Figure 5. Piper's diagram showing chemical compositions of water samples from the Kangwon Province.

Table 2. Minor and trace element concentrations of water samples from the Kangwon Province

Sample no.	Sampling Date	Concentrations ($\mu\text{g/L}$)																
		Fe	Sr	Mn	Al	Li	B	Cr	Cu	Zn	Ge	As	Rb	Mo	Cs	Ba	W	U
<i>CO₂-rich water (Na type)</i>																		
KW-1	Sep-01-98	1,465.0	284.1	294.0	961.0	254.0	104.0	24.0	4.1	15.7	4.0	0.9	666.0	7.3	18.1	218.0	2.0	2.6
KW-1'	Jul-07-99	5,220.0	412.0	103.0	270.0	50.9	16.4	5.7	<0.1	8.4	1.8	0.7	121.0	5.7	22.4	214.0	2.2	3.9
KW-2	Sep-01-98	2,543.0	453.6	341.0	1,270.0	345.0	123.0	24.8	44.4	44.2	5.3	2.4	932.0	7.9	25.1	282.0	4.0	25.1
KW-2'	Jul-07-99	2,123.0	524.0	113.0	117.0	61.9	22.9	10.7	<0.1	8.3	2.1	1.4	150.0	7.8	24.9	170.0	2.2	25.0
KW-3	Sep-01-98	3,752.0	62.4	469.0	308.0	340.0	62.0	16.0	37.8	51.1	3.8	1.7	334.0	12.1	21.5	105.0	4.4	10.0
KW-3'	Jul-07-99	4,125.0	53.0	127.0	53.5	93.1	12.7	4.9	0.4	23.2	1.5	1.5	54.0	10.2	21.0	53.4	3.6	6.9
KW-4	Sep-01-98	1,342.0	480.3	221.0	14.4	475.0	133.0	23.8	8.1	15.6	3.2	2.7	439.0	19.0	30.9	137.0	7.0	81.0
KW-4'	Jul-07-99	1,794.0	495.0	95.4	3.1	220.0	37.4	8.0	0.3	12.9	1.5	1.8	80.8	17.2	30.0	105.0	3.6	56.5
<i>CO₂-rich water (Ca-Na type)</i>																		
KW-8	Jul-01-98	6,267.0	1,032.2	635.0	167.0	105.0	167.0	18.0	1.2	16.5	1.8	8.2	19.0	1.8	2.1	106.7	0.5	0.7
KW-8'	Jul-07-99	6,702.0	1,263.0	329.0	95.2	41.7	35.5	8.4	0.3	8.1	0.8	7.7	12.8	1.7	2.6	106.0	0.6	0.8
KW-9	Aug-01-98	1,574.0	2,270.4	436.0	53.9	303.0	732.0	34.7	4.3	30.3	1.2	1.7	11.1	0.8	0.8	549.0	<0.1	17.2
<i>CO₂-rich water (Ca type)</i>																		
KW-5	Oct-30-98	16,309.0	1,733.0	857.0	25.1	60.8	4.7	56.7	1.0	5.9	1.5	17.5	8.1	0.2	0.8	112.5	0.1	<0.1
KW-6	Oct-30-98	6,641.0	364.2	656.0	524.7	58.3	2.8	42.5	5.1	59.6	0.7	1.2	2.1	0.3	0.6	75.8	0.1	0.7
KW-7	Oct-30-98	14,335.0	492.6	676.0	480.5	82.2	2.2	47.3	0.8	10.6	1.3	1.1	13.1	0.1	3.7	96.9	0.1	<0.1
KW-10	Jul-01-99	9,225.0	1,954.0	404.0	3.8	29.2	7.3	9.9	0.4	12.5	0.3	<0.1	3.3	0.5	0.5	218.0	<0.1	1.1
KW-11	Aug-01-98	15,231.0	1,580.3	391.0	28.3	41.7	613.0	37.6	3.1	20.6	8.0	0.6	4.4	<0.1	0.3	217.0	<0.1	0.3
KW-11'	Jul-07-99	13,812.0	1,583.0	280.0	2.9	7.2	5.1	10.0	0.5	16.2	0.5	<0.1	2.6	<0.1	0.3	219.0	<0.1	0.2
KW-12	Jul-07-99	25,516.0	752.0	259.0	5.6	12.2	3.9	8.0	31.0	62.3	0.7	5.6	11.5	<0.1	1.0	273.0	<0.1	<0.1
KW-13	Sep-30-99	10,932.0	1,912.0	1,416.0	95.7	147.0		0.5	1.0	6.2	0.7	1.5	6.9	0.2	0.2		0.3	0.2
<i>Shallow groundwater</i>																		
KW-14	Jul-01-98	6.3	31.1	0.9	6.7	5.7	5.5	0.3	138.0	22.0	<0.1	0.6	1.7	2.2	<0.1	46.1	0.9	0.3
KW-15	Jul-01-98	6.7	63.0	3.4	4.0	0.9	1.9	2.7	8.6	7.1	<0.1	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	44.2	<0.1	<0.1
KW-16	Sep-01-98	596.1	30.1	11.2	26.2	1.5	8.4	5.0	52.0	55.0	<0.1	<0.1	10.3	<0.1	<0.1	42.6	0.4	<0.1
KW-17	Jul-07-99	23.0	24.0	1.2	17.0	<0.1	4.6	0.6	0.2	12.9	<0.1	<0.1	1.9	0.4	<0.1	38.4	<0.1	0.3
<i>Surface water</i>																		
KW-1S	Sep-01-98	934.2	21.3	3.4	21.8	1.6	7.4	5.2	62.0	9.1	<0.1	<0.1	5.5	0.5	<0.1	24.6	<0.1	<0.1
KW-4S	Sep-01-98	3,942.1	20.4	38.3	131.0	1.3	9.4	7.5	121.8	12.0	0.7	<0.1	14.6	0.7	<0.1	51.0	0.9	2.1
KW-5S	Oct-30-98	34.3	35.6	1.8	1.3	0.5	<0.1	4.3	1.5	0.8	<0.1	4.3	0.8	0.3	<0.1	44.1	0.1	<0.1
KW-6S	Oct-30-98	33.5	36.4	10.9	2.6	3.0	<0.1	4.1	4.3	1.3	<0.1	3.8	0.9	0.4	<0.1	63.7	0.2	<0.1
KW-7S	Oct-30-98	61.2	36.2	3.7	6.0	1.4	<0.1	6.9	1.3	1.1	<0.1	0.5	1.1	0.2	<0.1	38.3	0.1	<0.1
KW-8S	Jul-01-98	67.3	38.7	16.9	53.6	0.9	19.5	2.1	5.2	5.9	0.1	0.8	3.0	0.2	<0.1	36.4	<0.1	<0.1
KW-11S	Aug-01-98	35.2	20.8	1.5	14.4	0.2	33.8	3.1	0.6	2.6	<0.1	<0.1	0.9	0.2	<0.1	31.6	<0.1	<0.1
KW-12S	Jul-01-99	91.0	32.0	2.2	4.7	<0.1	2.6	0.9	2.0	1.4	<0.1	0.8	2.0	0.2	<0.1	106.0	<0.1	<0.1

하고, Ca는 사장석 또는 방해석으로부터 유래될 수 있다. 연구 지역의 지질환경을 고려할 때, 퇴적기원 방해석의 존재가능성은 희박하고, 열수기원의 방해석과의 반응에 기인한 것으로 고려할 수는 있지만, 전체적인 탄산수의 용존이온 함유특성을 설명할 수 없다. 탄산수가 단열대를 따라 지표로 용출되는 과정에서 열수기원의 방해석과 지속적으로 반응하였다면, 지하수의 방해석에 대한 포화지수는 0에 가까운 값을 가지게 된다 (Kenoyer and Bowser, 1992). 그러나 강원도지역 탄산수의 경우 모두 방해석에 대하여 불포화상태를 보여주고 있다 (Figure 7A). 강원도지역 탄산수와 유사한 지화학적 특성을 갖는 충북 증원지역의 경우, 탄산수는 화강암과의 반응에 의해 형성된 것으로 밝혀진 바 있다 (고용권 등, 1999a). 탄산수의 K, Mg 및 Fe는 K-장석 및 흑운모의 용해에 의해 주로 기인하며, Fe는 황화광물의 산화에 의해서도 공급될 수 있다. 황화광물의 산화에

의해 Fe가 공급되었다면, Fe의 증가와 함께 SO₄함량도 증가해야 하나, 탄산수의 SO₄함량은 매우 낮은 값을 나타낸다. 또한 이를 탄산수가 심부조건에서 환원반응이 진행되어 SO₄가 제거된 것으로 설명할 수 있으나, Eh와 DO는 오히려 산화반응이 진행되었음을 지시하고 있다. F는 흑운모나 인회석의 OH를 치환한 F의 용해로부터 기원할 수 있지만 (Savage et al., 1987; Nordstrom et al., 1989), 형석의 용해로부터 공급될 가능성도 배제할 수 없다. 탄산수내 용해된 F함량은 형석의 침전에 의해 조절되는 것으로 판단된다. Figure 7B에 나타난 바와 같이 높은 F함량을 가진 Na-HCO₃유형의 탄산수는 형석에 포화상태에 도달되어 있음을 보여준다. Ca-HCO₃유형의 탄산수는 형석에 대하여 불포화상태를 보이고 있으며, 이는 Ca-HCO₃유형의 탄산수를 형성하는 모암내 F함량이 적었거나 또는 심부환경에서의 탄산수는 형석의 용해도에 근접하는 F를 함유하였고, 지

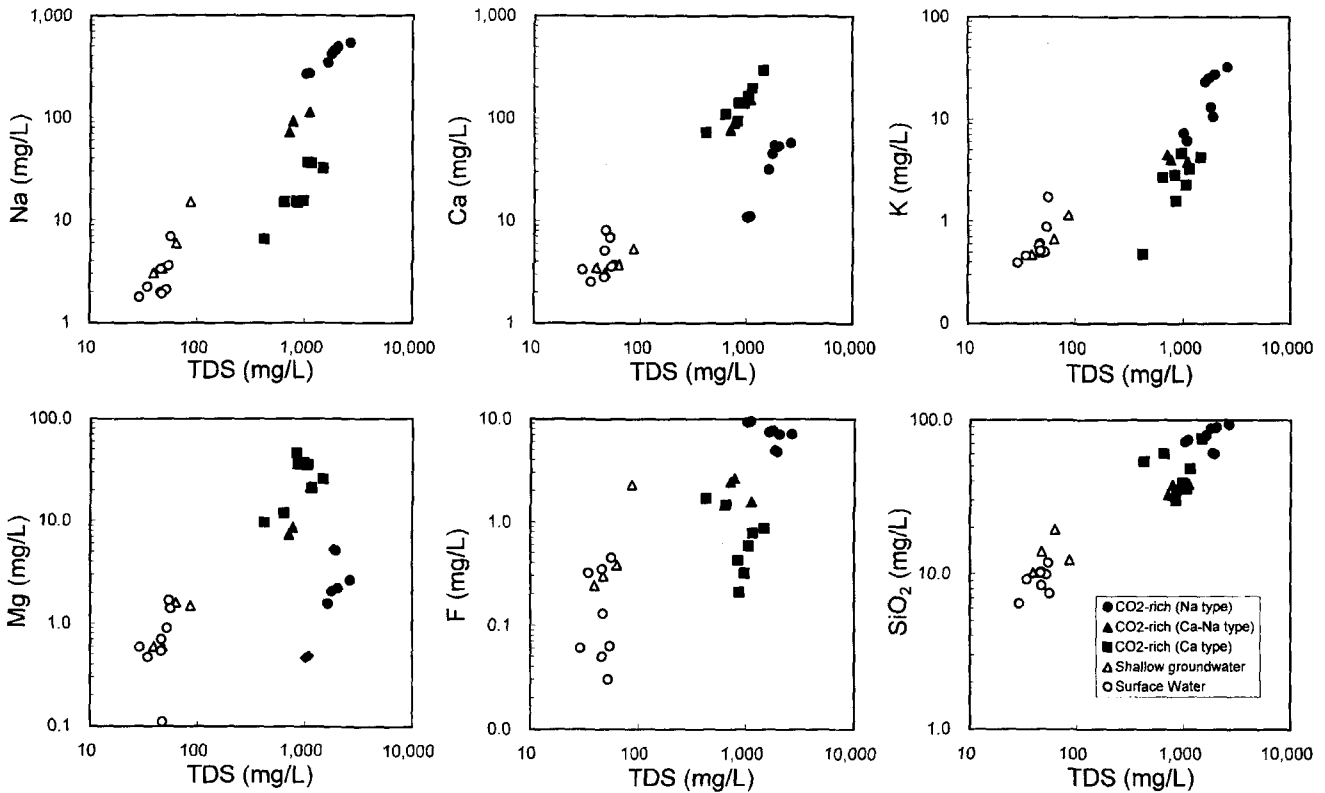


Figure 6. Plots of TDS versus Na, Ca, K, Mg, F, and SiO₂ for water samples from the Kangwon Province.

표로 상승하는 과정에서 주변지하수와 혼합되어 나타난 현상으로 해석할 수 있다.

일반적으로 지하수가 유동로를 따라 심부로 순환하면서 점진적인 물-암석 반응이 진행되면서 이동도 (mobility)가 비교적 큰 이온들 (Na, K, Ca, Mg 등과 같은 알칼리 및 알칼리 토금속)과 SiO₂가 점진적으로 방출되며, 지하수의 SiO₂ 함량은 대부분 석영과 비정질실리카의 용해도 값사이에 분포한다 (Hem *et al.*, 1973; Pace, 1978). 강원도지역 탄산수의 경우 일반지하수에 비해 매우 높은 SiO₂ 함량을 보여주며 그 변화폭도 넓다 (30.2~93.1 mg/L) (Table 1 and Figure 8). 이는 탄산수의 형성하는 물-암석반응에서 온도조건의 차이를 반영하는 것으로 사료되며, 후술하겠지만 이의 특성으로 탄산수를 형성하는 심부저장지의 온도를 추정할 수 있을 것으로 사료된다. Na-HCO₃ 유형이 Ca-HCO₃유형보다는 상대적으로 높은 SiO₂함량을 보이고 있으며, 현장측정온도가 증가할수록 SiO₂함량도 대체로 증가하는 경향을 보여주고 있어, 두 유형의 생성환경차이에 온도 효과가 관여하였을 가능성을 보여준다.

미량성분

강원도 북동부지역 탄산수는 주성분과 마찬가지로 주변자연수에 비해 높은 미량원소를 함유하고 있다 (Table 1 and 2). 그 중 Fe, Sr, Mn, Al, Li, B, Rb, Cs, Ba등이 주변자연수에 비해 뚜렷이 높은 함량을 보이고 있다 (Figure 9). 특히, Fe함량은 최고 26 mg/L에 달하며, Na-HCO₃유형 보다는 Ca-HCO₃ 유형에서 우세하게 나타난다. Ca와 화학적 거동이 유사한 Sr

은 Ca 분포특성과 동일한 특성을 보인다. Mn은 Ca-HCO₃유형에 우세하게 나타나며, Na 및 K와 유사한 특성을 갖는 Li는 Na-HCO₃형에 부화되어 있다. 특히, 물-암석반응의 지시자로 활용되는 Li, B, Rb, Cs등은 탄산수의 유형에 따라 많은 상대적 함량차이를 보이고 있어, Na-HCO₃유형과 Ca-HCO₃유형의 생성환경이 상이함을 지시하고 있다.

그러나, 시료채취시기에 따른 미량원소의 분석결과는 주요원소의 분석결과와는 달리 1998년도와 1999년도의 경우 Li, B, Rb 함량이 높은 양상을 나타낸다. 이러한 결과는 시기에 따른 미량원소의 변화특성으로 해석되기 보다는 시료채취 및 분석 과정에서 발생된 현상으로 추측될 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 미량원소의 특성으로부터 탄산수 유형에 따른 특성을 해석하기 보다는 미량원소분석결과의 값만을 제시하였다. 미량원소의 특성에 대하여는 추가연구가 진행중에 있다.

토 의

탄산가스(CO₂(g))의 기원

강원도지역에서 용출되고 있는 탄산수는 온도, pH, EC, DO 등에서는 미약한 차이를 보이면서도 화학적으로는 아주 상이한 특성차이를 보이고 있다. 우선 지하수내 이산화탄소의 기원으로서 (1) 대기중 이산화탄소, (2) 유기탄소의 산화작용 (Carothers and Kharaka, 1980), (3) 탄산염광물의 용해, (4) 심부기원의 이산화탄소 등을 들 수 있다. 이중 국내 탄산수의 기원으로서 심부기원의 이산화탄소로 해석하는 연구는 이미 몇

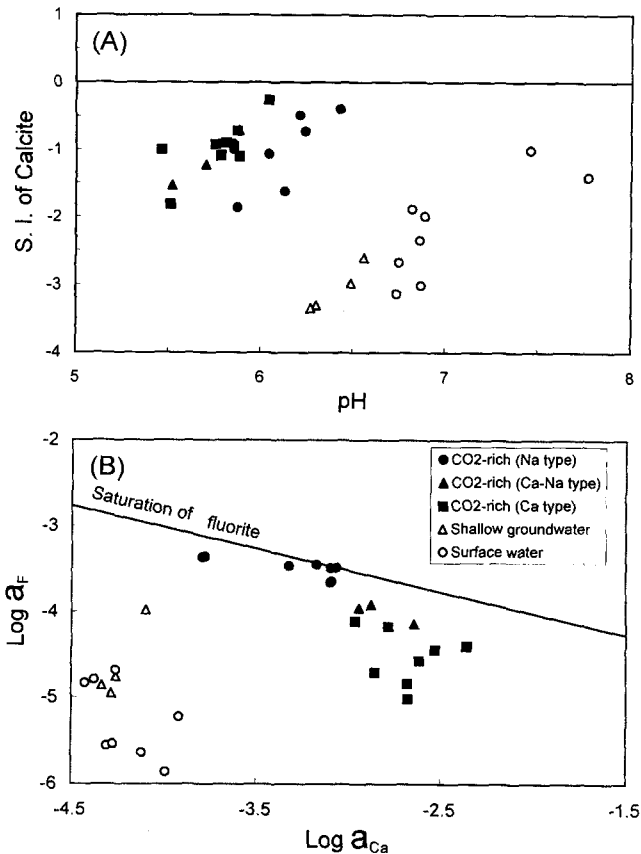


Figure 7. (A) Plots of pH versus calculated saturation index of the water samples with respect of calcite, (B) Ca versus F diagram showing the saturation state of water samples with respect to fluorite.

몇 연구자들에 의해 보고된 바 있다 (고용권 등, 1999a; 1999b; 1999c; 정찬호, 정기영, 1999). Yun *et al.* (1998a)과 Choi (1998)에 의하면 충북 중원지역 탄산수는 방해석의 용해작용과 황화광물의 산화작용에 의해 기인한 것으로 해석한 바 있으나, 고용권 등 (1999a)은 각종 동위원소연구를 통하여 탄산수의 형성이 방해석의 용해작용이 아닌 심부기원의 이산화탄소의 공급과 주변 모암과의 반응에 의해 형성되었음을 밝힌 바 있다. 또한 충북 초정지역 탄산수도 심부기원에서 형성된 후 지표로 상승하는 과정에서 주변지하수와 혼합되어 형성됨을 제시한 바 있다 (고용권 등, 1999b; 1999c). 경북 청송지역 탄산수는 심부기원 이산화탄소의 공급에 기인할 가능성을 제시한 바 있다 (정찬호, 정기영, 1999). 그러나 아직까지 국내 탄산수의 기원에 대하여 간접적으로는 심부기원임을 보여주고 있지만, 직접적으로 명확하게 이산화탄소의 기원을 제시하지는 못하고 있다. 또한 심부기원이라 하더라도 CO₂기원이 변성작용에 의한 것인지 (Mayo and Muller, 1997; Wexsteen *et al.*, 1988) 또는 맨틀 또는 마그마기원으로부터 유래된 것인지 등이 대한 문제도 해결해야 할 과제이다. 국외의 경우 프랑스, 독일, 이탈리아 등에서도 탄산수에 대한 많은 연구가 시도된 바 있으며, ³He/⁴He 동위원소 및 Noble gas 연구 등을 통하여 맨틀 또는 마그마 기원임을 밝힌 바 있다.

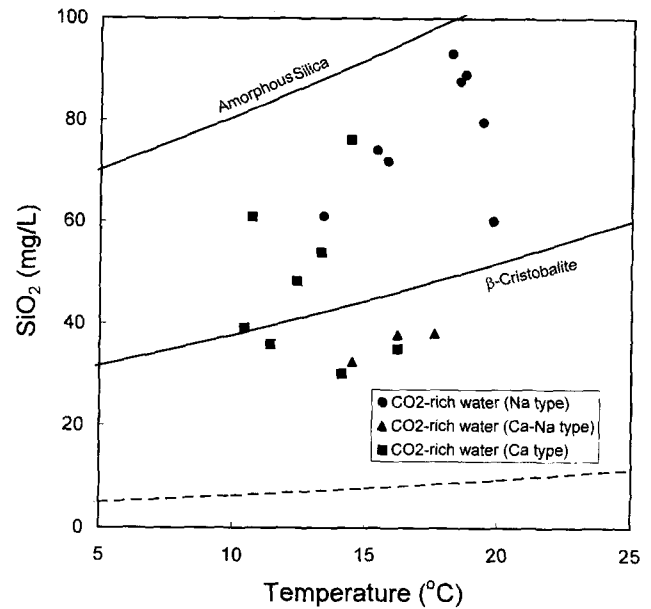


Figure 8. Plots of dissolved silica (mg/L) versus outflowing measured temperature of the CO₂-rich water for the Kangwon Province.

강원도지역 탄산수의 경우 높은 이산화탄소 분압 ($10^{-0.37} \sim 10^{0.31}$ atm)은 탄산수의 기원으로서 대기중 이산화탄소 ($10^{-3.5}$ atm)와 토양기원의 이산화탄소 ($10^{-2.5} \sim 10^{-1.5}$ atm)를 제외시킬 수 있다. 탄산염광물과의 반응은 pH를 증가시키게 되므로, 탄산수의 낮은 pH를 설명할 수 없다. 이때 황화광물의 산화작용에 의한 가능성은 낮은 SO₄ 함량을 설명하기는 어렵기 때문에 탄산수의 기원으로서 배제할 수 있다. 탄소동위원소분석결과 (최현수 등, 심사중)도 심부기원의 탄소동위원소값과 일치하고 있다. 결국 강원도지역 탄산수내 이산화탄소는 심부기원의 이산화탄소로 해석하는 것이 합리적이다. 또한 지하수내 상기와 같은 높은 이산화탄소분압은 높은 온도환경조건과 밀접한 관계가 있는 것을 지시하므로, 결국 탄산수는 심부환경에서 형성되었음을 지시한다 (Coudrain-Ribstein and Gouze, 1993; Smith and Ehrenberg, 1989; Hutcheon and Abercrombie, 1990; Plummer *et al.*, 1990).

지질온도계

지하수의 화학 조성은 유체가 지표로 올라오는 과정 중 유체의 조성에 영향을 주는 반응들 (예, 광물의 용해-침전 반응, 이온교환 반응 등)을 결정하는데 사용될 수 있다. 또한 지하 심부의 저장지에서 유체가 온도에 지배를 받는 화학적 평형에 도달하였으며, 심부 저장지에서 지표로 빠르게 상승하는 동안 화학적 재평형이 일어나지 않았다면, 심부 저장지의 온도를 지표로 용출된 유체의 화학분석자료로부터 추정할 수 있다 (Fournier, 1981; Tonani, 1980; Arnorsson, 1983; Nieva and Nieva, 1987; Truesdell, 1976, Giggenbach, 1988, Fournier and Truesdell, 1973, Fouillac and Michard, 1981, Kharaka *et al.*, 1982, Kharaka and Mariner, 1989). 유체가 상승하는 동안의 온도변화와 혼합작용은 광물들의 용해도에 영향을 주

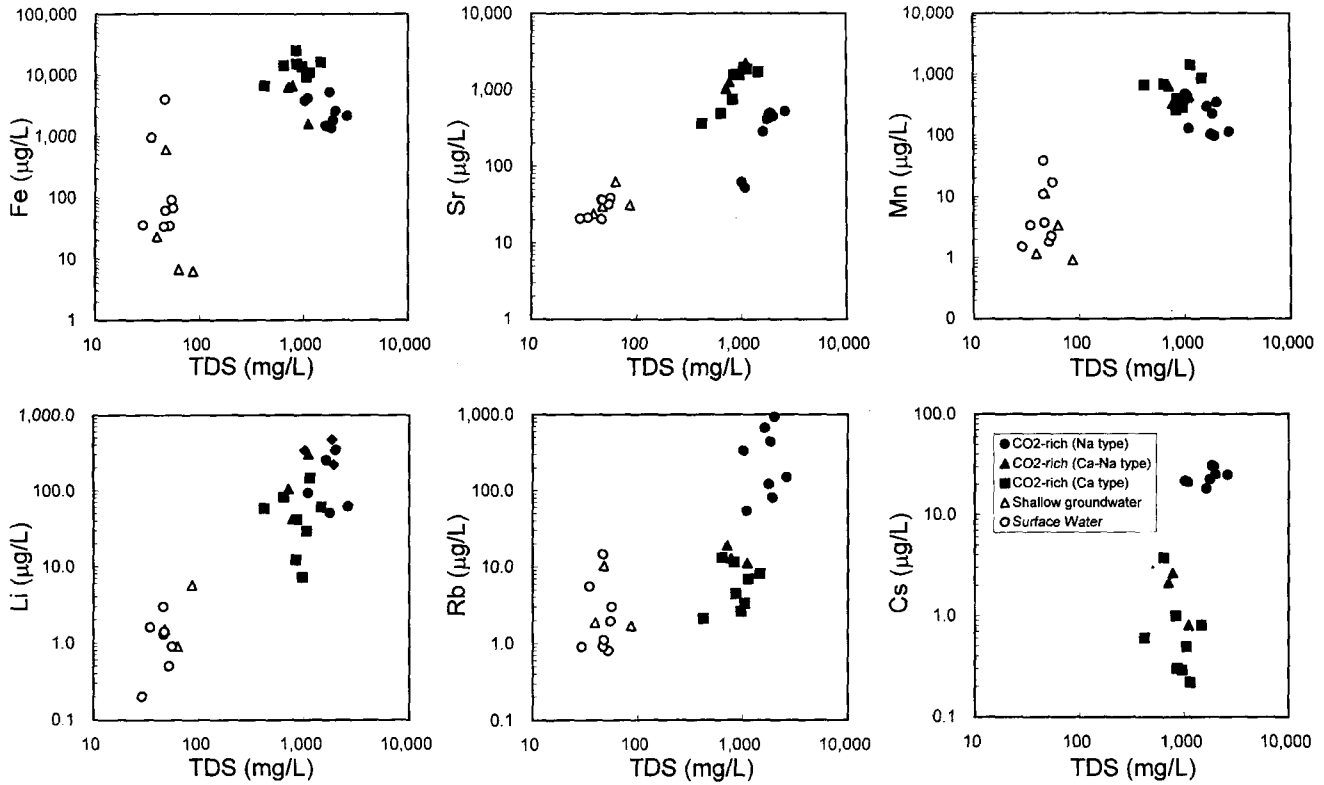


Figure 9. TDS versus Fe, Sr, Mn, Li, Rb and Cs for water samples from the Kangwon Province.

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

Sample no.	pH	In-situ Temp. (°C)	Estimated temperature (°C)														
			QC ¹⁾	QA ¹⁾	CH ¹⁾	NaK ¹⁾	NaK ²⁾	NaK ³⁾	NaK ⁴⁾	NaK ⁵⁾	NaK ⁶⁾	KMg ⁶⁾	NaKCa ⁷⁾	NaKCa ⁷⁾	NaLi ⁸⁾	NaLi ⁹⁾	LiMg ¹⁰⁾
KW-1	6.0	19.4	125	122	97	185	153	157	172	148	202	111	138	168	61	133	187
KW-1'	6.2	18.5	130	127	103	176	142	148	164	138	194	110	134	162	-8	66	274
KW-2	5.9	18.7	131	127	103	171	135	141	158	131	189	111	135	160	58	131	182
KW-2'	6.2	18.2	133	129	106	176	141	147	163	137	193	113	142	164	-10	64	270
KW-3	5.9	15.8	120	118	91	126	82	91	115	80	146	96	116	130	90	160	152
KW-3'	6.1	15.4	121	119	93	115	70	80	105	68	136	91	108	122	28	102	205
KW-4	5.9	13.4	111	111	82	129	85	95	118	83	149	80	104	128	79	150	186
KW-4'	6.4	19.8	111	110	81	117	71	81	106	70	137	75	96	119	42	115	220
KW-8	5.5	14.5	83	86	52	180	147	152	167	142	197	52	43	133	98	167	269
KW-8'	5.7	16.2	89	92	59	154	116	123	143	112	173	48	40	120	39	113	334
KW-9	5.9	17.6	90	92	59	139	97	105	127	94	158	38	32	109	138	201	240
KW-5	6.0	14.4	122	120	94	241	228	224	227	218	255	38	14	144	114	181	347
KW-6	5.5	13.3	105	106	76	191	161	165	178	156	208	9	-20	107	250	288	315
KW-7	5.9	10.7	111	111	82	273	273	264	259	261	284	37	13	155	198	250	299
KW-10	5.9	11.4	87	90	56	179	145	150	166	141	196	24	10	118	64	136	423
KW-11	5.8	16.2	86	89	55	224	204	203	210	196	239	18	-1	129	142	204	391
KW-11'	5.8	10.4	91	93	60	332	364	341	317	345	337	36	22	179	40	114	592
KW-12	5.8	14.1	80	83	48	278	280	269	263	267	288	26	17	158	65	137	534
KW-13	5.5	12.4	100	101	70	209	184	186	196	178	225	35	15	132	172	229	280

QC (quartz, no steam loss), QA (quartz, steam loss) and CH (chalcedony)=silica geothermometers; others=alkali-ion geothermometers [Data sources: ¹⁾Fournier (1981), ²⁾Tonani (1980), ³⁾Arnorsson (1983), ⁴⁾Nieva and Nieva (1987), ⁵⁾Truesdell (1976), ⁶⁾Giggenbach (1988), ⁷⁾Fournier and Truesdell (1973), ⁸⁾Fouillac & Michard (1981), ⁹⁾Kharaka *et al.* (1982), ¹⁰⁾Kharaka & Mariner (1989)]

게 되므로, 심부저장지의 화학특성을 보존하기 어렵다. 탄산수의 경우 온도의 하강은 탄산수의 pH를 감소시키고, 천부지하

수의 혼합작용으로 더욱 pH를 감소되게 되어 (탄산수의 생 수환경 참조) 광물의 용해를 촉진시킨다 (Fouillac, 1983). 따라

서 지온계를 탄산수에 적용할 경우에는 천부 지하수와와의 혼합이나 온도 하강과 관련된 화학적 변화가 클 수 있으며 자연 용출되는 유체내의 주·미량원소 농도는 2차적인 반응들에 의해 주로 제어되기 때문에 세심한 주의가 요구된다 (Michard, 1990). 그러나 이런 문제점들에도 불구하고 여러 가지 지온계를 이용하여 용출되는 탄산수의 심부 저장지의 온도를 추정하려는 연구 (Aires-Barros *et al.*, 1998; Fara *et al.*, 1999; Fouillac, 1983; Glover and Mroczk, 1998; Grassi *et al.*, 1996; Pastorelli *et al.*, 1999; Pauwels *et al.*, 1997)는 상당히 활발히 진행되어오고 있으며, 국내 (고용권 등, 1999c; Koh *et al.*, 1994; Yun *et al.*, 1998b)에는 극소수에 불과한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 여러 가지 지온계를 연구지역 탄산수에 적용하고 그 결과를 이용하여 탄산수에 대한 심부 저장지의 온도 산출과 각 지온계의 특징을 살펴보고자 하였다.

실리카 지온계—실리카지온계 (Fournier, 1979)는 수용액내 SiO_2 광물에 대한 실험적 용해도에 기초를 두고 있다 ($\text{SiO}_{2(aq)} = \text{SiO}_{2(aq)}$). 실리카지온계에 대한 적용에는 용액과 평형상태에 있는 광물상 (석영 또는 옥수(chalcedony))의 확인이 우선된다. Arnorsson (1975)에 따르면 아이슬란드 화산암지역에서 180°C 이상의 지열수는 석영과 평형상태에 있고, 110°C 이하에서는 옥수와 평형상태에 있음을 밝힌 바 있다. 화강암지역에서 70~140°C 사이에서는 석영 또는 옥수가 평형을 이루는 것으로 보고된 바 있으며 (Michard *et al.*, 1986), 퇴적암지역에서의 옥수는 70°C 이하에서, 석영은 그 이상되는 온도에서 적용되어야 한다고 제시된 바 있다 (Kharaka *et al.*, 1977).

강원도지역 탄산수에 대한 실리카지온계의 적용결과, 옥수보다는 석영을 적용한 지온계가 높게 나타나고 기타 이온지온계 및 다성분지온계와 유사한 값을 보이고 있어, 강원도지역 탄산수의 경우는 석영을 이용한 지온계를 적용하는 것이 타당한 것으로 사료된다. 석영지온계의 경우 기타 지온계의 결과보다도 다소 낮은 온도를 보이는 바 (Table 3), 이는 심부에서 평형을 이룬 실리카 성분이 지표로 상승하여 냉각되는 과정에서 다른 이온들에 비해 빠르게 재평형상태에 도달하기 때문이다. 즉, 실리카지온계는 심부탄산수 또는 지열수의 심부온도 추정 및 최저치를 나타낸다 (Edmiston and Benoit, 1984; Pauwels *et al.*, 1993). 실제로 Rhine Graben 지역에서 실리카지온계에 의해 추정된 온도가 기타 이온지온계에 비해 최종 재평형온도를 나타내는 실제 심부지하수의 측정온도와 유사하게 나타나고 있다 (Pauwels *et al.*, 1993). 실리카지온계를 강원도지역 탄산수에 적용한 결과를 살펴보면, Na-HCO₃ 유형 (111~133°C)의 탄산수가 Ca-HCO₃ 유형 (86~123°C)보다는 높은 심부온도를 보이고 있으며, 탄산수 유형에 따라 추정된 심부온도가 분류됨을 알 수 있다 (Table 3).

이온 지온계—자연수가 함유하고 있는 이온함량으로부터 다양한 이온쌍 (Na-K, K-Mg, Na-Li) 또는 이온군 (Na-K-Ca, Na-K-Ca-Mg)을 이용하여 물-암석반응을 겪은 심부온도의 지시자로 적용할 수 있다 (Fournier, 1981; Tonani, 1980; Arnorsson, 1983; Nieva and Nieva, 1987; Truesdell, 1976; Giggenbach, 1988, Fouillac and Michard, 1981; Kharaka and Mariner, 1989). 알칼리이온(Na, K)을 이용한 지질온도계는 경

협치와 열역학자료를 바탕으로 알칼리장석의 이온교환반응 (Albite+K⁺=K-feldspar+Na⁺)을 기초로 하고 있으며, Na-K 지온계는 그간 많은 연구자들에 의해 제시되고 적용된 바 있다 (Fournier, 1981; Tonani, 1980; Arnorsson, 1983; Nieva and Nieva, 1987; Truesdell, 1976, Giggenbach, 1988). 그러나, Na-K지온계는 150°C 이상의 온도범위에서 적용되어야 한다고 제안된 바도 있다 (Fournier, 1981).

Na-K지온계의 강원도지역 탄산수에 대한 적용결과는 넓은 범위와 매우 높은 값을 보이고 있다. Na-HCO₃ 유형에서도 70~202°C 값을 보이고, Ca-HCO₃ 유형의 경우 대부분 200°C 이상을 값을 보이며 심지어 364°C 값을 보이기도 한다 (Table 3). 이렇게 높은 온도를 보이는 것은 심부에서 화학적 평형을 이룬 탄산수가 천부로 상승하는 과정에서 주변모암과의 반응으로 상대적으로 K함량이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다 (Fouillac, 1983). Ca-HCO₃ 유형의 pH는 Na-HCO₃ 유형에 비해 대체로 낮은 값을 보이고 있어 Na-HCO₃ 유형보다는 주변암석과의 반응이 상대적으로 더 활발했을 것으로 추측된다. 이는 탄산수의 pH변화는 물-암석반응온도, 혼합작용 및 냉각작용과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 결국, 강원도 Ca-HCO₃ 유형 탄산수의 심부온도를 추정하는데 Na-K지온계를 적용하기에는 무리가 있다.

Fournier (1981)에 의하면 Mg 함량이 Ca함량의 1/10 이하일 경우는 Na-K지온계 보다는 Na-K-Ca지온계가 선호됨을 보인다. 이의 적용결과는 최저치의 심부온도를 지시하는 실리카 지온계 보다는 다소 높은 값을 보이고 있으며, 기타 지온계에 비해서는 상대적으로 좁은 범위의 심부온도를 지시하고 있어, Na-HCO₃ 유형의 심부온도를 추정하는데 타당한 것으로 사료된다. 후술된 바와 같이 Na-K-Ca지온계에 의한 추정온도는 다성분지온계의 결과와 유사한 값을 보인다.

K-Mg 지온계 (Giggenbach, 1988)를 이용한 탄산수의 온도 산출결과, Na-HCO₃ 유형, Ca-(Na)-HCO₃ 유형 및 Ca-HCO₃ 유형의 경우 각각 111~115°C, 39~53°C, 9~39°C로 기타 지온계에 비해 상당히 낮은 값을 나타낸다 (Table 3). 이는 심부탄산수가 지표로 상승하는 과정에서 냉각과 혼합과정을 겪으면서 Mg성분이 빠르게 재평형을 이루게 되어 낮은 심부온도를 지시하는 것으로 사료된다. K-Mg 지온계와 Na-K 지온계를 이용한 계산 결과를 비교해 볼 때, Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 가장 유사한 온도 범위를 나타내는 반면 그 외의 유형 탄산수들은 상당히 넓은 온도 범위를 나타내고 있어, Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 지하 심부에서 상승하는 동안 상대적으로 적은 화학적 변화를 겪은 반면 그 외의 탄산수들은 상대적으로 많은 변화를 겪었음을 알 수 있다.

Li 함량을 이용한 지온계는 가장 대표적인 심부 유체에 적용할 수 있다 (Fouillac and Michard, 1981; Kharaka and Mariner, 1989). Na-HCO₃ 유형의 적용결과는 64~160°C의 넓은 범위를 보이는 바, 이는 앞서 기재한 바와 같이 Li 함량변화가 시료채취시기에 의해 차이가 나기 때문인 것으로 보인다. 1999년도 분석결과를 Na-Li지온계의 적용에서 제외한다면, 131~160°C 범위를 보인다. Li-Mg 지온계 (Kharaka and Mariner, 1989)는 본 논문에 제시된 탄산수들 보다 훨씬 더 높

은 이온함량을 지닌 formation water에 대해 고안되었으며, Li 과 Mg와 점토광물의 상대적으로 빠른 교환 때문에 저온의 유체에 대해서도 이용될 수 있다. 하지만 계산결과, 세 유형의 탄산수들이 모두 약 240°C 이상의 고온을 산출하여 다른 지온계

들과 큰 차이를 보여준다. 그러므로, Li-Mg지온계의 적용은 신중한 주의를 요하는 것으로 판단된다.

다성분 지온계—온도변화에 따른 유체내에 포함된 다성분계의 평형상태를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 알아내면 일부 이온들만을 고려한 이온 지온계들 보다 더 타당한 심부 저장지의 온도를 추정할 수 있다 (Reed, 1982). 즉, 유체의 온도변화에 따라 각 광물들의 포화지수가 변하게 되며, 여러 광물들이 포화상태에 도달하게 되는 온도가 서로 일치할 경우, 그 온도는 유체와 광물들이 평형상태를 이룬 온도를 대표하게 된다. 하지만 심부저장지로부터 평형상태에 있던 유체가 지표로 상승하면서 천부지하수와 혼합되는 특성은 일반적인 현상중 하나이다 (Fournier, 1979). 이러한 혼합작용을 받은 유체의 심부저장지의 환경을 밝히는 것은 매우 복잡하지만, 심부유체와 혼합된 천부지하수의 조성이 심부유체에 비해 용존이온농도가 매우 낮았다면 이를 수치적으로 계산할 수 있다 (Reed and Spycher, 1984; Hull and Reed; 1987). 본 연구에서는 다성분계의 평형상태를 이용한 온도추정을 위해 SOLVEQ (Reed, 1982) 컴퓨터 프로그램을 이용하였다. 동일한 방법으로 가스성분의 용탈 및 천부지하수와 혼합현상을 고려하여 심부저장지의 온도가 추정된 바 있으며 (Pang and Reed; 1998), PHREEQC (Parkhurst, 1995)를 이용한 유사한 연구가 Pastorelli *et al.* (1999)에 의해 수행된 바 있다. 대표적인 Na-HCO₃유형의 탄산수 시료로 여겨지는 KW-2'와 Ca-HCO₃유형의 탄산수인 KW-10에 대한 결과가 Figure 10에 도시되었다. 대표적인 화강암의 조성광물인 장석 및 석영과 변질광물들에 대하여 KW-2'는 142~153°C의 좁은 온도범위를 보이는 반면, KW-10시료의 경우는 100~150°C의 넓은 온도범위와 함께 Na-HCO₃유형 (KW-2')에 비하여 상대적으로 낮은 온도를 보여준다. KW-2'에 대한 실리카, Na-K, Na-K-Ca 지온계에 적용결과는 각각 133°C,

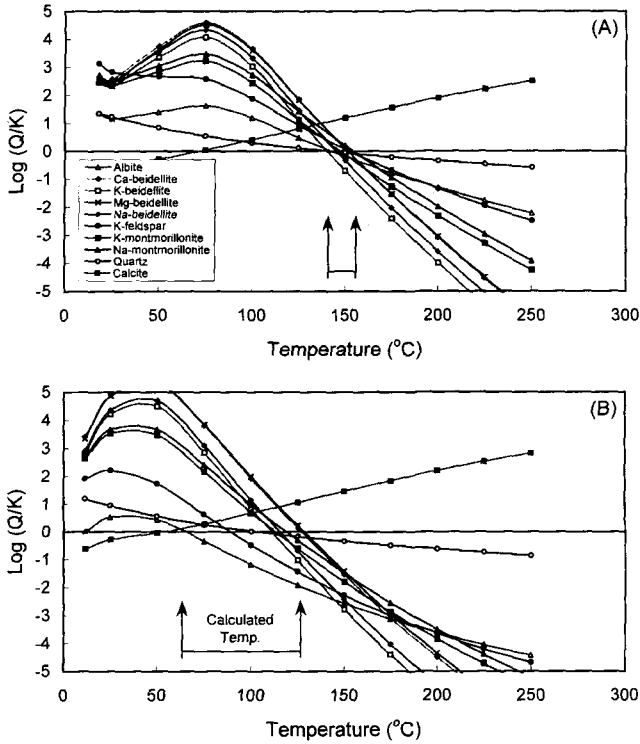


Figure 10. Plots of Log (Q/K) versus temperature for (A) Sample no. KW-2' (Na-HCO₃ type) and (B) Sample no. KW-10 (Ca-HCO₃ type).

Table 4. Chemical compositions of rock samples from the Kangwon province

Sample no.	Na (%)	Al (%)	K (%)	Ca (%)	Fe (%)	Mg (ppm)	Ti (ppm)	Mn (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Li (ppm)	V (ppm)	Cr (ppm)
Biotite granite	3.00	7.53	3.99	0.42	0.90	685	256	886	131	532	18.2	1.8	1.2
Biotite granite	2.54	7.53	3.30	1.13	1.11	1,700	1,400	305	311	987	30.9	8.8	5.2
Biotite granite	2.78	6.89	3.48	0.88	1.07	812	425	428	237	1,110	30.8	2.4	0.5
Biotite granite	2.80	7.29	4.23	0.71	1.08	631	1,350	153	298	1,120	45.3	5.2	3.6
Biotite granite	2.29	7.05	2.98	2.16	2.19	6,200	2,800	377	352	684	40.6	56.6	8.8
Porphyroblastic gneiss	3.07	7.66	1.75	2.95	3.21	10,600	3,190	629	403	477	58.1	69.4	9.1
Banded gneiss	2.43	7.05	3.76	1.51	1.76	4,780	2,410	253	371	1,170	30.9	30.0	4.9
Banded gneiss	1.92	6.30	1.96	0.85	2.93	8,500	2,100	373	241	1,041	84.8	52.0	69.4
Banded gneiss	2.29	7.19	2.96	2.10	2.25	6,800	2,800	396	335	653	47.7	55.5	9.0
	Zn (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	As (ppm)	Rb (ppm)	Cd (ppm)	Sb (ppm)	Cs (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
Biotite granite	40.9	2.6	0.6	6.2	0.8	179.0	n.d.	n.d.	1.6	29.3	0.1	10.7	1.4
Biotite granite	63.1	3.5	1.2	10.5	n.d.	110.0	0.1	n.d.	1.4	23.0	0.0	10.6	1.9
Biotite granite	33.5	2.5	0.6	7.4	0.9	103.0	n.d.	n.d.	2.1	30.2	n.d.	16.4	1.6
Biotite granite	18.8	2.9	6.7	9.9	1.1	140.0	n.d.	n.d.	3.0	27.3	n.d.	15.7	1.7
Biotite granite	57.3	6.8	3.5	16.3	n.d.	85.3	0.1	n.d.	3.1	21.6	0.1	10.5	2.4
Porphyroblastic gneiss	63.5	10.0	5.6	15.3	1.7	46.3	n.d.	n.d.	93.0	17.1	n.d.	6.0	0.9
Banded gneiss	44.3	6.7	2.8	12.3	0.7	77.5	n.d.	n.d.	2.9	24.6	n.d.	12.1	1.5
Banded gneiss	61.0	8.9	29.7	16.4	n.d.	97.9	0.1	n.d.	5.2	14.8	0.0	20.7	1.6
Banded gneiss	56.2	6.9	3.6	16.2	n.d.	111.0	0.2	n.d.	2.6	21.4	0.1	15.9	3.7

137~193°C, 142°C로서 (Table 3) 비교적 다성분 지온계를 이용한 온도와 비교적 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다.

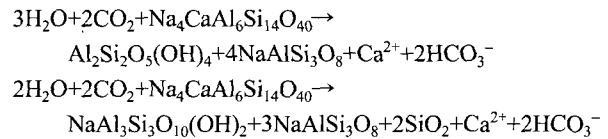
탄산수의 생성환경

심부로 순환하는 지하수가 이산화탄소의 공급을 받게되고 CO₂가 해리되면서 (CO₂(g)+H₂O=2H⁺+HCO₃⁻), 높은 수소이온 농도를 갖게 되며, 주변암석과 활발한 반응이 진행된다. 결국, 탄산수의 화학조성은 주변모암 (화강암)과의 반응에 의해 결정되게 된다. 이때 탄산수를 형성하는 온도조건이 심부임을 고려하면 지표에 비하면 상당히 높았을 것으로 추정할 수 있다 (지질온도계 참조). 이렇게 형성된 탄산수가 지표로 상승하는 동안 추가적인 물-암석반응 및 냉각과 혼합과정을 겪으면서 지표로 용출되는 탄산수를 형성하는 것으로 설명될 수 있다.

강원도지역 탄산수의 이산화탄소분압은 유사하나, 화학조성은 상이한 양상을 나타낸다 (Na-HCO₃유형, Ca-Na-HCO₃유형, Ca-HCO₃유형). 본 논문에서는 강원도 북동부지역 탄산수 중 Na-HCO₃유형과 Ca-HCO₃유형에 대하여 각기 다르게 지화학적으로 진화된 지화학적 환경에 대하여 고찰하고자 하였다. 탄산수의 화학조성은 결국 암석과의 반응에 의해 결정되므로, 이렇게 독특한 화학특성을 나타내는 요인으로서 탄산수와 반응하는 암석의 화학조성 차이를 고려할 수 있다. 즉, 상기 탄산수 유형을 결정짓는 Na, Ca의 기원으로서 화강암의 주요광물인 사장석의 성분차이를 고려할 수 있다. 그러나, 강원도 탄산수 산출지역 주변 암석의 화학조성은 서로 뚜렷한 차이를 보이지 않고 있다 (Table 4). 그러므로 본 연구지역의 경우 상이한 화학조성을 갖는 탄산수의 형성을 모암의 화학조성차이로써 설명할 수는 없다. Na-HCO₃유형의 탄산수는 화강암과의 반응을

통하여 진화되었고, Ca-HCO₃유형은 화강암뿐만 아니라 탄산염광물이 지화학반응에 참여하였을 것으로 유추할 수 있지만, 전술한 바와 같이 지질조건을 고려할 때 탄산수의 주성분원소를 조절할 만큼 탄산염광물의 존재가능성은 매우 적으며, 존재한다 하더라도 탄산수의 진화과정을 설명하기에는 부적절하다. 참고로 충북 중원 및 조정지역에서 산출되는 Ca-HCO₃유형의 탄산수는 방해석의 참여없이 화강암과의 반응을 통하여 형성된 것으로 해석된 바 있다 (고용권 등, 1999a, 1999c).

심부기원으로부터 이산화탄소를 공급받은 탄산수와 주변 모암 (화강암)과의 반응은 특히 사장석과의 반응으로 설명할 수 있다. 사장석의 용해반응은 조화반응 (Congruent)으로 진행되기 보다는 비조화반응 (Incongruent)으로 진행된다 (Gascoyne and Kamineni, 1994). Stober and Bucher (1999)에 의하면 Ca-HCO₃유형의 탄산수는 다음과 같은 알바이트와 및 견운모화에 의하여 설명한 바 있다.



특히, 알바이트 및 아노사이트의 용해도 차이가 탄산수내 높은 Ca/Na비의 원인이 된다고 제시한 바 있다. 이와 같은 해석은 국내 충북지역 Ca-HCO₃유형의 탄산수에 적용된 바 있다 (고용권 등, 1999a; 1999b). 강원도지역 화강암내 사장석의 조성이 낮은 Ca/Na를 갖음에도 Ca-HCO₃유형의 탄산수내 높은 Ca/Na비는 상기와 같이 알바이트화, 견운모화 및 알바이트-아노사이트 용해도차이로 설명이 가능하다.

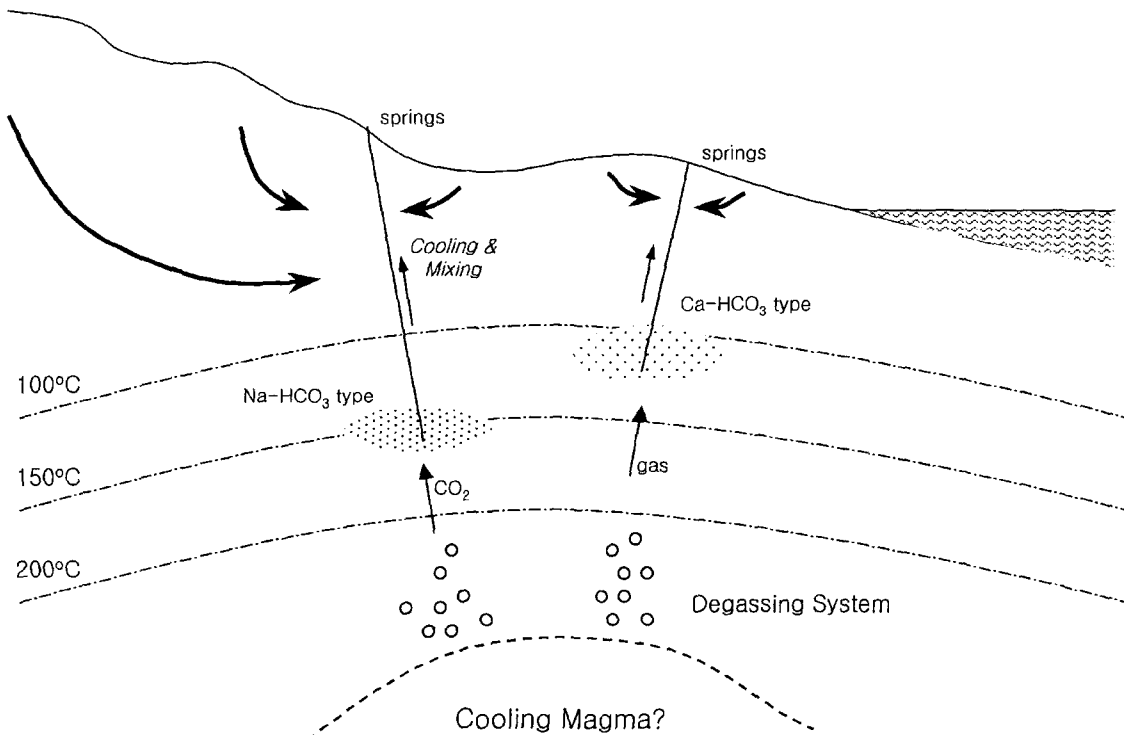


Figure 11. Schematic cross-section showing the probable evolution of the CO₂-rich waters (Na-HCO₃ type and Ca-HCO₃ type) in depth.

알바이트와 아노사이트의 용해도 차이는 온도조건에 따라 큰 차이를 보인다. 알바이트의 용해도는 온도변화에 큰 차이를 보이지 않는 반면 아노사이트는 온도에 따라 용해도 값이 크게 변화한다. 즉, 온도조건이 낮은 환경에서 높은 환경으로 변화될수록 알바이트와 아노사이트의 용해도 차이는 감소한다. 온도가 20°C→50°C→70°C로 증가됨에 따라 알바이트와 아노사이트의 용해도비는 700→70→20으로 급격히 감소됨을 보인다 (Stober and Bucher, 1999). 이러한 특성은 사장석의 비조화용해반응에 의한 탄산수내 Ca/Na비는 사장석의 화학조성보다는 온도변화에 크게 좌우됨을 지시한다.

앞서 지질온도계에서 살펴본 바와 같이 Na-HCO₃ 유형의 탄산수는 Ca-HCO₃ 유형의 탄산수에 비해 심부저장지의 높은 온도를 보인다. 결국 Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유형의 상이한 화학조성은 심부온도환경에 의하여 결정되었을 가능성이 매우 높다. 즉, 마그마 또는 심부화강암이 냉각되는 과정에서 발생된 이산화탄소가 순환하는 지하수와 주변암석과 반응하게 되며, 이 때의 온도환경이 탄산수의 Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유형을 결정하였을 것으로 사료된다. 탄산수를 형성하는 심도를 추정할 수는 없지만, 지열구배를 고려한다면 Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 Ca-HCO₃ 유형의 탄산수보다는 깊은 조건에서 형성되었을 것으로 추측할 수 있다 (Figure 11).

탄산수의 유형에 따라 Na와 Ca함유특성 차이 외에도 Na-HCO₃ 유형에는 K가 부화되어 있는 반면 Ca-HCO₃ 유형에는 Mg 및 Fe가 우세하게 나타난다 (Tables 1 and 2). K는 정상석으로부터 유래되며, Mg와 Fe는 흑운모로부터 기원될 수 있다. 이러한 함량차이는 Na 및 Ca경우와 같이 온도에 따른 상기 규산염광물의 용해도차이로 설명할 수 있다. 정상석은 알바이트와 유사한 용해도 특성을 갖고며, 흑운모는 아노사이트와 유사한 온도에 따른 용해도 변화특성을 보인다. 결국 높은 온도조건에서 생성된 탄산수가 상대적으로 높은 K함량을 보이게 되며, 상대적으로 낮은 온도조건에서 높은 Fe와 Mg함량을 갖는 탄산수를 형성할 수 있다.

탄산수의 심부환경하에서 pH는 지표에서 확인되는 탄산수의 pH (Table 1)와는 매우 상이하았을 것이다. 이는 이산화탄소의 해리반응 (CO_{2(g)}+H₂O=2H⁺+HCO₃⁻)에 대한 온도에 따른 열역학자료로부터 쉽게 유추할 수 있다. 즉, 온도가 높을수록 이산화탄소의 용해반응에서 결정되는 pH는 증가하게 된다. SOLVEQ 프로그램 (Reed, 1982)을 이용하여 심부저장지의 온도환경에서의 pH를 추정할 수 있다. 대표적인 Na-HCO₃ 유형인 KW-2' 시료와 Ca-HCO₃ 유형인 KW-10의 경우 심부저장지의 온도로 추정되는 150°C와 100°C에서 pH는 각각 6.44와 5.94로 계산되었다 (Figure 12).

이는 탄산수가 심부저장지로부터 상승하는 과정에서 주변지하수와 혼합되는 특성을 고려하지 않은 결과로서 이를 고려한다면 심부저장지의 pH는 더욱 높았을 것이다. 동일지역 탄산수에 대한 동위원소특성은 지표기원의 지하수와 탄산수가 혼합된 특성을 보이고 있다 (최현수 등, 심사중). 환원환경에 있는 심부저장지로부터 탄산수가 상승하면서 상대적으로 산화환원 환경에 있는 주변지하수와 혼합되면, 환원환경하에서의 산화환원반응의 주요역할을 하는 Fe²⁺는 다음과 같은 반응을 통하여

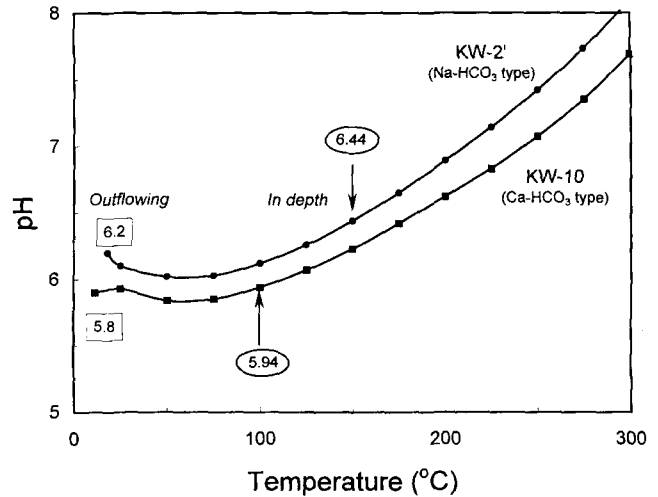
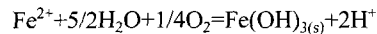


Figure 12. Evolution of pH with temperature decrease (simple cooling) for sample nos. KW-2' (Na-HCO₃ type) and KW-10 (Ca-HCO₃ type).

탄산수의 pH를 더욱 낮추게 될 수 있다 (Fouillac, 1983).



즉, 이는 냉각 및 혼합작용을 겪기전의 심부저장지의 탄산수의 pH는 높았을 것임을 보여준다. 전술한 바와 같이 심부의 높은 온도조건과 지표환경에 비해 높은 pH 환경하에서는 높은 CO₂분압조건이라 하더라도 사장석의 용해반응으로 Ca가 공급된다면 방해석에 대하여 포화상태에 도달하였을 것이고, 온도가 상승할수록 용해도가 감소하는 방해석의 특성을 고려한다면, 상대적으로 높은 온도조건을 보이는 Na-HCO₃ 유형의 탄산수에서는 방해석의 침전으로 인한 탄산수내 Ca 제거효과가 Ca-HCO₃ 유형에 비하여 용이하였을 것으로 추정할 수 있다. 결국, 사장석의 비조화 용해반응이 진행됨에 따라 형성된 방해석의 침전으로 인하여 상대적으로 높은 온도조건에서 Na-HCO₃ 유형의 탄산수 생성이 유발되었을 것이다.

결론

강원도 지역에서 산출되는 탄산수들은 화학적 특성에 따라 크게 3가지 유형 (Na-HCO₃ 유형, Ca-Na-HCO₃ 유형, Na-HCO₃ 유형)으로 구분된다. Na-HCO₃ 유형은 상대적으로 K가 함께 우세하게 나타나는 반면 Ca-HCO₃ 유형은 Mg와 Fe가 상대적으로 부화된 특징을 보인다. 이러한 특성차이는 Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유형의 탄산수의 지화학적 생성환경차이로 설명될 수 있다. 심부기원으로부터 이산화탄소의 공급을 받아 형성된 탄산수의 유형별 지화학적 생성환경을 비교하면 다음과 같다. Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유형은 각기 다른 온도, 즉 각기 다른 심도에서 형성되었으며, 이러한 탄산수의 형성환경차이는 서로 다른 결과를 나타내는 물-암석반응을 진행시켜 각기 다른 화학적 특성을 보이는 탄산수로 진화되었다. 이러한 화학조성차이는 알바이트와 아노사이트의 온도에 따른 용해도차이가 주요요인으로 작용하였을 것이다. Na-HCO₃ 유형의 경우는 Ca-HCO₃ 유형에 비해 높은 온도 및 높은 pH 조건으로 인해 방해

석의 침전이 용이하여 전형적으로 Na가 우세한 특징을 보이는 반면, Ca-HCO₃유형은 Na-HCO₃유형을 형성하는 환경에 비해 낮은 온도와 낮은 pH 조건에서 아노사이트의 높은 용해도로 인해 Ca가 우세한 특징을 나타낸다. 두 유형 모두 심부저장지로부터 지표로 상승하는 과정에서 냉각되는 동안 pH는 감소하게 되었으며, 천부지하수와 혼합과정으로 온도는 현재 천부지하수의 온도와 유사하게 되었으며, pH는 더욱 낮아진 것으로 해석할 수 있다.

비록 상기 탄산수의 지화학적 특징이 심부환경에서 진화된 특성을 보이지만, 탄산수의 이산화탄소의 기원이 심부기원 (마그마 또는 화강암냉각작용)임은 명확히 확인되어야 할 것이다. 또한 심부기원일 경우 이산화탄소 외에 H₂S, CH₄, H₂ 등 기타 가스성분 및 희유기체성분에 대한 연구도 국내 탄산수의 형성 환경과 부존특성을 밝히기 위하여 필요할 것으로 사료된다. 아울러 본 논문에서는 탄산수의 심부저장지의 온도를 제시하고 있지만, 이 뿐만 아니라 심부저장지의 심도를 밝히는 것도 해결해야 할 과제이다. 이와 더불어 상기 정성적인 지화학 반응해석 외에도 열역학자료에 근거한 정량적인 탄산수의 진화를 해석하는 추가적인 연구가 요구된다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (과제번호: 1999-2-131-002-3)의 일환으로 수행되었으며, 부분적으로 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발과제의 지원을 받은 바를 밝히며, 이에 감사한다.

참고문헌

고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영, 1999a, 중원 지역 탄산수의 지화학적 진화, *자원환경지질*, 32, p. 469-483.
 고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재, 1999b, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 I. 수리화학, 지하수환경, 6, p. 159-170.
 고용권, 김천수, 배대석, 최현수, 1999c, 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소, 지하수환경, 6, p. 171-179.
 국립지질광물연구소, 1973, 한국지질도 장전도폭 (1:250,000)
 김건영, 고용권, 최현수, 김천수, 배대석, 2000, 중원지역 탄산온천수의 탄산염 침전물에 관한 광물학적 및 지화학적 연구, *광물학회지*, 13, p. 22-36.
 김봉균, 지정만, 이돈영, 소칠섭, 1975, 한국지질도 현리(縣里) 도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소.
 김옥준, 김서운, 유병화, 박병권, 김규호, 1975, 한국지질도 북분리(北盆里) 도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소
 이대성, 윤석규, 김정진, 1975, 한국지질도 창촌(蒼村) 도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소
 김찬호, 정기영, 1999, 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원, *자원환경지질*, 32, p. 455-468.
 정창희, 원종관, 차문성, 강기우, 이윤종, 1975, 한국지질도 오대산(五臺山) 도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소
 Aires-Barros, L., Marques, J. M., Graca, R. C., Matias, M. J., Weijden, C.H.V.D., Kreulen, R. and Eggenkamp, H.G.M., 1998, Hot and cold CO₂-rich mineral waters in Chaves geothermal area (Northern Portugal), *Geothermics*, 27, p. 89-107.
 Arnorsson, S., 1975, Application of the silica geothermometer in low

temperature hydrothermal areas in Iceland, *Amer. J. Sci.*, 275, p. 763-784.
 Arnorsson, S., 1983, Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations, *Geothermics*, 12, p. 119-128.
 Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L. and Zuddas, P., 1993, Geochemistry of the high PCO₂ waters in Longudro, Sardinia, Italy, *Appl. Geochem.*, 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*, 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., 113p.
 Coudrain-Ribstein, A. and Gouze, D., 1993, Quantitative study of geochemical processes in the Dogger aquifer, Paris Basin, France, *Applied Geochem.*, 8, p. 495-506.
 Duchi, V., Campana, M. E., Minissale, A., Thompson, M., 1994, Geochemistry of thermal fluids on the volcanic isle of Pantelleria, southern Italy, *Applied Geochem.*, 9, p. 147-160.
 Duchi, V., Minissale, A. A., Ortino, S. and Roman, L., 1987a, Geothermal prospecting by geochemical methods on natural gas and water discharge in the Vulsini Mts volcanic district (Central Italy), *Geothermics*, 16, p. 147-157.
 Duchi, V., Minissale, A. A. and Pratic, F., 1987b, Chemical composition of thermal springs, cold springs, streams and gas vents in the Mt Amiata geothermal region (Tuscany, Italy), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 31, p. 321-332.
 Edmiston, R. C. and Benoit, W. R., 1984, Characteristics of Basin and Range geothermal systems with fluid temperatures of 150°C to 200°C, *Geotherm. Res. Council Trans.*, 8, p. 417-424.
 Fara, M., Chandrasekharam, D. and Minissale, A., 1999, Hydrogeochemistry of Damt thermal springs, Yemen Republic, *Geothermics*, 28, p. 241-252.
 Fouillac, C., 1983, Chemical geothermometry in CO₂-rich thermal waters. example of the French Massif Central, *Geothermics*, 12, p. 149-160.
 Fouillac, C. and Michard, G., 1981, Sodium-lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs, *Geothermics*, 10, p. 55-70.
 Fournier, R. O., 1979, A revised equation for the Na/K geothermometer, *Geoth. Resources Council, Trans.*, 3, p. 221-224.
 Fournier, R. O., 1981, Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In: Rybach, L. and Muffler, L. J. P., *Geothermal systems: Principals and case histories*, Wiley, Chichester, p. 109-143.
 Fournier, R. O. and Truesdell, A. M., 1973, An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, p. 1543-1550.
 Gascoyne, M., Kamineni, D. C., 1994, The hydrogeochemistry of fractured plutonic rocks in the Canadian shield, *Applied Hydrogeol.* 94, p. 43-49.
 Giggenbach, W. F., 1988, Geothermal solute equilibria: Derivation of Na-K-Ca-Mg geothermometers, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 2693-2711.
 Glover, R. B. and Mroczek, E. K., 1998, Changes in silica chemistry and hydrology across the Rotorua geothermal field, New Zealand,

- Geothermics, 27, p. 183-196.
- Grassi, S., Kolios, N. and Saradeas, A., 1996, Groundwater circulation in the Nea Kessani low-temperature geothermal field (Nea Greece), *Geothermics*, 25, p. 231-247.
- Griesshaber, E., O'Nions, R. K., Oxburgh, E. R., 1992, Helium and carbon isotope systematics crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, *F. R. G. Chem. Geol.*, 99, p. 213-235.
- Hem, J. D., Roberson, C. E., Lind, C. J., and Polzer, W. L., 1973, Chemical interactions of aluminum with aqueous silica at 25°C, *U. S. Geol. Surv. Water-Supply Paper 1827-E*, 57p.
- Hull, C. D. and Reed, M. H., 1987, Chemical geothermometry and numerical unmixing for the diluted geothermal waters of the San Bernardino Valley region of southern California, *GRC Transaction*, 11, p. 165-183.
- Hutcheon, I. and Abercrombie, H., 1990, Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis, *Geology*, 18, p. 541-544.
- Kenoyer, G. J. and Bowser, C. J., 1992, Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in Northern Wisconsin: 2. Reaction modeling, *Water Res. Res.*, 28, p. 591-600.
- Kharaka, Y. K., Callender E. and Carothers, W. W., 1977, Geochemistry of geopressed geothermal waters from the Texas Gulf Coast, *Proc. 3rd Geopressed-Geothermal Energy Conf.*, 1, G1121-G1165.
- Kharaka, Y. K., Lico, M. S. and Law, L. M., 1982, Chemical geothermometers applied to formation waters, Gulf of Mexico and California basins, *Am. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, 66, 588.
- Kharaka, Y. K. and Mariner, R. H., 1989, Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: *Thermal History of Sedimentary Basins* (Eds. N. D. Naeser and T. McCulloch), Springer-Verlag, New York, p 99-117.
- Koh, Y. K., Yun, S. T. and Ahn, J. S., 1994, Environmental isotope and hydrochemical studies of geothermal waters in Korea: Yusing geothermal area, *J. Korean Inst. Mineral & Energy Resour. Eng.*, 31, p. 388-397.
- Mayo, A. L. and Muller, A. B., 1997, Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO₂ gas to a shallow groundwater system, *J. Hydrol.*, 197, p. 286-304.
- Michard, G., 1990, Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas, *Chem. Geol.*, 87, p. 117-134.
- Michard, G., Sanjuan, B., Criaud, A., Fouillac, C., Pentcheva, E. N., Petrov, P. S., and Alexieva, R., 1986, Equilibria and geothermometry in hot alkaline waters from granites of S. W. Bulgaria, *Geochem. Jour.*, 20, p. 159-171.
- 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 systems and CHP, 7, p. 243-258.
- Nordstrom, D. K., Ball, J. W., Nonaho, R. J. and Whitmore, D., 1989, Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, p. 153-160.
- Pace, T., 1978, Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, p. 1487-1493.
- Pang, Z. H. and Reed, M. H., 1998, Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, p. 1083-1091.
- Pastorelli, S., Marini, L. and Hunziker, J. C., 1999, Water chemistry and isotope composition of the Acuarossa thermal system, Ticino, Switzerland, *Geothermics*, 28, p. 75-93.
- Pauwels, H., Fouillac, C. and Fouillac, A. M., 1993, Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p. 2737-2749.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F. and Vuataz, F. D., 1997, The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France), *Appl. Geochem.*, 12, p. 417-427.
- Plummer, L. N., Bushy, J. F., Lee, R. W. and Hanshaw, B. B., 1990, Madison limestone aquifer, *Water Resour. Res.*, 26, p. 1981-2014.
- 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, p. 513-528.
- Reed, M. H. and Spycher, N. F., 1984, Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 1479-1492.
- Savage, D., Cave, M. R., Milodowski, A. E. and George, I., 1987, Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid; an example from the Carnmellis granite, United Kingdom, *Contr. Miner. Petrol.*, 96, p. 391-405.
- Smith, J. T. and Ehrenberg, S. N., 1989, Correlation of carbon dioxide abundance with temperature in clastic hydrocarbon reservoirs: relationship to inorganic chemical equilibrium, *Marine Petrol. Geol.*, 6, p. 129-135.
- Stober, I. and Bucher, K., 1999, Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest Region, *Appl. Geochem.*, 14, p. 237-254.
- Tonani, F., 1980, Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration, In: *Proc. Adv. Eur. Geoth. Res., Second Symp.*, Strasbourg, p. 428-443.
- Truesdell, A. H., 1976, Geochemical techniques in exploration. Summary of section III, *Proc. 2nd United Nations Symp. on the Develop. and Use of Geothermal Res.*, San Francisco, 1975, 1, p. 837-844.
- Wexsteen, P., Jaffe, F. C. and Mazon, E., 1988, Geochemistry of cold CO₂-rich springs of the Scuol-Tarasp region, lower Engadine, Swiss Alps, *J. Hydrol.*, 104, p. 77-92.
- Yun, 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., 1998a, Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics II. Jungwon and Munkyeong areas, *Econ. Environ. Geol.*, 31, p. 201-213.
- Yun, S. T., Koh, Y. K., Kim, C. S. and So, C. S., 1998b, Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics I. Bugok area, *Econ. Environ. Geol.*, 31, p. 185-199.