

강원도 지역 탄산수의 환경동위원소적 특성

최현수* · 고흥권* · 김천수* · 배대석* · 윤성택**

Environmental Isotope Characteristics of CO₂-rich Water in the Kangwon Province

Hyen-Su Choi*, Yong-Kwon Koh*, Chun-Soo Kim*,
Dae-Seok Bae* and Seong-Taek Yun**

ABSTRACT: Environmental isotope (¹⁸O, ²H, ³H, ¹³C, ³⁴S and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) studies on CO₂-rich waters in the Kangwon Province were carried out to elucidate the origin, residence time, water-rock interaction and mixing process of their. δ¹⁸O and δD data indicate that CO₂-rich waters were derived from the local meteoric water. It also shows that each type of CO₂-rich water has distinct isotopic composition and Na-HCO₃ type water (-10.8 to -12.1‰, δ¹⁸O) is lighter than other type waters. These depleted isotopic values supposedly indicate that, considering the altitude effect of isotope in Korea, the recharge area of Na-HCO₃ type water can be estimated to be relatively higher in elevation than those of Ca-HCO₃ and Ca-Na-HCO₃ type waters. Tritium contents close to zero are observed in the Na-HCO₃ type water, confirming a long residence time and the possibility of a CO₂ inflow into the aquifer at great depth. These isotope data also show that the Ca-HCO₃ type water has undergone mixing process with surface water during ascending at depth, whereas Na-HCO₃ type water was less mixed with surface waters. The carbon isotope data (-8.8 to +0.8‰, δ¹³C) indicate that dissolved carbon in the CO₂-rich waters was possibly derived from deep seated CO₂ gas. The high δ³⁴S values (up to 38.1‰) of dissolved sulfates suggest that sulfate reduction by microbial activity had occurred at depth. Strontium isotopic data (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) of CO₂-rich waters indicate that the chemistry of the CO₂-rich waters is determined by water-rock (granite) interaction.

Key words : isotope, CO₂-rich water, water-rock interaction, reduction, Kangwon Province

주요어 : 동위원소, 탄산수, 물-암석반응, 환원작용, 강원도

서론

국내에는 일반인들에게 알려진 다수의 탄산수 산지가 존재하며, 특히 강원도와 경상도 및 충청도 일부 지역에 밀집되어 분포한다. 세계 각지에도 국내와 유사한 유형의 탄산수가 다수 알려져 있으며 (Cabo *et al.*, 1993; Duchi *et al.*, 1987a; 1987b; 1994; Grieshaber *et al.*, 1992; Mayo and Muller, 1997; Pauwels

et al., 1993; 1997; Stober and Bucher, 1999), 이들 탄산수들에 대한 용존 성분과 함량에 따른 생성과정 및 기원에 관한 체계적인 연구가 수행되어 왔다. 그러나 국내에서는 최근에 이르러서야 국내 탄산수 생성에 관한 이해를 높이고자 수리화학자료와 연관하여 여러 가지 환경동위원소 추적자들 (¹⁸O, ²H, ³H, ¹³C, ¹⁵N, ³⁴S, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)을 이용한 연구가 수행된 바 있다 (고흥권 등, 1999b; 1999c). 그들의 연구 결과에 따르면, 국내에서 산출되는 탄산수는 심부에서 공급된 CO₂ 가스와 주변 암석과의 반응에 의해 탄산수가 형성된 것으로 보고하였다. 또한 고흥권 등 (2000)에 따르면, 강원도 지역에서 산출되는 탄산수는 수리화학적 특징에 따라 크게 3가지 유형 (Na-HCO₃ 유형, Ca-Na-HCO₃ 유형,

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

** 고려대학교 지구환경과학과 (Department Earth & Env. Sci., Korea University, Seoul 136-701, Korea)

Ca-HCO₃ 유형)으로 구분되며, 각 유형들간에는 주·미량원소의 상대적인 함량 차이를 보이는데 이런 차이는 유형간의 지구화학적 생성환경차이에 의한 것으로 보고하였다. 즉, Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유형은 각기 다른 온도와 심도에서 형성되었으며, 이러한 탄산수

의 생성환경 차이가 서로 다른 결과를 나타내는 물-암석반응을 진행시켜 각기 다른 화학적 특징을 지니는 탄산수로 진화한 것으로 설명하였다. 따라서 본 논문에서는 이미 제시된 수리화학적 특성자료 (고용권 등, 2000, 인쇄중)와 다양한 환경동위원소 (¹⁸O, ²H, ³H, ¹³C,

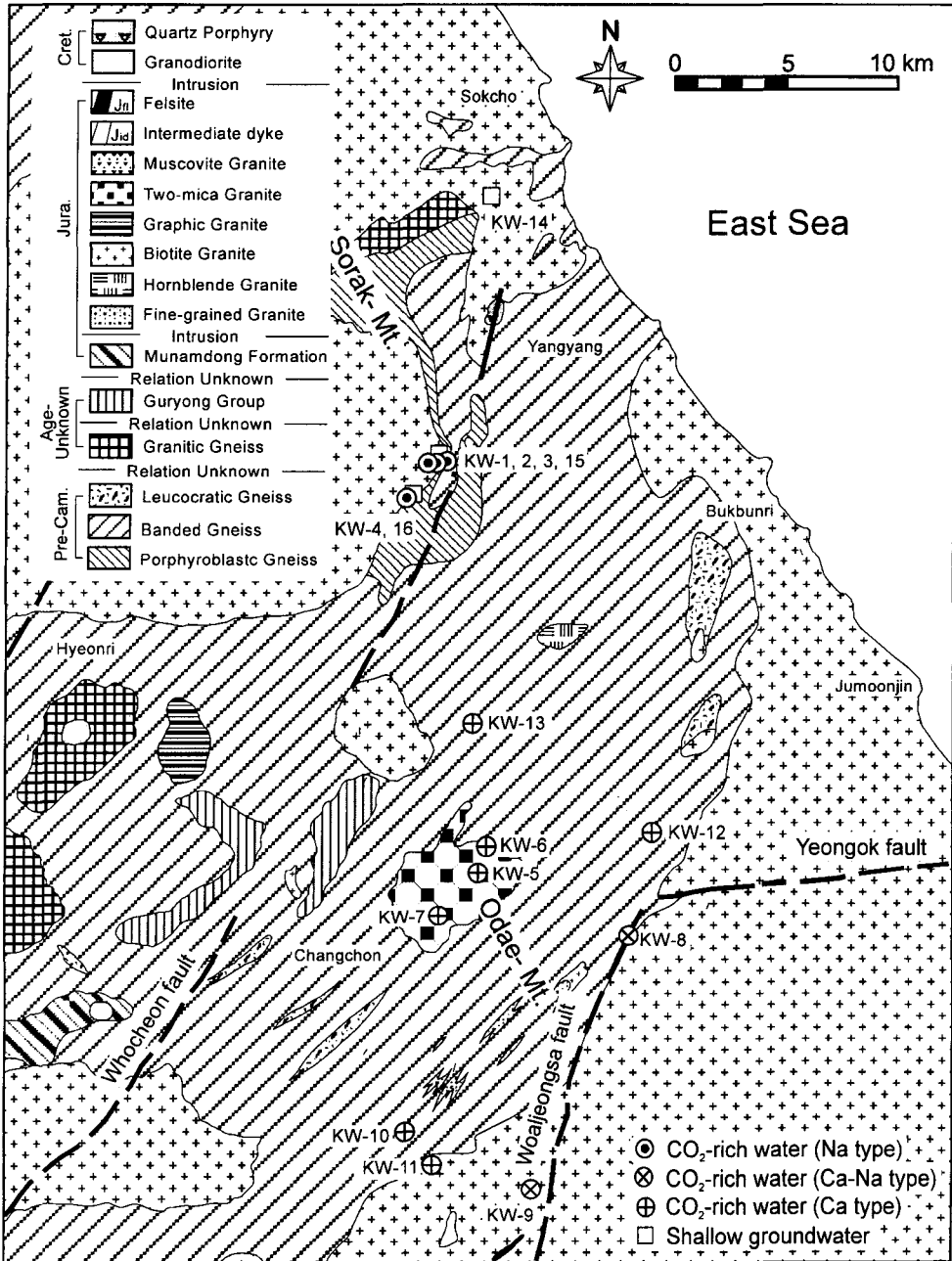


Fig. 1. Geological map of the northeastern part of the Kangwon Province, showing water sampling sites.

^{34}S , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 연구결과를 결부시켜 강원도 북동부에서 산출되는 탄산수에 대한 물의 기원, 물-암석반응, 산화-환원반응, 체류시간, 혼합과정 등을 밝혀, 강원도 지역 탄산수에 대한 수문 지구화학적 성인모델을 제시하여 궁극적으로 한반도의 다른 지역에서 산출되는 탄산수에 대한 성인모델 설정 시 유용하게 이용하고자 하였다.

지질 환경

연구지역은 강원도 북동부에 해당되며, 본 지역의 지질은 많은 연구자들에 의해 상세히 기재되어 있다 (김옥준 등, 1975; 정창희 등, 1975; 이대성 등, 1975; 김봉균 등, 1975; 국립지질광물연구소, 1973). 지질을 간략히 요약하면 선캠브리아기의 편마암류와 시대미상 혹은 쥘라기의 퇴적암류와 중생대 화강암류들로 구성되어 있다 (Fig. 1). 편마암은 설악산과 양양근지역에 분포하며 반상변정질 편마암과 호상편마암으로 구분된다. 호상편마암은 본 연구지역에서 가장 넓게 분포하고 있으며, 여러 곳에서 미그마틱 습곡구조를 갖는 곳과 우백질 편마암상을 띠는 경우가 있다.

오대산지역에는 소규모로 관입한 쥘라기의 세립질 화강암이 분포하며, 이를 다시 중립질의 흑운모화강암이 대저반 형태로 대규모로 관입하고 있다. 쥘라기의 흑운모화강암은 분포지역에 따라 구성광물과 암상에 현저한 차이를 보이며, 호상편마암과의 관입접촉부에 근접함에 따라 부분적으로 반상화강암으로 점차 변하여 미량의 각섬석을 함유하는 경향을 보여준다. 연구지역에 분포하는 화강암류들은 대부분이 쥘라기의 흑운모 화강암이며, 그 외는 소규모로 관입한 문상화강암, 백운모화강암들이다. 설악산지역과 현리 및 창촌 지역에 백악기로 사료되는 화강섬록암과 석영반암이 분포하고 있다 (Fig. 1).

시료채취 및 분석방법

본 연구를 위하여 1998년 7월과 2000년 2월에 걸쳐 총 24개 지점에서 현장조사 및 시료 채취를 수행하였다. 조사지점은 탄산수 13곳, 천부 지하수 3곳과 지표수 8곳이다 (Fig. 1). 천부 지하수는 탄산수 산출지와 가능한 한 인접한 지하수를 택하여 채취하였으며, 탄산수의 대부분이 계곡의 하천 변을 따라 산출되는 관계로 지표수는 탄산수 산출지의 인근 하천에서 채취하였다.

수리화학분석을 위한 시료채취와 함께 분석목적에 따라 동위원소분석용 시료를 대부분 현장에서 전처리

과정을 거친 후 채취하였다. 산소, 수소 및 스트론튬 동위원소 분석을 위한 시료는 셀룰로스 질산염 막필터 ($0.45\ \mu\text{m}$)로 여과하였다. 산소 및 수소 동위원소분석용 시료는 60 ml, 삼중수소분석용은 1,000 ml, 스트론튬 동위원소용은 100 ml를 채취하였다. 물시료 내 용존탄소의 동위원소분석을 위해서는 현장에서 많은 주의를 필요로 한다. 탄산수의 경우 높은 이산화탄소 분압을 지니고 있기 때문에 NaOH보다 BaCl_2 를 먼저 첨가하게 되면, 증가된 이온강도때문에 야기된 "salting-out effect" (Clark and Fritz, 1997)가 크게 일어나게 되며 그로 인해 시료로부터 이산화탄소의 중간손실이 일어나게 된다. 따라서 이와 같은 손실을 막기 위해 현장에서 주의를 기하여 가능한 빠른 시간 내에 NaOH를 첨가한 후 바로 순수한 BaCl_2 를 첨가하여 BaCO_3 형태로 침전시켰다. 황동위원소 분석용 시료의 경우 현장에서 전처리없이 시료를 채취하여 실험실로 가져와 BaCO_3 가 함께 침전되는 것을 막기위해 HCl을 이용하여 pH를 4내지 5이하로 낮춘 후 BaCl_2 를 첨가하여 BaSO_4 형태로 침전시켰다. 탄소와 황동위원소분석을 위해 얻은 침전물 시료는 실험실에서 원심분리, 필터링과 세척과정을 거쳐 불순물과 BaCl_2 를 제거하였다. 삼중수소 분석을 위한 모든 시료는 증류한 후, 시료 600 g을 20 g까지 전기적인 농축 과정을 거쳤다.

산소, 수소 및 탄소 안정동위원소 분석은 한국원자력연구소의 안정동위원소질량분석기 (Model VG SIRA II 및 Micromass Optima)를 이용하였으며, 삼중수소는 한국원자력연구소의 액체섬광계수기 (Model Parkard Tricarb 2770SL/TR)로 분석하였다. 황동위원소분석은 중국 지질광상연구소의 안정동위원소질량분석기 (Model Finigan MAT 230C)를 이용하였으며, 스트론튬 동위원소비는 기초과학지원연구소의 열이온화질량분석기 (Model VG Sector 54-30)를 이용하여 수행하였다. 산소 동위원소비는 시료와 동위원소 교환반응을 거친 CO_2 가스를, 수소 동위원소비는 아연축매제를 사용한 환원상태의 수소 가스를 추출하여, 탄소 동위원소비는 BaCO_3 시료를 진공상태 하에서 고순도의 인산을 이용하여 CO_2 가스를 추출하여, 황 동위원소비는 BaSO_4 를 Ag_2S 로 환원시킨 후 이를 Cu_2O 를 이용하여 연소시켜 SO_2 가스를 추출하여 분석하였으며, 분석절차는 Coleman *et al.* (1982), Kendall와 Coplen (1985) 및 Thode *et al.* (1961)의 방법을 적용하였다. 이 연구에서 제시된 $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$, ^3H 와 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 의 분석 결과에 대한 분석오차범위는 각각 $\pm 0.1\%$, $\pm 1.5\%$, $\pm 0.1\%$, $\pm 0.1\%$, $\pm 0.3\text{TU}$, ± 0.000006 이다.

Table 1. Representative physicochemical and environmental isotope data for various kinds of water samples from the Kangwon Province

Sample no.	Sampling Date	pH	Eh (mV)	TDS (mg/L)	Log P _{CO2} (atm)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Sr (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δD (‰)	δ ¹³ C (‰)	δ ³⁴ S (‰)	Tritium (TU)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
<i>CO₂-rich water (Na type)</i>																
KW-1	Jul-01-98										-11.1	-79.8	-3.0		4.4	
KW-1'	Sep-01-98	6.0	113	1629	0.00	345.0	31.5	0.284	1117	12.9	-10.9	-76.8	-8.1	9.4	5.0	0.72453
KW-1''	Jul-07-99	6.2	121	1773	-0.20	419.0	44.6	0.412	1159	13.8	-11.3	-81.6	-4.0	11.7	3.1	
KW-1'''	Oct-02-99										-10.8	-76.9	-3.7		5.6	
KW-2	Sep-01-98	5.9	125	2014	0.15	496.0	53.1	0.454	1302	21.8	-11.7	-83.3	-8.3	10.7	1.7	0.72452
KW-2'	Jul-07-99	6.2	131	2625	0.00	544.0	57.1	0.524	1861	22.4	-12.1	-89.3	-0.3	12.4	1.0	
KW-2''	Oct-02-99	6.1	-10	3044	0.08	513.0	56.0	0.517	2287	24.5	-11.8	-83.7	-0.2		3.1	
KW-2'''	Feb-17-00														0.3	
KW-3	Sep-01-98	5.9	109	1020	-0.15	267.0	10.7	0.062	638	5.0	-11.3	-78.3	-7.8	18.2	0.0	
KW-3'	Jul-07-99	6.1	132	1089	-0.32	271.0	11.0	0.053	702	5.1	-11.3	-83.3	-2.8		0.0	
KW-3''	Feb-16-00	6.4	15	1719	-0.41	284.0	10.6	0.026	1311	6.2	-11.3	-84.0	-6.9	20.3	0.0	
KW-4	Sep-01-98	5.9	125	1846	0.10	455.0	54.0	0.480	1233	8.0	-11.5	-80.0	-3.0	8.0	0.0	0.72518
KW-4'	Jul-07-99	6.4	138	1921	-0.34	457.0	53.2	0.495	1312	7.3	-11.4	-84.0	-7.4		0.0	
KW-4''	Oct-02-99										-11.3	-81.6	-7.2		1.1	
KW-4'''	Feb-16-00	6.7	-15	3091	-0.43	460.0	51.7	0.478	2470	12.3	-11.4	-82.7	-6.6	24.6	0.3	
<i>CO₂-rich water (Ca-Na type)</i>																
KW-8	Jul-01-98	5.5	45	714	0.12	71.4	76.1	1.032	488	16.1	-10.4	-72.7	-8.8	12.0	7.6	0.72672
KW-8'	Jul-07-99	5.7	150	775	-0.05	91.8	88.4	1.263	519	12.7	-10.5	-75.3	-5.3	11.1	6.6	
KW-8''	Oct-02-99										-10.5	-73.6	-5.5		6.3	
KW-8'''	Feb-17-00	5.7	-27	837	-0.01	64.6	58.3	0.803	641	14.1	-10.5	-75.1	-4.7	11.0	6.3	
KW-9	Aug-01-98	5.9	154	1104	-0.14	113.0	152.0	2.270	670	13.2	-10.8	-78.5	-7.5	5.4	3.4	
KW-9'	Oct-02-99										-11.1	-85.8	-5.4		5.1	
<i>CO₂-rich water (Ca type)</i>																
KW-5	Oct-30-98	6.0	115	1464	-0.11	32.3	293.8	1.733	988	21.1	-10.7	-74.4	0.8	38.1	2.5	
KW-6	Oct-30-98	5.5	165	419	-0.17	6.6	72.5	0.364	249	13.6	-10.1	-72.3	-6.1	8.0	7.6	
KW-6'	Oct-02-99										-10.2	-76.6	-8.0	7.1	6.5	
KW-7	Oct-30-98	5.9	195	642	-0.37	15.0	109.7	0.493	411	10.5	-10.8	-75.2	-5.1	14.6	5.2	0.72992
KW-7'	Oct-02-99										-10.9	-77.2	-4.8		3.9	
KW-10	Aug-01-98	5.9	118	1054	-0.12	37.0	162.0	1.954	763	4.3	-10.6	-77.7	-5.4	7.4	7.0	0.72003
KW-10'	Jul-07-99										-10.8	-84.1	-3.6		9.6	
KW-11	Aug-01-98	5.8	135	856	-0.10	14.8	140.0	1.580	598	9.2	-10.7	-69.5			7.0	
KW-11'	Jul-07-99	5.8	181	964		15.5	140.0	1.583	702	7.8	-10.7	-77.3		5.0	7.9	

Table 1. Continued.

Sample no.	Sampling Date	pH	Eh (mV)	TDS (mg/L)	Log P _{CO2} (atm)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Sr (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	δ ¹⁸ O (‰)	δD (‰)	δ ¹³ C (‰)	δ ³⁴ S (‰)	Tritium (TU)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr
KW-11"	Oct-02-99				-0.06						-10.8	-81.7	-4.6		9.6	
KW-11"	Feb-17-00	5.5	-43	1455	0.45	15.0	138.0	1.596	1190	8.6	-10.8	-76.0	-4.2	9.0	9.3	0.71946
KW-12	Jul-07-99	5.8	108	834	-0.10	15.2	93.0	0.752	610	7.6	-9.9	-70.3	-6.6	10.6	6.6	
KW-12'	Oct-02-99										-10.2	-74.8	-3.5		6.7	
KW-13	Sep-30-99	5.5	8	1141	0.31	35.9	198.1	1.912	808	8.2			-4.7	11.3		
<i>Shallow groundwater</i>																
KW-14	Jul-01-98	6.6	174	86	-2.15	15.1	5.3	0.031	27	8.0	-8.9	-58.3	-19.0		6.1	
KW-15	Sep-01-98	6.5	243	63	-2.06	3.4	3.1	0.063	17	1.4	-9.6	-68.2	-15.1	8.0	6.4	
KW-15'	Oct-02-99										-10.5	-77.7			5.9	
KW-16	Jul-07-99	6.3	144	47	-2.14	3.1	3.5	0.030	15	2.8	-11.0	-81.3	-17.2	8.5	8.8	
KW-16'	Oct-02-99										-11.5	-84.7			6.4	
<i>Surface water</i>																
KW-1S	Jul-01-98										-10.1	-69.9			7.6	
KW-1S'	Sep-01-98	6.7	177	34	-2.61	2.3	2.5	0.021	12	3.3	-10.4	-73.1			6.4	
KW-1S"	Feb-17-00										-11.2	-81.7				
KW-4S	Sep-01-98	6.8	118	46	-1.51	2.0	2.8	0.020	21	2.8	-10.6	-74.3	-15.1	8.4	6.7	
KW-4S'	Oct-02-99										-11.4	-83.7				
KW-4S"	Feb-17-00										-11.2	-83.6				
KW-5S	Oct-30-98	7.8	144	52	-3.44	2.1	6.8	0.036	25	4.1	-10.2	-72.4			7.9	
KW-6S	Oct-30-98	7.5	174	46	-2.27	3.3	5.1	0.036	19	4.3	-10.3	-71.9			7.4	
KW-7S	Oct-30-98	6.9	177	50	-2.63	1.9	8.1	0.036	24	4.5	-10.8	-76.8	-4.8		7.2	
KW-7S'	Jul-07-99										-11.6	-84.3				
KW-8S	Jul-01-98	6.8	157	56	-2.45	6.9	3.7	0.039	24	3.4	-8.7	-65.2			12.5	
KW-8S'	Feb-17-00										-10.9	-79.8				
KW-11S	Aug-01-98	6.9	157	29	-2.96	1.8	3.3	0.021	9	2.2	-10.4	-77.7			4.7	
KW-11S'	Oct-02-99										-11.3	-82.4				
KW-11S"	Feb-17-00										-11.1	-81.9				
KW-12S	Aug-01-98	6.9	151	54	-2.50	3.6	3.6	0.032	26	2.8	-10.6	-75.9	-9.3	7.4	5.3	
KW-12S'	Jul-07-99										-10.9	-85.1				

결 과

강원도 북동부 지역에서는 다양한 유형의 자연수들이 산출되며, 이들 자연수에 대한 유형분류는 고용권 등 (2000)에 의하여 이산화탄소 함유량에 따라 탄산수, 일반지하수 그리고 지표수로 나눈 유형을 따랐으며, 본 논문에서도 이 유형에 따라 각 유형의 물에 대한 동위원소적 특징들을 기술하였다.

지하수의 기원과 진화양상을 규명하기 위하여 안정 동위원소인 산소 ($\delta^{18}\text{O}$), 수소 (δD), 탄소 ($\delta^{13}\text{C}$), 황 ($\delta^{34}\text{S}$) 및 스트론튬 동위원소비 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)를 분석하였고, 지하수의 상대적인 연령과 체류시간을 확인하기 위하여 방사성 동위원소인 삼중수소를 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

산소 및 수소 안정동위원소

강원도 지역 지표수, 일반 지하수 및 탄산수에 대한 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 의 상관관계는 Fig. 2에 도시되어 있다. 강원도 지역 모든 물시료는 세계적인 순환수선 (World Meteoric Water Line; Craig 1961)에서 크게 벗어나지 않고 직선부근에 도시되어 모두 천수 기원임을 지시한다. 산소 동위원소 조성은 탄산수는 $-12.1\sim-9.9\%$, 일반지하수는 $-11.5\sim-8.9\%$, 그리고 지표수는 $-11.6\sim-8.7\%$ 값을 보이며, 수소동위원소 조성은 탄산수, 일반지하수, 지표수가 각각 $-89.3\sim-69.5\%$, $-84.7\sim-58.3\%$, $-85.1\sim-65.2\%$ 의 값을 보인다. 또한 탄산수, 일반 지하수 및 지표수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 서로 뚜렷한 차이를 보이지 않고 서로 유사한 범위를 보인다 (Table 1; Fig. 2a). 지표수의 경우, 그간의 수문학 연구와 관련하여 국내에서 제시되었던 지표수의 산소 및 수소 동위원소 조성 (이광식과 이창복, 1999; 고용권 등 1999b; 1999c; 김건영 등; 2000)에 비해서는 전반적으로 낮은 값을 보여주고 있으며, 이런 경향은 연구지역이 산악지형을 이루고 시료 채취 시기가 계절적 차이를 보이고 있어 지표수의 산소 및 수소 동위원소 조성에 절대적인 영향을 미치는 국내 강수의 고도효과, 우량효과에서 기인하는 것으로 사료된다 (이광식과 장병욱, 1994; 이광식과 이창복, 1999). 지표수와는 달리 각 유형의 탄산수는 시료채취 시기가 차이가 있음에도 산소 및 수소 동위원소 조성은 뚜렷한 차이를 보이지 않고 대체로 일정한 값을 나타내는데 (Table 1), 이는 강우의 계절적 동위원소 변화 특성을 반영하는 천

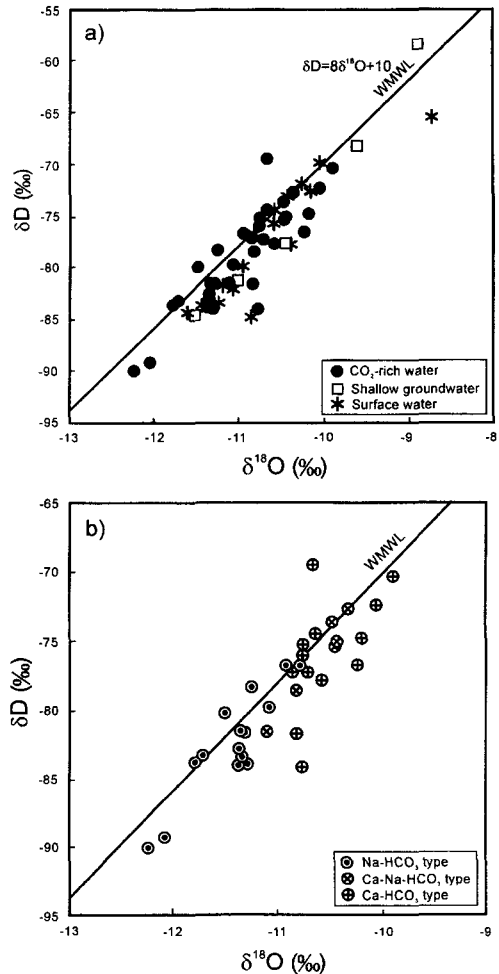


Fig. 2. a) δD versus $\delta^{18}\text{O}$ diagram of water samples from the Kangwon Province; solid line=World Meteoric Water Line (Craig, 1961). b) δD versus $\delta^{18}\text{O}$ diagram of CO_2 -rich water samples from the Kangwon Province.

부 지하수가 산소 및 수소 동위원소 조성에 영향을 줄만큼 탄산수에 크게 기여하지 않았음을 지시한다.

강원도 북동부지역 탄산수의 지화학적 연구 (고용권 등, 2000)에 의하면 탄산수의 수리화학적 특성은 크게 Na-HCO_3 유형, Ca-Na-HCO_3 유형, Ca-HCO_3 유형으로 구분되며, 이러한 탄산수의 화학적 특성 차이는 탄산수의 심부 생성환경차이에 기인한다고 설명한 바 있다. Na-HCO_3 유형은 Ca-HCO_3 유형과 비교하여 보다 심부로 순환하는 지하수가 심부 기원의 이산화탄소의 공급을 받아 형성된 것으로 해석하였다. 즉, 순환심도가 깊을수록 온도는 상승하는 조건을 지니게 되며 같은 물-암석반응이 진행된다 하더라도 다

른 반응조건으로 인하여 상이한 유형의 탄산수가 형성되었음을 제시한 바 있다 (고용권 등, 2000). 각 유형에 따라 탄산수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 차이를 보여주는데, Na-HCO₃ 유형은 각각 -12.1~ -10.8%, -89.3~-76.8%, Ca-HCO₃ 유형의 산소동위원소 조성은 -11.1~-10.4%, 그리고 Ca-Na-HCO₃ 유형은 -10.9~-9.9%이다. Na-HCO₃ 유형의 탄산수는 상대적으로 심부 환경에서 생성된 것을 반영하듯이 Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 다른 유형의 탄산수에 비해 상대적으로 낮은 동위원소 조성을 보인다. 반면 Ca-HCO₃ 유형 탄산수는 상대적으로 높은 동위원소 조성을 보이며, 화학적으로 이들 두 유형의 중간 유형에 해당하는 Ca-Na-HCO₃ 유형의 탄산수는 동위원소 조성에서도 중간 유형에 해당한다 (Table 1; Fig. 2b).

삼중수소

삼중수소는 장기적인 모니터링을 통하여 지하수의 연대측정을 가능케 하며, 삼중수소 분석결과는 그 자체만으로도 지하수의 체류시간에 대한 함축적인 의미를 갖는다. 본 연구지역 삼중수소의 분석결과가 Table 1에 정리되어 있다. 분석결과에 따르면, 탄산수의 삼중수소 함량은 0.0~9.6TU이며, 천부 지하수는 5.9~ 8.8TU, 지표수는 4.7~12.5TU이다. 국내 강수의 삼중수소 함량도 산소와 수소 동위원소 조성처럼 봄철의 강우가 가장 높은 삼중수소 함량을 보이는 계절적인 영향을 보여준다 (고용권 등, 1999d). 각 탄산수는 계절적 변화 없이 유사한 삼중수소 함량을 보이지만, 지표수의 경우는 계절 영향이 기대되나 분석자료가 적은 관계로 이를 설명할 수는 없다. 삼중수소 함량과 산소 동위원소 조성과

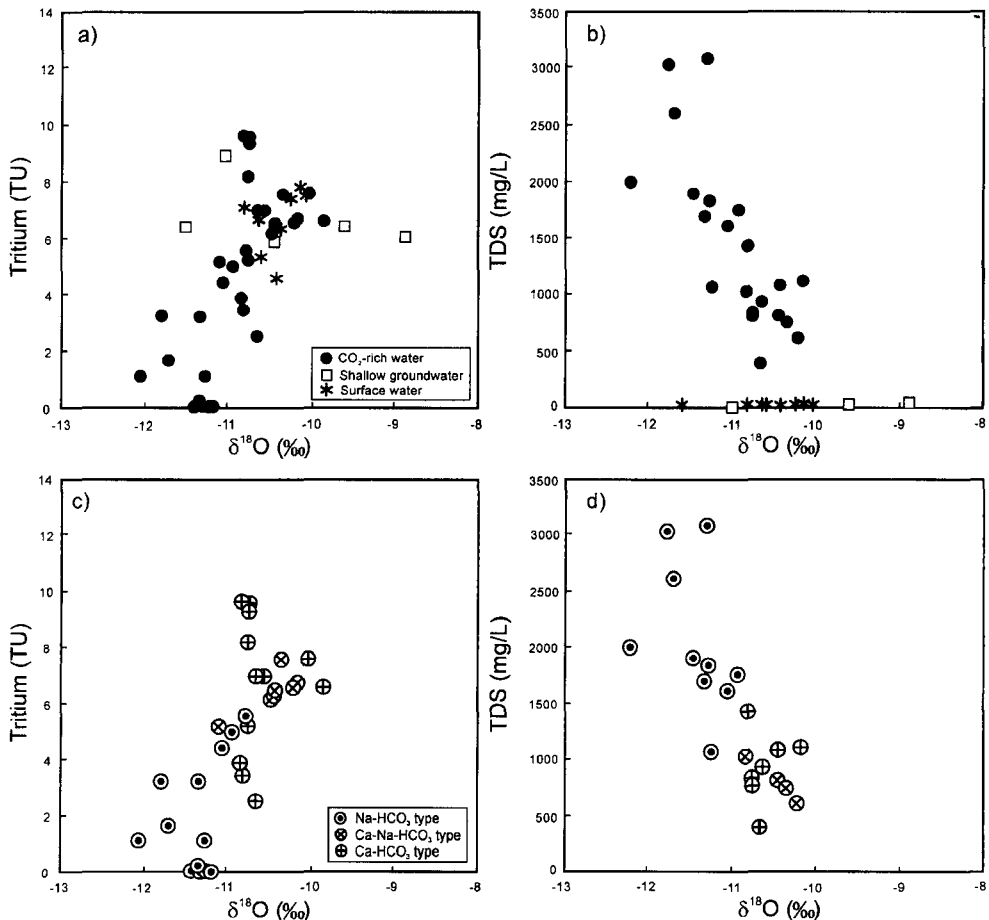


Fig. 3. Diagrams of Tritium and TDS content versus $\delta^{18}O$ values: a) and b) for all kind of water samples, c) and d) for the CO₂-rich water samples from the Kangwon Province.

의 상관관계를 살펴보면 (Fig. 3a), 삼중수소의 함량이 적은 (체류 시간이 긴) 물 (탄산수)일수록 낮은 산소 동위원소 값을 나타낸다. 또한 산소 동위원소 조성이 낮을수록 TDS의 함량이 증가함을 나타낸다 (Fig. 3b). 따라서 탄산수는 천부 지하수나 지표수보다 상대적인 체류시간이 긴 심부의 물이며, 상대적으로 더 활발한 물-암석반응을 거쳐 진화하였음을 알 수 있다.

서로 다른 온도와 깊이 조건에서 형성된 각 유형의 탄산수간에 삼중수소의 함량차이를 알아보기 위해 산소 동위원소 조성고 삼중수소 및 TDS 상관관계를 도시하여 보았다 (Fig. 3c, 3d). 온도 변화에 따른 유체내에 포함된 다성분계의 평형상태를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 심부 저장지의 온도를 추정 한 결과 (고용권등, 2000)에 따르면, Na-HCO₃ 유형 탄산수 (KW-2)는 약 142~53°C의 온도 범위를 나타내는 반면 Ca-HCO₃ 유형 탄산수 (KW-10)는 약 75~125°C의 온도 범위를 나타내어 두 유형간에는 생성 온도가 차이가 있음을 나타낸다. 또한 서로 상이한 화학적 특징을 지닌 탄산수간에 삼중수소의 함량차이를 보이고 있는데 즉, 상대적으로 높은 온도에서 형성된 Na-HCO₃ 유형이 가장 낮은 산소 동위원소 조성고 상대적으로 낮은 삼중수소 함량을 보이는 반면, 상대적으로 낮은 온도에서 형성된 Ca-HCO₃ 유형이 가장 높은 산소동위원소 조성고 높은 삼중수소 함량을 보인다. 화학적으로 이들 두 유형의 중간 유형에 해당하는 Ca-Na-HCO₃ 유형의 경우 산소와 삼중수소함량에서 중간 범위를 보여주고 있다. 또한 상대적으로 삼중수소의 함량이 적은 Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 상대적으로 가장 높은 TDS 함량을 보이는 반면, 삼중수소 함량이 높은 Ca-HCO₃ 유형의 탄산수가 상대적으로 낮은 TDS 함량을 보이며, Ca-Na-HCO₃ 유형은 역시 중간에 해당하였다. 따라서 이런 동위원소 특성은 Na-HCO₃ 유형의 탄산수가 상대적으로 고온에서 형성되었으며 가장 활발한 물-암석반응을 겪은 후 지표근처로 상승하면서 천부 지하수나 지표수와의 혼합이 상대적으로 적게 일어난 반면, Ca-HCO₃ 유형의 탄산수는 상대적으로 저온에서 형성되었으며 적은 물-암석반응 후 천부 지하수나 지표수와의 혼합이 상대적으로 많이 일어났음을 지시하는 것으로 사료된다.

탄소 동위원소

지하수 연구에 있어서 탄소동위원소조성은 ($\delta^{13}C$)

지하수의 진화과정, 탄소의 순환과정, 물-암석반응에 따른 지화학적 특성을 해석하는데 매우 유용한 환경 추적자로 활용된다 (Clark and Fritz, 1997; Hoefs, 1997). 대기중 이산화탄소의 $\delta^{13}C$ 는 현재 약 -6.4‰로 알려져 있으며 (Kendall and McDonnell, 1998; Pearson *et al.*, 1991), 지표로 떨어진 강우 (약 -7‰, $\delta^{13}C$)는 토양층을 거쳐 지하수로 유입되게 된다. 토양수의 탄소 동위원소 조성은 지하수 함양지역 식물의 광합성작용에 의한 탄소 동위원소 분별작용에 의해 결정되게 된다. 광합성작용에 의한 탄소 동위원소 분별은 3가지의 cycle (C₃ cycle, C₄ cycle and CAM cycle)로 진행되는 것으로 알려져 있으며 (Clark and Fritz, 1997), 약 85%의 식물이 C₃ cycle에 해당하며 우리 나라 기후조건에서의 식물은 C₃ cycle를 따른다. C₃ cycle을 따른 식물의 탄소 동위원소 조성은 평균 약 -27‰값을 지니게 된다 (Vogel, 1993). 이러한 낮은 탄소 동위원소 조성을 갖는 토양수로부터 이산화탄소를 공급받은 지하수는 지하로 유동하는 과정에서 탄산염광물의 용해 또는 침전 등 지구화학적 반응 및 다른 기원의 지하수와 혼합과정을 겪어 다양한 탄소 동위원소 조성을 지니게 된다 (Clark and Fritz, 1997).

강원도 지역 탄산수, 천부 지하수 및 지표수의 용존 탄소의 동위원소 값 ($\delta^{13}C_{total}$, relative to PDB standard)은 각각 -8.8~+0.8‰, -19.0~-15.1‰, -15.1~-4.8‰로서 물의 유형에 따라 서로 다른 값들을 나타낸다 (Table 1). 강원도 지역 유형별 자연수의 이산화탄소 분압 (P_{CO2})과 $\delta^{13}C$ 값 사이의 상관 관계가

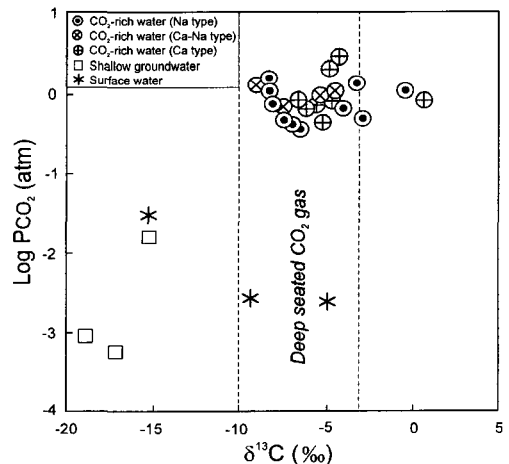


Fig. 4. Log PCO₂ versus $\delta^{13}C$ for water samples from the Kangwon Province.

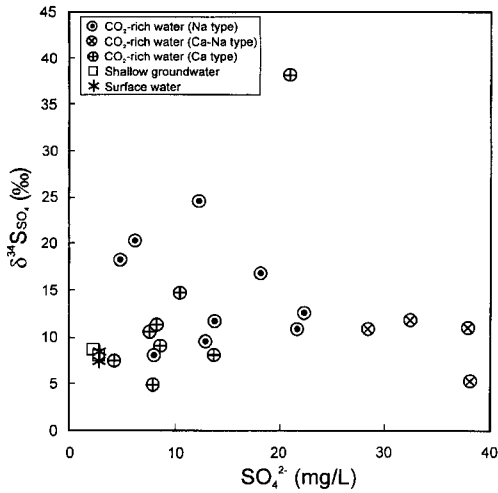


Fig. 5. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus SO_4 concentration diagram for water samples from the Kangwon Province.

Fig. 4에 도시되어 있으며, 각 유형별로 고유한 영역에 도시됨을 알 수 있다. 특히 탄산수는 높은 CO_2 가스 분압 (약 1 atm)과 상대적으로 높은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{값}}$ (평균 -5.0%)을 보여준다. 천부 지하수의 경우는 상당히 낮은 $\delta^{13}\text{C}_{\text{값}}$ 과 낮은 CO_2 분압을 보이는데, 이는 토양층 중의 유기물 기원의 탄소가 기여함을 시사하는 것으로 판단된다.

황 동위원소

강원도 지역 자연수내 용존 SO_4 의 황 동위원소 조성 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, relative to CDT standard)은 $+5.0\sim+38.1\%$ 로서 상당히 넓은 범위를 보여주지만, 유형별로는 탄산수= $+5.0\sim+38.1\%$, 천부 지하수= $+6.1\sim+8.5\%$, 지표수= $+7.4\sim+8.4\%$ 로서 각각 고유한 값을 보여준다 (Table 1; Fig. 5). 특히하게도 탄산수의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 타 유형의 값들에 비해 최고 $+30\%$ 정도 높은 값을 보여준다. 천부 지하수와 지표수의 황 동위원소 값은 서로 유사하며 상대적으로 낮아 이러한 경향은 탄산수에 용존되어 있는 황산염-황의 기원이 다르거나 동위원소 분별작용이 상이했음을 지시한다.

스트론튬 동위원소

^{87}Rb 의 β -붕괴에 의해 생성되는 ^{87}Sr 의 경우, Sr을 함유한 광물들로의 침전이나 양이온교환반응으로 인해 유체로부터 Sr이 제거되어도 용존 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 변하

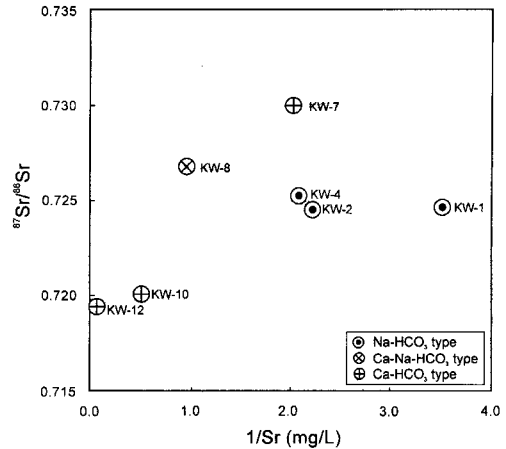


Fig. 6. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio versus $1/\text{Sr}$ (mg/L) diagram for CO_2 -rich waters from the Kangwon Province.

지 않는다. Sr은 Ca와 화학적 거동이 유사하기 때문에 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 Ca 기원을 유추하는데 이용되며 (Drever, 1997), 물-암석반응, 광물의 풍화작용 및 유체의 이동경로를 파악하는데 널리 이용되고 있다 (Aires-Barros *et al.*, 1998; Bergelson *et al.*, 1999; Brantley *et al.*, 1998; Bullen *et al.*, 1996; Hunt *et al.*, 1998). 최근 국내에서도 물-암석반응에 대하여 스트론튬 동위원소 연구가 적용된 바 있다 (고용권의, 1999b; 1999c; 김건영의, 2000).

탄산수내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 Na-HCO_3 유형, Ca-Na-HCO_3 유형 및 Ca-HCO_3 유형은 각각 $0.72452\sim 0.72518$, 0.72672 , $0.71946\sim 0.72992$ 로 매우 좁은 범위를 보여준다 (Table 1). 탄산수내 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 Sr 함량간의 상관관계를 Fig. 6에 도시하였다. Na-HCO_3 유형의 탄산수는 상대적으로 낮은 Sr함량과 중간정도의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 보이는 반면, Ca-HCO_3 유형의 탄산수는 상대적으로 높은 Sr함량과 상대적으로 낮은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 높은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비로 구분되며, 화학적으로 중간유형에 해당하는 Ca-Na-HCO_3 유형의 탄산수는 중간정도의 Sr함량과 상대적으로 높은 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비로 구분된다. 이상과 같이 탄산수가 화학적인 유형에 따른 구분없이 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비에서 차이를 보이는 것은 탄산수가 지표근처로 상승하는 동안 지역적으로 고유한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 지닌 암석과 반응한 것으로 사료된다. 앞으로 강원도 지역의 대부분을 차지하고 있는 각각의 탄산수 산출 인근지역의 화강암과 편마암에 대한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비와 각 암석의 구성광물에 대한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비의 체계적인 측정을 하게되면 강원도 지역 지하수내

용존성분의 기원과 수문순환계를 보다 정확히 밝혀낼 수 있을 것으로 판단된다.

토 의

탄산수의 기원

탄산수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 계절적 변화없이 대체로 일정하며, 낮은 값을 보여주고 있다 (Table 1). 낮은 동위원소 조성이 나타내는 것은 2가지 요인으로 설명할 수 있다. 첫째로는 동위원소의 고도 효과를 적용하여 탄산수를 형성한 지하수의 함양지역이 현재 탄산수가 용출되는 지역보다 높은 지역일 것으로 추정할 수 있다. 둘째로는 국내에서 보고된 바는 없지만, 고기지하수 (paleogroundwater)일 가능성을 들 수 있다. 즉, 빙하시기에 낮은 동위원소조성을 갖는 강수로부터 함양된 지하수가 탄산수를 형성한 후 용출되는 것으로 설명할 수 있다.

그러나 고도효과 (0.19‰/100 m; 김규한, 中井信之, 1988)의 적용은 강원도지역에서의 강수에 대한 동위원소 자료가 없는 상태에서 거론하는 것은 다소 무리가 따르고, 적용한다 하더라도 함양지역을 추정하기는 곤란하다는 문제점을 안고 있다. 고기지하수의 가능성 역시, 국외의 경우 고기 지하수에 대한 연구가 활발히 진행된 반면 (Clark and Fritz, 1997; Groen *et al.*, 2000; Nordstrom *et al.*, 1989), 국내의 경우 참고할 수 있는 문헌이 전무한 실정이기 때문에 이에 대한 적용에는 한계가 있다. 더욱이 고기 지하수는 오랜 체류시간으로 인해 지하수내 유체포유물 또는 수화광물에 포함된 Cl⁻성분을 다량 함유하게 된다 (Nordstrom *et al.*, 1989). 즉, 강원북동부지역 탄산수형성에 고기지하수가 기여되었다면, 탄산수내에서 주변광물과 반응하지 않는 특성을 갖는 Cl⁻함량 역시 높은 값을 가지는 것이 기대되나, 탄산수내 Cl⁻함량은 대부분이 10 mg/L이하의 낮은 값을 보여주고 있다 (고용권 등, 2000). 국내에서도 심부 지하수에 대한 연구자료가 축적된다면, 이의 관계를 보다 명확하게 밝힐 수 있으리라 사료된다.

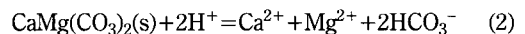
탄산수의 삼중수소 함량은 화학적 유형에 따라 구분되며, 특히, Na-HCO₃유형은 0TU 또는 이에 근접한 삼중수소 함량을 보이고 있어 (Table 1), 체류시간이 50년이상인 지하수에 의하여 형성되었음을 지시하고 있다. 즉, 산소 및 수소 동위원소결과로부터 알 수 있듯이 탄산수는 심부로 순환하는 지하수가 관여하는 것을 보여준다. 그러나 Ca-Na-HCO₃ 유형과 Ca-HCO₃ 유

형의 탄산수는 지표수나 천부지하수와 유사한 삼중수소 함량을 보이는 것은 이들 두 유형의 탄산수가 심부에서 형성된 후, 지표로 상승하는 과정에서 천부의 주변지하수와 혼합된 정도차이로 설명할 수 있다. 앞서 산소동위원소와 삼중수소의 상관관계에서 확인하였듯이 이러한 혼합특성의 경향을 뚜렷이 보여주고 있다 (Fig. 3). 이러한 지하수의 기원, 즉 지하수의 유동과 관련하여 탄산수의 진화과정에 대한 토의는 후반부에서 다루었다 (물-암석 반응 참조).

이산화탄소의 기원

그간 국내 탄산수에 대한 지화학적 및 동위원소 연구는 몇몇 연구자들에 의해 수행된 바 있으며 (고용권 등, 1999a; 1999b; 1999c; 2000, 인쇄중; 정찬호와 정기영, 1999; 정찬호와 이진국, 2000; 윤성택 등, 1998; Choi, 1998; Yun *et al.*, 1998), 탄산수가 함유하고 있는 이산화탄소에 대한 기원을 설명한 바 있다. 이산화탄소의 기원으로서 심부기원으로 해석한 결과와 탄산염광물과의 반응에 기인한다고 해석한 결과로 나누어진다.

자연계내 이산화탄소의 기원으로서 크게 토양기원, 방해석기원 및 심부기원을 들 수 있다. 약 10⁻¹⁶ atm과 10^{-2.5} atm의 전형적인 토양층의 이산화탄소가 존재 시 방해석과 돌로마이트에 대해 포화된 지하수의 탄산염 광물의 용해산물 (Ca²⁺+Mg²⁺+HCO₃⁻)은 각각 13.2, 14.3 meq/L이며 (Rightmire, Hanshaw, 1973; Trainer, Heath, 1976), 강원도 지역 탄산수의 탄산염 광물 용해산물은 평균 22.0 meq/L로 상당히 높은 값을 나타낸다. 또한 탄산수는 높은 TDS, 무기탄소함량과 이산화탄소 분압을 지니고 있으며, 탄소 동위원소 조성 (δ¹³C)은 평균 -5.0‰ 정도를 나타낸다. 단순한 토양 이산화탄소의 공급에 의한 탄산염 광물의 용해만으로는 본 연구 지역 탄산수의 높은 이산화탄소 분압과 탄산염 용해산물 그리고 탄소동위원소 조성을 설명할 수 없다. 따라서 토양 이산화탄소 이외의 H⁺ 또는 CO₂(H₂CO₃) 가스를 필요로 하게 되며, 이런 H⁺ 또는 CO₂는 다음 반응처럼 탄산염 광물을 용해시켜 동위원소적으로 무거운 탄소 (HCO₃⁻)를 방출할 수 있다.

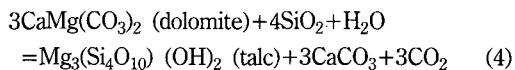
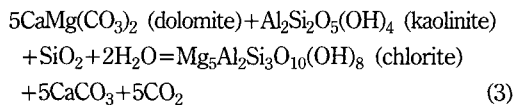


황철석, 황동석 또는 Fe를 함유한 황화 광물들의 산화는 상당량의 수소이온을 공급할 수 있으며, Yun *et*

al. (1998)은 중원 지역 탄산수는 윗 식처럼 인접해 있는 대화광산의 황화광물과 탄산염 광물이 반응하여 생성되었다고 설명한 바 있다. 하지만 본 연구 지역의 지질을 고려하면 황화광물과 탄산염 광물이 다량으로 존재하지 않아 이와는 무관한 것으로 판단된다.

단순한 탄산염 광물의 용해반응 이외에 지하수내에 높은 P_{CO_2} 를 유발할 수 있는 반응으로 크게 둘로 구분하여 즉, 현장 지질조건을 고려한 반응과 외적인 반응이나 기원을 고려할 수 있다. 먼저 현장에서 일어날 수 있는 반응으로 유기물의 분해반응 (Carothers, Kharaka, 1980; Surdam *et al.*, 1989)과 규산염 광물의 수화 및 탄산염 광물의 용해가 수반되는 속성작용 (Hutcheon and Abercrombie, 1990; Hutcheon *et al.*, 1990)이 있다. 일반적으로 유기물의 분해에 의해 방출된 CO_2 의 $\delta^{13}C$ 값은 약 -30~-20‰의 조성을 지니며 (Clark and Fritz, 1997), 강원도 지역 탄산수는 상당히 높은 $\delta^{13}C$ 값을 지니고 있어 이는 타당하지 않다. 그리고 두 번째 반응은 탄산염 광물이 존재하는 퇴적암층에서 100~200°C의 온도에서 주로 일어나는 반응으로 본 연구 지역의 지질이 주로 화강암과 편마암으로 이루어진 것을 고려하면 이 역시 타당하지 않은 것으로 사료된다.

따라서 강원도 지역 탄산수의 높은 P_{CO_2} 를 생성하는 반응으로는 주변 지질을 고려한 반응보다는 외적인 반응이나 기원을 고려할 수 밖에 없다. 외적인 기원으로는 1) 속성 및 변성 작용에 의한 CO_2 (Mayo and Muller, 1997; Mayo *et al.*, 1985; Wexsteen *et al.*, 1988)와 2) 심부 기원의 CO_2 (즉, 맨틀 또는 마그마 가스)가 있다. 1)의 경우는

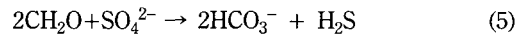


와 같은 반응으로, 점토광물과 돌로마이트의 속성작용 (식 3)과 규산질 탄산염 퇴적층이 overthrust 같은 구조운동에 의해 화강암 아래 매몰되어 일어나는 저온 (450°C)의 변성작용 (식 4)으로 나타낼 수 있다. 하지만 퇴적층, 대규모의 구조운동과 450°C의 온도를 본 연구 지역에 적용하는 것은 타당하지 않은 것으로 사료된다. 일반적으로 알려진 심부 기원 CO_2 의 $\delta^{13}C$ 값은 -10~-3‰이며 (Deines and Gold, 1973; Anerson,

1987), 이는 본 연구 지역 탄산수의 $\delta^{13}C$ 조성 (평균 -5‰)과 거의 일치하여 (Fig. 5a) 높은 PCO_2 유발하는 기원으로서 심부 기원의 CO_2 를 고려할 수 있지만 탄소 동위원소 조성만으로는 이산화탄소의 심부기원을 구분할 수는 없다. 강원도 지역 탄산수의 직접적인 CO_2 기원이 심부기원이라면 강원도 지역 탄산수는 심부기원의 CO_2 와 동위원소적으로 재평형작용이 일어나게 되고 탄산수는 동위원소적으로 가벼운 산소 (^{16}O)가 부화되어 천수선에서 왼쪽으로 편이되는 현상이 나타나게 되지만 (Cabo *et al.*, 1993; Pauwels *et al.*, 1997; 고용권 등, 1999c), 강원도 지역 탄산수에서는 이러한 산소편이현상이 나타나지 않는다 (Fig. 2). 현재 심부 기원의 CO_2 가스에 의해 탄산수가 형성되었음을 밝힐 수 있는 탄산수내 가스에 대한 $^3He/^4He$ 에 대한 연구가 현재 활발히 진행 중에 있다.

황산염의 환원반응

강원도 북동부지역에서 산출되는 탄산수중 일부 탄산수내 황산염이온은 황 동위원소 조성은 매우 높은 값 (>20‰)을 보여주고 있다 (Table 1). 자연수의 높은 황 동위원소 값을 유발할 수 있는 요인으로는 다음 반응식처럼 지하에서 일어나는 유기작용에 의한 황산염 환원작용을 생각할 수 있다 (Clark and Fritz, 1997; Kaplan, 1983).



황산염 환원작용동안 박테리아들이 ^{34}S -O 결합보다 ^{32}S -O 결합을 깨는데 더 적은 에너지가 필요로 하기 때문에 ^{32}S 의 반응은 ^{34}S 보다 빠르게 되며, 반응이 점차 진행될수록 ^{34}S 가 상대적으로 잔류 황산염에 축적되게 되어, 잔류 황산염의 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 값은 원래의 조성보다 약 25‰ 정도 더 부화되게 된다 (Krouse *et al.*, 1970). 이런 환원작용은 강한 환원환경 하에서 유기탄소의 산화 또는 황 환원박테리아 (예, *Desulfovibrio desulfuricans*)의 활동이 개입되면 그 효과는 더 커지게 되는 것으로 알려져 있다 (Orr, 1974, 1977; Chapelle *et al.*, 1988; Kimblin and Johnson, 1992). 이러한 메카니즘이 적용되기 위해서는 몇 가지 조건, 즉 1) 강한 환원 조건의 조성, 2) 촉매제 및 환원제로서 이용되는 유기물의 존재, 3) 환원작용에 의해 생성된 H_2S 의 존재 등을 만족하여야 한다. Kaplan (1983)에 의하면, 환원작용에 의해 생성된 H_2S 는 Fe 함량이 높은 물에서는 황화광물 (특히 FeS_2)로 침전되어 제거될

수 있다. 또한 van Everdingen *et al.* (1982)와 Grasby *et al.* (2000)는 용존 황산염의 박테리아 환원작용 후 재산화작용은 용존 황산염의 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 조성에는 큰 영향을 주지만 전체 황산염의 $\delta^{34}\text{S}$ 값에는 영향을 주지 않는다고 제시하였다. 즉 심부에서 박테리아에 의해 용존 황산염이 환원된 후 지표수가 지표근처로 상승하다가 천부 지하수나 지표수와 혼합에 의해 H_2S 가 SO_4 로 재산화 되었으며, 그 결과 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 값에는 변화는 없지만 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 에는 큰 변화가 일어난다는 것이다. 상기 결과들을 고려하면 강원도 지역 탄산수는 1.2~25.5 mg/L의 높은 Fe 함량 (고용권 등, 2000)을 지니고 있어 환원작용에 의해 생성된 H_2S 는 황화광물로 침전되었을 가능성이 있다. 또한 화학자료와 상기 동위원소 자료에 의하면 강원도 지역 탄산수는 심부에서 형성된 후 지표근처로 상승하는 동안 천부 지하수나 지표수와 혼합이 일어났음을 제시하고 있다. 따라서 환원작용에 의해 형성된 H_2S 는 천부 지하수나 지표수와 혼합에 의해 SO_4 로 재산화 되었으며 용존 황산염의 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 값에는 변화를 주지 않았을 것으로 사료된다. 탄산수에서의 황산염 환원작용은 고용권의 (1999c)와 Choi (1998)에 의해 보고된 바 있다.

물-암석 반응

탄산수는 높은 이산화탄소를 함유하고 있으며, 연구 지역 주변에서 탄산염광물이 부족하지 않으며, 환경동위원소결과는 탄산수는 심부로 순환하는 지하수에 의해 형성되었으며, 심부에서 진화과정동안 환원반응을 겪은 점 등은 탄산수의 화학특성이 이산화탄소가 다량 포함된 물-화강암반응에 의해 결정되었다는 것을 뒷받침한다. 또한 스트론튬 동위원소비는 탄산수의 화학적 유형에 지배를 받기보다는 지역에 따라 고유한 값을 보여주고 있어, 이 또한 지역에 따른 물-화강암반응을 간접적으로 반영하고 있다. 연구지역에 산출되는 주변 암석의 화학조성은 큰 차이를 보이지 않고 있지만, 탄산수의 지화학적 특성은 Na-HCO_3 유형과 Ca-HCO_3 유형으로 대분되는 것은 물-암석 반응에 의해 형성된 탄산수의 생성환경이 다른 것으로 해석한 바 있다 (고용권 등, 2000). 이 두 유형의 탄산수는 심부에서 형성된 후 지표로 상승하는 과정에서 주변지하수와 혼합되었음이 지화학적 특성 해석으로부터 인지된 바 있으며 (고용권 등, 2000), 본 동위원소특성연구에서는 Na-HCO_3 유형에 비해 Ca-HCO_3 유형이 크게 주변지하수와 혼합된 특성을 보다 명료하게 보여주고 있다. 특히

Ca-HCO_3 유형의 탄산수가 상대적으로 강한 혼합작용을 지시하고 있어, Ca-HCO_3 유형의 탄산수의 지화학적 특성은 물-화강암반응 외에 혼합작용이 크게 기여하였을 가능성을 내포하고 있다.

결 론

강원도 지역 자연수 시료에 대한 각종 동위원소 (^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{34}S , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 추적자들은 이용해 수분화학자료와 결부시켜 탄산수에 대한 기원과 진화과정을 추적하여 보았다.

산소, 수소 동위원소 및 삼중수소 결과에 따르면 본 연구에서 조사된 모든 탄산수 시료들은 순환수기원이며, 각 유형의 탄산수들간에 고유한 동위원소 조성 (산소, 수소, 탄소 및 삼중수소)을 보이고 있다. 지구화학적으로 상대적으로 고온의 심부 환경에서 형성된 Na-HCO_3 유형의 탄산수가 다른 유형의 탄산수에 비해 심부에서 더 활발한 물-암석반응을 겪었으며 지표근처로 상승하는 동안 천부 지하수나 지표수와 혼합이 상대적으로 적게 일어났음을 보여준다. 하지만 혼합작용의 결과 심부 기원의 CO_2 가스의 공급에 의해 형성된 탄산수에서 일어나는 산소편이현상은 확인되지 않았다. 탄소 동위원소 결과는 강원도 지역 탄산수의 기원은 심부 기원임을 보여준다. 황 동위원소 조성은 탄산수가 지하 심부에서 박테리아에 의한 황산염환원작용이 일어나 높은 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 값을 보이게 되었으며, 환원작용에 의해 생성된 H_2S 는 탄산수가 상승하는 동안 지표근처에서 천부 지하수나 지표수와 혼합에 의해 재산화되어 제거되었지만 황 동위원소 조성에는 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. 탄산수에 대한 스트론튬 동위원소비 분석 결과에 의하면 탄산수는 지표근처로 상승하는 동안 지역적으로 고유한 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비를 지닌 암석과 반응한 것으로 나타났다.

상기 자료를 근거로 하였을 때 강원도 지역 탄산수는 심부 기원의 CO_2 가스의 공급으로 형성된 탄산수가 지역적인 화강암과의 반응을 통해서 진화되었으며, 지표근처로 상승하는 동안 천부 지하수나 지표수와 혼합되어 형성되는 지화학 모델을 제시할 수 있다. 하지만 심부 기원의 CO_2 가스의 기여를 확인할 수 있는 추가적인 자료 ($^3\text{He}/^4\text{He}$)와 화강암과 편암 그리고 각 구성 광물에 대한 스트론튬 동위원소비 자료가 확보되어야만 강원도 지역 탄산수내 용존 성분의 기원과 수문순환계를 보다 정확히 밝혀낼 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

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

참고문헌

- 고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재 (1999a) 초정지역 탄산수의 지구화학적 연구 I. 수리화학. 지하수환경, 6권, p. 159-170.
- 고용권, 김천수, 배대석, 최현수 (1999b) 초정지역 탄산수의 지구화학적 연구 II. 동위원소. 지하수환경, 6권, p. 171-179.
- 고용권, 김천수, 최현수, 박맹언, 배대석 (2000) 강원도 지역 탄산수의 지구화학적 연구. 지하수환경, 7권, p. 73-88.
- 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영 (1999c) 중원 지역 탄산수의 지구화학적 진화. 자원환경지질, 32권, p. 469-483.
- 고용권, 배대석, 김천수, 김건영 (1999d) 포항 및 대전지역 강수의 삼중수소 함량. 지하수환경, 6권, p. 126-132.
- 국립지질광물연구소 (1973) 한국지질도 장전도폭 (1:25,000). 김건영, 고용권, 김천수, 배대석, 박맹언, (2000) 유성 지역 지열수의 지구화학적 특성 연구. 지하수환경, 7권, p. 32-46.
- 김규환, 中井信之 (1988) 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성. 지질학회지, 24권, p. 39-46.
- 김봉균, 이정만, 이문영, 소철섭 (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.
- 이광식, 이창복 (1999) 남한 강수와 하천수의 산소와 수소 동위원소 조성. 지질학회지, 35권, p. 73-84.
- 이광식, 장병욱 (1994) 우리 나라 대전과 서울 지역 강수의 안정동위원소 성분. 지질학회지, 30권, p. 475-481.
- 이대성, 윤석규, 김정진 (1975) 한국지질도 창촌 (蒼村) 도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서. 국립지질광물연구소.
- 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용 (1998) 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성 연구. 지하수환경, 5권, p. 177-191.
- 정찬호, 이진국 (2000) 경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산 지하수의 지구화학적 특성과 생성기원. 지질공학, 10권, p. 51-62.
- 정찬호, 정기영 (1999) 경북 청송지역 달기 탄산수의 지구화학적 수질특성과 생성기원. 자원환경지질, 32권, p. 455-468.
- 정창희, 원종관, 차문성, 장기우, 이윤중 (1975) 한국지질도 오대산 (五臺山) (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.
- 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.
- Bergelson, G., Nativ, R. and Bein, A. (1999) Salinization and dilution history of ground water discharging into the Sea of Galilee, the Dead Sea Transform, Israel. Appl. Geochem., v. 14, p. 91-118.
- 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., Karbenhoft, D.P. and Kendall, C. (1996) Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 60, p. 1807-1821.
- Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L. and Zuddas, P. (1993) Geochemistry of the high P_{CO2} waters in Longudro, Sardina, 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.
- Chapelle, F.H., McMahon, P.B. and Lovely, D.R. (1988) Some impact of bacterial metabolism on the groundwater geochemistry of deep coastal plain aquifers. Proceeding of the Groundwater Geochemistry Conference, p. 153-174.
- 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.
- Clark, I.D. and Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publisher, New York, 328p.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Druham, J.J., Rouse, J.E. and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem., v. 54, p. 993-995.
- Craig, H. (1961) Isotopic variation in meteoric water. Science, v. 133, p. 1702-1703.
- Craig, H. and Keeling, C.D. (1963) The effect of atmospheric N₂O on the measured isotopic composition of atmospheric CO₂. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 27, p. 549-551.
- 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.
- Drever, J.I. (1997) The Geochemistry of Natural Waters; Surface and groundwater environments. Prentice Hall, New Jersey, 436p.
- Duchi, V., Campana, M.E., Minissale, A., Thompson, M. (1994) Geochemistry of thermal fluids on the volcanic isle of Pantelleria, southern Italy. Applied Geochem., v. 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, v. 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.*, v. 31, p. 321-332.
- Friedli, H., Lotscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. and Stanffer, B. (1986) Ice core record of the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of atmospheric CO_2 in the past two centuries. *Nature*, v. 324, p. 237-238.
- Grasby, S.T., Hutcheon, I. and Krouse, H.R. (2000) The influence of water rock-rock interaction on the chemistry of thermal springs in western Canada. *Appl. Geochem.*, v. 15, p. 439-454.
- 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.*, v. 99, p. 213-235.
- Groen, J., Velstra, J. and Meesters, A.G.C.A. (2000) Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname: evidence from $\delta^{37}\text{Cl}$ analysis and diffusion modeling. *J. Hydrol.*, v. 234, p. 1-20.
- Hoefs, J. (1997) *Stable Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg, 201p.
- 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.
- Kaplan, I.R. (1983) Sulfur isotopes of sulfur, nitrogen and deuterium in recent marine environment. In *Stable Isotope in Sedimentary Geology*. SEPM Short Course (p. 1-108). No. 10, Dallas.
- Kendall, C. and Coplen, T.B. (1985) Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. *anal. Chem.*, v. 57, p. 1438-1440.
- Kendall, C. and McDonnell, J.J. (1998) *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam, 839p.
- Kimblin, R.T. and Johnson, A.C. (1992) Recent localised sulphate reduction and pyrite formation in a fissured Chalk aquifer. *Chem. Geol.*, v. 100, p. 119-127.
- Krouse, H.R., Cook, F.D., Sasaki, A. and Smejkal, V. (1970) Microbial isotope fractionation in springs in western Canada. In: Ogata, K. and Hayakawa, T. (Eds.) *Recent Development in Mass Spectrometry*. Proceedings, International Conference on Mass Spectrometry, Kyoto, Japan, p. 629-639.
- Mayo, A.L. and Muller, A.B. (1997) Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO_2 gas to a shallow groundwater system. *J. Hydrol.*, v. 197, p. 286-304.
- Mayo, A.L. and Muller, A.B. and Ralston, D.R. (1985) Chemical and isotopic composition of groundwaters in the Meade Thrust allochthon, southeastern Idaho, and its relevance to the stratigraphic and structural control of ground-water flow. *J. Hydrol.*, v. 76, p. 21-65.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Nonahoe, R.J. and White-more, D. (1989) groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochem. Cosmochim. Acta*, v. 8, p. 153-160.
- Orr, W.L. (1974) Changes in sulfur content and sulfur isotope ratios during petroleum maturation -Study of Big Horn basin Paleozoic oils. *Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull.*, v. 50, p. 2295-2318.
- Orr, W.L. (1977) Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas, In: Campos, R. and Goni, J. (Eds.) *Advances in Organic Geochemistry*. Enadimsa, Madrid, p. 571-597.
- 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*, v. 57, p. 2737-2749.
- Pauwels, H., Fouillac, C., Goff, F. and Vuataz, F.D. (1997) The isotopic and chemical composition of CO_2 -rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France). *Appl. Geochem.*, v. 12, p. 417-427.
- Pearson-Jr, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, T.J., Schmassmann, H. and Gautschi, A. (1991) *Applied Isotope Hydrogeology: A case study in northern Switzerland*. Elsevier, Amsterdam, 439p.
- Rightmire, C.T. and Hanshaw, B.B. (1973) Relationship between the carbon isotope composition of soil CO_2 and dissolved carbonate species in groundwater. *Water Resour. Res.*, v. 9, p. 958-967.
- Stober, I. and Bucher, K. (1999) Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest Region. *Appl. Geochem.*, v. 14, p. 237-254.
- Surdam, R.C., Crossey, L.J., Hagen, E.S. and Heasler, H.P. (1989) Organic-inorganic interactions and sandstone diagenesis. *Am. Assoc. Petroleum Geologist Bull.*, v. 73, p. 1-23.
- Thode, H.G., Monster, J. and Dunford, H.B. (1961) Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 25, p. 159-174.
- Trainer, F.W. and Heath, R.C. (1976) Bicarbonate content of groundwater in carbonate rocks in eastern North America. *J. Hydrol.*, v. 31, p. 37-55.
- van Everdingen R.O., Shakur, M.A., Krouse, H.R. (1982) Isotope geochemistry of dissolved, precipitated, airborne and fallout sulphur species associated with springs near Paige Mountain, Norman Range, Northeast Territ. *Can. J. Earth Sci.*, v. 19, p. 1385-1407.
- Vogel, J.C. (1993) Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis, In: Ehleringer, J.R., Hall, A.E. and Fraguahar, G.D. (Eds.) *Stable Isotope and Planet Carbon-Water Relations*. Academic Press, San Diego, CA, p. 29-38.
- Wexsteen, P., Jaffe, F.C. and Mazar, E. (1988) Geochemistry of cold CO_2 -rich springs of the Scuol-Tarasp region, lower Engadine, Swiss Alps. *J. Hydrol.*, v. 104, p. 77-92.
- 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.