자원환경지질, 제34권, 제1호, 71-88, 2001
Econ. Environ. Geol., 34(1), 71-88, 2001

경상지역 신촌 탄산약수의 지화학적 및 동위원소 특성

김건영[1]* · 고용권[1] · 배대석[1] · 김천수[1] · 박맹언[2]
[1]한국원자력연구소, [2]부경대학교

Geochemistry and Isotope Studies of the Shinchon CO_2-rich Waters in the Gyeongsang Province

Geon-Young Kim[1]*, Yong Kwon Koh[1], Dae Seok Bae[1], Chun Soo Kim[1] and Maeng Eon Park[2]
[1]Korea Atomic Energy Research Institute, P. O. Box 105, Yusung, Taejon 305-600, Korea
[2]Pukyong National University, Nam-gu, Pusan 608-737, Korea

The Geochemical and isotope studies on the CO_2-rich water from the Shinchon area were carried out. The Shinchon CO_2-rich water belongs to Ca (Na)-HCO_3 type showing very high P_{CO_2} ($10^{-0.35}$~$10^{0.29}$ atm) and TDS (835~3,144 mg/L). The results of geochemical and isotope analysis indicate that CO_2 gas is originated from the deep seated source such as mantle or magmatic gases. The CO_2-rich water was evolved by interaction with deep-seated granite and major water-rock interaction was dissolution of plagioclase resulting high Na content of CO_2-rich water. Precipitation and dissolution of secondary calcite might be accompanied with the dissolution of plagioclase maintaining Na/Ca ratio. High contents of K and SO_4 indicate that the geochemical characteristics of CO_2-rich water were partially affected by interaction with upper sedimentary rock during uprising to surface. NO_3 and tritium contents suggest that the CO_2-rich water was mixed with low CO_2 groundwater at some locations. The oxygen-hydrogen isotopes show that all water samples were derived from meteoric waters and the CO_2-rich water was isotopically re-equilibrated with lighter CO_2 gas. Although some carbon isotope data show isotopically heavy values, carbon isotope data indicate that the CO_2 gas was possibly derived by deep source.

Key words : CO_2-rich water, geochemistry isotope, water-rock interaction, Gyeongsang Province

경상지역에서 산출되는 탄산약수 중 신촌약수에 대하여 지화학적 및 동위원소 연구를 수행하였다. 신촌 탄산약수는 높은 CO_2분압 ($10^{-0.35}$~$10^{0.29}$ atm) 및 높은 총용존이온함량 (835~3,144 mg/L)을 가진 전형적인 탄산수 특성을 보이며 지화학적으로는 Ca (Na)-HCO_3형으로 분류된다. 지화학 및 환경동위원소 분석결과는 탄산수내 이산화탄소가 심부기원임을 지시한다. 따라서 심부기원의 CO_2에 의해 생성된 탄산수가 다양한 물-암석 반응을 거치면서 주로 심부의 화강암과 반응에 의해 현재의 탄산수로 진화된 것으로 판단된다. 주된 물-암석 반응은 사장석과의 반응이며 방해석의 침전이 수반되면서 Ca의 용존량이 조절되어 Na의 함량이 높아진 것으로 보인다. 이처럼 탄산수의 지화학적 특성은 주로 심부의 화강암과의 반응에 의한 특징을 보여주지만 높은 K 및 SO_4 함량으로 미루어 탄산수가 지표로 상승하는 과정에서 주변모암인 퇴적암과의 반응에 의해서도 일부 영향받은 것으로 추정된다. 또한 탄산수 내 NO_3함량 및 삼중수소함량은 일반 천부지하수의 혼입가능성을 지시하고 있다. 신촌지역 자연수들의 산소 및 수소 동위원소 조성은 전체적으로 지구순환수선과 평행하게 도시되어 순환수 기원으로 추정할 수 있으며, 일부 CO_2분압이 높은 탄산수 시료는 동위원소적으로 더 가벼운 CO_2가스와 동위원소적으로 재평형을 이루었음을 보여주기도 한다. 탄산수의 탄소 동위원소 조성은 전체적으로 심부기원 CO_2의 영역에 해당되며, 심부기원 CO_2 영역내에서 동위원소적으로 무거운 영역에 속하는 특징을 보인다.

주요어 : 탄산수, 지화학동위원소, 물-암석반응, 경상도

*Corresponding author: kimgy@kaeri.re.kr

1. 서 언

우리 나라에는 자연적으로 용출되어 오랜 기간 음용되면서 일반인들에게 '약수'로 알려진 곳이 전국적으로 광범위하게 분포한다. 이 중 탄산약수로 알려진 몇몇 유명한 약수 이외에도 실제로 약수로 알려진 곳은 대부분이 탄산가스의 용존함량이 높은 탄산수(CO_2-rich water)로 산출되고 있다. 일반적으로 탄산수는 낮은 pH, 높은 이산화탄소 분압(Pco_2), 높은 총용존고체함량(TDS)으로 특징지워지며, 국내에서는 주로 강원도와 경상도 및 충청도 일부지역에 밀집하여 존재하고 있다. 그러나 이러한 탄산약수들은 아무런 제한없이 일반인들에 의해 장기적으로 음용되어 오고 있으며, 지역에 따라서는 탄산약수 관광지로 개발되면서 수문학적 및 지구화학적인 평가없이, 인위적 양수에 의해 채수되어 주변 일반지하수 및 오염된 천부지하수의 혼입가능성이 증가되고 있다. 이 중 특히 경북 청송군에 위치한 신촌약수는 교통이 편리하고 주변경관이 수려한 지역적 특성 때문에 인근의 달기약수와 더불어 비교적 오래전부터 관광지로 개발되어 매년 이 곳을 찾는 사람들이 증가하고 있으며, 탄산수의 채수량 역시 증가하고 있는 추세이다. 따라서 이처럼 비교적 좁은 지역내에서 자연용출이 아닌 인위적으로 채수되고 있는 탄산수의 개발에 대한 적절한 평가가 절실히 요구되는 상황이다. 또한 이들의 지화학적 및 동위원소 연구를 통한 생성기원 연구는 일반 지하수와는 매우 다른 특성을 지니고 있기 때문에 잠재적 개발가치가 매우 높은 수자원으로 구별될 수 있는 탄산수의 수질보전에 대한 대책마련에 있어서 매우 중요한 사항이다. 외국의 경우 이와 같은 탄산수와 유사한 유형의 지하수에 대한 체계적인 연구가 활발히 수행되고 있지만(Griesshaber *et al.*, 1992; Caboi *et al.*, 1993; Mayo and Muller, 1997; Schofield and Jankowski, 1998; Stober and Bucher, 1999), 국내에서는 일부 지역에 대한 지화학적 연구(염병우, 1993; Choi, 1998; Yun *et al.*, 1998; 정찬호와 정기영, 1999; 정찬호와 이진국, 2000) 및 동위원소 추적자를 이용한 탄산수 생성에 관한 연구(고용권 등, 1999a; 고용권 등, 1999b; 고용권 등, 1999c; 고용권 등, 2000) 등이 수행되면서 최근에 와서야 비교적 활발히 연구되기 시작하고 있기 때문에, 신촌 약수와 같이 국내 특정지역에서 산출되는 탄산수의 산출상태나 용존이온들의 분포 및 거동특성, 생성과정 및 기원 등에 관한 체계적인 지화학적 자료는 드문 편이다. 경상도 지역의 탄산약수에 관해서는 최근 정찬호와 정기영(1999)에 의해 신촌약수와 인접한 곳에 위치한 청송 달기 탄산약수의 지화학적 특성 및 기원이 보고된 바 있으며, 정찬호와 이진국(2000)에 의해 신촌약수를 포함한 인근 탄산약수들에 대한 지화학적 특성과 생성기원 연구가 수행된 바 있다. 그러나 이들 연구가 탄산수의 산출특성과 지화학적 조성을 비교적 자세히 밝히긴 하였으나, 이에 비해 다양한 동위원소를 이용한 분석결과의 부재 등으로 탄산약수의 기원 및 생성과정 해석에 있어서는 여러 가능성을 제시하는 정도의 고찰에 그치고 있다. 특히 정찬호와 이진국(2000)의 경우 CO_2 가스의 기원으로 심부기원의 가능성을 제시하면서 퇴적암층 아래 기저부에 화강암류나 반암류의 분포가능성을 고려하였음에도 불구하고 신촌 탄산약수를 생성시킨 광물-물 평형관계를 고찰하는데 있어서는 상부 퇴적암과의 반응만을 고려하였다. 따라서 이번 연구는 경상도에 분포하는 탄산약수 중 채수를 위한 개발공이 가장 많이 존재하는 신촌약수에 대해, 주로 지화학자료를 근거로 탄산수를 생성시킨 물-암석반응에 대하여 가능한 심부 화강암류의 영향 및 퇴적암과의 반응관계를 살펴보았으며, 다양한 동위원소분석을 통하여 CO_2 가스의 기원과 탄산수의 진화과정을 밝히고자 하였다.

2. 시료 및 분석

이번 연구에서는 신촌 탄산약수지역내에 개발된 취수공에 대해 1999년 5월에서 1999년 8월에 걸쳐 총 14 곳의 시료를 채취하였으며, 비교를 위하여 탄산수와 인접한 곳의 일반 천부지하수 4곳과 1곳의 지표수를 채취하였다(Fig. 1).

모든 시료에 대하여 온도, 수소이온농도(pH), 산화-환원전위(Eh), 전기전도도(EC), 용존산소(DO) 등의 물리화학적 특성자료가 Multi-parameter meter(Model Orion 1230)를 이용하여 채수와 동시에 현장에서 직접 측정되었으며 알칼리도(alkalinity) 또한 산중화적정법을 이용하여 현장에서 신속하게 측정하여 탄산가스의 용출로 인한 분석오차를 최소화하였다. 양이온, 음이온, 산소 및 수소동위원소 분석을 위하여 모든 시료는 셀룰로스 질산염 막필터를 이용하여 0.45 μm 이하로 여과하여 물 속에 존재하는 부유 물질을 제거하였으며, 이 중 양이온 분석을 위한 시료에는 농질산으로 산처리를 하여 pH를 2 이하로 유지하였고 이후의 분석을 위해 폴리에틸렌 용기에 담아 냉장 보관하여 실험실로 옮겨졌다. 이밖에 삼중수소와 탄소동위원소 및 용존 황산염의 황 동위원소 분석을 위한 시료도 각각 분석목

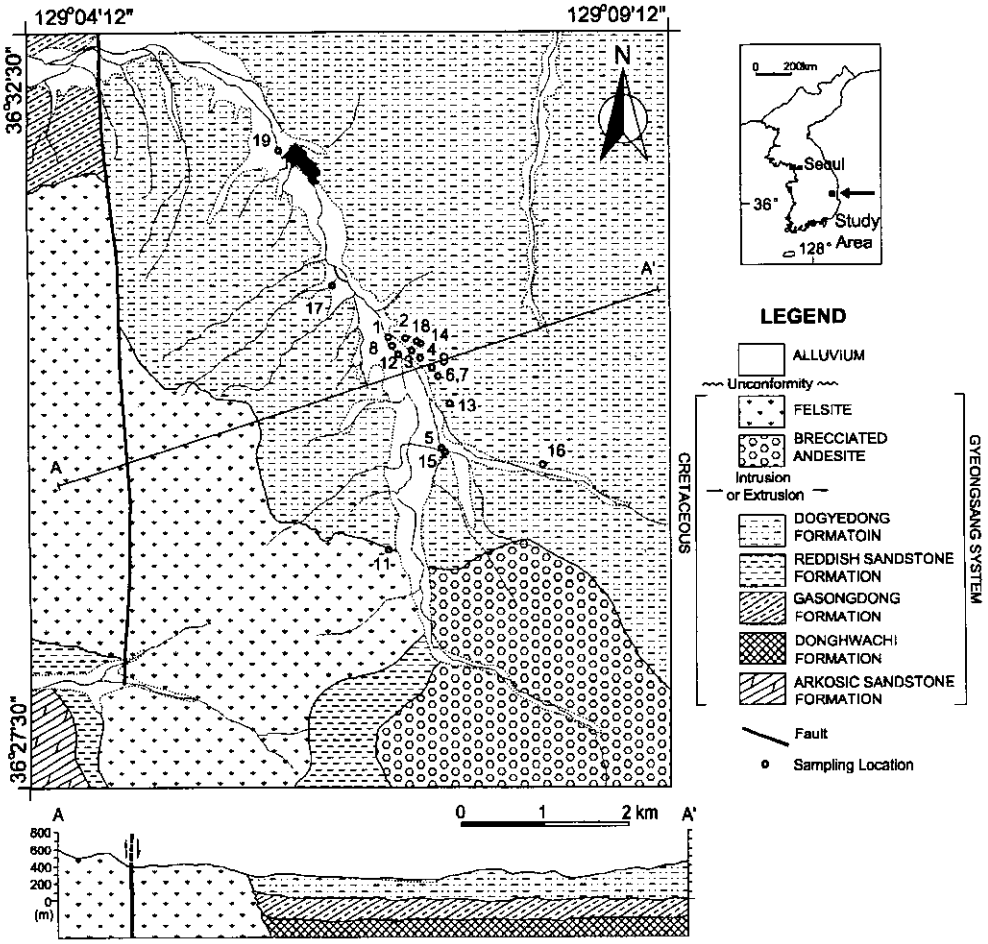

Fig. 1. Geologic map of the Shinchon area. Sampling locations, drainage pattern, and fault system are also shown.

적에 맞게 채수 또는 침전처리를 하였다. 이중 탄소동위원소 분석을 위하여는 채수와 동시에 NaOH로 pH를 11정도로 맞춘 후 $BaCl_2$를 첨가하여 $BaCO_3$형태로 침전시켜 가능한 이산화탄소 가스의 손실을 최소화하였다. 황 동위원소 분석을 위해서는 HCl을 첨가하여 pH를 4~5로 맞춘 후 $BaSO_4$형태로 침전시켜 $BaCO_3$가 함께 침전되는 것을 방지하였다(Clark and Fritz, 1997). 삼중수소 분석을 위해서는 1,000 ml의 시료를 채취하여 실험실에서 증류 및 농축과정을 거쳤다.

시료의 주요 양이온 및 미량원소 함량은 기초과학지원연구소에서 유도결합플라즈마 방출분석기(ICP-AES, Shimadzu ICPS-11000 III)와 유도결합플라즈마질량분석기(ICP-MS, FISONS PlasmaTrace)로 분석하였고 음이온은 한국원자력연구소(KAERI)의 이온 크로마토그래피(Dyonex 500)를 이용하여 분석하였다. 산소 및 수소동위원소와 탄소동위원소 조성은 한국원자력연구소에서 질량분석기(Micromass OPTIMA와 VG SIRAII)를 이용하여 분석하였고, 삼중수소(tritium)는 농축과정을 거친 후 한국원자력연구소에서 액체섬광계수기(Packard TRI-CARB 2770TR/SL)를 이용하여 분석하였다. 물시료 중 용존 황산염의 $\delta^{34}S$ 값은 기초과학지원연구소에서 Micromass PRISM II 질량분석기를 이용하여 분석하였다. 자연수 시료 및 광물의 열역학적 계산은 SOLVEQ 컴퓨터 프로그램(Reed, 1982)의 코드를 이용하여 계산하였다.

3. 지질 개요 및 탄산수의 산출상태

연구지역은 행정구역상 경상북도 청송군 진보면에 속하며 신촌동을 중심으로 다수의 탄산약수 취수공 및 관광객 유치를 위한 시설들이 진보-영덕간의 34번 국도변을 따라 개발되어 있다. 연구지역의 지질은 청송

도폭(이홍규와 홍승호, 1973)과 영양도폭(김선욱과 박봉순, 1970)의 경계부에 위치하여 각 지질의 명칭에 약간의 이견이 있으나, 크게 남부의 규장암과 각력질 안산암으로 구성된 화성암류와 북부의 경상계 퇴적암류로 나뉘어진다(Fig. 1). 연구지역의 남서부에 분포하는 아코스질 사암층은 청송 도폭 지역내에서 청송화강암을 부정합으로 덮는 경상계 퇴적층의 기저부이며, 중평동 도폭(김장남과 이홍규, 1970)에서는 이 아코스질 사암층 상부에 동화치층을 기재하였다. 연구지역의 대부분을 구성하고 있는 도계동층은 연구지역에 분포되는 경상계 최상위 지층으로서, 전체적으로 적갈색 내지 자색 계통의 암색을 가지며 주로 이암과 석회질 아코스질 사암 및 응회질 사암의 호층으로 이루어지고 역암 및 역질 사암, 응회암 및 현무암류를 협재한다. 이들 경상계층을 관입하는 각력질 안산암이 연구지역 남동부에 분포하며 이 각력질 안산암에서 분화된 것으로 보이는 규장암이 연구지역 서남부에 넓게 분포하고 있다. 이 규장암은 경상계 퇴적층 및 청송도폭의 청송화강암을 관입하고 있으며 후평단층에 의하여 중앙부가 남북방향으로 절단되어 산출된다.

탄산약수는 주로 도계동층중에 발달하는 구조선에 연한 약선대를 따라 용출하는 것으로 알려져 있으며(김선욱과 박봉순, 1970), 인근의 달기약수와 더불어 교통이 편리하고 주변의 주왕산 국립공원과 접해 있는 지역적 특성 때문에 오래전부터 관광지로 개발되어 왔다. 주왕산 국립공원내에 있어서 개발이 제한되어 있고 계곡에서 자연 용출되고 있는 달기약수와는 달리, 신촌약수는 국도변을 따라 영업을 목적으로 다수의 탄산수 채수공이 개발되어 인위적으로 양수되어 일반인들이 음용하기 편리한 시설이 설치되어 있다. 이들은 100~250 m의 다양한 심도로 개발되어 있으며 탄산수 시료는 주로 이들 채수공으로부터 직접 채수하였고, 개발지역 인근 마을의 약수터로 알려진 장소에서 자연용출되고 있는 탄산수도 채취하였다. 이와 같이 편리한 지리적 조건 및 시설 때문에 매년 이 곳을 찾는 사람들이 증가하고 있으며 이와 더불어 탄산수를 이용한 업소들이 증가하고 있고 탄산수의 채수량 역시 증가하고 있는 추세이다.

3.1. 현장측정결과

신촌 탄산수 및 기타 유형의 자연수에 대한 현장조사자료가 Table 1에 기재되어 있다. 탄산수의 채취지점은 총 13곳으로 이 중 시료 S7과 S8은 동일지점에서 시기를 달리하여 채취된 시료들이다. 시료 S11은 탄산수 주개발지역에서 다소 벗어난 곳에서 자연 용출되고 있는 약수터에서 채취한 시료이다(Fig. 1). 이밖에 일반 천부지하수와 지표수를 각각 4곳과 1곳에서 채취하였다. 탄산수의 용출온도는 12.8~18.5°C의 범위를 보여주며 시료채취시기가 각각 봄과 여름으로 2회로 나누어 져서 각 시기의 외부 기온차가 매우 심하였음에도 불구하고 지하심부에서 양수되는 탄산수를 직접 채수한 관계로 시기별 용출온도 차이는 보이지 않는다. 일반지하수는 탄산수에 비해 비교적 천부에서 채취하였기 때문에 하절기에 채취된 시료의 경우 약간 높은 온도를 보여주기는 하나 명확하지는 않기 때문에 현장측정시 시료채취시기에 따른 온도차이는 거의 없는 것으로 보인다. pH의 경우 탄산수가 5.8~6.3의 범위로서 일반지하수(6.5~6.8) 및 지표수(6.6)에 비해 낮은 값으로 약산성을 보이고 있다. 산화-환원전위(Eh)값은 탄산수의 경우 34~183 mV로 일반지하수가 118~158 mV, 지표수가 183 mV 값을 보이는 데 비해 약간 낮은 값을 보이지만 그 구별이 명확하지는 않다. 용존산소(DO) 함량은 탄산수의 경우 1.1~4.0 mg/L로서 일반 천부지하수와 지표수에 비해 낮은 값을 보여준다(Table 1).

일반지하수와 탄산수를 구분짓는 가장 중요한 요소가 탄산수의 높은 CO_2분압 및 총용존고체함량(TDS)이라고 할 때, CO_2의 함유량에 있어서 탄산수는 CO_2 분압이 $10^{-0.35}$~$10^{0.29}$ atm의 값을 보이며 일반 지하수나 지표수의 경우는 각각 $10^{-2.14}$~$10^{-1.24}$, $10^{-1.75}$ atm으로서 탄산수의 CO_2 분압이 명확히 높음을 보여준다. 여기서 탄산의 함유량은 현장측정자료로부터 SOLVEQ (Reed, 1982) 프로그램을 이용하여 구하였다. 이처럼 높은 이산화탄소 분압 때문에 지하에서부터 상승된 탄산수가 지표환경에 접하게 되면 탄산가스의 용탈과 함께 갈색 내지는 적갈색의 침전물이 탄산수 산출지 주변에 생성되는 특징이 있다. 신촌지역과 유사한 탄산수가 산출되는 중원지역의 경우 탄산수에서 침전되는 침전물은 Fe, Mn을 다량 함유하고 있으며 이들은 주로 산화광물의 형태로 방해석과 집합체를 이루고 있으며 산화광물의 성분 및 함량차이가 채수량의 변동에 의해 주로 기인하는 것으로 보고된 바 있으며 (김건영 등, 2000), 신촌 탄산약수역시 채수시설 주변에는 이와 같은 적갈색의 침전물이 다량 분포하고 있다. TDS와 관련된 측정자료로서 탄산수의 전기전도도(EC)는 886~3,030 μS/cm로서 일반 지하수에 비해 매우 높은 값을 보여 용존이온들의 함량이 매우 높음을 알 수 있다. 이처럼 높은 전기전도도는 낮은 pH의 탄산수가 심부 순환 중에 매우 활발한 물-암석 반응을 거쳤음을

Table 1. Physicochemical characteristics of the water samples from the Shinchon area.

Sample No.	Sampling Date	Depth (m)	Temp. (°C)	pH	Eh (mV)	EC (μS/cm)	DO (mg/L)	TDS (mg/L)	Log Pco_2	Na/Ca (mol)	Na	K	Mg	Ca	SiO_2	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	F^-
											(mg/L)									
CO_2-rich water																				
S1	99/5/11	157	16.9	6.3	183	1,697	4.0	1,519	-0.35	2.1	184.0	6.8	45.3	153.0	35.9	1,032.7	19.8	34.1	0.9	1.1
S2	99/5/11	140	15.4	5.8	98	2,280	2.4	2,218	0.29	1.3	210.0	8.8	61.3	273.0	77.2	1,497.6	37.5	34.2	<0.01	1.6
S3	99/5/11	140	15.2	6.0	34	1,864	2.3	1,761	-0.01	1.3	154.0	7.4	46.5	205.0	66.1	1,182.2	51.6	31.3	<0.01	1.4
S4	99/5/11	250	16.2	6.0	65	1,459	2.3	1,325	-0.11	1.3	101.0	6.1	34.8	140.0	50.5	909.5	33.3	36.4	<0.01	1.1
S5	99/5/11	170	16.6	6.2	63	1,911	2.8	1,852	-0.17	1.3	172.0	5.5	56.5	230.0	59.9	1,263.3	20.9	30.2	<0.01	1.4
S6	99/5/11	100	12.8	6.3	167	3,030	3.1	3,144	-0.07	1.4	318.0	9.7	79.1	391.0	82.6	2,166.7	24.6	43.4	<0.01	2.1
S7	99/8/25	100	13.8	6.1	59	2,630	1.1	2,875	0.11	1.4	269.0	10.3	71.9	335.0	72.1	2,031.3	10.5	47.5	3.2	2.8
S8	99/8/25	200	15.1	6.0	70	2,070	2.4	2,003	0.06	1.2	167.0	9.0	60.8	253.0	56.5	1,396.9	8.9	34.5	2.3	2.0
S9	99/8/25	150	14.9	5.9	95	1,391	2.9	1,457	0.05	1.3	113.0	5.5	39.6	147.0	40.4	1,055.9	8.3	35.1	<0.01	1.8
S10	99/8/25	130	15.3	5.9	93	1,404	3.8	1,369	-0.01	1.2	111.0	8.0	42.3	156.0	37.6	908.9	53.0	37.6	0.2	1.5
S11	99/8/25	-	13.3	5.9	54	1,686	2.5	1,747	0.10	0.4	76.0	5.5	34.4	295.0	80.6	1,216.3	8.9	5.8	1.5	3.4
S12	99/8/25	120	15.4	6.0	135	1,683	3.2	1,578	-0.08	1.2	134.0	8.8	52.0	189.0	53.5	994.3	100.2	30.9	6.7	1.7
S13	99/8/25	110	17.5	5.9	127	886	2.2	835	-0.22	1.9	96.6	5.9	18.4	89.4	44.9	532.3	18.4	22.6	2.3	2.0
S14	99/8/25	130	18.5	5.9	94	1,135	3.1	1,244	-0.02	1.2	85.6	8.5	32.7	126.0	36.6	856.4	47.3	33.4	<0.01	1.2
Low CO_2 groundwater																				
S15	99/5/11	120	16.6	6.7	145	77	4.1	64	-2.14	1.2	4.4	0.9	1.6	6.3	12.1	38.4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
S16	99/8/25	50	19.3	6.8	141	725	7.0	658	-1.24	1.7	72.8	4.0	16.7	74.9	20.5	393.3	33.7	29.2	9.2	2.2
S17	99/8/25	40	22.4	6.5	158	41	6.5	64	-1.99	3.0	3.8	0.7	0.7	2.2	13.6	31.9	4.8	5.9	0.5	0.3
S18	99/8/25	50	20.4	6.7	118	126	5.4	118	-2.04	0.9	6.5	4.4	2.9	12.5	13.6	46.5	9.2	9.6	11.9	0.3
Surface water																				
S19	99/8/25	-	22.2	6.6	183	246	4.9	186	-1.75	1.7	18.2	4.6	6.9	18.5	12.5	72.0	19.3	14.6	18.4	0.3

지시하며 이러한 사실은 다음에 설명될 화학적 특성에서도 잘 나타난다. 기존 보고된 국내 탄산수들이 CO_2 분압과 전기전도도에 있어서 충북 초정지역의 경우 각각 $10^{-0.53}$~$10^{0.31}$ atm과 258~1,012 μS/cm(고용권 외, 1999a), 충북 중원지역의 경우 $10^{-0.23}$~$10^{0.38}$ atm과 876~3,525 μS/cm(고용권 외, 1999c), 강원지역의 경우 $10^{-0.31}$~$10^{0.37}$ atm, 454~2,220 μS/cm(고용권 외, 2000) 등으로 신촌 탄산약수가 이들의 특성범위와 유사하며, 이들 모두 주변 일반 지하수에 비해 낮고 매우 좁은 범위의 pH값(~6.0)을 보여주고 있어서 신촌 탄산약수가 이들과는 달리 퇴적암지역에서 산출됨에도 불구하고 기존에 보고된 국내 탄산수들의 특성범위와 크게 다르지 않다.

탄산수의 pH와 EC와의 관계를 살펴보면 탄산수의 pH의 변화폭이 매우 좁지만 pH의 증가에 따라 EC값이 넓은 범위에 걸쳐서 증가하는 양상을 관찰할 수 있다(Fig. 2A). 국내 탄산수의 일반적인 진화과정에서는 낮은 pH의 탄산수가 지하 심부에서 순환 상승하면서 주변암석과의 활발한 반응을 통해 수소이온을 소모하면서 pH가 높아지고 따라서 탄산수내에 용존이온의 함량이 늘어나 높은 전기전도도값을 보이는 것으로 알려져 있다(고용권 외, 1999a, 1999b). 신촌 탄산수 역시 일반지하수에 비해 매우 높은 전기전도도를 보여주며, 탄산수 시료들에서 pH와 EC와의 관계 또한 이와 같은 탄산수의 진화과정에 영향을 받은 것으로 판단된다. pH와 용존산소(DO)와의 관계에서는 탄산수가 일반 지하수 및 지표수 시료에 비해 낮은 용존산소함량을 보여주어 산소를 소모하는 반응이 일어났음을 지시하지만 탄산수 시료들의 용존산소값들이 좁은 범위에 속하고 있어서 탄산수 시료들간에 pH와 용존산소량과의 관계는 명확하지 않다(Fig. 2B).

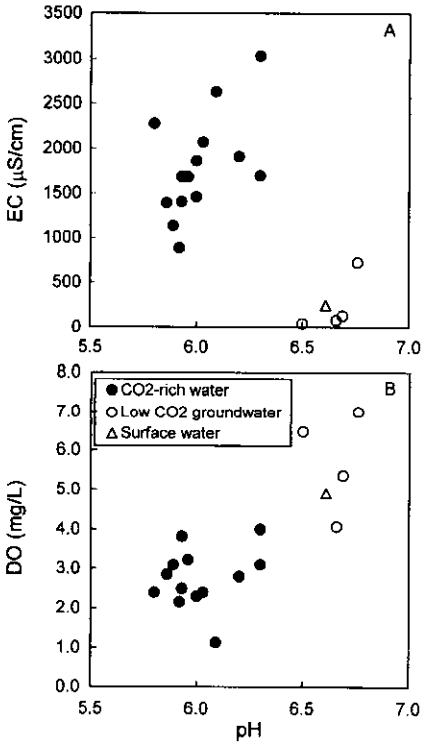

Fig. 2. Plots of pH versus A) electrical conductivity (EC) and B) dissolved oxygen (DO) of water samples from the Shinchon area.

3.2. 화학적 특성

신촌지역의 탄산수를 포함하여 일반 지하수 및 지표수 시료들의 주성분과 미량원소 분석결과를 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 탄산수가 일반지하수 및 지표수와 구별되는 화학적 특성중 하나인 총용존고체함량(TDS)은 일반 지하수(64~658 mg/L) 및 지표수(186 mg/L)에 비해 탄산수가 835~3,144 mg/L로서 훨씬 높은 값을 나타내고 있다. 일반 지하수중에서도 S16 시료의 경우는 TDS값이 658 mg/L로서 매우 높은 값을 보이는데 이는 탄산수와의 혼합에 의한 것으로 판단되며 이는 일반지하수 중 가장 높은 CO_2 분압을 보이는 것으로도 확인된다. 그러나 S16시료의 CO_2 분압이 가장 높기는 하지만 다른 일반지하수와 명확한 차이를 보이고 있지는 않으며 pH역시 일반지하수의 값과 유사하다. S16시료와 같이 탄산수에 일반지하수가 상당량 혼합되었을 경우 pH와 CO_2 분압은 다른 일반지하수 시료와 유사한 값을 갖게 되지만 TDS값은 탄산수가 월등히 높기 때문에 어느 정도 일반지하수가 혼합되더라도 TDS값에서는 일반지하수와 명확한 차이를 보이게 된 것으로 판단된다.

TDS와 CO_2 분압과의 관계를 살펴보면 탄산수 시료들간에는 CO_2 분압의 차이가 매우 적어서 TDS에 따른 CO_2 분압의 변화 경향이 뚜렷하지 않으며(Fig. 3A) pH와 CO_2 분압의 관계에서는 pH가 증가할수록 CO_2 분압이 감소하고 있음을 보인다(Fig. 3B). 이는 CO_2 분압이 높고 pH가 낮은 탄산수가 심부순환중 주변 암석과의 활발한 물-암석반응으로 인해 다량의 용존 이온들을 함유하게 된 이후에 S16시료처럼 다량은 아니지만 pH가 높고 용존이온함량이 낮은 일반지하수의 혼합이 지속적으로 일어나고 있는 가능성을 지시하고 있다.

Table 2. Trace element contents of the water samples from the Shinchon area.

Sample No.	Al	Fe	Mn	Sr	Li	B	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Rb	Mo	Cs	Ba	U
	(μg/L)																			
CO_2-rich water																				
S1	61.3	1,820	480	2,610	640	180.0	0.2	0.5	24.9	2.9	14.9	2.2	12.2	<0.1	4.4	8.6	2.5	0.4	103.0	12.4
S2	61.5	12,400	1,470	3,240	1,180	170.0	0.3	0.7	35.9	8.6	38.0	1.2	27.8	0.3	12.1	14.4	2.4	0.6	136.0	9.8
S3	51.6	11,800	1,790	2,360	840	110.0	0.3	0.8	40.2	9.5	35.7	1.3	37.6	0.2	3.6	13.7	1.8	0.6	121.0	8.2
S4	40.1	9,170	2,110	1,650	570	60.0	0.2	0.7	31.8	10.0	32.9	1.1	41.0	0.2	5.0	11.8	1.2	0.5	109.0	10.6
S5	99.0	8,700	1,490	2,290	1,050	170.0	0.2	0.6	30.8	6.4	25.1	1.4	27.6	0.4	5.0	8.6	2.6	0.4	466.0	10.1
S6	215.0	19,800	2,100	4,420	1,860	310.0	0.3	0.7	33.7	11.2	45.8	2.0	62.5	0.6	48.2	19.9	3.0	0.8	118.0	12.9
S7	5.2	15,500	1,975	3,940	1,781	113.0	<0.1	0.2	10.1	6.2	23.0	0.7	30.5	0.3	7.1	13.2	2.8	0.7	76.7	12.7
S8	12.0	7,220	1,873	3,210	925	96.6	0.2	<0.1	4.5	6.5	24.5	1.1	34.1	0.4	8.1	10.4	2.8	0.4	183.0	13.2
S9	19.6	6,780	1,927	1,790	619	76.0	0.2	<0.1	4.1	6.8	20.0	0.6	26.4	0.4	8.7	8.7	1.3	0.5	124.0	10.4
S10	10.6	8,380	2,497	1,570	558	62.2	<0.1	<0.1	4.9	7.5	21.6	0.8	56.3	<0.1	2.4	10.1	0.8	0.5	127.0	11.5
S11	64.6	15,000	2,680	1,820	299	23.1	<0.1	<0.1	4.0	1.0	4.6	1.1	24.7	0.6	5.2	7.4	4.3	3.2	197.0	7.8
S12	5.6	2,370	1,504	2,610	758	78.5	<0.1	<0.1	5.8	5.2	19.4	0.7	120.0	0.3	2.4	9.0	1.2	0.4	168.0	8.9
S13	11.8	680	405	1,100	596	65.3	<0.1	0.2	3.3	2.6	11.6	0.8	30.2	<0.1	6.0	6.5	3.1	0.4	125.0	3.0
S14	9.8	13,200	1,375	1,550	312	64.7	0.2	<0.1	1.5	4.3	13.0	0.9	19.0	0.9	35.8	9.7	1.2	0.7	164.0	1.6
Low CO_2 groundwater																				
S15	389.0	<0.1	5.0	40.0	<0.1	<0.1	3.1	<0.1	1.7	0.2	0.9	8.6	8.1	<0.1	0.6	1.1	0.5	<0.1	15.8	0.2
S16	1.4	<0.1	13.4	1,740	118.0	74.7	0.2	<0.1	1.2	0.2	2.5	0.8	13.9	<0.1	1.4	3.7	2.7	0.2	170.0	3.5
S17	10.2	<0.1	0.5	20.0	0.6	4.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	1.7	3.8	<0.1	0.2	0.8	<0.2	0.0	35.2	<0.1
S18	1.5	<0.1	5.0	80.0	6.1	10.3	<0.1	<0.1	0.4	<0.1	0.7	1.8	2.2	<0.1	1.2	1.0	0.7	0.0	61.0	<0.1
Surface water																				
S19	4.5	<0.1	1.7	140.0	3.5	20.2	0.2	0.1	0.3	0.3	1.0	1.2	3.6	<0.1	0.7	0.9	0.4	0.0	86.4	<0.1

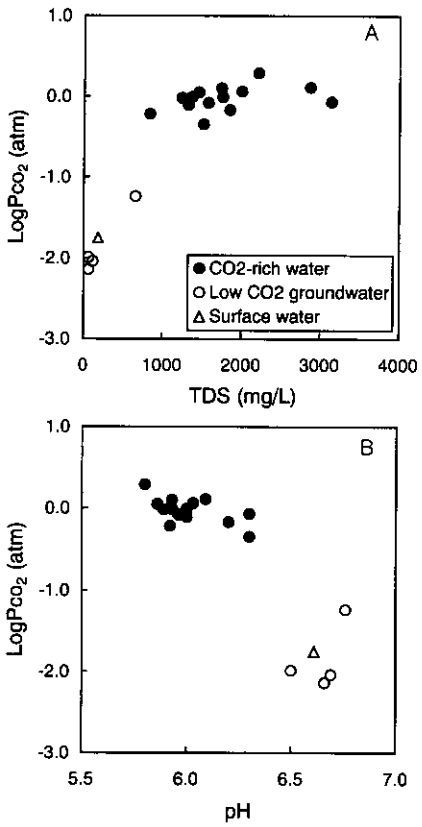

Fig. 3. Plots of A) TDS (mg/L) and B) pH versus Log P_{co_2} (atm), of the water samples investigated.

신촌 탄산수의 주요 용존 양이온은 Na 및 Ca이며 주요 음이온은 HCO_3이다. 특히 Na의 함량이 높아서 Ca에 대한 Na의 몰분율이 높은 것이 특징이다(Table 1). K 및 Mg의 함량에 있어서도 탄산수들은 각각 5.5~10.3 mg/L(평균 7.3 mg/L)와 18.4~79.1 mg/L (평균 48.3 mg/L)로 높게 나타나며 Al함량(5.2~215.0 μg/L)에 있어서도 높게 나타난다. 음이온에 있어서는 Cl의 함량이 8.3~100.2 mg/L(평균 31.7 mg/L)으로 비교적 높다. 일반적으로 Cl함량은 혹운모의 가수분해나 유체포유물로부터 기원하는 것으로 알려져 있는데 (Edmund *et al.*, 1985; Nordstrom, *et al.*, 1985), 신촌 탄산약수의 산출지가 퇴적암 지역이라는 점을 고려해 볼 때, Cl은 주로 퇴적암 내의 운모류에 기인하였을 가능성이 높으며 이는 용존 양이온 중 K함량이 높은 사실과도 잘 일치한다. 따라서 용존이온분포특성은 퇴적암과의 반응가능성을 지시하고 있다. SO_4의 함량 역시 5.8~47.5 mg/L(평균 32.6 mg/L)로 비교적 높게 나타난다. 이러한 SO_4의 함량에 있어서 S11시료를 제외하고는 기존에 보고된 화강암을 기반암으로 하는 강원도 탄산약수나(4.3~22.4 mg/L; 고용권 등, 2000) 충북 초정(4.9~20.9 mg/L; 고용권 등, 1999a) 및 중원지역의 탄산수(4.8~17.7 mg/L; 고용권 등, 1999c)에 비해 다소 높은 함량을 보인다(Table 1). 이는 Cl의 높은 함량과 마찬가지로 신촌 탄산수가 지표로 상승하는 과정에서 퇴적암내에 함유된 황화광물과의 반응에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 퇴적암과의 반응이 주된 물-암석 반응이라 할 경우 탄산수의 용존 양이온 중에는 일반적으로 퇴적암내 가장 풍부한 양이온이며 화학적 거동이 가장 유동적인 원소중의 하나인 Ca의 함량이 가장 높아야 하나 실제는 Na의 함량이 더 높으며 SiO_2의 함량 또한 화강암을 기반암으로 하는 초정지역(고용권 등, 1999a)이나 중원지역(고용권 등, 1999b)과 유사하게 높기 때문에, 퇴적암과의 반응이 탄산수의 용존이온 특성에 영향을 미치긴 하였으나 주된 물-암석 반응으로 보기에는 다소 무리가 있으며 지하심부의 화강암과의 반응이 주된 물-암석 반응으로 보는 것이 더 타당하다.

이밖에 오염의 지시원소인 NO_3의 경우 대부분 탄산수에서는 검출되지 않은 것으로 보아 아직 주변의 오염된 천부지하수에 의해 영향받지 않은 것으로 보인다. 그러나 S12 시료의 경우 6.7 mg/L가 검출되었고 일부 다른 시료에서도 미량이지만 NO_3가 확인되었기 때문에(Table 1), 탄산수 채수공들이 상대적으로 좁은 지역내에 밀집되어 있을 뿐만 아니라 개발 중심지의 일반지하수인 S18시료의 경우 NO_3함량이 11.9 mg/L로 가장 높게 나타난다는 점을 감안한다면 신촌지역 탄산수의 수질보전을 위해서는 개발지역 내의 생활오수로 인한 오염 방지책이 요구된다. 미량원소에 있어서는 특히 Fe와 Mn의 함량이 각각 680~19,800 μg/L, 405~2,680 μg/L로서 일반지하수에 비해 매우 높은 값을 보인다(Table 2). 또한 Na와 화학적으로 유사한 거동을 보이는 것으로 알려진 Li의 함량(299~1,860 μg/L)과, Ca와 유사한 거동을 보이는 Sr의 함량 또한 높다 (1,100~4,420 μg/L). 기타 미량원소에 있어서 탄산수와 그 밖의 다른 지하수 및 지표수와는 Cr과 Ni, Zn 등의 중금속 함량에 있어서 명확한 차이를 보이며 B과 As의 함량도 탄산수에서 높은 값을 보인다. 또한 방사성 원소인 U 함량의 경우, 1.6~13.2 μg/L로써 대부분 일반적인 지하수의 함량보다는 다소 높게 나타나는 경향을 보인다.

이와 같은 탄산수의 유형 및 진화 양상을 확인하기 위하여 주요 용존 이온종을 Piper diagram(Fig. 4)과

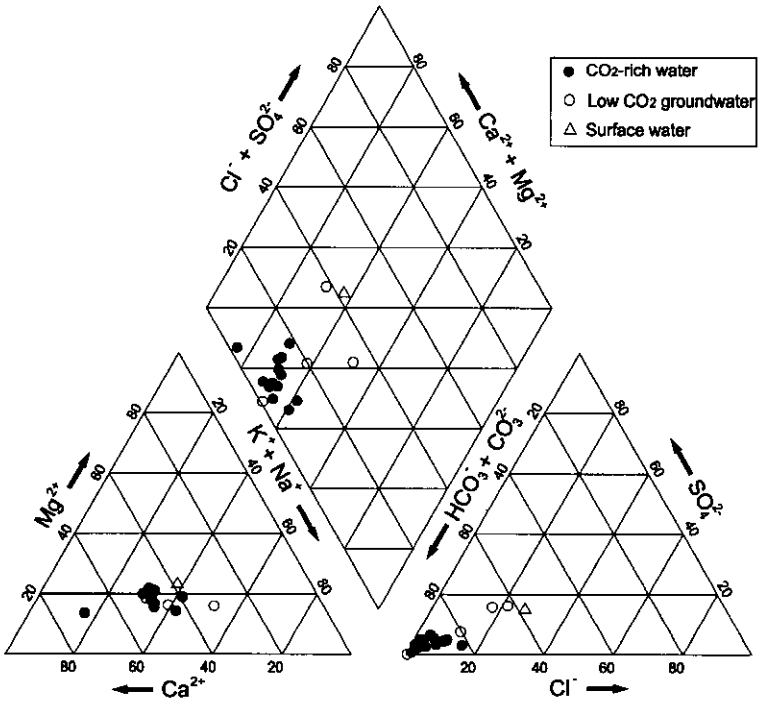

Fig. 4. Piper diagram for the water samples from the Shinchon area.

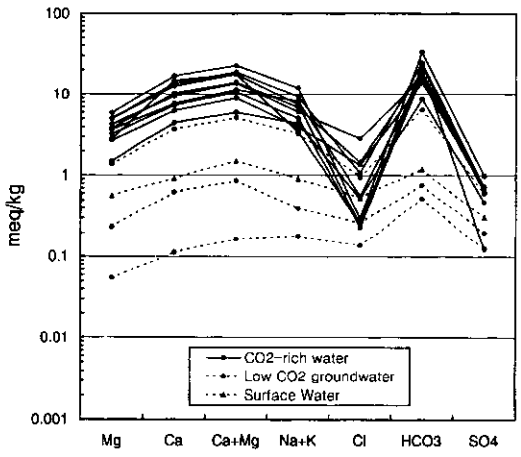

Fig. 5. Schöller diagram for the water samples from the Shinchon area.

Schöller diagram(Fig. 5)에 도시하였다. Piper diagram에 의하면 신촌 탄산수는 대부분 Ca(Na)-HCO_3유형에 속한다. Schöller diagram(Fig. 5)에서 살펴보면 일부 탄산수 시료에서 높은 Cl 함량(<100 mg/L)을 보여주는 것을 제외하고는 탄산수는 모두 유사한 유형을 보여준다. 일반 지하수 시료들은 S16시료 이외에는 탄산수와 용존이온들의 절대함량에서 차이를 보이고 있으며 용존이온 분포유형에 있어서도 탄산수에 비해 평편한 양상을 보여주고 있다(Fig. 5). S16시료는 앞서 설명하였듯이 탄산수와의 혼합양상을 보이는 시료로서 Schöller diagram에서 역시 용존이온들의 절대함량 및 분포유형에 있어서 탄산수와 유사함을 알 수 있다.

신촌지역 탄산수의 생성 및 진화에 따른 주요 이온들의 상관관계를 알아보기 위하여 탄산수의 진화정도의 기준이 될 수 있는 TDS에 대해 주요 이온들을 Fig. 6에 도시하였다. Na, Ca, Mg, SiO_2, HCO_3 등의 주요이온들에 대해서는 명확한 정의 비례관계를 보여주지만 K와 SO_4에 대해서는 그다지 뚜렷한 양상을 보이고 있지 않으며 Cl에 대해서는 전혀 상관관계를 보여주지 않는다. 이는 앞서 설명하였듯이 신촌 탄산수가 현재와 같은 용존이온 특성을 갖게된 주된 물-암석 반응은 심부 화강암과의 반응이며 K와 SO_4 등은 탄산수가 심부로부터 상승하면서 주로 상부의 퇴적암과의 반응에 의해 용존되었기 때문에 화강암과의 반응에 의한 특성을 보이는 TDS와의 상관관계가 불명확한 것으로 판단된다. 미량원소중에 비교적 많이 함유되어 있는 Li와 TDS와의 관계는 비교적 뚜렷한 정의 비례관계가 있음을 알 수 있다. Li는 이온반경과 이온전하가

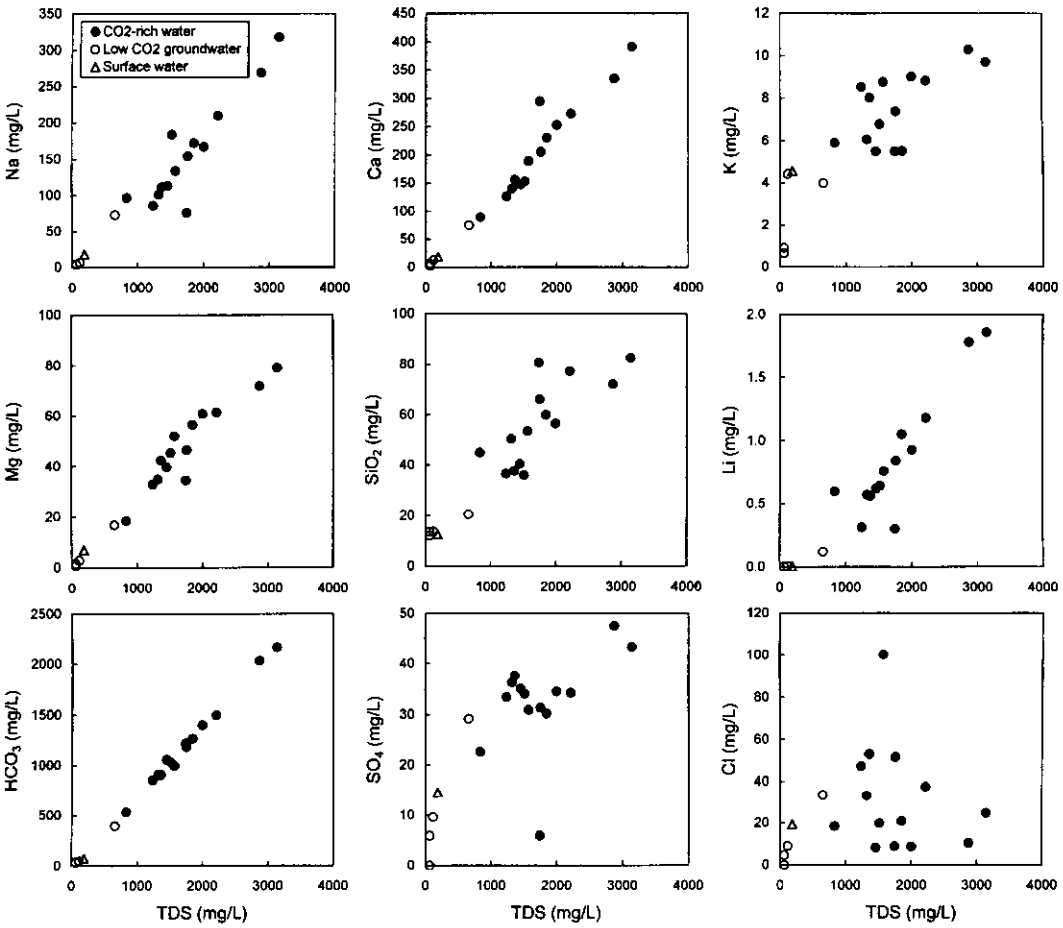

Fig. 6. Plots of TDS versus Na, Ca, K, Mg, SiO_2, Li, HCO_3, SO_4 and Cl concentrations (mg/L) of water samples from the Shinchon area.

Na 및 K와 유사하기 때문에 Na를 치환하고 있는 사장석이나 K를 치환하고 있는 운모류의 용해로부터 기인한다. 그러나 TDS와 K가 뚜렷한 상관관계를 보이지 않는 것으로 보아 Li는 주로 사장석의 용해에 기인하는 것으로 판단된다.

앞서 언급하였듯이 신촌 탄산수의 용존 이온들의 특성 중 기존 보고된 국내 탄산수와 가장 뚜렷하게 구별되는 특징이 Na와 Ca의 상대적 함량이다. 강원 일부 지역을 제외하고는(고용권 등, 2000) 대부분 국내 보고된 탄산수에는 용존 양이온 중 Ca의 몰분율이 가장 높은 경우가 일반적인데 반하여 신촌 탄산수는 한 시료(S11)를 제외하고는 Na몰분율이 Ca보다 대체로 높다. 여기에서 Na의 증가는 화강암의 주 구성광물인 사장석의 용해에 기인하고, Ca는 사장석과 방해석으로부터 유래될 수 있다. 퇴적암으로 구성된 연구 지역의 지질환경을 고려할 때, 화강암 지역의 탄산수와는 달리 탄산수내 용존된 Ca에 대한 기원으로 방해석과의 반응이 중요시될 수 있으며 이에 따라 용해도가 높은 방해석과의 반응에 주로 기인하였다면 지하수의 방해석에 대한 포화지수는 0에 가까운 값을 가지게 된다 (Kenoyer and Bowser, 1992). 신촌 지역 탄산수의 경우 방해석에 대한 포화지수를 SOLVEQ 컴퓨터 프로그램(Reed, 1982)으로 계산하여 TDS에 관해 도시한 결과(Fig. 7), TDS의 증가와 더불어 방해석이 포화상태에 도달함을 알 수 있으며, 일부 과포화 상태를 보이는 시료가 있기는 하나 전체적으로는 대부분 방해석에 대하여 불포화상태를 보이고 있다. 따라서 용존 Ca에 대한 기원을 방해석과의 반응으로만 보기에는 무리가 있으며 사장석의 용해반응이 큰 비중을 차지하는 것으로 판단된다. 또한 CO_2분압이 가장 높고 용존이온

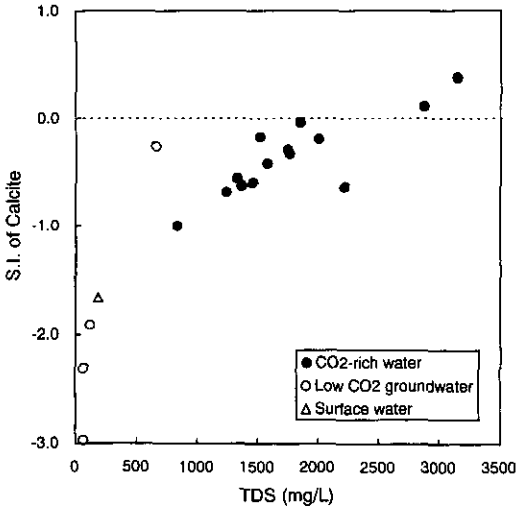

Fig. 7. Plot of TDS versus saturation indices (S.I.) of calcite of the water samples from the Shinchon area.

들의 함량도 가장 높아서 탄산수의 특성을 가장 잘 보여주는 S6, 7시료가 방해석에 대해 과포화 상태에 있으며, 동위원소 특성에서 설명될 이들 S6, 7시료의 삼중수소함량 또한 탄산수중 가장 낮은 값에 속하기 때문에 탄산수의 체류시간이 길수록 탄산수내 용존 Ca 함량이 방해석의 침전에 의해 조절되는 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 S6, 7시료들의 Ca에 대한 Na함량이 다른 시료들과 유사하게 높은 것은 탄산수의 심부 체류시간에 관계없이 사장석의 용해는 항상 중요한 물-암석 반응으로 작용하고 있음을 지시하며, 따라서 탄산수내 Na와 Ca의 분포 특성은 주로 사장석의 용해반응에 기인한 것이며, 이와 더불어 탄산수의 지하 체류시간이 길어질수록 방해석의 침전반응에 의해 Ca의 용존량이 조절되면서 Ca와 Na의 상대적 비는 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 따라서 현재의 지화학적 특성을 보이는 신촌 탄산수는 주로 심부에 존재하는 것으로 여겨지는 화강암류와의 활발한 반응에 의해 진화하였으며 아울러 탄산수가 지표로 상승하는 과정에서 상부 퇴적암내 황화광물의 산화반응 및 탄산염광물의 용해반응에 의해 다소 영향받은 것으로 추정할 수 있다.

4. 환경동위원소 특성

지하수의 기원과 진화양상을 규명하기 위하여 안정동위원소인 산소($\delta^{18}O$), 수소(δD), 탄소($\delta^{13}C$), 및 황($\delta^{34}S$) 동위원소를 분석하였고, 지하수의 연령과 체류시간을 측정하기 위하여 방사성 동위원소인 삼중수소(Tritium)를 분석하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Isotope compositions of the water samples from the Shinchon area.

Sample No.	Sampling date	$\delta^{18}O$ (‰)	δD (‰)	$\delta^{13}C$ (‰)	$\delta^{34}S$ (‰)	Tritium (TU)
CO_2-rich water						
S1	99/5/11	-8.4	-63.0	-4.9	7.3	5.8
S2	99/5/11	-9.4	-68.2	-3.2	4.9	3.5
S3	99/5/11	-9.2	-68.4	-2.8	4.8	7.9
S4	99/5/11	-9.2	-65.4	-5.1	3.8	13.2
S5	99/5/11	-9.6	-71.7	-0.1	7.2	1.6
S6	99/5/11	-10.6	-73.9	-	-	1.3
S7	99/8/25	-10.6	-76.5	-4.9	7.3	1.8
S8	99/8/25	-8.9	-65.4	-3.5	4.7	5.7
S9	99/8/25	-9.5	-69.2	-4.3	5.6	6.4
S10	99/8/25	-9.5	-68.0	-4.3	5.5	7.2
S11	99/8/25	-10.3	-73.9	-3.0	4.0	0.0
S12	99/8/25	-9.1	-68.3	-3.4	5.0	12.1
S13	99/8/25	-9.6	-72.4	-4.1	6.5	6.5
S14	99/8/25	-9.2	-68.4	-4.6	5.9	7.3
Low CO_2 groundwater						
S15	99/5/11	-9.1	-63.2	-	-	2.9
S16	99/8/25	-9.0	-69.8	-15.1	4.5	6.0
S17	99/8/25	-10.5	-77.4	-	7.1	6.3
S18	99/8/25	-10.1	-73.0	-13.5	5.3	6.0
Surface water						
S19	99/8/25	-10.1	-75.0	-	-	5.9

4.1. 산소($\delta^{18}O$) 및 수소(δD) 동위원소

신촌지역 탄산수, 일반 지하수 및 지표수의 산소 및 수소 동위원소의 상관관계를 도시한 결과를 Fig 8에 나타내었다. 탄산수의 경우 $\delta^{18}O$=-10.6~-8.4‰과 δD=-73.9~-63.0‰, 일반 천부지하수의 경우 $\delta^{18}O$=-10.5~-9.0‰과 δD=-77.4~-63.2‰, 지표수의 경우 $\delta^{18}O$=-10.1‰과 δD=-75.0‰의 값을 보인다. 이들은 전체적으로 지구순환수선(global meteoric water line; Craig, 1961)과 평행하게 도시되어 순환수 기원으로 추정할 수 있으며 δD=7.5 $\delta^{18}O$+1의 지역적인 순환수선 관계식을 얻을 수 있다. 일반적으로 낮은 pH의 탄산수가 심부 순환과정중에 퇴적암내의 탄산염 광물과 주로 반응하면서 진화하였을 경우에는 물의 산소-수소 동위원소적 특성은 지역순환수선의 오른쪽에 도시되어져야 하며, 더구나 신촌 탄산수처럼 채수공에서 지표로 양수되는 과정을 거치는 경우에는 높은 CO_2분압을 가진 탄산수에서 동위원소적으로 가벼운 CO_2가스가 다량 손실되어 탄산수의 산소 동위원소가 오른쪽으로 치

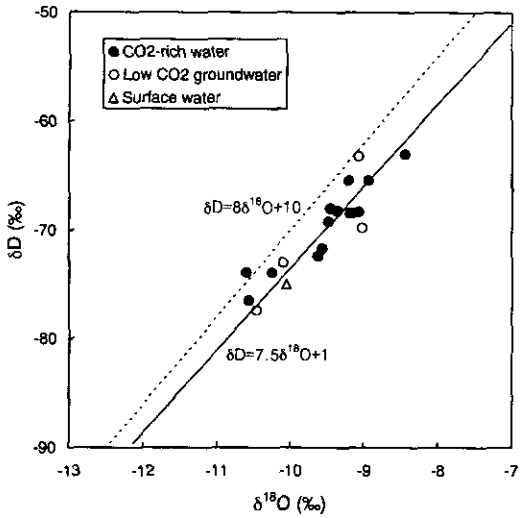

Fig. 8. δD versus $\delta^{18}O$ diagram for the water samples from the Shinchon area.

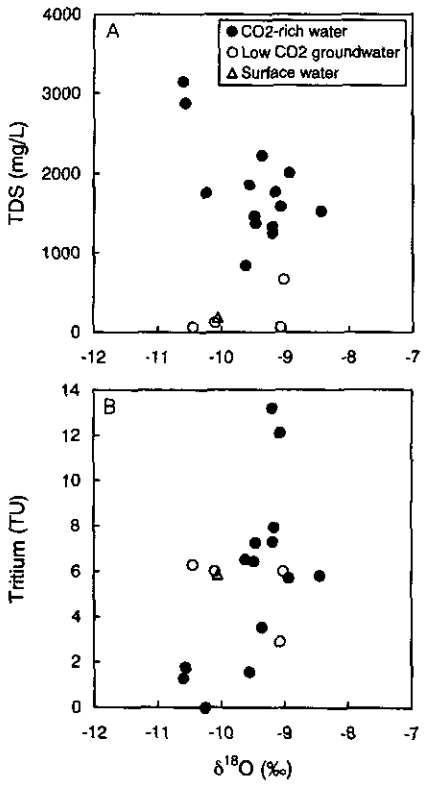

Fig. 9. Plot of $\delta^{18}O$ (‰) versus A) TDS and B) tritium for the CO_2-rich water samples from the Shinchon area.

우처게 될 가능성이 매우 높다. 그러나 Fig. 8에서 보면 일부 탄산수는 지역적인 순환수선에 비해 오히려 산소 동위원소값이 가벼운 쪽으로 치우쳐 도시되기도 한다. 이는 탄산수가 동위원소적으로 더 가벼운 CO_2가스와 동위원소적 재평형을 이룬 결과로 해석될 수 있으며(Caboi *et al.*, 1993), 또한 신촌 지역 탄산수의 생성 및 진화과정에 있어서 탄산염광물의 용해에 의한 영향은 크지 않았음을 지시해 준다. 또한 신촌지역의 주변 지형을 고려할 때 자연수의 동위원소 조성에 있어서 고도효과를 배제하기 어렵다.

동위원소 고도효과 혹은 지하수 체제시간에 따른 동위원소 조성변화를 알아보기 위하여 산소동위원소에 대해 TDS의 변화와 다음에 설명할 삼중수소함량을 도시해 보았다(Fig. 9). Fig. 9에서 보면 탄산수내 용존이온 함량이 증가함에 따라 산소 동위원소조성이 낮아짐을 알 수 있으며(Fig. 9A), 지하수 체제시간에 대한 지시자인 삼중수소에 대해서도 삼중수소 함량이 적어질수록, 즉 체제시간이 길수록 산소 동위원소조성이 낮아짐을 알 수 있다(Fig. 9B). 따라서 탄산수를 형성시킨 지하수의 충진지역이 높을수록 산소 동위원소조성이 낮아지고 또한 심부로 순환하면서 체제시간이 길어짐에 따라 주변 암석과의 반응이 활발해져서 용존이온의 함량이 증가된 것으로 판단된다. 이와 같이 신촌지역 탄산수의 산소-수소 동위원소 관계는 지역적으로 특이한 거동을 보여주고 있으며, 더욱이 일반 지하수 및 지표수와 탄산수가 동위원소적으로 명확히 구별되지 않기 때문에 탄산수와 주변 지하수와의 혼합가능성 및 주변 지형을 고려한 천부지하수와 지표수의 고도효과 등의 가능성이 밝혀져야만 하지만, 분석된 시료의 수를 고려하여 볼 때 앞으로 좀더 많은 시료가 추가되어 함께 도시되어야만 그 관계가 명확해 질 것으로 보인다.

삼중수소함량은 S4와 S12의 두 시료를 제외하고는 대부분 시료에서 10이하의 낮은 값을 나타낸다(Table 3). 탄산수와 일반지하수의 삼중수소함량 차이는 명확하지 않으나 0 T.U.에 가까운 값은 탄산수에서만 보여지며, 특히 영업을 목적으로 탄산약수를 인위적으로 채수하고 있는 중심지역에서 벗어난 지역에서 자연 용출되고 있는 탄산수(S11)의 경우 가장 낮은 삼중수소함량(0 T.U.)을 보이고, 개발중심지 내에서도 비교적 외곽부에 위치한 취수공에서 채취된 탄산약수일수록 0 T.U.에 가까운 삼중수소 함량을 보이는 경향이 있다. 앞서 설명하였듯이 이처럼 낮은 삼중수소 함량은 탄산수의 오랜 체류시간을 지시하며 따라서 오랜기간의 물-암석 반응에 의해 TDS값이 높아진 특성을 보여 준다(Fig. 10). S16시료의 경우, 화학적 특성에서 일반지하

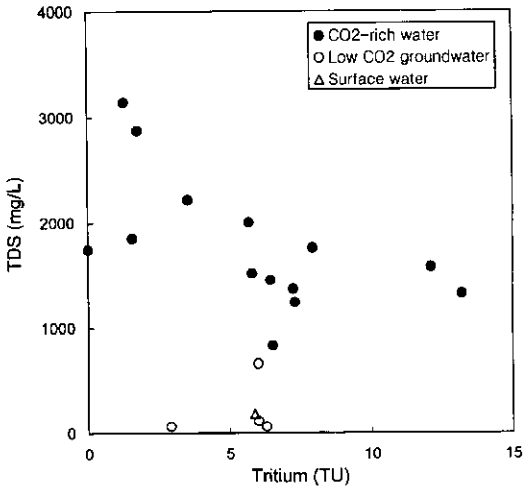

Fig. 10. Plot of tritium versus TDS for the water samples from the Shinchon area.

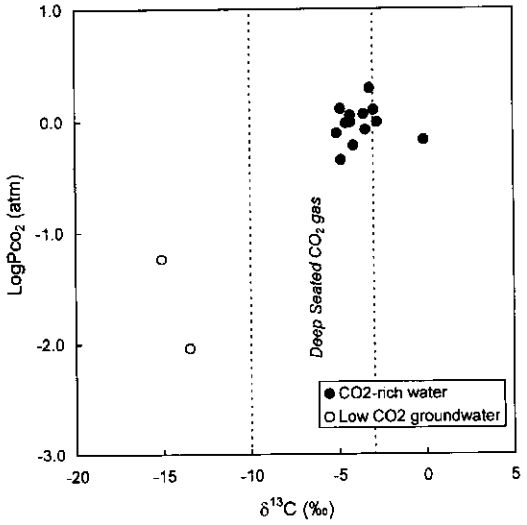

Fig. 11. Plot of $\delta^{13}C$ (‰) versus $LogPco_2$ (atm) for the water samples from the Shinchon area.

수와 탄산수가 혼합되어 산출되는 특성을 보였으나, 삼중수소 함량에 있어서는 연구지역내 일반 지하수와 유사한 값을 보이고 있다. 특히 탄산수 개발 중심지에서 상당히 벗어난 지역에서 산출됨에도 불구하고 S16시료의 NO_3함량이 9.2 mg/L로서 매우 높다는 사실은 탄산수를 이용한 업소의 증가에 의한 천부지하수의 오염영향이 상당히 광범위하게 진행되고 있을 가능성이 높다는 것을 지시하고 있다. 일반 지하수 중에서 S5 탄산수 시료와 인접한 곳에서 채취한 S15시료의 경우는 다른 일반 지하수 시료들과는 달리 비교적 낮은 삼중수소함량을 보이며(2.9 TU) NO_3함량에 있어서도 S16과는 달리 검출되지 않는다. 이는 다른 일반 지하수는 30 m이내의 천층에서 채취된 것에 비해, 탄산수의 채취심도와 유사하게 비교적 깊은 심도(120 m)에서 채수되었기 때문인 것으로 보인다. 따라서 신촌지역의 탄산약수는 개발이 진행됨에 따라 천부지하수에 의한 혼입이 이루어지고 있으며, 비교적 깊은 심도의 일반지하수 및 개발중심지에서 벗어난 곳의 탄산수의 경우 삼중수소함량이 낮으며 앞서 화학적 특성에서도 설명한 바와 같이 오염지시원소인 NO_3함량이 낮은 것으로 보아 아직은 혼입정도가 적으나 천부지하수의 경우는 오염이 부분적으로 진행되고 있는 것으로 판단된다.

4.2. 탄소($\delta^{13}C$) 및 황($\delta^{34}S$) 동위원소

신촌지역 탄산수 및 일반 지하수의 CO_2분압과 $\delta^{13}C$ 값을 Fig. 11에 도시하였다. 탄산수와 일반지하수는 각각 고유한 영역에 도시되며 특히 탄산수의 경우 탄소 동위원소값이 -0.1~-5.1‰(평균 -3.4‰), CO_2분압이 $10^{-0.35}$~$10^{0.29}$ atm의 범위를 보여주어 비교적 좁은 범위내에 밀집되어 있는 양상을 보인다. 이러한 CO_2 가스의 기원으로서 지하수내 이산화탄소 가스의 분압을 높일 수 있는 자체 반응(in-situ reactions)들로는 유기물의 분해반응과(Carothers and Kharaka, 1980; Kharaka *et al.*, 1986; Surdam *et al.*, 1989) 규산염 광물의 가수분해작용에 의해 야기되는 탄산염 광물의 용해를 포함하는 속성작용이 가능하다(Hutcheon and Abercrombie, 1990; Hutcheon *et al.*, 1990; McDowell and Paces, 1985). 퇴적기원의 유기물에 의한 이산화탄소 기원일 경우 -30~-20‰의 범위를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에(Fritz and Fontes, 1980) 신촌 탄산수의 탄소 동위원소 값과는 상당한 차이를 보이며, 규산염 광물의 가수분해반응이 일어날 경우 대수층의 온도가 100°C 이상이 되어야 하나 신촌 탄산수의 용출온도가 12.8~18.5°C를 보이며, 또한 이에 의한 탄산염 광물의 용해반응은 앞서 화학적 특성에서 살펴본 바와 같이 높은 Na함량을 설명할 수 없기 때문에 신촌 탄산수의 진화와 관련된 주된 물-암석 반응이 아닌 것으로 밝혀졌으므로 자체 반응들로는 연구지역의 탄산수내 CO_2 가스의 기원을 설명할 수 없다. 따라서 외부에서 유래된 CO_2 기원을 고려해야 한다. 이에는 오버드러스트된 화강암류 아래 매몰된 규질-탄산염 퇴적암층내에서 일어나는 속성작용 및 저온 변성

작용과 심부기원의 맨틀 및 마그마 기원을 고려할 수 있다(Mayo and Muller, 1997). 이 중 속성 및 저온 변성작용에 관해서는 연구지역내에 퇴적암층을 오버드 러스트로 덮고 있는 화강암류가 존재하지 않을 뿐만 아니라 기존에 이러한 변성작용이 보고된 바가 없기 때문에 고려대상에서 제외될 수 있다. 따라서 신촌지역 탄산수의 CO_2에 대해서는 심부기원의 맨틀 및 마그마 기원을 고려할 수 밖에 없다. 일반적으로 심부기원 CO_2의 $\delta^{13}C$값은 일반적으로 -3~-10‰ 범위의 값을 갖는 것으로 알려져 있으며(Deines and Gold, 1973; Anderson, 1987), 신촌지역 탄산수의 탄소동위원소의 경우 S5시료를 제외하고는 -2.8~-5.1‰의 범위를 보여주어 CO_2의 기원이 심부기원일 가능성을 지시하고 있다. 대기의 이산화탄소 기원일 경우에도 -7‰ 내외로 알려져 있으나(Hoefs, 1997), 탄산수의 높은 CO_2 분압의 특성상 CO_2가 대기기원일 수는 없기 때문에 연구지역 CO_2의 기원은 심부기원일 가능성이 높다. 그러나 비록 신촌 탄산수가 심부기원의 $\delta^{13}C$값 범위에 속하며 주변에 경상계 지층을 관입하고 있는 청송 화강암 및 규장암이 분포하고 있기는 하지만 전형적인 심부기원 $\delta^{13}C$값에 비해 다소 높은 값들을 보여주고 있다. 이탈리아 Larderello지역의 높은 CO_2 분압을 보이는 물시료의 경우 높은 $^3He/^4He$ 비를 보이기 때문에 가스상들이 맨틀기원임을 지시하지만 탄소 동위원소 조성은 전형적인 맨틀기원에 비해 무거운 값을 보여 이를 하부 탄산염암 저류지에서 변성기원 CO_2 가스의 혼합으로 보고된 바 있다(Minissale *et al.*, 2000). 신촌지역 탄산수가 전형적인 심부기원 $\delta^{13}C$값에 비해 다소 높은 값을 보이는 사실도 심부기원 CO_2 가스 이외에 다른 기원의 동위원소적으로 무거운 CO_2가 부분적으로 혼합되었을 가능성으로 해석할 수 있다. 이에 대하여 심부기원 CO_2 가스와의 반응으로 형성된 탄산수가 심부에서 화강암류와의 반응을 통해 진화하면서 지표로 상승하는 과정중 상부 퇴적암내 탄산염 광물과의 반응에 의해 생성된 CO_2가 혼합된 것으로 추정할 수 있으나 탄산약수가 산출되는 신촌지역의 심부지질에 대한 명확한 자료가 없는 상태이기 때문에 좀더 명확한 증거제시를 위해서 주변 지질을 구성하고 있는 암석과 광물에 대한 연구 및 가스분석 등의 세부적인 연구가 현재 수행중에 있다.

신촌 지역의 탄산수 시료에 대한 황 동위원소비는 3.8~7.3‰(평균 5.6‰)이며 일반 지하수는 4.5~7.1‰(평균 5.6‰)로서(Table 3) 탄산수와 일반지하수의 차이

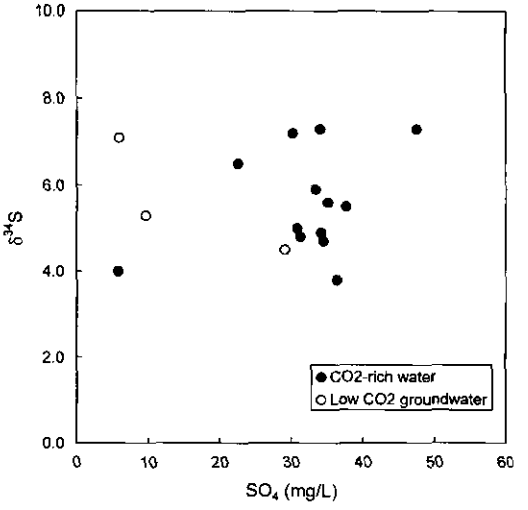

Fig. 12. Plot of SO_4 (mg/L) versus $\delta^{34}S$ (‰) for the water samples from the Shinchon area.

는 거의 없다. 또한 황산염의 농도와 $\delta^{34}S$와의 관계에서도 뚜렷한 경향을 보이지 않는다(Fig. 12). 연구지역의 기반암이 퇴적암이며 앞서 화학적 특성에서 설명한 바와 같이 높은 SO_4 함량이 퇴적암에서 기원할 수 있다는 점을 고려할 때, 일반적으로 알려진 퇴적암의 황 동위원소비의 범위가 매우 넓어서(Hoefs, 1997) 황의 기원과 반응경로를 정량적으로 해석하는 것은 매우 어렵다. 그러나 연구지역 퇴적암이 이암, 석회질 아코스질 사암 및 응회질 사암, 역암 및 역질 사암, 응회암 및 현무암류 등의 매우 복잡하고 다양한 퇴적층으로 구성되어 있음에도 불구하고, 분석된 모든 시료의 황 동위원소값이 비교적 좁은 범위내에 속하고 있으며 그 값들이 일반적인 화강암 기원의 범위(Hoefs, 1997)에 속하고 있다. 또한 지하수의 심부순환에 따른 황의 산화/환원 반응이 일어났을 경우, 지하수가 지하심부로 순환하면서 주변암석과 반응하여 pH가 증가하고 Eh가 감소하면서 황산염이 황화수소로 환원됨에 따라 ^{34}S가 황산염이온으로 분배되어 높은 황 동위원소비를 보여주어야 하나, 신촌지역 탄산약수의 황 동위원소 조성은 최대 7.3‰로서 황산염 이온의 환원반응으로는 이러한 낮은 황 동위원소비를 설명할 수 없기 때문에 지하수의 심부순환에 따른 황의 산화/환원 반응은 신촌지역 황 동위원소비의 기원에 큰 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 아울러 탄산수와 일반 천부지하수의 황동위원소비가 차이를 보이지 않는 것은 주변 지하수 및 지표수의 혼합작용에 의한 것일 수도 있지만 앞서 화학적 특성에서 살펴본 바와 같이 대부분 탄산수시료

에서 NO_3가 검출되지 않으며, NO_3가 가장 많이 용존되어 있는 S12시료의 경우 황동위원소비가 5.0‰ 로서 탄산수 시료의 전체 평균치와 유사한 값을 보이는 것을 보아 주변 지하수 및 지표수의 혼합작용으로도 낮은 황 동위원소비를 설명할 수는 없다. 따라서 연구지역의 황산염은 광역적인 지하수의 순환과정 중 주로 화강암내에 분포하는 황화광물이 산화되는 과정에서 생성되었으며 지표로 상승하는 과정에서 일부 퇴적층에 의해 영향받은 것으로 생각할 수 있다. 그러나 황산염 이온이 심부기원 H_2S의 산화작용으로부터 유래되었을 가능성을 완전히 배재할 수는 없으므로 탄산수내에 용존되어 있는 가스분석 등의 추가적인 연구가 필요하다.

4.3. 신촌 지역 탄산수의 지구화학적 진화과정

앞서 지화학적 특성 및 환경동위원소 특성에 의해 설명된 바와 같이 신촌지역 탄산수는 심부기원 CO_2 가스가 심부지하수와 반응하여 탄산수를 생성시켰으며, 이와 같이 높은 수소이온농도를 가진 탄산수가 심부를 순환하면서 다양한 물-암석 반응을 통해 진화하여 현재의 지화학적 특성을 갖게 된 것으로 판단된다. CO_2 가스의 기원에 있어서 신촌 탄산수의 높은 이산화탄소 분압과 높은 이온함량을 갖기 위해서 필요한 많은 양의 수소이온을 퇴적암내 황화광물의 산화반응 및 이와 수반되는 퇴적암중 탄산염 광물의 용해반응으로 해석할 수도 있으나 화강암을 기반암으로 하는 다른 지역의 탄산수에 비해 SO_4의 함량이 그다지 높지 않으며, 또한 신촌 탄산수내 용존 양이온 중 Ca에 비해 Na의 함량이 높은 사실을 설명할 수 없게 된다. 또한 탄소동위원소 조성이 CO_2가스가 심부기원이 가능성을 지시하고 있다. 따라서 신촌약수와 같은 지화학적 특성을 갖는 탄산수의 생성기원으로서는 지하 심부로부터 유래된 이산화탄소의 가능성이 매우 높으며 아울러 탄산수가 지표로 상승하는 과정에서 퇴적암내 황화광물의 산화반응 및 탄산염광물의 용해반응에 의해 다소 영향받은 것으로 추정할 수 있다. 따라서 현재 탄산수의 지화학적 특성으로 진화하는 과정중의 주된 물-암석 반응은 현재 경상계 퇴적암층 하부의 심부에 화강암류들이 존재하여 탄산수가 심부순환중에 주로 화강암류내의 사장석과의 반응에 의한 것으로 판단된다. 그러나 이들이 지표로 상승하는 과정에서 퇴적기원의 탄산염광물과의 반응을 통해 동위원소적으로 좀더 무거운 CO_2 가스가 혼합되게 되었고, 이에 따라 방해석이 포화상태에 도달하면서 결국 탄산수내의 Na와 Ca의 비가 유지되는 상태로 Ca의 함량은 방해석의 침전에 의해 조절되었을 것이다. 이러한 과정중에 화강암류 보다는 퇴적암류에 상대적으로 함량이 높은 운모류와의 반응을 통해 신촌지역의 탄산수는 기존의 화강암지역에서 산출되는 강원지역이나 초정 및 중원지역에 비해 높은 K함량을 갖게 된 것으로 보인다. 따라서 퇴적암내에 존재하는 황화광물과도 추가적으로 반응하였을 것이며, 이는 용존이온의 분포특성에서 SO_4의 함량이 높은 사실과도 잘 일치한다. 또한 앞에서 설명하였듯이 S16시료는 일반 지하수로 분류되었지만 산출되는 위치가 주요 탄산약수들이 밀집해서 산출되는 위치와 다소 떨어져 있으면서 탄산수와의 혼합특성을 보이고 있으며 탄산수 내에서도 TDS값이 줄어들수록 CO_2 분압이 줄어들고 삼중수소함량이 높아지는 것으로 보아 탄산수의 상승도중 일반 지하수의 혼입가능성을 지시하고 있다.

신촌 탄산약수는 화학적으로 $Ca(Na)\text{-}HCO_3$ 형으로 분류되며 몰분율로서는 Ca보다 Na가 더 높다. 기존의 연구에 의하면 신촌 탄산약수에서 남쪽으로 약 10 km 지점에 위치한 청송 달기약수의 경우도 전형적인 탄산수의 특성을 보이나(정찬호와 이진국, 2000), 주요 양이온의 함량에 있어서 이들은 전형적인 $Ca\text{-}HCO_3$ 형으로 신촌 탄산약수와는 그 화학적 특성이 서로 상이하다. 또한 달기약수의 경우는 기반암이 청송화강암인 반면에 신촌약수는 경상계 퇴적층이며, 주변에 규장암이 분포하고 있는 것으로 보아 하부는 역시 화강암류일 것으로 추정되나 직접 확인할 수는 없기 때문에 이들의 진화경로는 다소 상이할 것으로 추정된다. 이와 유사하게 강원도 지역과 같이 넓은 지역에 분포하고 있는 다수의 탄산약수 경우에도 Ca와 Na의 상대적 함량에 따라 지화학적 특성이 구분될 수 있으며, 이러한 지화학적 특성이 진화과정에 있어서 온도의 차이, 즉 생성 심도의 차이로 설명된 바 있다(고용권 외, 2000). 이에 관하여 지하 심부 저장지에서 지하수가 암석 및 광물과 화학적으로 평형상태에 있고 천부로 순환하는 과정에서 화학적 재평형이 일어나지 않은채 화학조성이 보존되었다면 지표로 용출된 지하수의 화학분석결과로부터 심부 저장지의 온도를 추정할 수 있다. 따라서 국외에서는 여러 지온계를 이용한 심부 저장지의 온도 추정연구가 활발이 수행되고 있으며 국내에서도 최근들어 지열수 및 탄산수에 대해 Na-K, Na-K-Ca, K-Mg, Na-Li, SiO_2 등을 이용한 지질온도계가 적용된 바 있다(Koh *et al.*, 1994; Yun *et al.*, 1998; 고용권 외, 1999c; 김건영 외, 2000). 그러나 앞서 살펴본 바와 같이 탄산수는 심부순환동안 혹은 지표로 상승하면

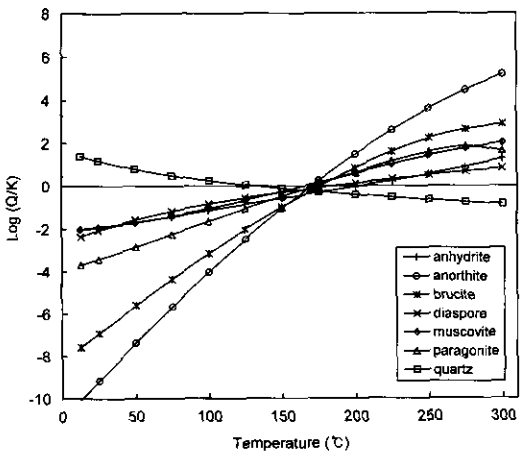

Fig. 13. Plot of Log (Q/K) versus temperature for the CO_2-rich waters from the Shinchon area.

서 주변암과 매우 활발한 반응을 하게 되고 일반적으로 주변 천부지하수와의 혼합작용도 일어나면서 심부 저장지의 온도와 관련된 화학특성이 보존되기 어렵기 때문에 지질온도계를 적용하는데 매우 어려움이 있다. 따라서 이온지온계를 이용한 온도추정 보다는 탄산수에 포함된 다성분계의 온도 변화에 따른 평형상태를 컴퓨터 프로그램(SOLVEQ; Reed, 1982)을 이용하여 심부저장지의 온도를 추정하는 것이 더 적합한 것으로 판단된다. 신촌 탄산수 중에서 가장 CO_2분압과 TDS가 높아서 전형적인 탄산수의 특성을 보여주며 삼중수소의 함량도 가장 낮은 시료 S6에 대한 결과가 Fig. 13에 도시되었으며, 대표적인 화강암의 조성광물인 사장석, 운모 및 석영과 여러 2차 광물 등이 약 150~180°C 범위의 온도에서 평형상태에 있었음을 보여준다. 온도에 따른 평형상태 계산시 Pang and Reed (1998)가 제시한 FixAl법을 이용하였다. 계산된 온도범위는 강원지역의 대표적인 Na-HCO_3유형의 시료에 대하여 계산된 142~153°C(고용권 외, 2000)에 비하여도 높게 나타난다. 계산된 온도만으로는 심도를 추정하기에 무리가 있지만 신촌지역이 지열지대가 아니므로 탄산수가 상당히 깊은 심도의 심부 저장지로부터 상승하면서 주변암석과 다양한 정도로 반응을 하였을 것이며 주된 반응은 탄산수가 Na나 Ca 규산염광물과 반응하여 점토광물들을 2차적으로 생성시키는 반응이 될 것이다. 앞서 설명한 바와 같이 심부에서는 화강암과의 반응이 주된 반응이므로 반응 광물을 사장석으로 가정한다면 다음과 같이 $CaCO_3$가 침전하는 반응과 침전하지 않는 두 가지의 반응관계를 생각해 볼 수 있다 (Caboi *et al.*, 1993).

$$2NaAlSi_3O_8+CaAl_2Si_2O_8+4CO_2+14H_2O \rightarrow 2Na^+ + Ca^{2+}+4HCO_3^-+2Al_2Si_2O_5(OH)_4+4H_4SiO_4 \quad ①$$

$$2NaAlSi_3O_8+CaAl_2Si_2O_8+3CO_2+13H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2HCO_3^-+CaCO_3+2Al_2Si_2O_5(OH)_4+4H_4SiO_4 \quad ②$$

첫 번째 반응은 지하수 순환경로 중 주로 상부에서 일어나는 반응으로 장석과의 반응 시간이 짧기 때문에 용존이온의 증가가 적으며 이 반응에 의해서는 탄산수내의 Na/Ca비가 변화하지 않는다. 두 번째 반응은 심부에서 일어나는 반응으로 이 반응이 진행될수록 pH가 증가하고 방해석의 침전이 수반되면서 Na/Ca비가 증가하게 되어 탄산수가 Na-HCO_3형으로 진화하게 된다(Caboi *et al.*, 1993). 따라서 신촌 탄산약수는 심부에서 주로 두 번째 반응에 의해 진화하면서 비교적 높은 Na/Ca비를 갖게 되었고 지표로 상승하면서 상부의 퇴적암층과 반응하여 탄산염 광물로부터 Ca가 용해되는 과정을 거쳤으나 이미 지하 심부에서 화강암의 사장석과의 반응에 의해 방해석에 대해 포화상태 근접해 있었기 때문에 전체적인 탄산수의 Na/Ca비에는 큰 영향을 미치지 못했으며 퇴적암내 풍부한 광물인 운모류나 황화광물들과의 반응에 의해 K와 SO_4 등의 이온함량이 증가하게 된 것으로 판단된다.

5. 결 론

신촌 탄산약수는 지화학적으로 전형적인 탄산수 특성을 보이며 Ca(Na)-HCO_3형에 속한다. 수리지구화학 및 환경동위원소 해석 결과 탄산수내 이산화탄소는 심부기원임을 지시한다. 따라서 심부기원의 CO_2에 의해 생성된 탄산수가 다양한 물-암석 반응을 거치면서 주로 심부의 화강암과 반응에 의해 현재의 탄산수로 진화되었으며 사장석과의 반응 및 방해석의 침전이 수반되면서 Ca에 비해 Na의 함량이 높게 된 것으로 판단된다. 탄산수의 지화학적 특성은 주로 심부의 화강암과의 반응에 의한 특징을 보여주지만 높은 K 및 SO_4 함량으로 미루어 주변모암인 퇴적암과의 반응에 의해서도 일부 영향받은 것으로 추정된다.

신촌지역 자연수들의 산소 및 수소 동위원소 조성은 전체적으로 지구순환수선과 평행하게 도시되어 순환수 기원으로 추정할 수 있으며, 일부 CO_2분압이 높은 탄산수 시료는 동위원소적으로 더 가벼운 CO_2가스와 동위원소적으로 재평형을 이루었음을 보여주기도 한다.

탄산수 시료에 대하여 삼중수소함량이 높아질수록 TDS 값이 줄어드는 경향을 보이며 이는 탄산수의 상승과정 중 주변의 천부지하수가 혼입가능성을 지시하고 있다. 탄산수의 탄소 동위원소 조성은 심부기원 CO_2의 영역에 해당되며, 전체적으로 동위원소적으로 무거운 영역에 치우쳐 있는 특징을 보인다. 황 동위원소 조성 역시 명확하지는 않으나 화강암과의 반응 및 일부 퇴적암과의 반응을 지시하고 있다. 이처럼 주된 물-암석반응은 심부에 존재할 것으로 보이는 화강암류와의 반응이지만 일부 퇴적암과의 반응을 포함한 탄산수의 형성과정 및 CO_2의 기원에 대해 보다 명확하고 정량적으로 해석하기 위해서 ^{87}Sr 동위원소분석 및 가스분석 등이 수행되어야 할 것으로 보인다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 1999-2-131-002-3)의 일환으로 수행되었으며, 부분적으로는 과학기술부의 원자력 중장기 연구개발과제에 의하여 지원받았음을 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, 6군, p. 171-179.

고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영 (1999c) 중원지역 탄산수의 지구화학적 진화. 자원환경지질, 32권, p. 469-483.

고용권, 김천수, 최현수, 박맹언, 배대석 (2000) 강원도지역 탄산약수의 지화학적 연구. 지하수환경, 7권, p. 73-88.

김규한, 中井信之 (1988) 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성. 지질학회지, 24권, p. 37-36.

김건영, 고용권, 최현수, 김천수, 배대석 (1999) 중원지역 탄산온천수의 탄산염 침전물에 관한 광물학적 및 지구화학적 연구. 한국광물학회지, 13권, p. 22-36.

김건영, 고용권, 김천수, 배대석, 박맹언 (2000) 유성지역 지열수의 지구화학적 특성 연구. 지하수환경, 7권, p. 32-46.

김선욱, 박봉순 (1970) 한국지질도 영양도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서. 국립지질조사소, 25p.

김장남과 이홍규 (1970) 한국지질도 증평동도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서. 국립지질조사소, 24p.

염병우 (1993) 화강암내의 부존하는 지열수에 대한 환경수리지구화학적 연구: 포천, 고성, 예산 및 중원지역을 중심으로. 박사학위논문, 서울대학교.

윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용 (1998) 풍기지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성연구. 지하수환경, 5권, p. 177-191.

이재영, 김철호, 이인호, 고인석 (1998) 고령지역 지하수에 대한 지화학적 연구. 지하수환경, 5권, p. 162-170.

이종운, 전효택, 전용원 (1997) 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성. 지하수환경, 4권, p. 199-211.

이홍규, 홍승호 (1973) 한국지질도 청송도폭 (1:50,000) 및 도폭설명서. 국립지질광물연구소, 23p.

정찬호, 정기영 (1999) 경북 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원. 자원환경지질, 32권, p. 455-468.

정찬호, 이진국 (2000) 경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성기원, 지질공학회지, 10권, p. 51-62.

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.

Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L. and Zuddas, P. (1993) Geochemistry of the high PCO_2 waters in Longudro, Sardina, Italy. Appl. Geochem. v. 8, p. 153-160.

Carothers, W. W. and Kharaka, Y. K. (1980) Stable carbon isotopes of HCO_3 in oil-field waters-implications for the origin of CO_2. Geochim. Cosmochim. Acta. v 44, p.323-332.

Choi, H. S. (1998) Hydrogeochemical and environmental isotopic studies of the carbonate-type groundwaters in the Jungwon and Munkyeong Areas. Unpub. Ms. Thesis, Korea Univ., 113p.

Clark, I. D. and Fritz, P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrology. Lewis Publisher, New Yourk, 328p.

Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric water. Science. v. 133. p. 1702-1703.

Deines, P. and Gold, D. P. (1973) The isotopic composition of carbonatite and kim$–erlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. Geochim. Cosmochim. Acta. v. 37, p. 1709-1733.

Edmunds, W. M., Kay, R. L., McCartney, R. A. (1985) Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis granite (Cornwall, England) : natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation. Chem. Geol. v. 49, p. 287-301.

Fritz, P. and Fontes, J. ch. (1980) Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, V. 1, The Terrestrial Environment A, Elsevier, Amsterdam, 545p.

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.

Hoefs, J. (1997) Stable Isotope Geochemistry, 4th ed., Springer-Verlag, New York, 201p.

Hutcheon, I., 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.

Kenoyer, G. J. and Bowser, C. J. (1992) Groundwater chemical evolution in a sandy silicate aquifer in

Northern Wisconsin: 2. Reaction modeling, Water Resour. Res., v. 28, p. 591-600.

Kharaka, Y. K., Law, L. M., Carothers, W. W. and Goerlitz, D. E. (1986) Role of organic species dissolved in formation waters from sedimentary basin in mineral diagenesis. In: Gautier, D. L. (Ed.), roles of Organic Matter in Sedimentary Diagenesis, Society of Economic Paleontolgist and Mineralogist Special Publication. v. 38, p. 111-122.

Koh, Y. K., Yun, S. T. and Ahn, J. S. (1994) Environmental isotope and hydrochemical studies of geothermal waters in Korea: Yusung geothermal area, Jour. Korean Inst. Mineral & Energy Resour. Eng., v. 31, 388-399.

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.

McDowell, S. D. and Paces, J. B. (1985) Carbonate alteration minerals in the Salton Sea geothermal system, California, USA, Mineralogical Magazine, v. 49, p. 469-479.

Minissale A., Magro G., Martinelli G., Vaselli O. and Tassi G. F. (2000) Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. Tectonophysics, v. 319, p. 199-222

Nordstrom, D. K., Andrews, J. N., Carlsson, L., Fontes, J. Ch., Fritz, P., Moser, H., Olsson, T. (1985) Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigations in Boreholes-Final report of the phase I geochemical investigations of the Stripa groundwaters. Technical Report STRIPA Project, Stockholm 85-06.

Pang, Z.-H. and Reed, M. H., (1998) Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods, Geochim. Cosmochim. Acta, v. 62, 1083-1091.

Reed, M. H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 46, p. 513-528.

Schofield, S. and Jankowski, J. (1998) The origin of sodium-bicarbonate groundwaters in a fractured aquifer experiencing magmatic carbon dioxide degassing. In; Arehart and Hulston (Eds.), The Ballimore region, central New South Wales, Australia, Proceeding of the 9th International Symposium on Water-rock Interaction WRI-9/Taupo/NewZealand, p. 271-274.

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.

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.

2001년 1월 3일 원고접수, 2001년 2월 9일 게재승인.