

호남지역 저온형 온천수의 수리지화학적 및 안정동위원소 특성과 영족기체의 기원에 관한 연구

정찬호^{1*} · 허현성² · K. Nagao³ · 김규한²

¹대전대학교 지반설계정보공학과, ²이화여자대학교 과학교육학과, ³동경대학교 지각화학연구소

Hydrochemical and Isotopic Characteristics, and Origin of Noble Gas for Low-temperature Hot Spring Waters in the Honam Area

Chan Ho Jeong^{1*}, Hyun Sung Hur², Keisuke Nagao³ and Kyu Han Kim²

¹Department of Geotechnical Design Engineering, Daejeon University, Daejeon, 300-716, Korea

²Department of Science Education, Ehwa Woman University, Seoul, 120-750, Korea

³Laboratory for Earthquake of Chemistry, Graduate School of Science, University of Tokyo, Tokyo, 113-0033, Japan

Geochemical composition, stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$) and noble gases(He, Ne and Ar) of nine hot spring water and three groundwater for five hot springs(Jukam, Hwasun, Dokog, Jirisan, Beunsan) from the Honam area were analyzed to investigate the hydrogeochemical characteristics and the hydrogeochemical evolution of the hot spring waters, and to interpret the source of sulfur, helium and argon dissolved in the hot spring waters. The hot spring waters show low water temperature ranging from 23.0 to 30.5°C and alkaline characteristics of pH 7.67 to 9.98. Electrical conductivity of hot spring waters is 153~746 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Groundwaters in this area were characterized by the acidic to neutral pH range(5.85~7.21), the wide electrical conductivity range (44~165 $\mu\text{S}/\text{cm}$). The geochemical compositions of hot spring and groundwaters can be divided into three water types: (1) Na-HCO₃ water type, (2) Na-Cl water type and (3) Ca-HCO₃ water type. The hot spring water of Ca-HCO₃ water type in early stage have been evolved through Ca(Na)-HCO₃ water type into Na-HCO₃ type in final stage. In particular, Jurim alkaline(pH 9.98) hot spring water plotted at the end point of Na-HCO₃ type in the Piper diagram is likely to arrive into the final stage in geochemical evolution process. Hydrogen and oxygen isotopic data of the hot spring water samples indicate that the hot spring waters originated from the local meteoric water showing latitude and altitude effects. The $\delta^{34}\text{S}$ value for sulfate of the hot spring waters varies widely from 0.5 to 25.9‰. The sulfur source of most hot spring waters in this area is igneous origin. However, The $\delta^{34}\text{S}$ also indicates the sulfur of JR1 hot water is originated from marine sulfur which might be derived from ancient seawater sulfates. The $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ ratios of the hot spring waters range from 0.0143×10^{-6} to 0.407×10^{-6} and $6.49 \sim 584 \times 10^{-6}$, respectively. The hot spring waters are plotted on the mixing line between air and crustal components. It means that the He gas in the hot spring waters was mainly originated from crustal sources. However, the JR1 hot spring water show a little mixing ratio of the helium gas of mantle source. The $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios of hot spring water are in the range from 292.3×10^{-6} to 304.1×10^{-6} , implying the atmospheric argon source.

Key words : Hot spring, $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios, Sulfur isotope, Geochemical evolution

이 연구에서는 호남지역에 분포하는 5개 온천(죽림, 변산, 지리산, 덕산, 화순)에서 9개 온천시료와 인근의 지하수 시료 3개를 채취하여 수질화학 성분과 안정동위원소 ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$) 및 영족기체(He, Ne, Ar) 동위원소 분석을 통하여 온천수의 지화학적 특성, 지화학적 진화, 그리고 황, 헬륨, 아르곤의 기원을 해석하고자 하였다. 호남지역 온천수의 수온은 23.0~30.5°C 범위로 저온형 온천특성을 보이고 pH는 7.67~9.98 범위로 알칼리성의 특성을 보여주었다. 전기전도도는 153~746 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 범위로 지역에 따라서 큰 차이를 보여주었다. 온천 주변 지하수의 수질특성은 온천수보다 낮은 pH와 전기전도도의 특성을 보여주었다.

*Corresponding author: chjeong@dju.ac.kr

온천수와 지하수의 지화학적 성분은 파이퍼도상에서 크게 3개의 유형으로 구분된다(Na-HCO₃ 유형, Na-Cl 유형, Ca-HCO₃ 유형). 온천수의 지화학적 진화과정을 보면 초기에 Ca-HCO₃ 유형에서 출발하여 Ca(Na)-HCO₃ 유형을 거쳐 Na-HCO₃ 유형으로 진화하였으며, 일부 온천수는(JR1)의 경우 pH 9.98의 알칼리성으로, Na-HCO₃ 유형의 종말점까지 도달하여 지화학적 진화의 최종단계에 도달되었음을 보여준다. 온천수의 산소 및 수소동위원소 조성은 순환수선을 따라 도시되며 지역에 따라 위도효과를 보인다. 황산염에 대한 황동위원소 대부분 화성기원을 보인다. 그러나 JR1 온천은 고염수에서 기원한 것으로 보이는 해양성기원을 보인다. 온천수의 ³He/⁴He 비와 ⁴He/²⁰Ne 비는 0.0143×10⁻⁶ ~ 0.407×10⁻⁶ 범위와 6.49~584×10⁻⁶ 범위를 각각 보여주어 대기와 지각성분의 혼합선상에 도시된다. 이는 온천수내 헬륨가스의 대부분이 지각기원임을 의미한다. 죽림온천(JR1)의 경우 맨틀기원의 헬륨가스의 혼합율이 다른 온천에 비해 다소 높은 비율을 보여준다. 이들 동위원소비와 온천수의 pH와는 대체적으로 정의 상관관계가 확인되었다. 아울러 ⁴⁰Ar/³⁶Ar비가 292.3×10⁻⁶~304.1×10⁻⁶ 범위로 대기기원임을 지시한다.

주요어 : 온천수, ³He/⁴He비, 황동위원소, 지구화학적 진화

1. 서 론

국내 온천수에 대한 연구는 초기에 온천의 개발을 위한 채수 가능량과 용존성분 특성에 대한 규명과 같은 기초연구에서 출발하여, 수소와 산소 및 황의 안정 동위원소비를 이용한 남한 온천수의 기원에 관한 연구(Kim and Nakai, 1981), 물-암석 상호반응에 의한 지화학적 진화과정에 대한 연구(Yun *et al.*, 1998; Kim *et al.*, 2000; Koh *et al.*, 2001), 그리고 해수형 온천과 탄산온천과 같은 특정성분의 생성환경에 대한 연구(Koh *et al.*, 1999, 2000; Sung *et al.*, 2001)가 진행되어왔다. 또한 온천 지역의 지열상태에 대한 지구물리학적 조사연구, 그리고 최근에는 온천의 개념보다 지열에너지 자원의 개발을 위한 연구가 진행되고 있다(Yun and Joe, 2005; Song *et al.*, 2006, Joe *et al.*, 2006). 지금까지 국내온천에 대한 학술적 연구는 주로 부곡-마감산 일대의 온천, 부산 해운대와 동래 온천 일대, 유성 온천, 온양 온천, 도곡 온천 등 수온이 높은 지역을 대상으로 연구가 진행되어왔다. 저온형 온천이 주로 분포하는 호남지역의 온천수에 대한 지화학적 연구는 많이 진행되지 못한 실정이다. 호남지역 온천에 대한 연구로는 죽림온천을 대상으로 화학적 및 동위원소적 특성(Na *et al.*, 1997), 전남 화순 온천 지역의 수리지질학적 특성 연구(Lee, 2003) 등이 진행된 바 있다. 호남 지역에서 개발 운영되고 있는 온천은 약 20여개 이상이지만, 우리나라의 다른 온천들에 비하여 비교적 낮은 온도를 나타내며 온천이 개발 운영된 기간은 길지 않다.

본 연구의 목적은 호남지역에 분포하는 변산온천, 죽림온천, 지리산 온천, 화순 온천, 도곡 온천 등 5개 온천과 죽림온천, 화순온천일대의 지하수, 장수지역일대의 지하수 등을 대상으로 하여 온천의 유형과 지화학적

특성을 규명하고, 산소, 수소 및 황 동위원소 성분을 분석하여 온천수의 기원 및 황의 기원을 해석하고자 하였다. 더 나아가 온천수내 함유된 영족기체의 동위원소 조성비를 분석하여 휘발성 원소의 기원과 혼합관계 규명하고, 지화학적 특성과의 관련성을 알아보려고 하였다.

지하수에 용존된 영족기체, 특히 헬륨 동위원소비(³He/⁴He)에 대한 연구를 통하여 맨틀로부터 지구 표층으로의 영족기체의 이동과정을 추적하고자 하는 연구 등이 일본에서 시도되어 왔다(Aka, *et al.*, 2000). 대기, 지구표층, 지구내부에 존재하는 영족기체는 불활성기체로 맨틀로부터 지구표층까지의 휘발성 원소의 이동과정을 추정하는데 유력한 추적자 역할을 한다. 뿐만 아니라 영족기체 동위원소 조성비 측정을 통하여 운석 연구, 대기형성론, 맨틀물질 순환과정, 화산활동, 지열수 연구분야에 접목하여 많은 연구성과를 이루고 있다(Nakamura, *et al.*, 1999a; Matsuda, *et al.*, 1999; Nagao, *et al.*, 1999; Osawa, *et al.*, 2000; Okazaki, *et al.*, 2001; Osawa and Nagao, 2002a; 2002b; Kusakabe, 2003). 국내에서는 Jeong *et al.*(2006a)에 의해 처음으로 온천수내 노블가스의 기원과 온천수의 수온과의 상관성을 제시한 바 있다.

2. 온천지역의 지질

본 연구는 호남지역에 분포하고 있는 변산온천, 죽림온천, 지리산 온천, 화순 온천, 도곡 온천 등 5곳의 온천을 대상으로 하였다(Fig. 1). 연구지역의 지질은 선캠브리아시대의 편마암류, 중생대 백악기의 퇴적암류 및 화산암류에 이르는 다양한 암석이 분포한다. 이들은 일부 화강암체를 제외하고는 대체로 북북동-남남서 방향으로 분포하고 있다. 본 논문에서는 연구대상 온

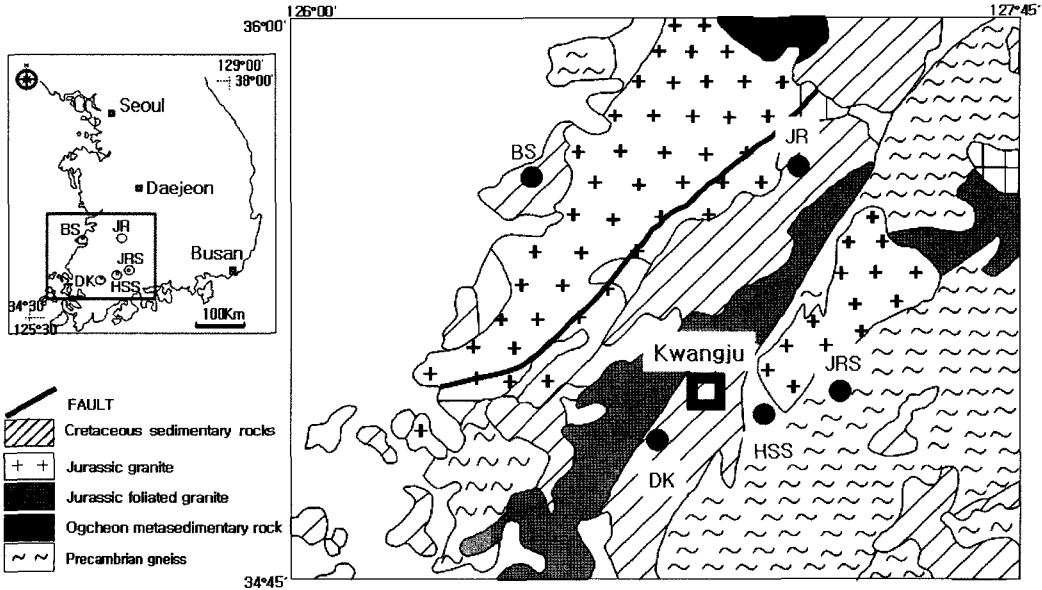


Fig. 1. Geologic map of the Honam area including hot spring sites(BS: Byunsan hot spring, JR: Juklim hot spring, JRS: Jirisan hot spring, HSS: Hwasan hot spring, DK: Dogok hot spring).

천지역의 지질특성에 대해서 기존의 지질도를 인용하여 간략하게 기술하였다.

변산 온천은 행정구역상 전북 부안군 변산면 일대로 주로 백악기 산성화산암류로 이루어져 있으며, 대부분 다양한 조직과 구조를 보여주는 응회암 및 응회암질 화산암으로 구성되어 있으며, 일부 유문암질 암석으로 구성되어 있다(Lee et al., 1997).

죽림 온천지역은 옥천지향사대 중남부에 속하는 지역으로 백악기 퇴적암 및 안산암으로 구성되어 있으며 소규모의 석영 반암이 관입해 있다. 백악기 퇴적암류는 소위 진안통에 속하는 암석들로 상부 백악기의 하부에 속하며 대체로 사암, 응회암질 사암 및 셰일로 구성되어 있다(Na et al., 1997). 이 지역의 대표적인 암석인 셰일은 약간의 변성작용을 받았으며, 주로 판상질리가 발달되어 있다.

지리산 온천지역은 선펠캠브리아기의 지리산편마암복합체로 이루어져 있다. 주 구성암석은 화강암질 편마암과 이를 관입하는 반상변정질편마암이 분포하고 있다. 화강암질 편마암의 암상은 담회색을 띠는 저반형 조립 내지 중립질 화강암질암으로 부분적으로 연장성이 불량한 엽리를 보여주며, 경상누층군에 의해 부정합으로 덮인다. 주 구성광물은 석영, 사장석, 미사장석, 흑운모와 백운모이고, 부 구성광물은 저어콘, 인회석 등이다(Lee et al., 1997). 반상변정질편마암은 이 지역에서 저반형의 관입상을 보여주고 있으며, 암석은 풍화 및

침식에 강하여 산능을 이루고 있다. 이 암석은 잘 발달된 미사장석이나 피사이트의 반상변정을 포함하는 것이 특징이며, 반상변정은 화강암질편마암이나 화강편마암과의 경계부로 갈수록 양과 크기가 감소하는 점적인 변화양상을 보여준다. 또한 반상변정은 대체로 엽리에 평행하게 배열되어 있다(Lee et al., 1997).

화순 온천지역 지질은 중생대 백악기의 경상계에 속하는 만월산 응회암, 장동층, 무등산 용암과 신생대 제 4기의 충적층으로 구성되어 있으며, 본 역의 서측과 동측에 화성암류인 광주화강암과 청단리화강암이 넓게 분포하고 있다(Kim and Park, 1966). 만월산 응회암은 주로 담회색 및 녹회색 응회암으로 구성되어 있고 흑색 또는 담회색 셰일이 본 층 하부에서 박층으로 협재되고 있으며, 상부에서는 약 50m층 후를 가지고 발달해 있다. 장동층은 온천 지역 부근에 넓게 분포하고 무등산 용암은 장동층을 피복하고 있으며 안산암질암으로 되어있다. 충적층은 상기 암석으로 부정합으로 피복하고 있으며 동북천 주변으로 남-북 방향으로 넓게 분포한다(Lee, 2003).

도곡 온천지역은 백악기 산성화산암류로 구성되어 있다. 이 암석은 대부분이 다양한 조직과 구조를 보여주는 응회암, 응회암질 화산암으로 구성되어 있으며, 일부는 유문암질 암석으로 구성되어 있다. 온천지역 남쪽방향으로 제 4기 충적층이 분포하고 있다.

3. 연구방법

3.1. 시료채취 및 현장측정

이 연구를 위해 2005년 8월에 호남 지역에 분포하는 온천수와 지하수를 포함하여 총 12개의 물 시료를 채취하였고, 그 중 9개는 영축기체 분석용으로 시료가 추가 채취되었다. 채취한 온천수는 전라남도 화순군 도곡 온천(DK1, DK2, DK3), 전라남도 구례군 지리산 온천(JRS1, JRS2, JRS3), 전라남도 화순군 화순 온천(HSS1), 전라북도 부안군 변산 온천(BS1), 전라북도 완주군 죽림 온천(JR1) 등 5개 온천지역에서 9개의 온천수와 3개의 지하수를 채취하였다.

온천수 및 지하수 시료는 시추공에서 직접 채취하였다. 채취된 시료는 화학 분석 및 동위원소분석을 위하여 간이 진공펌프를 이용하여 0.45 μm 셀룰로스 질산염막 필터를 통과시켜 부유 물질 등 이물질을 제거하였다.

양이온 분석용 시료에 대해서는 유기 작용과 금속 이온들의 침전 및 용기내 흡착 등의 변질을 막기 위해 농 질산을 첨가하여 pH를 2 이하로 유지하였다. 양이온, 음이온, 안정동위원소 분석용 시료는 60 mL 폴리에틸렌용기에 채취한 후 지퍼팩으로 밀봉한 후 냉장 보관하여 실험실로 옮겨졌다.

시료의 수리지화학적 특성자료인 온도, 수소이온농도(pH), 산화-환원전위(Eh), 전기전도도, 용존산소 등 시간과 외부조건에 따라 영향을 많이 받는 수질측정항목은 현장에서 측정되었고, 나머지 양이온 및 음이온들은 실험실에서 분석하였다. pH는 Orion 290A모델의 휴대용 pH 측정기로 측정하였으며, Eh는 동종의 기기로 백금전극을 이용하여 측정하였다. 온도와 전기전도도는 Orion Model 142의 전기전도도 측정기로 측정하였다. 온천수와 지하수의 용존산소 함량은 Orion Model 835 용존 산소 측정기를 사용하여 측정하였다. 중탄산(HCO_3^-)과 탄산염(CO_3^{2-})의 농도는 0.05N 농도의 HCl를 사용하여 산중화적정법으로 현장에서 구하였다.

영축기체 분석용 시료는 동경대학교 지각화학연구소에서 특수 제작된 진공용기를 이용하여 지하수공으로부터 대기에 노출 없이 온천공에서 직접 가스시료를 채취하였다.

3.2. 화학성분 및 동위원소 분석

온천수 및 지하수 시료에 대한 주요 양이온 성분은 한국기초과학지원연구원의 원자흡광분광분석기(Unicam model 989, AAS), 유도결합쌍 플라즈마 원자방출분광

분석기(Shimadzu model ICPS-1000III, ICP-AES)로 분석하였고, 미량원소는 유도결합쌍 플라즈마 질량분석기(Fison model PQ III, ICP-MS)로 분석하였다. 음이온 성분은 대전대학교에서 Dionex 120모델의 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였으며, 분석된 값은 당량(meq/L)으로 환산한 후, 이온들의 전기적 균형을 계산하여 신뢰도를 확인하였다.

산소 동위원소는 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 평형법(Epstein and Mayeda, 1953)에 의해 한국기초과학지원연구원의 안정동위원소비 질량분석기(Micromass Optima)로 분석하였고, 수소 동위원소는 아연에 의한 환원법(Coleman *et al.*, 1982; Kendall and Coplen, 1985)에 의하여 시료를 전 처리한 후, 한국원자력연구소의 질량분석기(Euro Vecstor사의 Euro Pyr-ori micromass Isoprime)로 분석하였다. 산소, 수소 동위원소 분석결과는 표준평균해수(SMOW)에 표준화한 천분율(‰)로 표현하였으며, 분석오차는 $\delta^{18}\text{O}$ 는 $\pm 0.1\%$, δD 는 $\pm 1.5\%$ 이다.

황 동위원소 분석을 위하여 채취된 물 시료에 농염산을 이용하여 pH를 4.3 이하로 유지시켜 탄산으로 침전을 방지한 후, 염화바륨(BaCl_2)를 첨가하여 황산염의 성분을 황산바륨(BaSO_4)으로 침전시켜 침전물을 취하였다. 침전물은 건조시킨 후, Yanagisawa와 Sakai (1983)의 방법에 따라 전 처리한 후, 혼합가스를 발생시켜 순수한 SO_4 가스를 분리하여 황동위원소를 분석하였다. 분석은 한국기초과학지원연구원의 영국 VG Isotech사 제품인 PRISM II 모델의 동위원소 질량분석기로 분석되었으며 분석오차는 약 $\pm 0.2\%$ 이다.

3.3. 영축기체 동위원소 분석

영축기체 분석을 위하여 5곳의 온천 지역에서 9개의 온천가스 시료와 1개의 지하수 가스 시료를 채취하였다. 영축기체 분석을 위한 가스시료 채취는 동경대학교 지각화학연구소에서 특수 개발한 진공유리 용기를 이용하여 채취하였다. 용기의 체적은 약 50cm^3 이다. 물속에 용존된 영축기체는 금속재질의 토플러펌프시스템에서 추출되었다. 이 시스템은 극저준위의 노블가스 배경치를 가진 환경하에서 영축기체를 측정할 수 있는 장치이다. 토플러 펌퍼를 이용하여 온천수로부터 추출한 영축기체는 두 개의 Ti-Zr 포집자를 이용하여 정화시켰다. 그리고 참숯 포집자와 저온 냉각된 스테인레스 강철포집자를 이용하여 헬륨(He), 네온(Ne) 그리고 Ar-Kr-Xe 3개 가스군으로 분리하였다.

모든 영축기체의 절대량과 He, Ne, Ar 동위원소비

Table 1. Chemical composition of hot spring water and groundwater samples collected from the Honam area.

Sample No.	Depth (m)	Temp (°C)	pH	Eh (mV)	EC (µS/cm)	DO (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Sr (mg/L)	Si (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	CO ₃ ²⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	F (mg/L)	**EN (%)
JR1	650	30.5	9.98	189	338	0.0	107	0.77	1.56	0.04	0.017	<0.001	0.10	16.1	113	47.1	9.07	8.54	* n.d	4.00	7.75
DK1	550	26.4	8.73	122	227	0.28	50.3	0.52	5.10	0.07	0.006	0.002	0.47	8.46	109	2.80	12.0	2.19	n.d	0.31	5.64
DK2	25.4	8.03	85.6	228	0.65	0.65	36.2	0.45	17.9	0.01	0.006	0.011	0.71	8.97	112	-	18.41	0.96	n.d	0.23	4.98
DK3	25.7	7.67	90.4	321	0.68	0.68	53.5	0.77	25.6	1.02	0.006	0.008	3.06	8.41	175	-	24.14	1.63	n.d	0.02	4.94
JRS1	500	25.6	8.05	-9.00	217	0.04	45.1	1.21	5.80	0.89	0.013	0.005	0.30	8.62	137	-	n.d	2.65	n.d	1.74	-1.15
JRS2	450	23.0	8.33	-46.0	162	0.04	36.2	0.74	3.49	0.14	0.010	0.003	0.16	8.74	102	-	0.50	0.80	n.d	0.99	0.57
JRS3	400	29.6	7.67	7.50	203	0.14	11.9	2.92	28.7	2.04	0.002	0.01	0.52	7.03	107	-	4.79	3.67	n.d	0.06	5.82
HSS1		23.2	8.10	-46.0	153	0.08	28.7	0.29	14.1	0.09	0.006	0.007	0.50	8.44	110	-	2.31	1.38	n.d	0.19	1.98
BS1	480	27.1	8.41	-67.0	746	4.05	118	0.99	47.6	3.75	0.015	0.009	1.29	9.55	107	1.00	21.80	191	n.d	0.46	1.25
JRG1		29.3	7.76	466	166	3.71	9.2	0.80	21.1	1.82	0.017	<0.001	0.22	7.59	79.3	-	5.31	1.97	0.76	0.11	4.63
JASG1	200	15.9	7.21	155	195	4.80	12.8	0.88	22.8	1.90	0.011	<0.001	0.21	8.50	104	-	4.05	2.33	0.63	0.27	0.07
HSSG1		21.4	5.85	172	44	4.82	3.20	0.41	3.60	0.65	0.067	0.002	0.05	7.10	22.9	-	0.74	0.44	0.44	0.02	-3.36

*n.d: not determined, **EN(%): ion balance error percentage

Table 2. The concentration of trace elements of hot spring waters and groundwaters samples collected from the Honam. (Unit : µg/L)

	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	U	Li	B	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni
JR1	0.20	7.6	0.93	6.91	<1.0	<2	1.52	0.16	8.1	0.10	<0.02	0.18	<0.02	0.59	10.9	0.81	0.03	475	175.5	102	1.60	<0.5	0.67	0.10	0.88
DK1	0.68	14.08	0.49	0.26	2.65	<2	1.06	0.06	68.2	0.04	<0.02	0.09	0.22	0.26	34.3	0.21	0.69	925	6.2	145	0.87	1.08	0.92	0.04	0.64
DK2	1.51	37.6	0.26	0.28	<1.0	<2	0.73	<0.05	19.3	0.03	<0.02	0.10	<0.02	0.19	65.6	0.64	0.17	398	9.1	265	<0.5	<0.5	1.02	0.08	0.49
DK3	0.45	26.2	0.07	0.08	3.71	<2	1.36	<0.05	51.8	0.01	<0.02	0.06	0.04	0.31	45.0	0.10	0.49	515	4.1	30	<0.5	<0.5	0.63	0.09	0.66
JRS1	0.43	29.8	0.06	0.94	<1.0	<2	3.00	<0.05	5.9	0.03	<0.02	0.08	0.03	0.18	9.8	0.77	0.08	5.2	80.5	28	<0.5	<0.5	0.61	0.04	<0.2
JRS2	0.42	15.1	0.13	0.41	<1.0	<2	2.32	<0.05	14.7	0.09	<0.02	0.07	0.02	0.10	3.3	0.16	0.03	5.7	40.9	51	<0.5	<0.5	<0.5	0.03	<0.2
JRS3	0.92	100.4	0.05	0.22	<1.0	<2	10.14	<0.05	464.6	0.02	<0.02	0.05	0.04	0.70	18.7	0.27	0.76	6.6	14.4	28	<0.5	<0.5	0.80	0.12	0.69
HSS1	0.40	22.0	0.17	0.13	4.68	<2	0.43	<0.05	7.6	0.04	<0.02	0.08	0.12	0.31	22.5	0.11	0.61	130	11.8	47	<0.5	<0.5	0.71	0.05	0.34
BS1	0.75	64.6	1.11	0.16	<1.0	<2	1.87	0.12	20.6	0.06	<0.02	0.05	0.03	0.56	3.7	0.10	0.74	1664	21.0	42	1.96	0.94	3.39	0.17	0.95
JRG1	1.33	20.8	0.07	0.07	19.63	<2	0.92	<0.05	13.5	0.37	<0.02	0.06	0.24	0.12	10.5	0.19	0.53	11.6	8.2	399	<0.5	1.67	0.64	0.11	0.79
JASG1	1.38	53.5	0.03	0.28	5.36	<2	0.86	<0.05	15.8	0.01	<0.02	0.11	0.51	0.07	17.4	0.23	1.09	10.2	34.4	26	<0.5	1.59	1.07	0.10	0.88
HSSG1	14.84	68.7	0.02	<0.05	<1.0	<2	0.80	<0.05	0.6	0.10	<0.02	0.09	0.17	0.03	14.1	1.06	0.01	0.8	4.4	121	<0.5	<0.5	0.98	0.09	0.77

는 동경대학교 지각화학연구소의 VG5400(MS-III) 모델의 노블가스질량분석기로 분석하였다. 질량분석기의 민감도와 동위원소 질량분리능의 수정요소는 알려진 표준대기의 가스함량을 측정함으로써 결정하였다.

4. 수리화학적 특성

4.1. 현장측정결과

연구지역에서 채취된 온천수와 지하수에 대한 수온, pH, 산화환원전위(Eh), 전기전도도, 용존산소량 등의 현장 측정결과, 양이온과 음이온 성분 및 미량원소 등의 수리화학적 분석결과는 Table 1과 2에서 각각 제시하였다. 연구 지역 온천공의 심도는 약 400~650m 범위로 심부암반 온천수이다.

호남 지역에 분포하고 있는 온천수의 수온은 23.0~30.5°C의 온도 범위를 보이며, 죽림 온천(JR1)이 30.5°C로 가장 높은 수온을 보였다. 따라서 호남지역 온천은 수온이 낮은 저온형 온천으로 분류되고, 수 m에서 100 m 내외의 심도를 갖는 지하수의 수온은 15.9~29.3°C의 범위를 보인다.

온천수의 pH는 7.7~9.98의 범위로 약 알칼리성내지 알칼리성 온천이다. 지하수의 pH는 5.9~7.8의 범위로 약산성 내지 약알칼리성을 보인다. 지하수의 지화학적 진화단계를 보면 천부형 지하수에서 심부온천수로 갈수록 pH값이 증가되는 것이 일반적인 양상이다. 천부 지하수는 대기 혹은 토양층의 CO₂ 공급량이 상대적으로 높고, 물-암석 반응의 초기 단계이므로 약산성 혹은 중성의 pH 특성을 보인다. 그러나 온천수의 경우 심부형 암반지하수로 CO₂ 공급이 제한되고, 강수가 지하

침투 후 긴 체류시간 동안 지질매체에서 물-암석 상호 반응으로 수소이온의 소모되어 알칼리성으로 진화된다 (Jeong *et al.*, 1997). 이에 대한 내용은 후술될 온천수의 화학적 유형의 진화에서 보충 설명될 것이다.

온천수의 산화환원전위(Eh)는 -67.0~+189 mV 범위로 넓은 값을 보여준다. 지하수의 Eh는 +155~+466 mV 범위로 온천수보다 높은 값을 보인다. 죽림 온천(JR1)이 가장 높은 Eh 값(+189 mV)을 보이며, 변산 온천(BS1)이 가장 낮은 Eh 값(-67.0 mV)의 환원성환경을 보인다. 온천수중 JRS1, JRS2, HSS1, BS1 시료는 환원성 환경을 보인다.

전기전도도는 온천수의 경우 153~746 μS/cm의 범위를 보이고, 평균값은 288.3 μS/cm이다. 대부분 온천의 전기전도도는 153~338 μS/cm으로 낮은 값을 보이지만 변산 온천(BS1)의 경우 전기전도도가 746 μS/cm으로 높은 편이다.

전기전도도와 pH와의 상관관계에서 pH의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다(Fig. 2a). 이는 지하심부에서 주변암석과 온천수의 활발한 반응을 통해 수소이온을 소모함으로써 pH가 상승하고, 온천수내 용존이온의 함량이 증가하여 전기전도도 값이 증가하는 것으로 보인다. 지하수의 경우는 44~195 μS/cm, 평균값은 135 μS/cm으로 온천수보다 낮은 값을 보인다.

온천수의 용존 산소는 변산온천(BS)의 4.1 mg/L을 제외하면 대부분 1.0 mg/L이하의 매우 낮은 값을 보인다. 이는 온천공이 지표의 산화환경과는 잘 격리된 것을 시사한다. 지하수의 경우 용존된 산소량의 범위는 3.7~4.8 mg/L(평균값 4.4 mg/L)로 온천수보다 다소 높은 값을 보인다. Fig. 2b는 온천수와 지하수의 온도에

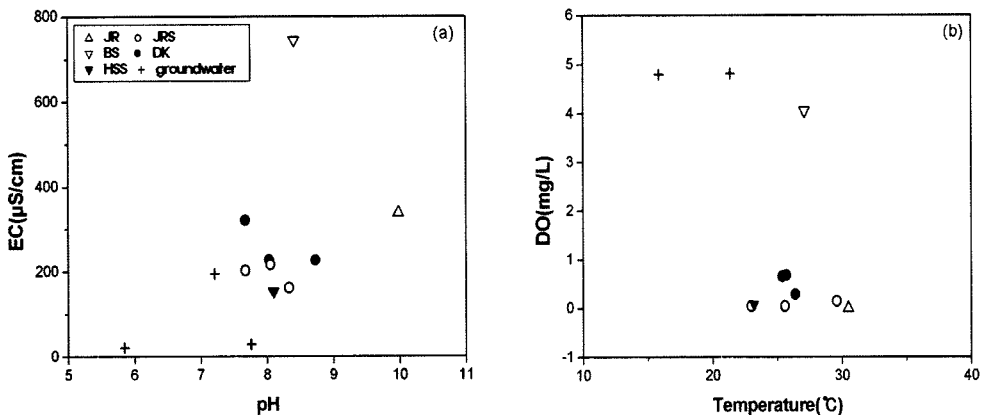


Fig. 2. Plots of electrical conductivity(EC) versus pH(a) and dissolved oxygen(DO) versus temperature(b) for hot spring water and groundwater samples from the Honam area.

다른 뚜렷한 용존산소 함량 차이를 보여준다.

4.2. 용존이온성분

4.2.1 주요 양이온

온천수중 가장 풍부한 양이온 성분은 Na^+ 으로 11.9~118.0 mg/L의 범위를 보인다. 해안과 인접한 변산온천(BS1)에서 가장 높은 함량을 보이고, 죽림온천(JR1)에서도 107 mg/L의 높은 함량을 보인다. 나머지 온천에서는 11.9~50.3 mg/L의 농도범위를 보인다. 온천수내 Na^+ 성분은 엘바이트와 같은 사장석의 불합치용해 (incongruent dissolution)로부터 주로 기원되며, 해안과 인접한 지역에서는 해수침투의 영향이나 해수로 비산된 염성분이 강하하여 높은 Na^+ 함량을 보일 수 있다. 지하수내 Na^+ 의 농도는 3.2~12.8 mg/L의 범위를 보여 온천수에 비해 낮은 농도함량을 보인다.

온천수에 용존된 K^+ 의 함량은 0.29~2.92 mg/L의 범위로 지리산온천인 BS1, BS3 시료에서 각각 1.21 mg/L, 2.92 mg/L 농도를 보이고, 나머지 온천수에서는 1 mg/L이하의 낮은 농도를 보인다. 지하수내 K^+ 의 함량은 0.4~0.9 mg/L의 농도를 보인다.

온천수내 풍부한 이온 성분중 하나인 Ca^{2+} 함량은 1.7~47.6 mg/L의 농도 범위를 보이며, 변산온천(BS1)에서 가장 높은 농도를 보인다. 지하수에서는 3.6~22.8 mg/L의 범위를 보여 온천수와의 농도차이가 아주 크지는 않다. 변산 온천(BS1)에서 상대적으로 높은 Ca^{2+} 함량은 물-암석 반응에 의한 자연적 반응의 염수 유입의 영향으로 추측된다. 도곡온천의 경우 DK3 시료는 DK1, 2에 비해 높은 Ca의 함량을 보이고, 아울러 중탄산의 함량도 상대적으로 높은 값을 보여 온천공의 지질조건이 국부적으로 서로 다른 환경임을 시사한다.

온천수의 Mg^{2+} 의 함량은 0.01~3.75 mg/L 범위로 낮은 값을 보이고, 지하수에서도 0.7~1.9 mg/L의 낮은 농도 값을 보인다. 변산온천(BS1)과 지리산온천(JS3)에서 2 mg/L이상의 함량을 보이고, 나머지 온천에서는 1 mg/L이하의 매우 낮은 함량을 보인다.

온천수내 Si 함량은 7.0~16.1 mg/L의 범위를 보이며, 지하수의 Si 농도는 7.0~8.5 mg/L의 범위를 보인다. Si^{2+} 는 온천수에서 0.1~3.1 mg/L (평균 0.8 mg/L)의 함량을 보이며, 지하수의 평균 0.2 mg/L 보다 높은 함량을 보인다.

4.2.2. 주요 음이온

온천수내 가장 풍부한 음이온인 HCO_3^- 의 함량은

102~175 mg/L의 범위를 보이고, 지하수에서는 23~104 mg/L의 농도를 보인다. 알카리환경에서 존재하는 CO_3^{2-} 는 pH 9.98의 죽림온천(JR1)에서 47.1 mg/L로 높은 농도를 보이고, 그 외 도곡 온천(DK1)에서 2.0 mg/L, 변산 온천(BS1)에서 1.0 mg/L이 각각 측정되었다.

온천수내 Cl^- 함량은 0.8~191.0 mg/L 함량범위를 보이고 있으나, 변산 온천(BS1)의 191 mg/L의 높은 값을 제외하면 대부분의 온천수에서는 Cl^- 의 함량은 0.8~8.5 mg/L 범위로 낮다. 변산 온천(BS1)지역은 해안과 인접한 지리적 위치와 Na과 Cl^- 의 함량이 높아 해수의 혼합 가능성이 높다. 지하수에서는 0.4~2.3 mg/L 농도로 낮은 값을 보인다.

온천수내 SO_4^{2-} 이온의 함량은 0.5~24.1 mg/L 범위를 보이고, 지하수에서는 0.7~5.3 mg/L의 농도를 보인다. 지리산온천(JRS1, JRS2, JRS3)과 화순온천(HSS1)에서 5 mg/L 이하의 특히 낮은 값을 보이고, 도곡온천(DK1, DK2, DK3), 변산 온천(BS1)에서는 SO_4^{2-} 의 함량이 12.0~24.1 mg/L로 상대적으로 높은 값을 보인다. 온천수내 SO_4^{2-} 성분은 주로 황화광물 또는 H_2S 가스의 산화 및 용해에 의해 기원될 수 있다. 그 외 해수에서 공급, 퇴적암에 포함된 황산염광물의 용해 및 대기 중의 SO_4^{2-} 에 의해서도 유입될 수 있는 것으로 알려져 있다(Hem, 1992).

F는 화강암 및 편마암 지역에서 물-암석 반응이 상당히 진행된 심부지하수에서 높은 함량을 보이는 것으로 알려져 있다. F기원은 형석의 용해, 화강암질암의 조암광물인 흑운모, 각섬석, 인회석의 OH를 치환한 F와 광물용해로부터 기원할 수 있다(Savage *et al.*, 1987; Nordstrom *et al.*, 1989). 온천수내 F함량은 0.0~4.0 mg/L의 범위를 보인다. 특히 죽림온천(JR1)과 지리산온천(JRS1)에서 각각 4.0 mg/L와 1.7 mg/L의 높은 농도를 보이고, 나머지 온천수에서는 1 mg/L 이하의 낮은 농도를 보인다. 지하수에서는 0.0~0.3 mg/L로 매우 낮은 값을 보인다.

오염기원으로 알려진 NO_3^- 이온은 유기물의 부식, 생활하수나 축산폐기물 등의 인위적 오염에 의하여 물속에 용존하게 된다. 연구대상 온천수내 NO_3^- 의 성분이 거의 검출되지 않아 주변에 오염원이 존재하지 않거나 주변의 오염원으로부터 심부 온천공이 잘 격리된 것으로 보인다. 지하수에서도 NO_3^- 함량이 0.8 mg/L 이하로 매우 낮은 값을 보여 인위적인 오염은 거의 없음을 지시한다.

4.2.3. pH(전기전도도)와 이온들간의 상관성

Fig. 3에서는 연구지역 온천수와 지하수의 주요 양이

온(Na+K, Ca+Mg)과 음이온(HCO₃, Cl+SO₄)함량을 pH와의 상관관계로 제시하였다. 상관관계를 보면 온천수의 주요 양이온인 Na+K 함량은 pH증가에 따라 뚜렷하게 증가하는 경향을 보인다. 그러나 Ca+Mg의 함

량은 pH 증가에 따라서 감소하는 경향을 보인다. 반면 지하수에서는 pH증가에 따라서 Ca+Mg의 함량이 증가함을 보인다. pH와 온천수의 음이온과의 상관관계는 뚜렷하지 않다. pH 증가에 따른 Na+K 함량의 증가

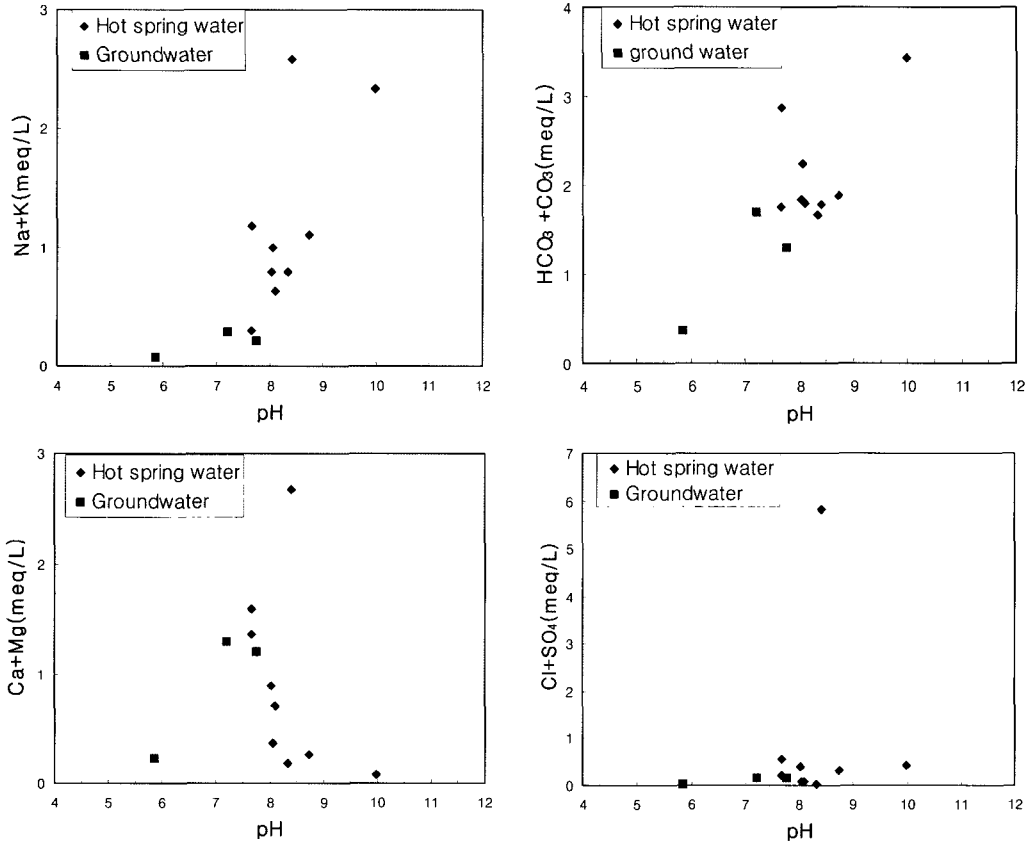


Fig. 3. Relationship between pH versus concentration of major cations(Na+K and Ca+Mg) and major anions(HCO₃+CO₃ and Cl+SO₄) of hot spring water and groundwater samples from the Honam area.

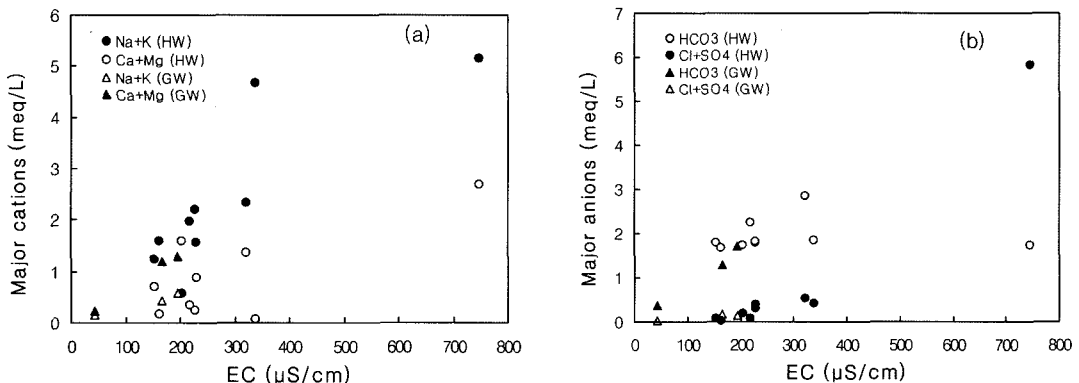


Fig. 4. Relationship between electrical conductivity versus and concentration of major cations(Na+K and Ca+Mg)(a), and major anions(HCO₃ and Cl+SO₄) (b) for hot spring water(HW) and groundwater(GW) samples from the Honam area.

와 Ca+Mg 함량의 감소는 화강암과 화강편마암지역에서 사장석등의 용해, 이온교환반응 등과 같은 물-암석 반응과정을 통한 온천수의 지화학적 진화과정을 반영하는 것으로 해석된다(Jeong *et al.*, 1997). 이는 후술 될 파이퍼도상에서 온천수의 진화과정과도 잘 일치한다.

전기전도도와 주요 양이온(Na+K, Ca+Mg)과 음이온(HCO₃, Cl+SO₄)의 상관관계를 도시한 결과 전기전도도 증가에 따른 온천수의 Na+K, Ca+Mg, Cl+SO₄ 함량은 상관성을 보이는 반면 HCO₃와는 상관성이 뚜렷하지 않다(Fig. 4). Na+K성분은 전기전도도의 증가에 가장 큰 영향을 미치는 요소이다.

4.3. 미량원소

Table 2에 제시한 것과 같이 호남지역 온천수내 비교적 높은 함량의 미량원소는 Li, Al, Mo, B, Ba, Zn 등이다. Li은 JRS 1, 2, 3 온천수를 제외한 모든 온천수에서 비교적 높은 함량인 130~1,664 ppb의 농도범위를 보인다. Li은 이온반경과 이온전하가 Na⁺ 및 K⁺와 유사하기 때문에 Na⁺를 치환하고 있는 사장석이나 K⁺를 치환하고 있는 운모류의 용해로부터 기인한 것으로 보인다.

온천수내 B의 함량은 JR1, JRS1, 2에서 비교적 높은 40.9~175.5 ppb의 범위를 보인다. 온천수와 지하수

의 Al 함량 범위는 28~265 ppb와 26~399 ppb의 범위를 각각 보여준다. Al의 경우 온천수보다 지하수내 평균 함량이 더 높음을 보여준다. JRS3 온천수는 Zn, Rb, Mo 함량이 높은 것이 특징적이다. 온천수내 Ba의 함량도 비교적 높아 3.3~65.6 ppb의 범위를 보인다.

4.4. 수리화학적 유형

연구지역에서 채취한 9개의 온천수와 3개의 지하수의 주요 화학적 조성을 파이퍼도(Piper, 1994)에 도시하였다(Fig. 5). 호남지역의 온천수와 지하수는 파이퍼도상에서 3개의 화학적 유형으로 구분된다. JR1, DK1, DK2, DK3, JRS1, JRS2, HSS1시료는 Na-HCO₃ 유형에 속하고, JRS3 시료는 Ca-HCO₃, BS1는 Na-Cl 유형으로 분류된다. 지하수는 모두 Ca-HCO₃에 도시됨을 보여준다.

변산 온천(BS1)의 경우 지리적으로 해안과 근접하고 화학성분 특성을 볼 때, Na와 Cl의 부화는 해수의 혼합을 고려할 수 있다. Cl/Na 농도비를 볼 때 해수는 1.8이며, 변산 온천의 경우 1.7로 해수에 비해 약간 낮으나 해수의 영향으로 Cl⁻이 우세한 것으로 해석된다.

지리산 온천의 경우 동일한 수문유역임에도 불구하고 JRS3는 Ca-HCO₃형, JRS1, 2는 Na-HCO₃ 형으로 분류되었다. 이는 JRS3 온천공의 기반암이 반상변정질

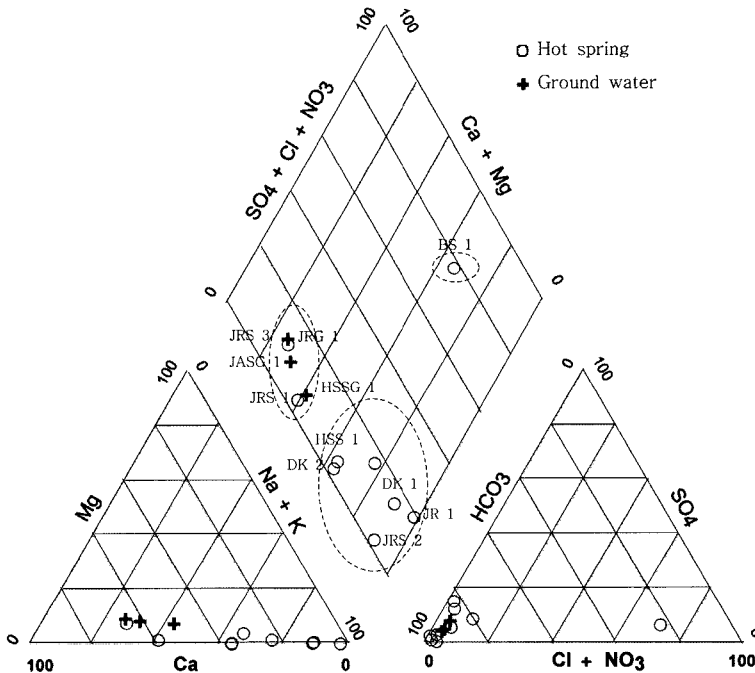


Fig. 5. Trilinear plot showing water type of hot spring water and groundwater samples from the Honam area.

편마암으로 구성되어 있으며, JRS1, 2 온천공의 기반암은 화강편마암류로 구성되어 극부적으로 다른 광물 조성에 기인한 것으로 보인다.

연구지역의 온천수 및 지하수의 전체적인 지화학적 진화를 보면 비교적 심도가 얇은 지하수가 Ca-HCO₃에서 진화가 진행되면서 Na(Ca)-HCO₃ 형으로 전이되며, 진화가 계속 진행되면 Na-HCO₃ 형으로 진화과정을 거친 것으로 해석된다. Na-HCO₃ 형으로 분류된 온천수도 진화단계별로 세분화하면 DK2, DK3, HSS1의 Na(Ca)-HCO₃ 유형과 JRS1, JRS2, DK1 온천수는 Na-HCO₃ 유형, 그리고 JR1의 Na-HCO₃ 중점형으로 구분된다. 특히 죽림 온천은 pH 9.98의 알칼리성의 특성과 함께, Na-HCO₃ 중점형에 도시되어 온천수로서 물-암석 반응의 마지막 단계까지 진행된 것으로 보인다.

5. 안정동위원소 특성

5.1. 산소 및 수소 동위원소

연구지역 온천수 및 지하수의 δD 와 $\delta^{18}O$ 의 값은 -55.7~-65.0‰, -8.0~-9.3‰의 범위를 보인다(Table 3). 대부분의 온천수와 지하수의 산소 및 수소 동위원소 조성은 순환수선(meteoric water line)에 크게 벗어나지 않고 주변에 도시되므로 이는 순환수 기원임을 보여준다(Fig. 6). 그 관계식은 $\delta D = 7.77\delta^{18}O + 6.87$ 을 보여 절편 값이 Craig(1961)의 순환수 10보다 작다.

온천수 및 지하수의 산소수소 동위원소 조성 특성은 강우의 함양장소에 대한 정보를 제공해 준다. 즉 고도가 높을수록 강우지역의 평균기온은 낮아지며 강우의 동위원소 성분도 가벼워진다. $\delta^{18}O$ 의 경우 고도 100 m

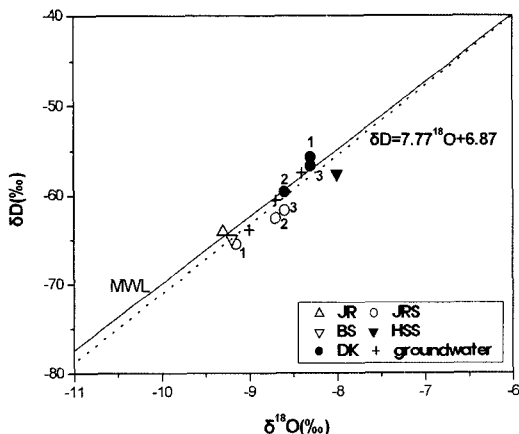


Fig. 6. $\delta^{18}O$ - δD diagram for hot spring water and groundwater samples from the study area. MWL : Meteoric Water Line

당 -0.15~-0.5‰, δD 는 -1~-4‰ 정도 가벼워지는데 이를 고도효과(Altitude effect)라 한다. Kim and Nakai(1988)에 의하면 국내의 경우 함양고도가 100m상승함에 따라 산소동위원소비는 0.19‰, 수소동위원소비는 1.18‰의 비율로 감소한다고 보고한 바 있다.

연구지역의 도곡 온천과 지리산 온천의 경우 같은 침수유역임에도 불구하고 시추공별 산소 및 수소동위원소비 차이를 보인다. 이는 온천공별 지하수 함양의 특성이 서로 다른데 기인하는 것으로 추정된다. 아울러 위도가 가장 높은 죽림 온천(JR1)에서부터 위도가 가장 낮은 도곡 온천(DK3)까지 약 42° 정도의 위도차이를 보이는데 산소동위원소는 -1.0‰, 수소동위원소는 -7.2‰의 차이를 보여 위도효과(Latitude effect)와 온천공별 함양 특성에서의 차이를 반영하는 것으로 보인다. 연구지역의 온천수에서는 열수환경이나 지열지역에서 나타날 수 있는 산소편이(oxygen shift) 현상은 보이지 않는다.

5.2. 황동위원소 특성

자연에 존재하는 물질 중 황동위원소비는 기원과 물질의 생성환경에 따라 다양한 범위의 동위원소 분별과정을 거치기 때문에 각기 다른 값의 범위를 가진다. 일반적으로 화성기원의 황은 운석의 황과 유사하고 좁은 범위의 동위원소비를 보이지만 변성암이나 퇴적암에서 유래된 황은 매우 변화폭이 큰 동위원소비를 갖는다. 퇴적암의 황은 생물학적 반응속도론적 동위원소 분별효과 때문에 $\delta^{34}S$ 값이 +4~-50%까지 매우 큰 폭으로 변화한다. 해수의 황동위원소비는 각 지질시대의 해양환경의 변화에 따라 다양하게 변화되어 왔으며, 현생 해수에 용존되어 있는 SO₄²⁻의 황동위원소 값은 +20‰ 내외로 일정하다(Kim and Nakai, 1981).

그러나 선캠브리아기에는 최대값인 +32‰를 보이는 반면, 페름기에는 최소값인 +11‰로 그 변화가 다양했다(Schidlowski *et al.*, 1983). 따라서 지하수나 지표수 중에 용존 되어 있는 황동위원소비는 발원수의 기원을 반영할 뿐만 아니라 그들이 이동하는 지질매체의 종류에 대한 정보를 제공해 준다.

우리나라 온천수의 황동위원소 값은 해운대온천, 포항온천과 같은 해수혼합형 온천에서는 20% 이상 높은 값을 보이는 해수기원형, 10%이하의 낮은 값을 보이는 화성기원 온천(이천온천, 온양온천, 백암온천), 그리고 부곡, 수안보, 동래 온천은 양자혼합형인 10% < $\delta^{34}S$ < 20%의 범위로 세 가지 형태로 구분할 수 있다(Kim and Nakai, 1981).

Table 3. Stable isotope compositions of hot spring waters and ground waters collected from the Honam area.

Sample No.	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$
JR1	-9.3	-64.1	25.9
DK1	-8.3	-55.7	8.5
DK2	-8.6	-59.6	12.7
DK3	-8.3	-56.9	0.8
JRS1	-9.2	-65.0	-
JRS2	-8.7	-62.6	-
JRS3	-8.6	-61.7	0.5
HSS1	-8.0	-57.6	12.4
BS1	-9.2	-64.4	22.4
JRG1	-8.7	-60.4	-
JASG1	-9.0	-63.9	-
HSSG1	-8.4	-57.7	-

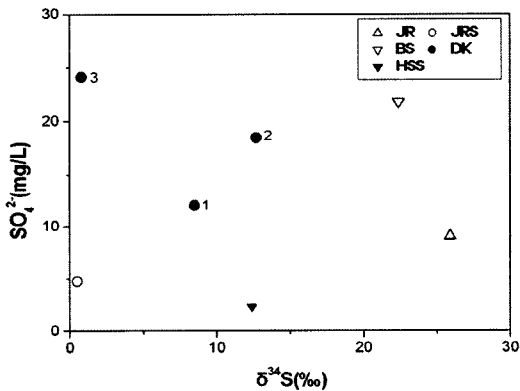


Fig. 7. Plot for SO_4 concentration versus $\delta^{34}\text{S}$ value for hot spring water and groundwater samples from the Honam area.

연구지역의 온천수에 대한 황동위원소비를 살펴보면 +0.5~+25.9‰의 넓은 범위를 보인다. 구체적으로 나누어보면, JR1과 BS1의 황동위원소비는 각각 +25.9‰, +22.4‰으로 $\delta_{34}\text{S}$ 값이 매우 크며, DK2, HSS1은 각각 +12.7‰, +12.4‰의 값을 보인다. DK1, DK3, JRS3는 +0.5~+8.5‰의 범위로 낮은 동위원소비를 보인다(Table 3).

Paik *et al.*(2000)에 의하면, 경상계 퇴적층에서 증발암(evaporite)의 존재 가능성을 제시한 바 있으며, Kaplan(1975)에 의하면 백악기 경상누층군 증발암의 황동위원소 조성은 +13~+19‰의 범위를 갖는 것으로 발표된 바 있다. Na *et al.*(1997)는 죽림 온천수의 황동위원소값이 +9.9~+28.6‰ 범위로 제시하였고, 주변 모암의 황동위원소비는 +7.4~+12.8‰의 범위로 제시한바 있다. 전주지역 강수의 황동위원소값은 0~2‰로 제시하였다.

Fig. 7는 황산염과 황동위원소비의 상관관계를 나타낸 것이다. 죽림 온천(JR1)의 경우 상대적으로 무거운 황동위원소 값을 보이고 있다. 이 값은 주변 지질 암석의 황동위원소비보다 높은 값을 보여 온천수내 황이 암석으로부터 기원한 것으로 해석하기 어렵다. 따라서 죽림 온천의 경우 높은 황동위원소비를 갖는 다른 물질과의 혼합가능성을 추론해 볼 수 있다. Na *et al.*(1997)에 의해 제안된 황의 기원을 요약하면 다음과 같다. 죽림 온천의 주 구성 암석인 백악기 퇴적암내 석고(gypsum)및 경석고(anhydrite)와 같은 황산염광물의 용해작용의 가능성이 있으며, 그리고 해수의 특징적인 원소의 함유량이 다른 해수 기원 온천수에 비해 매우 낮고, 지리적으로 내륙 위치하고 있으므로 현생 해수의 영향으로 인한 황의 기원으로 해석하기는 어렵다. 따라서 죽림 온천수에서 보여주는 높은 황동위원소비는 온천수의 형성과정에서 동위원소 분별효과와 함께 과거 퇴적분지 형성 당시 함유된 염분에 의한 혼입이 복합적으로 작용된 결과로 그 기원을 해석할 수 있다

무거운 황동위원소비를 보여주는 변산 온천(BS1)은 해수의 특징적 원소(Na, Cl, SO_4 등)들의 함유량과 온천이 해안과 근접함을 비추어 보아 해수기원의 SO_4 인 것으로 판단된다.

화순 온천(HSS1)의 황의 기원은 온천지역의 주변 암석인 백악기 퇴적암에 포함된 황산염광물(gypsum or anhydrite)의 용해와 화강암내 함유된 황철석의 용해로 인한 것으로 추정된다.

도곡 온천(DK)경우 넓은 황동위원소 범위를 보인다. DK1, DK2 시료는 주변 암석인 중성 및 염기성 화산암류의 영향을 받은 화성기원으로 해석되어지나 DK3 온천수는 낮은 $\delta^{34}\text{S}$ 값=0.8‰과 상대적으로 높은 황산염의 농도를 보여 황의 기원이 암석에 의한 영향 외 강수기원을 고려할 수 있으나 온천수내 황산염의 농도가 높고 DK1, DK2 온천공과 동일한 집수유역을 고려하면 강수의 영향으로 해석하기에는 한계가 있다. 지리산 온천(JRS3)역시 $\delta^{34}\text{S}$ 값이 0.5‰으로 낮은 값을 보이며 지리산온천은 낮은 황산염의 농도이므로 황의 기원을 강수의 영향을 해석할 수 있을 것이다.

6. 영족기체 동위원소 특성

대기, 지구표층, 지구내부에 존재하는 휘발성원소의 물질 순환과정 연구에서 영족기체는 유력한 추적자(tracer)역할을 할 수 있다(Aka *et al.*, 2000). 특히, 헬륨 동위원소비($^3\text{He}/^4\text{He}$)가 대기, 지각, 맨틀사이

Table 4. Isotopic ratios of He, Ne and Ar of hot spring water and groundwater samples collected from the Honam area.

Sample No.	$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ (10^{-6})	$^3\text{He}/^4\text{He}$ (10^{-6})	\pm (10^{-6})	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (10^{-6})	\pm (10^{-6})	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ (10^{-6})	\pm (10^{-6})	$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (10^{-6})	\pm (10^{-6})	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (10^{-6})	\pm (10^{-6})
JR1	584.0	0.407	0.016	9.771	0.005	0.02898	0.00011	0.18769	0.00039	300.26	0.42
DK1	70.9	0.0260	0.0071	9.827	0.005	0.02904	0.00008	0.18698	0.00054	292.93	0.50
DK2	37.8	0.0322	0.0036	9.550	0.008	0.02892	0.00007	0.18672	0.00044	292.28	0.50
DK3	6.49	0.0803	0.0084	9.712	0.005	0.02882	0.00006	0.18755	0.00047	295.72	0.40
JRS1	146.0	0.0394	0.0049	9.827	0.006	0.02908	0.00011	0.18912	0.00035	304.06	0.45
JRS2	30.7	0.0549	0.0048	9.799	0.005	0.02890	0.00008	0.18706	0.00061	293.68	0.56
JRS3	14.6	0.1037	0.0101	9.806	0.005	0.02898	0.00010	0.18813	0.00051	296.24	0.56
HSS1	27.0	0.0655	0.0054	9.791	0.005	0.02990	0.00017	-	-	-	-
BS1	88.7	0.0143	0.0060	9.811	0.012	0.02900	0.00006	0.18807	0.00054	295.94	0.40
JASG1	16.4	0.2772	0.0128	9.766	0.005	0.02890	0.00090	0.18707	0.00049	292.97	0.45

- : not determined

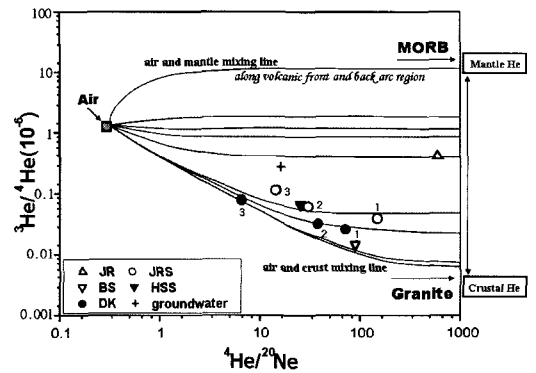
큰 차이가 있고, 이 동위원소비를 측정하여 맨틀로부터 지구표층부로 나오는 휘발성원소의 이동과정을 추적할 수 있다.

일본열도 아래 섭입하는 곳에 화산열선이 형성되어 있는데 일본열도의 화산 온천 활동은 이 화산열선보다 깊은 곳 호상열도에서 일어나고 있으며, 맨틀로부터 용출되어 나오는 영족기체 및 질소, 탄산가스 등의 화산가스와 더불어 온천가스 속에서 검출되고 있다. 이에 반해 화산열선으로부터 지각권이 섭입해 들어가는 해구쪽의 비화산지역이나 대륙지역에서 맨틀기원 영족기체의 용출은 잘 나타나지 않고 헬륨 동위원소비는 맨틀 헬륨에 비해 낮은 수치를 보이는 것이 일반적이다. 이는 지각 속에 축적되어 있는 U, Th의 α 붕괴에 의한 방사성 ^4He 이 심부맨틀로부터의 헬륨비에 비하여 많이 용출되고 있음을 의미한다(Jeong *et al.*, 2006b).

이와 같이 헬륨 동위원소비는 판의 섭입 깊이, 화산 활동과 관련이 있으며 맨틀과 지각으로부터 지표에 방출되는 휘발성원소의 경향을 알아내는데 중요한 지표에 해당된다.

본 연구에서는 온천수에 존재하는 영족기체가스의 동위원소 조성을 분석하여 영족기체의 동위원소비와 순환관계 및 온천수의 진화특성과 열원에 대해 해석을 하고자 한다. 헬륨가스의 기원지로 대기, 지각, 맨틀 세 곳의 단성분의 동위원소 조성을 가정한 모델계산을 하였고, 채취된 온천수내 영족기체의 동위원소비를 Table 4에 나타내었다.

국내에서 온천수내 영족기체 분석을 통한 휘발성원소의 기원에 대한 기존연구는 Jeong *et al.*(2004) 등에 의하여 충청지역 온천수내 영족기체 분석을 통해 헬륨가스의 기원과 그들과 온천의 수온과의 상관관계를 제시한바 있다. 또한 Jeong *et al.*(2006)는 동해안지역

**Fig. 8.** He and Ne isotopic composition of the hot spring waters and groundwaters collected from the Honam area.

온천을 대상으로 온천수내 영족기체 동위원소 특성을 비교 분석한 결과 오색 탄산온천에서 맨틀기원의 헬륨가스를 보고한바 있다. 부곡-마금산 온천의 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 비를 볼 때, 대부분의 온천수 열원은 암석내 함유된 우라늄 등 방사성원소의 붕괴에 의한 열원이 가능성이 높음이 보고되었다. 아울러 Jeong *et al.*(2006a)은 부곡-마금산 온천수는 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 비와 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 상관관계도에서 대기-지각 동일혼합선상에 도시되고, 온도와 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 사이에 밀접한 관계가 있음을 제시하였다. 이는 온천수와 냉수의 혼합관계로 해석하였다.

$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 비는 지구내부로부터 He 농도에 대한 대기기원 He의 혼합의 정도를 나타내는 지시자로 간주된다. 헬륨 동위원소 중 ^4He 는 대부분 온천시료에서 지각암석으로부터 온 것을 알 수 있다. 지각 물질 중의 존재도가 극히 적은 ^3He 의 경우 90% 이상이 상부 맨틀로부터 공급된 것이다.

Fig. 8에서는 He의 기원인 대기, 상부맨틀, 지각에 대한 기준값을 보여준다. 대기-맨틀 혼합선은 대기기원

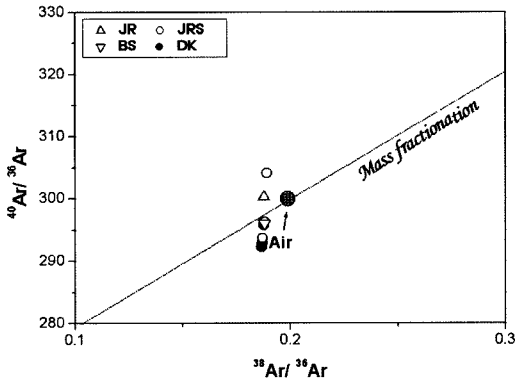


Fig. 9. Diagram showing the relative ratio of argon isotope of hot spring waters collected in the Honam area.

He, Ne과 상부맨틀기원 ($^3\text{He}/^4\text{He}=11 \times 10^{-6}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 10000$) 사이에 혼합에 대한 동위원소비의 특성을 나타내며, 대기-지각 혼합선은 대기와 지각기원 ($^3\text{He}/^4\text{He}=5 \times 10^{-6}$, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne} > 10000$) 사이에 혼합정도를 나타낸다.

연구지역 온천가스에 대한 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 비는 $0.0143 \times 10^{-6} \sim 0.407 \times 10^{-6}$ 의 범위를 보여주고, 온천수내 가스의 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 비는 대기기원인 1.4×10^{-6} 값보다 낮은 값을 보인다(Fig. 8). 이는 지각암석기원의 방사선 ^4He 이 온천수로의 유입이 우세했음을 지시한다. 지리산 온천(JRS), 도곡 온천(DK)은 온천수 시료에 따라서 서로 다른 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 비를 보인다. 이는 온천수와 천부냉수의 혼합비의 차이에 의한 것으로 해석된다.

연구지역 온천수의 모든 자료는 두 개의 혼합선(대기-맨틀, 지각-대기) 사이에 도시된다. 이는 온천수의 He, Ne 동위원소가 3개의 단성분 사이에 혼합되어 있음을 의미한다. 대부분의 시료는 지각-대기 혼합선상에 도시된다. 이는 대기기원 He 과 화강암내 U, Th의 방사성 붕괴에 의해 생성된 ^4He 이 풍부한 지각기원 He의 혼합을 의미한다. 순환수 기원의 지하수와 대기중의 He동위원소가 지하로 스며들어 혼합된 것으로 보여진다. 이들 온천수에는 맨틀기원의 He성분은 검출되지 않는다.

죽림 온천(JR) 경우 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 비가 대기기원보다 낮은 값을 보이지만 다른 온천수에 비해 대기-지각 혼합선보다 상위에 분포하고 있다. 이는 온천수내 맨틀기원의 He가스가 부분적으로 존재한다는 것을 의미한다.

Ar 동위원소비($^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 와 $^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$)는 Fig. 9에 도시하였다. 온천수내 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 동위원소비는 $292.3 \times 10^{-6} \sim 304.3 \times 10^{-6}$ 의 범위로 대기기원의 값(296.0×10^{-6})과 유사함을 보여준다. 대기기원 Ar에 대한 방사성

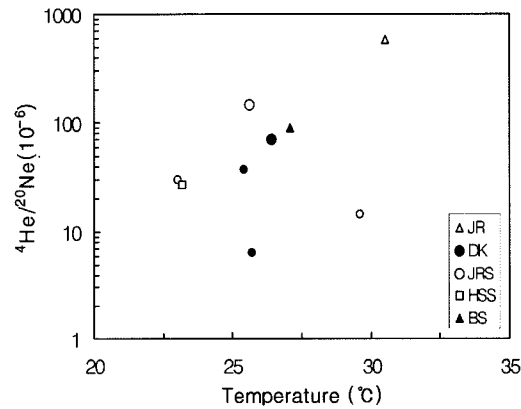
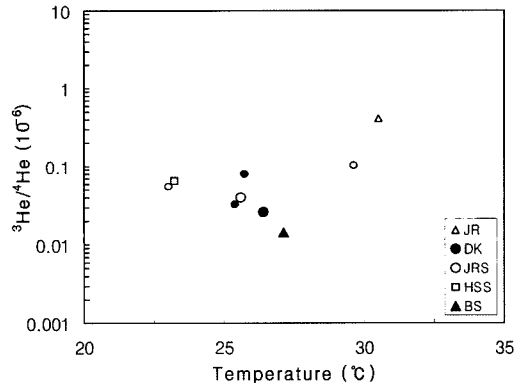


Fig. 10. Diagram showing the variation of noble gas isotopic composition as a function of temperature.

^{40}Ar 의 소량 공급과 동위원소 분별화작용 등의 작은 영향이 관찰된다.

Fig. 10은 온천수의 온도와 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 및 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 비와의 상관관계를 도시하였다. $^3\text{He}/^4\text{He}$ 와 온도와의 상관관계에서 미약하나마 정의 상관성을 보이고, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 와 온도와의 상관관계에서도 약간의 상관성을 보인다. 이는 온천수가 지하심부에 존재하는 열원에 근접하면서 순환한다는 것을 시사한다. 그러므로 연구지역 온천수의 열원은 마그마와 관계없이 방사성원소 붕괴에 의해 발생한 열과 지구구배에 따른 것으로 판단된다.

7. 결 론

호남지역 5개의 온천지역에서 채취된 9개 온천수와 3개의 지하수에 대한 화학성분, 안정동위원소 및 영족기체 동위원소 분석결과를 결론적으로 요약하면 다음과 같다.

(1) 호남지역에 분포하는 온천수는 400~650 m의 심부 암반온천수이며, 수온이 25.9~30.5°C의 범위로 우

리나라 타 온천에 비해 저온형을 보인다. pH는 7.7~9.98 범위의 약알칼리성 내지 알칼리성의 특성이며, 전기전도도는 153~746 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 의 범위를 보인다.

(2) 온천수의 화학적 유형은 Na-HCO_3 유형, Ca-HCO_3 유형, Na-Cl 유형으로 분류되고, 호남지역 온천수의 지화학적 진화는 Ca-HCO_3 에서 Ca(Na)-HCO_3 유형을 거쳐 Na-HCO_3 으로 진화한 경향을 보이며, 특히 죽림온천(JR1)의 경우 Na-HCO_3 유형의 종말점에 도시되어 진화의 마지막 단계까지 도달한 것으로 보인다.

(3) 온천수의 δD 와 $\delta^{18}\text{O}$ 값은 -55.7~-65.0‰, -8.3~-9.3‰ 범위를 가지며, 지하수는 -57.7~-63.9‰, -8.4~-9.0‰의 범위를 보인다. 호남지역의 온천수 및 지하수는 순환수 기원임을 보이고, 함양특성과 위도차에 따른 효과를 반영하는 것으로 보인다.

(4) 온천수의 황동위원소비는 +0.5~+25.9‰의 넓은 범위를 보여, 황의 기원은 해수기원, 화성기원, 퇴적기원 등 온천에 따라서 다양한 기원을 보인다. 특히 죽림 온천은 퇴적기원과 과거 퇴적분지 형성당시 함유된 염분에 의한 고해수의 혼합기원으로 해석된다.

(5) 온천수의 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 동위원소비는 0.0143×10^{-6} ~ 0.407×10^{-6} 의 범위를 보여주어, 대기 기원인 1.4×10^{-6} 값보다 낮은 값을 보인다. 이는 지각기원의 방사선 ^4He 이 온천수로의 유입이 우세했음을 지시한다. 죽림 온천수(JR1)는 다른 온천과 비교할 때 헬륨가스의 혼합비가 상이함을 보인다. 지리산온천(JRS)과 덕구온천(DK)의 온천수들은 온천공에 따라서 서로 다른 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 비를 보인다. 이는 온천수와 천부냉수의 혼합 차이에 의한 것으로 해석된다.

온천수내 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 동위원소비는 292.3×10^{-6} ~ 300.3×10^{-6} 의 범위로 대기기원의 값과 유사하다. 대기기원 Ar에 대한 방사성 ^{40}Ar 의 소량 공급과 동위원소 분별화작용 등의 작은 영향이 관찰된다.

(6) 온천수의 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 동위원소비와 온도의 상관관계, $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ 비와 온도의 상관관계를 볼 때 호남지역 온천수는 심부에 존재하는 열원에 근접하면서 순환한다는 것을 알 수 있다. 그러므로 연구지역 온천수의 열원은 마그마와 관계없이 방사성원소 붕괴에 의해 발생한 열과 지온구배에 따른 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2004-000-10759-0)지원에 의해 수행되었으며 이에 감사한다.

참고문헌

- Aka, F.T., Kusakabe, M., Nagao, K. and Tanyileke, G., (2000). Noble gas isotopic compositions and water/gas chemistry of soda springs from the islands of Bioko, So Tom and Annobon, along with Cameroon Volcanic Line, West Africa. *App. Geochem.*, v. 16, p. 323-338.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Durham, 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 variations in meteoric water, *Science*, v. 133, p. 1702-1703.
- Epstein, S. and Mayeda, T.K. (1953) Variation of the $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ratio in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 4, p. 213-224.
- Hem, J.D. (1992) Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 4rd ed., US Government printing office, Washington, 326p.
- Jeong, C.H., Kim, T.K., Kim, C.S. and Kim, S.J. (1997) Reaction path modelling on geochemical evolution of groundwater and formation of secondary minerals in water-gneiss reaction system. *J. Minr. Soc. Korea*, v. 10, p. 33-44.
- Jeong, C.H., Nagao, K., Kim, K.H., Park, J.S., Sumino, H. and Ahan, S.W. (2006a) Geochemical evolution of Magumsan and Bugok geothermal waters in South Korea: Interrelationship among chemical composition, stable isotopes and noble gas isotopes. Annual Meeting of the society of resource geology in Japan, Tokyo University, p. 23.
- Jeong, C.H., Nagao, K., Kim K.H., Sumino, H, Park, J.S., Lee, J.I., Hur, S.D., Koh, Y.K., Choi, H.K., Ahn, S.W., Hur, H.S. and Park, C.H. (2006b) Geochemical evolution, heat source and noble gas of hot spring, geothermal water and geological environment, 22th joint symposium of KSEEG and KSG, p. 119-136.
- Jeong, C.H., Park, J.S., Nagao, K., Sumino, K., Kim, K.H., Hur, S.D., Lee, J.I., Koh, Y.K. and Park, C.H. (2004) Hydrochemistry and origin of noble gases of hot spring water in Korea : Daejeon-Chungcheong area. annual meeting(autumn season) of KoSSGE, p. 115-118.
- Joe, B.U., Yun, U. and Song, Y.H. (2006) Hydrogeochemistry of deep geothermal water in Heunghae, Pohang by pumping test. *J. of Kor. Soc. soil and groundwater environ.*, v. 11, p. 20-30.
- Kaplan, I.R. (1975). Stable isotopes as a guide to biogeochemical processes. *Proc. R. Soc. London*, v. 189, p. 183-211.
- Kendall, C. and Coplen, T.B. (1985) Multi-sample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. *Anal. Chem.* v. 57, p. 1438-1440.
- Kim, B.K. and Park, B.K. (1966) Explanatory note of the Dongbok sheet (1:50,000), Korea national geologic survey, 33p.
- Kim, G.Y., Koh, Y.K., Kim, C.S., Bae, D.S. and Park, M.E. (2000) Geochemical studies of geothermal waters in Yusung geothermal area, *J. of Kor. soc. of groundwater and environ.* v. 7, p. 32-46.
- Kim, K.H. and Nakai, N. (1981). A study on hydrogen,

- oxygen and sulfur isotopic ratios of the hot spring waters in South Korea. *Geochem. Jour.* v. 15, p. 6-16.
- Kim, K.H. and Nakai, N. (1988) Isotopic composition of precipitation and groundwaters in south Korea. *J. of the Geological Soc. of Korea*, v. 24, p. 39-46.
- Koh, Y.K., Kim, C.S., Bae, D.S. and Lee, D.I. (2000) Hydrochemistry and environmental isotope studies of the deep groundwater in the Munkyeong area. *Eco. environ. geo.*, v. 33, p. 469-489.
- Koh, Y.K., Yun, S.T., Kim, C.S., Bae, D.S. and Park, S.S. (2001) Geochemical evolution and deep environment of geothermal waters in the Bugok area: reconstruction on the origin of sulfate-type geotherma water. *Eco. environ. geo.*, v. 34, p. 329-343
- Koh, Y.K., Yun, S.T., Kim, C.S., Choi, H.S. and Kim, K.Y. (1999) Geochemical evolution of CO₂-rich groundwater in the Jungwon area. *Eco. environ. geo.*, v. 32, p. 469-483.
- Kusakabe, M., Ohwada, M., Satake, H., Nagao, K. and Kawasaki, I. (2003) Helium isotope ratios and geochemistry of volcanic fluids from the Norikura Volcanic Chain, central. *Economic Geologists*, v. 10, p. 75-89.
- Lee, B.J., Kim, J.C., Kim, Y. B., Cho, D.R., Choi, H.I., Jeon, H.Y. and Kim, B.C. (1997) Explanatory note of the Gwangju sheet, Korea resource research institute, 82p.
- Lee, J.R. (2003) A study on hydrogeology of Hwasun hot spring in Jeonnam Province, Busan University MS thesis, 75p.
- Matsuda, J., Amari, S. and Nagao, K. (1999) Purely physical separation of a small fraction of the Allende meteorite highly enriched in noble gases. *Meteoritics and Planet. Sci.*, v. 34, p. 126-136.
- Na, C.K., Lee, M.S., Lee, I.S., Park, H.Y. and Kim, O.B. (1997) Hydrochemical and isotopic properties of the thermal spring water from Chonju Jurim district, Korea. *Econ. Environ. Geol.*, v. 30, p. 25-33.
- Nagao, K., Okazaki, R., Sawada, S. and Nakamura, N., (1999) Noble gases and K-Ar ages of five Rumuruti chondrites Yamato(Y)-75302, Y-791827, Y-793575, Y-82002, and Asuha-881988. *Antarct. Meteorite Res.*, v. 12, p. 81-93.
- Nakamura, T., Nagao K., Metzler, K. and Takaoka, N., (1999). Heterogeneous distribution of solar and cosmogenic noble gases in CM chondrites and implications for the formation of CM parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 63, p. 257-273.
- Nordstrom, D.K., Limdbloom, S., Donahoe, R.J. and Barton, C.C. (1989) Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 53, p. 1741-1755.
- Okazaki, R., Takaoka, N., Nagao, K., Sekiya, M. and Nakamura, T. (2001) Nobles gas-rich chondrules in an enstatite chondrites. *Nature*, v. 412, p. 795-798.
- Osawa, T. and Nagao, K. (2002a) On low noble gas concentrations in Antarctic micrometeorites collected from Kuwagata Nunatak in the Yamate meteorite ice field. *Antarct. Meteorite Res.*, v. 15, p. 165-177.
- Osawa, T. and Nagao, K. (2002b) Nobles gas compositions of Antarctic micrometeorites collected at the Dome Fuji Station in 1996 and 1997. *Meteorit. Planet. Sci.*, v. 37, p. 911-936.
- Osawa, T., Nagao, K., Nakamura, T. and Takaoka, N. (2000) Nobles gas measurement in individual micrometeorites using laser gas-extraction system. *Antarctic Meteorite Res.*, v. 13, p. 322-341.
- Paik, I.S., Kim, H.J., Lee, J.D., Kim, I.S., Kim, J.S. and Moon, B.C. (2000) Comparative sedimentology for the lacustrine deposits of the Upper Gyeongsang Supergroup in the Southeastern Gyeongsang basin, Korea. *J. of Korean Earth Science society*, v. 21, p. 423-436.
- Piper, A. M. (1994). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of American Geophysical Union*, v. 29, p. 413-421.
- Savage, D., Cave, M.R., Milodowski, A.E. and Geoge, I. (1987) Hydrothermal alteration of granite by meteoric fluid: an example from the Carmellis granite, united Kingdom. *Contri. Miner. Petrol.* v. 96, p. 391-405.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M. and Kaplan, I.R. (1983). Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sul-fur, hydrogen, nitrogen, In: Schopf, J.W.(ed) *Earth's earliest biosphere: Its origin and evolution*. Princeton Univ. Press, p. 149-186
- Song, Y.H., Kim, H.C. and Lee, S.K. (2006) Geothermal research and development in Korea, *Eco. environ. geo.*, v. 39, p. 485-494.
- Sung, K.Y., Park, M.E., Koh, Y.K. and Kim, C.S. (2001) Evolution and origin of the geothermal waters in the Busan area, Korea: I. cooling and dilution by groundwater mixing after heated sea water-rock interaction, *Eco. environ. geo.*, v. 34, p. 447-460.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) Thennal decomposition of bahum sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements, *Anal. Chem*, v. 55, p. 985-987
- Yun, S.T., Koh, Y.K., Kim, C.S. and So, C.S. (1998) Geochemistry of geothermal waters in Korea: Environmental isotope and hydrochemical characteristics, I. Bugok area. *Econ. Environ. Geol.*, v. 31, p. 185-199.
- Yun, U. and Joe, B.U. (2005) Geochemistry of geothermal zone in Heunghae area, *J. of Kor. soc. of soil and groundwater enviro.*, v. 10, p. 45-55.