

조정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소

Geochemical Studies of CO₂-rich Waters in Chojeong area II. Isotope Study

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

요약 : 충북 조정지역에서 산출되는 탄산수는 낮은 pH(5.0-5.8), 높은 이산화탄소분압(about 1 atm, Pco₂) 및 높은 총용존이온함량(<989 mg/L, TDS)을 보이며, 화학적으로 Ca-HCO₃ 유형을 갖는 특징을 보인다. 산소, 수소안정동위원소 및 삼중수소 결과에 따르면 조정탄산수는 천수기원이며, 지표수나 천층지하수와 상당히 혼합된 특성을 보여준다. 탄소동위원소결과($\delta^{13}C_{\Sigma CO_2}$)는 탄산수(-8.6~-5.3‰, $\delta^{13}C$)는 심부기원으로부터 유래된 특성을 보여주며, 화강암지역 일반지하수(-14.4~-6.8‰, $\delta^{13}C$)는 탄산수의 영향을 받았으며, 변성퇴적암지역 일반지하수(-17.9~-15.2‰, $\delta^{13}C$)는 토양기원탄소와 방해석과의 반응에 의해 조절된 특성을 보여준다. 황동위원소특성($\delta^{34}S_{SO_4} = +3.5 \sim +11.3\%$)은 탄산수와 지표수와의 혼합과정을 뒷받침해준다. 스트론튬동위원소비($^{87}Sr/^{86}Sr$)는 탄산수(0.7138-0.7156)는 천매암중의 방해석(0.7281-0.7346) 또는 부악광산의 방해석(0.7184)과의 반응과는 무관함을 보여준다. 또한 질소동위원소($\delta^{15}N_{NO_3}$)를 통하여 탄산수에 높은 함량의 질산염(최대 55.0 mg/L, NO₃) 기원으로서는 비료와 축산분뇨임을 확인할 수 있었으며, 질소순환과정에서 탈질산화작용이 수반되었을 가능성을 보여준다. 조정지역 탄산수에 대한 수리화학자료와 각종 동위원소자료를 근거로 조정지역 탄산수에 대한 가능한 지화학적 진화모형을 설정하였다. 탄산수는 심부기원의 CO₂의 공급으로 형성된 탄산수가 화강암과의 반응을 통해서 진화되었으며, 이러한 탄산수는 천부로 상승하는 과정에서 지표기원의 지하수와 상당히 혼합되어 형성되었음을 지시한다.

Abstract : The CO₂-rich waters in the Chojeong area are characterized by low pH (5.0-5.8), high CO₂ pressure (about 1 atm) and high amounts of total dissolved ions (up to 989 mg/L) and chemically belong to Ca-HCO₃ type. The oxygen, deuterium and tritium isotope data indicate that the mixing process between CO₂-rich water and surface water and/or shallow groundwaters and also suggest that the CO₂-rich water has been derived from meteoric waters. According to $\delta^{13}C$ values (-8.6~-5.3‰), the CO₂ in the water is attributed from deep seated CO₂ gas. The high dissolved carbon (-14.4~-6.8‰, $\delta^{13}C$) in groundwater of the granitic terrain might be affected by CO₂-rich water, whereas the dissolved carbon (-17.9~-15.2‰, $\delta^{13}C$) in groundwater of the metamorphic terrain is likely controlled by soil CO₂ and from the reaction with calcite in phyllite. Sulfur isotope data (+3.5~-11.3‰, $\delta^{34}S_{SO_4}$) also support the mixing process between CO₂-rich water and shallow groundwater. Strontium isotopic ratio ($^{87}Sr/^{86}Sr$) indicates that the CO₂-rich water (0.7138-0.7156) is not related to vein calcite (0.7184) of Buak mine or calcite (0.7281-0.7346) in phyllite. By nitrogen isotope ($\delta^{15}N_{NO_3}$) the sources of nitrogen (up to 55.0 mg/L, NO₃) in the CO₂-rich water are identified as fertilizer and animal manure. It also indicates the possibility of denitrification during the circulation of nitrogen in the Chojeong area. The possible evolution model of the CO₂-rich water based on the hydrochemical and environmental isotopic data was proposed in this study. The CO₂-rich waters from the Chojeong area were primarily derived from the reaction with granite by supply of deep seated CO₂, and then the CO₂-rich water was mixed and diluted with the local groundwater.

서론

조정 지역은 국내에서 탄산수 산출지로서 유명한 곳으로 손꼽히는 지역이며, 최근에는 먹는 샘물 개발과 관련하여 많은 지하수개발업체가 집중되어 있다. 조정 지역 탄산수는 일반적인 물-암석반응의 결과로 생성된 지하수와는 다른 여러 가지 복잡한 지구화학적 진화과정을 겪은 물이다. 조정 탄산수는 낮은 pH, 높은 산화조건, 낮은 용존산소, 높은 알칼리도, 높은 Ca

함량 및 낮은 SO₄ 함량으로 특징 지워질 수 있다(고용권 외, this issue, 1999a)

국내에서 지하수에 대한 지구화학적 연구들이 꾸준히 증가하고 있지만, 아직까지는 기반암별 지질특성에 따른 지하수에 대한 지구화학적 특징들, 즉 일반적인 용존 이온들의 성분, 함량 및 거동특성 등에 대한 연구가 주를 이루고 있다(이종운 외, 1997, 이재영 외, 1998; 윤성택 외, 1998; Koh et al., 1998). 지하수의 지구화학적 진화과정은 다양한 요인들에 의해 변화하게 되며, 결국 복잡한 진화경로를 갖는 탄산수에 대한 형성 과정을 이해하는데 있어 화학분석결과관망으로는 대부분의 용질

* 한국원자력연구소(Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yuseong, Taejon 305-600, Korea)

들의 비보전성 때문에 해석에 어려움이 따르게 된다. 그러나 다양한 동위원소 추적자들은 주요 용질의 기원, 지하수의 혼합과정, 체류시간, 함양지역 및 지하수의 유동체계 등을 파악하는데 효과적으로 이용될 수 있다. 하지만 국내에서 이러한 다양한 동위원소 추적자들 중 산소 및 수소동위원소 연구결과는 몇몇 연구에서만 소개된 바 있으며, 탄소 및 황동위원소 연구결과(Choi, 1998; Yun et al., 1998; 고용권 외, 1999b)는 극소수에 불과하고, 특히 스트론튬과 질소동위원소 연구는 전무하다.

물을 구성하는 산소와 수소의 동위원소인 ^{18}O , ^2H , ^3H 는 지하수의 가장 이상적인 추적자로서, 물의 기원, 체류시간 및 함양지역 추적연구에 결정적인 자료를 제공할 수 있다(IAEA, 1978, 1981). 탄소 및 황동위원소는 물-암석 상호반응에 따른 지하수내 탄소와 황의 기원을 지시하며, 산화-환원반응 및 혼합 등의 지시자로서 활용될 수 있다(Fritz and Fontes, 1980; 1986; 1989). 스트론튬동위원소비($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)는 물-암석 반응에서 동위원소분별작용이 일어나지 않으며, Sr을 함유하는 광물로의 침전이나 양이온 교환반응 등에 의해서 변하지 않는 특성 때문에 지하수의 수리지질 및 수리화학연구에 스트론튬동위원소가 활발히 적용되고 있다(Bergelson et al., 1999; Singh et al., 1998; Bullen et al., 1996; Johnson and DePalo, 1994; Chaudhuri and Clauer, 1993). 또한 질소동위원소는 질소오염원의 추적에 유용하게 이용되고 있다(Fritz and Fontes, 1980; 1986; Mariotti et al., 1988). 따라서 본 연구에서는 초정지역 탄산수에 대한 지구화학적 연구의 일부로 다양한 동위원소추적자들의 적용을 시도하였다. 즉, 본 논문에서는 이미 제시된 수리화학적 특성자료(고용권 외, 1999a)와 다양한 환경동위원소(^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{34}S , ^{15}N , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 연구결과를 결부시켜 초정 탄산수에 대한 지하수의 기원, 물-암석반응, 산화-환원반응, 체류시간, 혼합과정 및 오염과정 등을 밝혀, 궁극적으로 초정 탄산수에 대한 수문지구화학적 성인모델을 제시하고자 하였다.

지형 및 지질개요

연구지역의 지질은 주로 육천변성대에 속하는 시대미상의 퇴적기원 변성암류와 이를 관입한 유라기 화강암류 및 백악기의 산성 암맥, 그리고 신생대 제 4기 충적층으로 이루어져 있다(Figure 1 in 고용권 외, this issue, 1999a). 연구지역의 지형적 특징은 초정 탄산수가 산출되는 지역의 북동부지역에는 비교적 풍화에 강한 육천층군의 변성퇴적암으로 이루어진 험준한 산악지형이 발달되어 있으며, 주로 화강암류로 이루어진 초정 탄산수의 중심부는 차별침식에 의하여 비교적 낮은 구릉지를 형성하고 있다. 변성퇴적암류는 규질 편암층, 석회질 천매암층, 사질 천매암층 등으로 구성되며, 화강암류로는 연구지역의 북부인 초정리 일대에 저반상으로 넓게 분포하는 반상화강암과 흑운모화강암이 있으며 이들은 변성퇴적암류들을 관입하고 있다(이종혁과 김정환, 1971). 구녀산지역에는 결정질 석회암층이 부악광산일대에 소규모로 분포하기도 한다. 화강암의 관입 당시 광화작용을 받아 형성된 집축교대광상인 부악광산이 구녀산 북동쪽지점에 부존하고 있다.

시료채취 및 분석방법

수리화학분석을 위한 시료채취와 함께 분석목적에 따라 동위원소분석용 시료를 대부분 현장에서 전처리과정을 거친 후 채취하였다. 삼중수소 분석시료를 제외한 모든 시료를 셀룰로스 질산염 막필터($0.45\ \mu\text{m}$)로 여과하였다. 산소 및 수소 동위원소분석용 시료는 60 ml, 삼중수소분석용은 1,000 ml, 스트론튬용은 100 ml, 질소동위원소용은 질산성질소함량에 따라 1,000 ml 내지 5,000 ml를 채취하였다. 물시료내 용존 탄소동위원소 분석을 위하여 질소가스로 퍼징한 중류수를 BaCl_2 로 포화시킨 후, 초고순도 암모니아가스(Matheson USA, Anhydrous ammonia)로 다시 퍼징한 시약을 이용하여 현장에서 시료채취 즉시 BaCO_3 침전물을 획득하였다. 황동위원소분석용 시료는 pH를 4.0으로 유지한 후, BaCl_2 를 첨가하여 BaSO_4 를 획득하여 분석하였다.

삼중수소분석을 위한 모든 시료는 증류한 후, 시료 600 g을 20 g까지 전기적인 농축과정을 거쳤다. 질소동위원소용 시료는 HgCl_2 (7.3 g per 100 ml)을 첨가하여 미생물에 의한 동위원소 분별작용을 방지하였다. 각 분석목적에 맞게 채취된 시료는 아이스박스와 냉장고를 이용하여 운반 및 저장한 후 분석하였다.

산소, 수소 및 탄소안정동위원소 분석은 한국원자력연구소내 안정동위원소분석기(Model VG SIRA II 및 Micromass Optima)를 이용하였으며, 삼중수소는 한국원자력연구소내 액체섬광계측기(Model Packard Tricarb 2775SL/TR)로 분석하였다. 황동위원소분석은 중국 지질광상연구소의 질량분석기(Model Finnigan MAT 230C)를 이용하였으며, 스트론튬 동위원소비는 기초과학지원연구소내 열이온화질량분석기(Model VG Sector 54-30)를 이용하여 수행하였다. 질소동위원소분석은 Canada의 University of Waterloo내 환경동위원소실험실에서 질량분석기(모델 VG PRISM)를 이용하여 수행하였다.

결 과

초정 지역에서는 다양한 유형의 자연수들이 산출되며, 이들 자연수에 대한 유형분류는 고용권 외(this issue, 1999a)에 의하여 이산화탄소함유량에 따라 탄산수, 일반지하수 그리고 지표수로 나눈 유형을 따랐으며, 본 논문에서도 이 유형에 따라 각 유형의 물에 대한 동위원소적 특징들을 기술하였다.

산소 및 수소안정동위원소

초정지역 지표수, 일반지하수 및 탄산수에 대한 $\delta^{18}\text{O}$ 및 δD 의 분석결과가 Table 1에 정리되어 있으며, $\delta^{18}\text{O}$ 와 δD 의 상관관계는 Figure 1에 도시되어 있다. 산소동위원소조성은 탄산수는 -8.5~-8.2‰, 일반지하수는 -9.0~-6.3‰, 그리고 지표수는 -8.9~-7.9‰ 값을 보이며, 수소동위원소조성은 탄산수, 일반지하수, 지표수가 각각 -62.9~-58.2‰, -69.4~-48.2‰, -64.0~-52.5‰의 값을 보인다. 초정 탄산수의 경우 동위원소조성은 매우 좁은 범위에 속하지만, 일반지하수나 지표수에 비해 뚜렷한 차이점을 보이지 않는다. 이는 두가지 가능성을 보여준다. (1) 탄산수를 형성하는 지하수의 함양지역이 초정지역과 고도가 유사한 지역이었을 경우이고, (2) 초정지역 탄산수가 심부에서 형

Table 1. Isotopic compositions of water samples from the Chojeong area

Sample No.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	δD (‰)	Tritium (TU)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ (‰)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ (‰)	$\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Precision $\pm 0.1\text{‰}$ $\pm 1.5\text{‰}$ $\pm 0.3\text{TU}$ $\pm 0.1\text{‰}$ $\pm 0.1\text{‰}$ ± 0.000006 $\pm 0.2\text{‰}$							
<i>CO₂-rich water</i>							
CJ-1	-8.3	-58.2	6.0	-5.3	5.2	0.714621	8.8
CJ-2	-8.4	-60.2	7.9	-6.8	5.8	-	7.3
CJ-3	-8.5	-60.7	7.5	-6.6	6.4	-	-
CJ-4	-8.3	-58.9	7.6	-5.3	7.0	-	-
CJ-5	-8.4	-62.9	7.9	-7.7	5.6	-	6.8
CJ-6	-8.4	-58.2	7.7	-6.6	5.8	-	-
CJ-7	-8.3	-58.2	5.0	-6.7	8.8	-	-
CJ-8	-8.2	-61.2	8.0	-6.2	4.5	0.715588	-
CJ-9	-8.3	-59.7	6.8	-7.2	7.1	-	6.2
CJ-15b	-8.3	-59.5	7.5	-8.6	3.5	-	-
CJ-15c	-8.4	-59.3	8.1	-6.8	5.3	0.713936	-
CJ-15d	-8.5	-59.8	7.2	-	-	-	-
CJ-19	-8.5	-60.9	4.6	-7.8	-	0.713842	-
<i>Low CO₂ groundwater</i>							
CJ-10	-8.3	-60.0	6.8	-10.1	4.3	-	-
CJ-11	-8.1	-59.1	7.4	-11.2	5.2	-	-
CJ-12	-8.1	-54.1	6.1	-10.7	6.0	-	9.2
CJ-13	-8.7	-60.0	8.5	-20.0	7.4	0.726039	2.6
CJ-15a	-8.5	-59.0	8.4	-10.5	-	-	-
CJ-16a	-7.6	-53.6	14.9	-14.4	-	-	-
CJ-16b	-8.0	-60.0	13.7	-14.1	-	-	-
CJ-16c	-8.3	-60.7	15.2	-10.0	11.0	-	-
CJ-17a	-6.3	-48.2	15.4	-12.0	-	-	-
CJ-17b	-6.6	-51.7	14.9	-10.1	-	0.713336	-
CJ-17c	-6.7	-49.2	10.1	-10.4	11.3	-	-
CJ-18a	-8.5	-62.8	1.9	-9.5	-	-	-
CJ-18b	-8.6	-63.0	0.6	-7.3	-	-	-
CJ-18c	-8.7	-69.4	0.3	-6.8	9.9	0.714130	-
CJ-20a	-8.3	-57.7	3.6	-15.2	-	-	-
CJ-20b	-8.1	-59.9	4.1	-16.8	-	-	-
CJ-20c	-8.3	-59.4	7.0	-15.3	9.0	0.732863	-
CJ-21a	-7.9	-60.0	7.9	-17.9	-	-	-
CJ-21b	-8.1	-57.4	9.3	-15.8	6.9	-	-
CJ-22a	-8.5	-58.5	6.8	-17.7	-	-	-
CJ-22b	-8.4	-58.8	7.9	-16.8	-	-	-
CJ-22c	-8.4	-60.6	3.5	-17.9	7.2	0.723024	-
CJ-24	-9.0	-65.4	-	-13.5	-	-	-
CJ-26	-8.4	-58.9	-	-14.8	-	-	-
<i>Surface water</i>							
CJ-14	-7.9	-52.5	10.5	-15.6	-	0.713378	-
CJ-23	-8.9	-64.0	-	-11.6	-	-	-
CJ-25	-8.1	-59.7	-	-	-	-	-

성된 후 천부로 상승하는 과정에서 주변지하수와 심하게 혼합되었을 경우이다. (1)의 경우 초정 탄산수가 인접한 부악광산의 황화광물의 산화반응과 탄산염광물의 용해작용에 의해 형성되었을 가능성이 있지만, 탄산수의 화학적 특성 자료에 의하면 황화광물과 탄산염광물의 반응으로 탄산수의 형성과정을 해석하기에는 무리가 있다(고용권 외, 1999a). 오히려 탄산수는

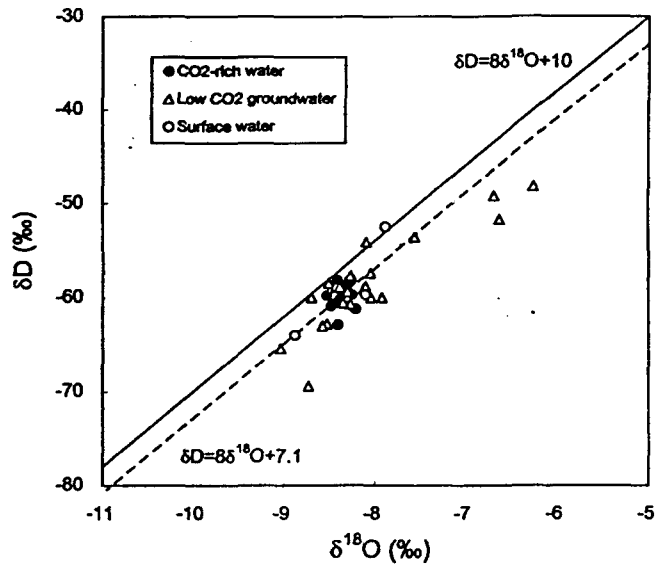


Figure 1. $\delta^{18}\text{O}$ versus δD diagram of water samples from the Chojeong area compared to those of local meteoric water ($\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 7.1$).

지표기원인 NO_3 를 다량 함유하고 있고, 탄산수와 일반지하수의 화학조성이 점이적으로 변화된다는 점등은 (2)의 가능성을 뒷받침하고 있고, 또한 사장석과 이산화탄소의 반응 모델링은 혼합작용이 수반되었을 때 초정탄산수의 지화학특성을 타당성 있게 설명해 주고 있다(고용권 외, 1999a).

초정지역 모든 물시료는 세계적인 천수선에서 약간 오른쪽으로 치우쳐 도시 되어 모두 천수 기원임을 보여준다(Figure 1). 탄산수의 동위원소조성이 천수선에서 오른쪽으로 치우쳐 도시(oxygen-shift)되는 경우는 물-암석반응이 동위원소적으로 평형에 도달하여 광물내의 동위원소적으로 무거운 산소가 탄산수 내로 유입되었거나 또는 탄산가스의 용탈로 인해 동위원소적으로 가벼운 산소가 대기중으로 유출되어 기인될 수 있다. 그러나, 지표수나 일반지하수의 동위원소조성이 탄산수와 함께 모두 천수선에서 오른쪽으로 치우쳐 군집을 이루고 있어 이의 가능성은 희박하다. 즉, 이러한 oxygen-shift는 초정지역 천수의 지역적인 특징인 것으로 판단된다. 따라서 증발작용을 받은 것으로 사료되는 시료를 제외한 초정지역의 물시료의 산소 및 수소동위원소 분석결과로부터 초정지역 Local Meteoric Water Line에 대한 산소 및 수소동위원소의 상관관계로 $\delta\text{D} = 8.0 \delta^{18}\text{O} + 7.1$ 식을 제시할 수 있다.

심부지하수(심도 150 m, 시료 C-24)의 경우, $\delta^{18}\text{O}$ 값이 9.0‰로 동위원소의 고도효과(약 1.9‰/100 m, 180; 김규한과 中井信之, 1988)를 고려할 때, 지형적으로 함양지역이 초정지역에 비해 200-400m 상부인 지역(예: 속리산, 1,058 m.s.l.)인 것으로 생각될 수 있다. 시료 C-17의 경우 비교적 높은 동위원소조성($\delta^{18}\text{O} = -6.7 \sim -6.3\text{‰}$, $\delta\text{D} = -69.4 \sim -62.8\text{‰}$)을 보이는 바, 산소 및 수소의 상관관계는 증발작용에 기인한 것을 보여준다(Figure 1). 즉, C-17 지하수는 주변 저수지에서 활발히 증발작용을 받은 지표수가 유입된 것으로 사료되지만, 수리화학자료에서는 이러한 특징들이 나타나지 않는다.

삼중수소

삼중수소는 장기적인 모니터링을 통하여 지하수의 연대측정을 가능케 하며, 삼중수소분석결과는 그 자체만으로도 지하수의 체류시간에 대한 함축적인 의미를 갖고 있다. 초정지역 삼중수소의 분석결과가 Table 1에 정리되어 있다. 분석결과에 따르면, 탄산수의 삼중수소함량은 4.6~8.1 TU로 비교적 좁은 범위에 속하지만, 일반지하수는 0.3~15.4 TU로 매우 넓은 범위를 나타낸다. 지표수는 10.5 TU 값을 갖는다. 탄산수의 삼중수소함량과 이산화탄소분압과의 상관관계는 삼중수소함량이 증가할수록 점진적으로 P_{CO_2} 값이 감소하는 경향을 보여준다(Figure 2a). 이는 탄산수와 주변지하수와의 혼합작용이 진행되었음을 지시한다. 지표기원인 질소함량이 높은 탄산수가 대체로 높은 삼중수소함량을 보여(Figure 2b) 이 역시 탄산수의 혼합작용을 나타낸다. 즉, 낮은 삼중수소함량을 갖는 탄산수가 천부환경에 있는 지하수와 혼합된 특성을 보여준다. 탄산수의 낮은 삼중수소함량은 탄산수가 심부로 순환되었음을 지시하여 준다. 천부지하수와 혼합되기 이전 심부탄산수의 삼중수소함량을 0 TU로 본다면 초정지역 탄산수와 천부지하수(약 8 TU)와의 혼합비는 최소 1:1로 추정할 수 있다. 또한 탄산수가 심

부로 순환하는 지하수로부터 형성되었다면, 산소 및 수소안정동위원소 조성은 충전고도효과를 보여주어야 하나, 주변 지하수와 유사한 것으로 보아 혼합정도는 매우 높았을 것으로 보인다.

탄산수가 좁은 범위의 삼중수소함량을 갖는 반면, 일반지하수의 삼중수소 함량은 매우 다양한 값을 보여준다. 탄산수가 밀집된 지역(Sample no. C-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)과는 달리 지하대수층이 서로 고립(isolated)된 특성을 보여준다. 시료 C-18의 경우는 삼중수소 값이 거의 0TU를 나타내고 있어 함양 시기가 1950년대 이전에 충전되었음을 반영하며, 가장 인접한 시료 C-17와는 산소 및 수소안정동위원소와 함께 매우 상이한 특성을 보여준다. 또한 질소함량(0 mg/L)도 매우 낮은 값을 보여주고 있어, 이러한 설명을 뒷받침한다.

탄소동위원소

물시료에 대한 탄소동위원소 조성은 Table 1에 기재되어 있다. 초정지역 물시료들에 대한 용존탄소의 탄소동위원소 값은 -20.0~-5.3‰로 매우 넓은 분포를 보이지만(Table 1), 탄산수, 일반지하수 및 지표수는 각각 -8.6~-5.3‰, -20.0~-6.8‰, -15.6~-11.6‰ 값을 보여주고 있어 서로 다른 탄소기원 또는 다른 진화과정을 겪었음을 지시한다(Table 1 and Figure 3).

탄소동위원소결과를 통하여 수리화학 연구(고용권 외, 1999a)에서 제시된 이산화탄소의 기원에 대한 해석을 확인할 수 있다. 탄소의 기원으로서 대기, 유기물과의 반응, 탄산염광물과의 반응, 심부기원의 이산화탄소 등을 고려할 수 있다. 높은 이산화탄소를 함유한 탄산수($P_{CO_2}=1$ atm, $\delta^{13}C = -8.6\sim-5.3\%$)의 탄소의 기원으로 대기($P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, $\delta^{13}C = -8.6\sim-5.3\%$; Hoefs, 1987)와 유기물과의 반응을 명확하게 배제할 수 있다. 유기물에 의한 호흡 및 분해를 통해서 방출된 CO_2 의 $\delta^{13}C$ 값은 -30~

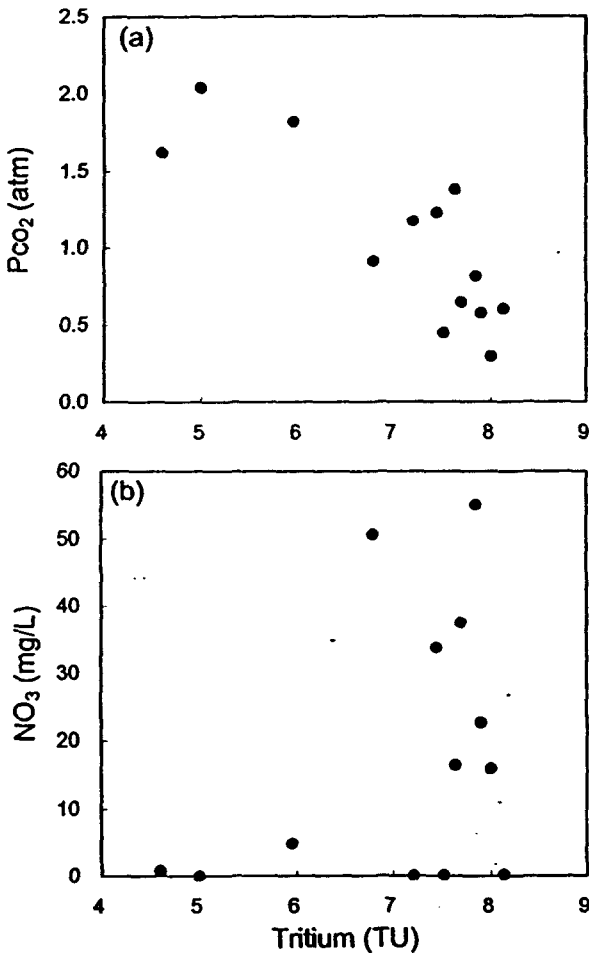


Figure 2. Log P_{CO_2} (atm) and NO_3 (mg/L) versus tritium contents of the CO_2 -rich water samples from the Chojeong area.

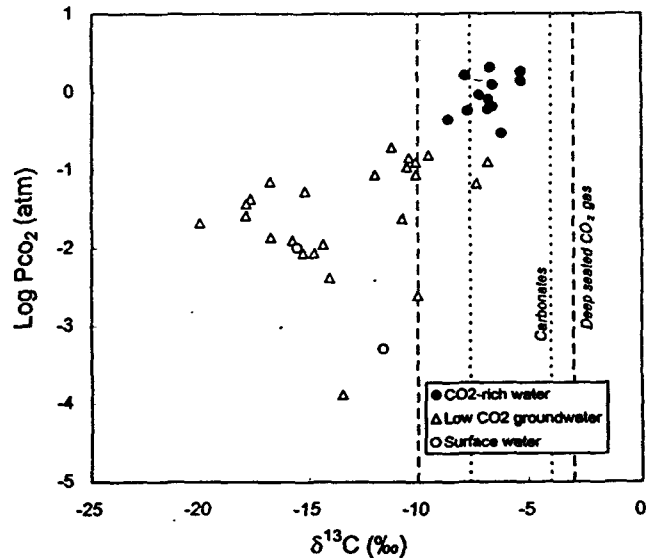
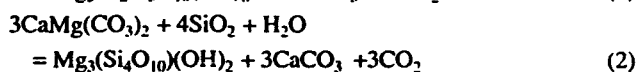
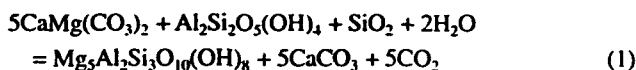


Figure 3. $\delta^{13}C$ versus P_{CO_2} of water samples from the Chojeong area. Each boxes are also showing the $\delta^{13}C$ ranges of deep CO_2 (Deines and Gold, 1973; Anderson, 1987) and of calcites from the Buak mine and phyllite, respectively.

-20%의 범위를 갖는 것으로 알려져 있다(Surdam et al., 1989; Kharaka et al., 1986). 또한 수리화학연구에서 설명된 바와 같이 초정지역 탄산수의 기원으로서 방해석($\delta^{13}\text{C}=-7.6\sim-7.0\%$)의 용해반응은 배제할 수 있다(Table 2, 고용권 외, 1999a). 한편 후술하겠지만 스트론튬동위원소결과도 초정 탄산수가 탄산염 광물과의 반응과는 무관함을 보여주고 있다.

결국 초정탄산수의 기원은 심부기원으로 해석할 수 밖에 없다. 심부기원으로서의 속성 또는 변성작용에 의한 CO_2 와 마그마기원의 CO_2 를 고려할 수 있다. 속성작용에 의한 탄소의 기원은 약 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 아래 (1)식과 같은 점토광물과 탄산염광물의 반응으로 설명되어 지고(Hutcheon and Abercrombie, 1990; Hutcheon et al., 1980; 1990; McDowell and Paces, 1985), 변성작용에 기인한 탄소의 생성은 약 450°C 에서 (2)식과 같은 규산염광물과 탄산염광물과의 반응으로 설명되어 진다(Barnes, 1970; Mayo and Muller, 1987; Mayo et al., 1985; White et al., 1973).



초정주변지역 천매암내의 방해석에 대한 $\delta^{13}\text{C}$ 조성은 $-6.6\sim-4.0\%$ 를 보여주고 있으며(Table 2), 속성작용 또는 변성작용이 일어나는 고온에서 $\text{CO}_{2(g)}$ 와 $\text{CO}_{2(\text{calcite})}$ 의 동위원소분별계수는 2‰ 내외로 낮은 차이를 보이므로(Friedmann and O'Neil, 1977) 이에 의한 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 는 약 -8% 값으로 추정할 수 있어, 초정탄산수의 $\delta^{13}\text{C}$ 값과 유사한 값을 보여 이에 대한 가능성을 배제할 수 없다. 또한 마그마기원의 $\delta^{13}\text{C}$ 값 역시 $-10\sim-3\%$ (Anderson, 1987; Deines and Gold, 1973)인 것으로 알려져 있어 초정탄산수의 기원일 가능성을 보여준다. 따라서 탄소동위원소결과만으로는 이산화탄소의 심부기원을 구분할 수는 없다.

초정 탄산수의 직접적인 CO_2 기원이 심부기원이라면 초정 탄산수는 심부기원의 CO_2 와 동위원소적으로 재평형작용이 일어나게 되고 따라서 탄산수는 동위원소적으로 가벼운 산소(^{16}O)

가 부화되어 천수선에서 왼쪽으로 편이되는 현상이 나타나게 되지만(Caboi et al., 1993; 고용권 외, 1999b), 초정 탄산수에서는 이러한 산소편이현상이 나타나지 않는다(Figure 1). 또한 탄산수의 CO_2 기원이 심부기원의 CO_2 가 용해된 심부지하수가 용출되는 것이라면 초정 탄산수의 삼중수소함량은 0 TU에 가깝게 매우 낮은 값을 보여주어야 한다. 하지만, 초정탄산수의 삼중수소함량은 $4.6\sim 8.1$ TU로서 이는 앞에서 설명한 바와 같이 심부에서 형성된 탄산수는 초정지역 주변지하수와 혼합작용으로 설명될 수 있다.

일반지하수와 지표수는 탄산수에 비해 $\delta^{13}\text{C}$ 조성이 낮은 범위를 보인다(Table 1). 약 -7% 의 $\delta^{13}\text{C}$ 조성을 지닌 대기기원의 CO_2 가 유기물에 의해 섭취되면 선택적인 $\delta^{13}\text{C}$ 소모반응이 진행되어 지하수는 약 $5\sim 25\%$ 정도 동위원소적으로 가벼워지게 된다(Clark and Fritz, 1997). 따라서 초정지역 지표수가 유기물에 의한 상기반응이 일어나면서 지하로 침투된다면 지표수보다 일반지하수가 더 낮은 $\delta^{13}\text{C}$ 조성을 보이게 된다. 즉, 대기 CO_2 가 지표수에 용존된 다음 유기물에 의한 반응으로 $\delta^{13}\text{C}$ 조성이 낮아지다가 이 지표수가 토양층을 거쳐 지하로 침투되면서 활발한 유기반응에 의해 $-20\sim-10.1\%$ 까지 낮은 $\delta^{13}\text{C}$ 조성을 보이며, 이후 일반지하수의 $\delta^{13}\text{C}$ 조성은 방해석과의 반응을 통하여 조절된다. 이를 확인하고자 천매암을 모암으로 하는 일반지하수(C-20, 21, 22)에 대하여 탄소동위원소 질량보존식($m_{\text{ZCO}_2}\delta^{13}\text{C}_{\text{ZCO}_2} = m_{\text{CO}_2(\text{soil})}\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{soil})} + m_{\text{Ca}_2}\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$)을 적용하였다. 토양층의 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{soil})}$ 은 -25% 이고, 모든 Ca는 방해석의 용해에 기인함을 가정하였으며, 방해석의 동위원소값은 -7.6% 을 이용하였다. 계산결과에 의하면 천매암지역 일반지하수의 이상적인 탄소동위원소값은 $-16.6\sim-12.6\%$ 로 실제 분석결과($-17.9\sim-15.2\%$)와 유사한 값을 보여준다(Table 3).

이에 반하여 화강암지역 일반지하수(C-10, 11, 12, 15a, 16, 17, 18; $\delta^{13}\text{C}=-14.4\sim-6.8\%$)는 C-13을 제외하고 천매암지역 일반지하수($\delta^{13}\text{C}=-17.9\sim-15.2\%$)에 비해 높은 탄소동위원소조성을 보인다(Table 1). 이러한 상대적으로 높은 탄소동위원소조성은 초정탄산수의 영향을 받은 것에 기인한 것으로 사료된다. 시료 C-13의 경우 화강암지역에 위치하지만 지형적으로 고지대에 위치하고 있어 대수층의 유동방향을 고려한다면 탄산수의 영향권에서 벗어난 것으로 판단되며, 이 경우 낮은 탄소동위원소값($\delta^{13}\text{C}=-20.0\%$)은 대부분 일반지하수내 탄산염이 토양기원의 CO_2 에 의해 조절되었음을 나타낸다.

Table 2. Carbon and strontium isotope compositions of carbonates from the Chojeong area

Description	Sample no.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
vein calcite from the Buak mine	CC-1	-7.6	0.718413
	CC-2	-7.0	
	CC-3	-7.2	
calcite veinlets from the phyllite	CC-4	-5.6	0.728066
	CC-5	-5.1	0.734564
	CC-6	-5.7	
	CC-7	-5.8	
	CC-8	-5.6	
	CC-9	-5.8	
	CC-10	-6.6	
	CC-11	-6.6	
	CC-12	-4.0	
	CC-13	-4.1	

Table 3. Comparisons between measured and theoretically calculated carbon isotope values ($\delta^{13}\text{C}$) for shallow groundwaters from the phyl-lite in the Chojeong area ($P_{\text{CO}_2(\text{soil})}=10^{-1.5}$ atm, $\delta^{13}\text{C}_{(\text{soil})}=-25\%$)

Sample no.	$m_{\text{Ca}}^{1)}$	$m_{\text{HCO}_3}^{1)}$	$m_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{1)}$	$m_{\text{CO}_3}^{1)}$	Measured (%)	Calculated (%)
CJ-21a	5.70E-04	1.12E-03	1.00E-03	1.45E-07	-17.9	-16.6
CJ-21b	7.11E-04	1.66E-03	4.78E-04	6.72E-07	-15.8	-16.6
CJ-22a	4.43E-04	1.11E-03	1.62E-03	8.80E-08	-17.7	-14.6
CJ-22b	4.06E-04	1.11E-03	2.75E-03	5.16E-08	-16.8	-12.6
CJ-22c	5.35E-04	1.39E-03	1.40E-03	1.61E-07	-17.9	-14.5

¹⁾ Calculated by SOLVEQ (Reed, 1982)

황동위원소

초정지역 지하수내 용존황산염에 대한 황동위원소분석결과는 Table 1과 같다. 탄산수 및 일반지하수의 황동위원소조성 ($\delta^{34}S_{SO_4}$)을 각각 +3.5~+8.8%, +5.3~+11.3%으로 대체적으로 일반지하수가 탄산수보다는 높은 값을 보인다.

초정지역 물시료의 황산염함량과 황동위원소의 상관관계는 Figure 4에서와 같이 대체로 황산염이 증가함에 따라 황동위원소 값이 감소하는 경향을 보여준다. 이는 두가지의 기원이 다른 황의 혼합과정으로 설명될 수 있다. 즉, 낮은 황산염의 농도와 높은 황동위원소 값을 갖는 지표수 및 일반지하수와, 상대적으로 황산염의 함량이 높고 황동위원소값이 낮은 탄산수의 혼합된 양상을 보여준다. 황산염의 함량과 황동위원소의 역비례를 보여주는 상관관계는 탄산수의 황산염이온의 환원반응의 결과로 황산염이온의 감소와 황동위원소의 증가로 해석될 수도 있지만, 환원반응이 진행될 경우, 황산염이 황화수소로 환원됨에 따라, SO_4-H_2S 동위원소분별이 일어나 황산염은 매우 무거운 황동위원소조성(Fritz and Fontes, 1986)을 갖게되므로, 초정지역 탄산수가 낮은 황동위원소값을 갖는 것을 설명할 수 없다.

스트론튬동위원소

^{87}Rb 의 β -붕괴에 의해 생성되는 ^{87}Sr 의 경우, Sr을 함유한 광물들의 침전이나 양이온교환반응으로 인해 유체로부터 Sr이 제거되어도 용존 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비는 변하지 않는다. 이러한 특성 때문에 최근 외국에서는 스트론튬동위원소가 물-암석반응, 광물의 풍화작용 및 유체의 유동경로를 파악하는데 널리 이용되고 있다(Bergelson et al., 1999; Brantley et al., 1998; Hunt et al., 1998; Bullen et al., 1996; Johnson and DePaolo, 1994). 본 연구에서는 스트론튬동위원소를 이용하여 초정 탄산수에 대한 수문지구화학적 특징을 조절하는 물-암석반응에 대한 이해를 향상시키고자 시도되었으며, 초정지역 탄산수, 일반지하수, 지

표수와 방해석에 대한 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비를 살펴 보았다.

초정지역 자연수에 대한 스트론튬동위원소 분석결과는 Table 1에 정리되어 있으며, 초정주변지역에서 산출되는 천매암내의 방해석과 부악광산 맥석광물인 방해석에 대한 분석결과는 Table 2와 같다. 탄산수의 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 는 0.7138-0.7156의 범위를 보이는 반면, 일반지하수는 0.7133-0.7329 값을 보이며, 지표수는 0.7134를 나타낸다. 일반지하수에 비해 탄산수는 좁은 범위를 보이는 반면, 일반지하수의 경우는 반상화강암지역과 변성퇴적암지역 지하수간에 상이한 값을 보인다. 즉, 스트론튬동위원소 비는 지하수의 유형의 차이보다는 주변모암에 따라 다른 값을 보여준다(Tables 1 and 2). 상대적으로 젊은 시기의 화강암보다는 오래된 변성암에서 많은 Rb이 오랫동안 붕괴되어 더 높은 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비를 보이는 것이 일반적인 특징인 것을 고려하면 변성퇴적암지역에서 산출되는 지하수가 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 비가 더 높아 이런 특징과 일치된 결과를 보여준다. CJ-13은 반상화강암지역에 위치하면서도 탄소동위원소와 같이 화강암지역 지하수와 다른 스트론튬동위원소비(0.7260)를 보인다. 이는 지형적으로 고지대에 위치한 변성퇴적암과의 반응에 영향을 받은 것으로 사료된다.

부악광산 방해석과 천매암내 새맥으로 발달한 방해석에 대한 스트론튬동위원소비($^{87}Sr/^{86}Sr$)는 각각 0.7184, 0.7281-0.7346의 값을 보인다(Table 4, Figure 5). 이는 초정지역 탄산수($^{87}Sr/^{86}Sr=0.7138-0.7156$)는 부악광산 및 천매암의 방해석과는 무관함을 보여준다. 탄산수가 탄산염광물의 용해반응에 의해 진화되었다면, 탄산염광물이 용해되면서 Ca와 화학적 거동이 유사한 Sr이 Ca와 함께 탄산수내로 공급되게 되며 따라서 탄산염광물과 탄산수간에 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 는 일치하게 되어야 한다. 결국 탄산수의 Ca의 기원으로는 사장석을 고려할 수 밖에 없다. 비록, 반상화강암과 변성퇴적암 또는 각 광물에 대한 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 를 측정하지는 못하였지만, 탄산수의 형성과정은 화강암과의 반응에 의해 진화되었음을 반영한다.

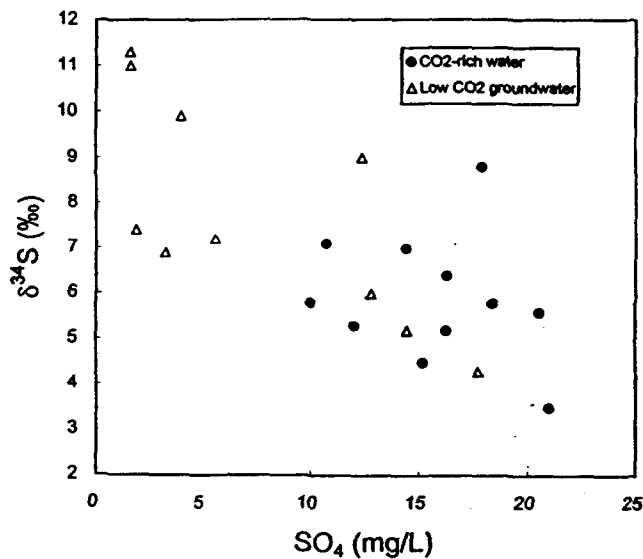


Figure 4. $\delta^{34}S$ versus SO_4 concentrations of water samples from the Chojeong area.

질소동위원소

초정지역 탄산수중 농어촌진흥공사에서 시공한 관측공(CJ-15, 19)과 일부 개인관정(CJ-1, 7)을 제외한 상업용으로 개발한 대부분의 개인 관정 시료들(CJ-2-6, 8, 9)에서 상당히 높은 NO_3 함량(15.9~55.0 mg/L in Table 1, 고용권 외, 1999a)을 나타낼 뿐만 아니라 일부 일반지하수시료들에서도 높은 함량을 보여

Table 4. Predicted contribution of each source to NO_3 concentration using $\delta^{15}N$ (‰) and NO_3 (mg/L) at each sampling site

Sample no.	NO_3-N (mg/L)	$\delta^{15}N$ (‰)	Contribution of each source		
			Chemical fertilizer (%)	Manure & sewage (%)	Natural soil (%)
CJ-1	4.8	8.8	0.0	50.0	50.0
CJ-2	55.0	7.3	47.7	47.9	4.4
CJ-5	22.7	6.8	45.9	43.5	10.6
CJ-9	50.7	6.2	54.8	40.5	4.7
CJ-12	14.9	9.2	25.4	58.5	16.1
CJ-13	2.4	2.6	0.0	0.0	100.0

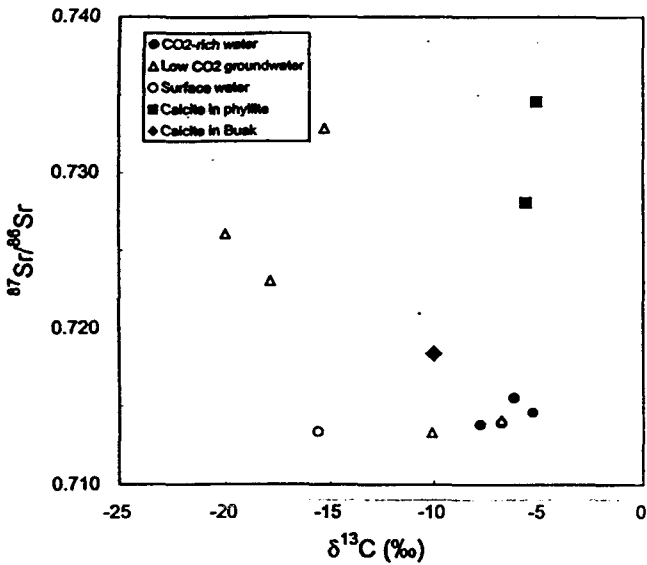


Figure 5. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{13}\text{C}$ of water samples from the Chojeong area. Data of calcite in phyllite and of vein calcite of the Buak mine are also plotted.

주고 있다. 이러한 높은 NO_3 함량의 오염원을 확인하고자 일부 탄산수 및 지하수에 대한 질소동위원소분석을 수행하였다 (Table 1). Figure 6에 주요 질소오염원의 질소동위원소범위와 함께 $\delta^{15}\text{N}$ 와 NO_3 함량간의 상관관계를 도시하였다. 지하수내 높은 NO_3 함량을 증가시키는 요인으로는 비료, 축산분뇨 또는 토양유기물을 고려할 수 있다. 일반적으로 질소오염원으로 알려진 화학비료($0 \pm 4\%$, Kendall, 1998), 축산분뇨($+15 \pm 5\%$, Kreitler, 1979), 토양유기물($+2.7 \pm 3.4\%$, Broadbent et al., 1980)에 대한 질소동위원소 조성은 각각 고유한 값을 갖고 있어 질소오염원을 동위원소를 이용하여 평가할 수 있다.

비록 토양기원 질소와 비료질소의 질소동위원소 범위는 중첩되지만 지형적으로 고지대에 위치한 CJ-13 시료의 NO_3 는 농업활동에 의한 비료의 영향을 받지 않은 것으로 사료된다. 즉, CJ-13의 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 토양기원의 질소동위원소값으로 가정한다면 다음과 같은 질소동위원소질량보존식을 이용하여 초정지역 탄산수의 오염원별 구성비를 추정할 수 있다

$$\delta^{15}\text{N} = f_A \delta^{15}\text{N}_A + f_B \delta^{15}\text{N}_B + f_C \delta^{15}\text{N}_C$$

여기서 f_A , f_B , f_C 는 각각 비료, 축산분뇨, 토양기원 NO_3 의 함량의 분률($1 = f_A + f_B + f_C$)이며, 비료 및 축산분뇨의 질소동위원소비($\delta^{15}\text{N}_A$, $\delta^{15}\text{N}_B$)를 각각 0% 과 $+15\%$ 로 가정하였다. 각 시료에 대한 오염원 구성비의 추정결과는 Table 4와 같다. CJ-1을 제외한 탄산수(CJ-2, 5, 9)와 지하수(CJ-12)의 질소오염원은 대부분 축산분뇨와 화학비료임을 보여준다. 그러나, Hauck et al.(1972)가 제시한 바와 같이 지하수내 $\delta^{15}\text{N}$ 값은 지하수가 유동로를 따라 유동하는 과정에서 여러 가지 반응[암모니아휘발반응(ammonia volatilization), 질산화작용(nitrification), 탈질산화작용(denitrification), 이온교환반응 및 식물신진대사(metabolism) 등]에 의해 변화하게 되므로 상기와 같이 오염원의 $\delta^{15}\text{N}$ 값과 질량보존식을 이용하여 정량적으로 오염원을 해석하는데

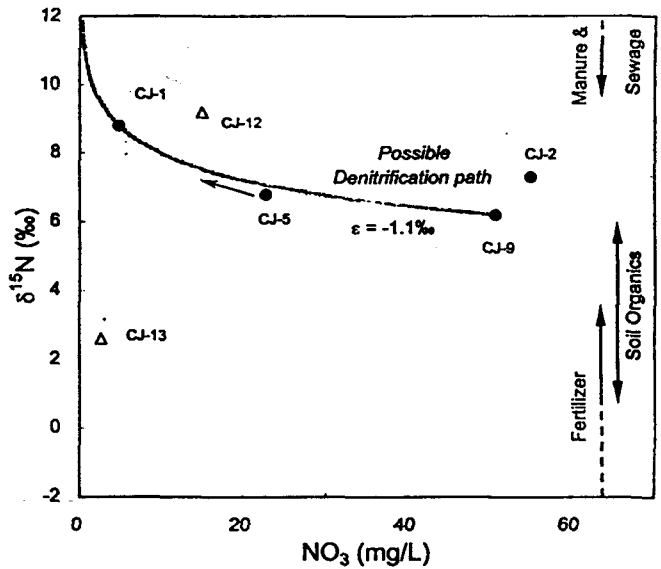


Figure 6. $\delta^{15}\text{N}$ versus NO_3 concentrations of water samples from the Chojeong area. The theoretical evolution path of the $\delta^{15}\text{N}$ and the NO_3 concentration during denitrification with a NO_3 concentration of 50.7 mg/L and $\delta^{15}\text{N}$ of 6.2% . Isotopic enrichment factor (ϵ) for denitrification is -1.1% .

는 주의를 요한다.

CJ-1 시료의 경우 인접한 기타 탄산수와는 달리 낮은 NO_3 함량과 높은 $\delta^{15}\text{N}$ 값을 보여주어(Figure 6), 탈질산화작용이 진행되었을 가능성을 보여준다. 탈질산화작용의 동위원소농축요소(ϵ , isotopic enrichment factor)를 -1.1% 로 가정하였을 경우 비록 분석결과는 적지만 Rayleigh equation [$\delta^{15}\text{N} = \delta^{15}\text{N}_{i=0} + \ln \{(\text{NO}_3)_i / (\text{NO}_3)_{i=0}\}$]에 적용한 이론적인 탈질산화작용의 반응경로와 일치하고 있다. 이러한 명확한 질소의 순환과정을 해석하기 위해서는 NO_3 의 산소동위원소($\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) 분석이 요구된다.

이상과 같이 초정지역 일부 시료들에 대한 높은 NO_3 함량의 오염원으로서 비료와 축산분뇨가 관여하고 있음을 보여주고 있기 때문에, 이들에 의한 오염이 상당한 정도까지 진행되고 있는 것으로 보이며, 이에 대한 적절한 조치와 장기적이고 체계적인 조사가 수행되어야 한다고 판단된다. 또한 이와 같은 결과는 여러 가지 다른 동위원소자료에서 초정 탄산수의 경우 지표수나 천부지하수들이 혼합되는 것으로 나타난 결과와 일치하고 있다.

결론

초정지역 물시료 및 탄산염광물에 대한 각종 동위원소(^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{34}S , ^{15}N , ^{87}Sr) 추적자들을 이용해 탄산수에 대한 기원과 진화과정을 추적해 보았다.

산소, 수소동위원소 및 삼중수소 결과에 따르면 초정지역에서 산출되는 모든 물시료들은 천수기원이며, 탄산수는 지표수나 천부지하수와 상당히 혼합된 특성을 보여준다. 수리화학자료에서 확인된 바와 같이 탄소동위원소결과는 초정탄산수의 기원이 심부기원임을 보여주며, 황동위원소 특성은 탄산수와 지

표수와와의 혼합과정을 뒷받침해준다. 스트론튬동위원소결과는 초정탄산수가 방해석과의 반응으로부터 형성되지 않았으며, 화강암과의 반응을 통해서 진화되었을 가능성을 반영하여 준다. 탄산수내 높은 함량의 질산염 기원으로서는 비료와 축산분뇨임을 질소동위원소를 통하여 확인할 수 있다. 또한 질소순환과정에서 탈질산화작용이 수반되었을 가능성을 보여준다. 상기 자료를 토대로 초정지역 탄산수는 심부기원의 CO₂의 공급으로 형성된 탄산수가 화강암과의 반응을 통해서 진화되었으며, 이러한 탄산수는 천부로 상승하는 과정에서 지표기원의 지하수와 상당히 혼합되어 형성되는 지화학적 모델을 제시할 수 있다.

그러나, 심부기원(마그마기원)을 확인하기 위해서는 헬륨동위원소연구가 수행되어야 하며, 탄산수-화강암과의 반응을 명확히 해석하기 위해서는 화강암 또는 각 광물(특히, 사장석)에 대한 스트론튬동위원소분석이 추가되어야 한다. 또한 상당히 지표로부터 오염이 진행된 초정탄산수의 오염원을 정량적으로 규명하기 위해서는 추가적인 질소동위원소연구와 질산염에 대한 산소동위원소연구가 수반되어야 할 것으로 사료된다.

사 사

이 연구는 과학기술부의 Nuclear R & D 프로그램으로 수행되었으며, 부분적으로 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 1999-2-131-002-3)의 일환으로 수행되었는 바, 이에 감사한다.

참고문헌

고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재, 1999a, 초정지역 탄산수의 지구화학적 연구 I: 수리화학, 지하수환경, this issue.
 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영, 1999b, 중원지역 탄산수의 지구화학적 진화, 자원환경지질, 32, p. 469-483.
 김규한, 中井信之, 1988, 남한의 지하수 및 강수의 안정동위원소 조성, 지질학회지, 24, p. 39-46.
 윤성택, 채기탁, 고용권, 김상렬, 최병영, 이병호, 김성용, 1998, 풍기 지역 지하수의 수리지구화학 및 환경동위원소 특성연구, 지하수환경, 5, p. 177-191.
 이종혁, 김정환, 1971, 한국 지질도 중평도폭(1:50,000) 및 도폭설 명서. 자원개발연구소.
 이종운, 전효택, 전용원, 1997, 국내 화강암질암내 심부지하수의 지구화학적 특성, 지하수환경, 4, p. 199-211.
 이재영, 김철호, 이인호, 고인석, 1998, 고령지역 지하수에 대한 지구화학적 연구, 지하수환경, 5, p. 162-170.
 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. 65, p. 147-166.
 Barnes, I., 1970, Metamorphic waters from the Pacific tectonic belt of the west coast of the United States, Science, 168, p. 973-975.
 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., 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., 62, p. 1493-1500.

Broadbent, F. E., Rauschkolb, R. S., Lewis, K. A. and Chang, G. Y., 1980, Spatial variability in Nitrogen-15 and total nitrogen in some virgin and cultivated soils, Soil Sci. Soc. Amer. Jour., 44, p. 524-527.
 Bullen, T. D., Krabenhof, D. P. and Kendall, C., 1996, Kinetic and mineralogical controls on the evolution of groundwater chemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. Geochim. Cosmochim. Acta., 60, p. 1807-1821.
 Caboi, R., Cidu, R., Fanfani, L. and Zuddas, P., 1993, Geochemistry of the high-PCO₂ waters in the Longudro, Sardinia, Italy. Appl. Geochem., 8, p. 153-160.
 Chaudhuri, S. and Clauer, N., 1993, Strontium isotopic compositions and potassium and rubidium contents of formation waters in sedimentary basins: Clues to the origin of the solutes. Geochim. Cosmochim. Acta., 57, p. 3123-3137.
 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. and Fritz, P., 1997, Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York, 328p.
 Deines, P. and Gold, D. P., 1973, The isotopic composition of carbonatite and kimberlite carbonates and their bearing on the isotopic composition of deep-seated carbon. Geochim. Cosmochim. Acta., 37, p. 1709-1733.
 Friedman, I. and O'Neil, J. R., 1977, Compilation of stable isotopic fractionation factors of geochemical interest: Data of Geochemistry, Chapter KK, U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK, 12p.
 Fritz, P. and Fontes, J. ch., 1980, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. V. 1. The Terrestrial Environment A, Elsevier, Amsterdam, 545 p.
 Fritz, P. and Fontes, J. ch., 1986, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. V. 2. The Terrestrial Environment B, Elsevier, Amsterdam, 557 p.
 Fritz, P. and Fontes, J. ch., 1989, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. V. 3. The Marine Environment A, Elsevier, Amsterdam, 545 p.
 Hauck, R. D., Bartholomew, W. V., Bremner, J. M., et al., 1972, Use of variations in natural nitrogen isotope abundance for environmental studies: a questionable approach, Science, 177, p. 453-454.
 Hoefs, J., 1997, Stable Isotope Geochemistry, 4th ed., Springer-Verlag, New York, 201p.
 Hunt, R. J., Bullen, T. D., Krabenhof, D. P. and Kendall, C., 1998, Using stable isotopes of water and strontium to investigate the hydrology of a natural and a constructed wetland. Groundwater., 36, p. 434-443.
 Hutcheon, I. and Abercrombie, H., 1990, Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis. Geology, 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, 54, p. 165-171.
 Hutcheon, I., Oldershaw, A. and Ghent, E., 1980, Diagenesis of sandstone of the Kootenay Formation at Elk Valley (southwestern British Columbia) and Mount Allan (southwestern Alberta), Geochim. Cosmochim. Acta, 44, p. 1425-1435.
 International Atomic Energy Agency, 1978, Isotope Hydrology, Pro-

- ceedings of a symposium, Neuherberg, 19-23 June 1978, IAEA, Vienna, 440p.
- International Atomic Energy Agency, 1981, Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle, Technical Rep. Series no. 210, IAEA, Vienna, 337p.
- Johnson, T. M. and DePalo, D. J., 1994, Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems: model development to Sr isotope data from Yucca Mountain. *Water Resour. Res.*, 30, p. 1571-1578.
- Kendell, C., 1998, Tracing Nitrogen Sources and Cycling in Catchments, In *Isotope Tracers in Catchment Hydrogeology*, Kendell, C and McDonnell, J. J.(Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, p. 519-576.
- 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 Paleontologist and Mineralogist Special Publication 38, p. 111-122.
- Koh, Y. K., Kim, C. S., Bae, D. S., Yun, S. T., 1998, Geochemical modeling of groundwater in granitic terrain: the Yeongcheon area. *Jour. Korean Soc. Groundwater Environ.*, 5, p. 192-202.
- Kreitler, C. W. and Browning, L. A., 1983, Nitrogen-isotope analysis of groundwater nitrate in carbonate aquifers: natural sources versus human pollution, *Jour. Hydrology*, 61, p. 285-301.
- Mariotti, A., Landreau, A. and Simon, B., 1988, ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p. 1869-1878.
- Mayo, A. L. and Muller, A. B., 1997, Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO_2 gas to a shallow ground water system. *J. Hydrology*, 194, p. 286-304.
- Mayo, A. L., Muller, A. B. and Ralston, D. R., 1985, Chemical and isotopic composition of ground waters in the Meade Thrust allochthon, southeastern Idaho and its relevance to the stratigraphic and structural control of ground-water flow, *J. Hydrology*, 76, p. 21-65.
- McDowell, S. D. and Paces, J. B., 1985, Carbonate alteration minerals in the Salton Sea geothermal system, California, USA, *Mineralogical Magazine*, 49, p. 469-479.
- Reed, M. H., 1982, Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 513-528.
- Singh, S. K., Trivedi, J. R., Rande, K., Ramesh, R. and Krishnaswami, S., 1998, Chemical and strontium, oxygen, and carbon isotopic compositions of carbonates from the Lesser Himalaya: Implications to the strontium isotope composition of the source waters of the Ganga, Ghaghara, and the Indus rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, p. 743-755.
- 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.*, 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 Area. *Econ. Environ. Geol.*, 31, p. 201-213.
- White, D. E., Barnes, I. and O'Neil, J. R., 1973, Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin. California Coast Ranges, *Geological Soc. Am. Bull.*, 84, p. 547-560.