

## 강원지역에서 산출되는 탄산천의 수리화학 및 생성환경

### Hydrochemistry and Formation Environment of CO<sub>2</sub>-rich Springs from the Kangwon Province

정 찬 호 (Chan-Ho Jeong)\*

대전대학교 지구시스템공학과  
(Department of Engineering Geology, the University of Daejeon, Daejeon 330-716, Korea)

요약 : 강원지역에서 산출되는 탄산천의 수리화학적 특성과 모암과의 관계, 그리고 생성기원에 대해서 해석하고자 하였다. 이 연구에서는 기존의 연구결과에 대한 재해석도 포함되어 있다. 강원지역의 13개 지역에서 탄산수 시료를 채취하였다. 탄산수의 수리화학적 특성을 보면  $P_{CO_2}$ 는 0.787~4.78 atm 범위의 높은 값을 보이고, 약산성 pH, 높은 전기전도도값(422~2,280  $\mu S/cm$ )의 특성을 보인다. 탄산수의 화학적 유형은 Ca-HCO<sub>3</sub>형, Na-HCO<sub>3</sub>형, Ca(Na)-HCO<sub>3</sub>형으로 구분된다. 아울러 강원지역 탄산수는 다량의 철과 불소를 함유하는 것이 특징이다. 탄산수의 화학적 성분과 모암의 화학분석 자료를 종합하면 Na-HCO<sub>3</sub>형의 탄산수는 설악산일대 흑운모-칼리장석 화강암의 영향을 Ca-HCO<sub>3</sub>형의 탄산수는 편마암과 화강암내 방해석등에 영향을 받는 것으로 보인다. 암석내 Na, K, Ca, Mg 함량과 탄산수내 그들의 함량과의 관계가 비례함이 이를 뒷받침한다. 불소는 Na-HCO<sub>3</sub>형의 탄산수에서 높은 값을 보이고 철 성분은 Ca-HCO<sub>3</sub>형의 탄산수에서 더 높은 함량을 보인다. 불소는 흑운모(혹은 복운모)화강암내 운모의 OH를 치환한 F성분의 용해에 의한 것으로 해석된다. 동위원소와 암석 성분 자료를 근거로 볼 때 모암의 광물화학적 성분이 탄산수의 화학적 유형을 결정하는 것으로 보인다. 이를 확실히 뒷받침하기 위해서는 암종별 현미경적 관찰과 광물에 대한 화학성분 분석이 추가적으로 이루어져야 할 것이다. 탄산수의  $\delta D$ 과  $\delta^{18}O$  값은 순환수선에 도시되며,  $\delta^{13}C$  값이 -0.3~-6.2‰ PDB 범위를 보여 국내 다른 지역 탄산수와 거의 유사한 범위를 보인다. 탄산수는 지하 심부의 CO<sub>2</sub> 가스가 지표부로 상승하면서 순환하는 지하수와 혼합된 후 반응하는 모암에 따라서 다양한 화학적 유형의 탄산수가 생성된 것으로 해석된다.

주요어 : 탄산천, 화학성분, 모암, 탄소동위원소, 심부기원

**ABSTRACT** : The purposes of this study are to investigate the occurrence, the hydrochemical characteristics and the origin of the CO<sub>2</sub>-rich springs from the Kangwon Province, and to reanalyze the previous studied results of other researchers. The CO<sub>2</sub>-rich water samples were collected at 13 locations in the Kangwon Province. The CO<sub>2</sub>-rich water shows a high CO<sub>2</sub> concentration ( $P_{CO_2}$  0.787 to 4.78 atm), weak acidic pHs, electrical conductivity values ranging from 422 to 2,280  $\mu S/cm$ , and high Fe and F contents. The chemical compositions of CO<sub>2</sub>-rich water from this study area are

\*교신저자: chjeong@dju.ac.kr

classified into three types; Ca-HCO<sub>3</sub>, Ca(Na)-HCO<sub>3</sub>, Na-HCO<sub>3</sub> types. The chemical data of CO<sub>2</sub>-rich waters and their host rocks indicate that Na-HCO<sub>3</sub> type water are mainly influenced by biotite, K-feldspar granite, and Ca(Na)-HCO<sub>3</sub>, type water is chiefly influenced by gneiss and carbonate minerals in granite. F and Fe contents of CO<sub>2</sub>-rich waters are abundant in Na-HCO<sub>3</sub>, and Ca-HCO<sub>3</sub> types, respectively. The results of this study suggest that the chemical composition CO<sub>2</sub>-rich water is mainly controlled by the mineralogical composition of aquifer host rocks. Oxygen and deuterium isotope data indicate that CO<sub>2</sub>-rich water is meteoric origin. The  $\delta^{13}\text{C}$  values (-0.3‰ to -6.2‰ PDB) suggest that dissolved carbonates are mainly derived from a deep-seated CO<sub>2</sub> and partly from carbonate minerals.

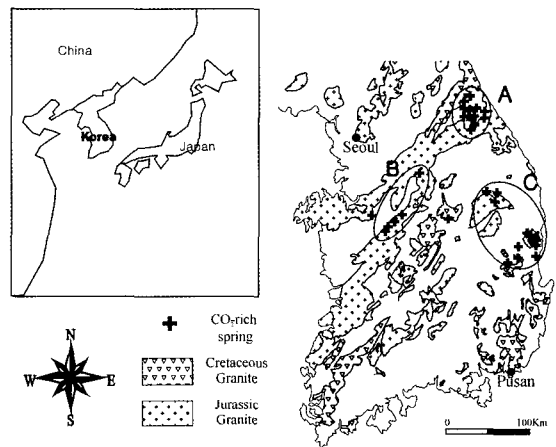
**Key words** : CO<sub>2</sub>-rich springs, chemical composition, host rocks,  $\delta^{13}\text{C}$ , deep-seated CO<sub>2</sub>

## 서론

국내에서 산출되는 탄산수에 대한 지질학적 생성기원과 수리화학적 및 동위원소 특성에 대한 연구가 최근 몇 년 사이에 진행되어 왔다. 국내 탄산천은 경북지역, 충청지역, 강원지역 등 크게 3개 지역에서 주로 산출된다(Fig. 1).

그 동안 국내에서 진행된 탄산수에 대한 연구 내용을 보면 경북 청송일대의 달기, 신촌, 고란 탄산수를 대상으로 화학성분과 동위원소특성에 대해서 정찬호와 정기영(1999), 정찬호와 이진국(2000) 그리고 김건영 외(2001) 등에 의해서 이루어진 바 있다. 그리고 경북지역 16개 지점에서 산출되는 탄산천에 대한 종합적인 수리화학적 특성, 단층과 관련성 그리고 탄소의 기원 등에 대한 연구가 정찬호(2002)에 의해 진행된 바 있다. 충청지역 5개 탄산천(양성, 초정, 명암, 부강, 대평)에 대한 산출특성, 생성기원 및 화학 성분등에 대해서 정찬호 외(2001)에 의해 수행되었다. 충북의 양성 온천탄산수에 대한 수질특성과 동위원소 특성에 대한 연구는 Yun *et al.* (1998), 고용권 외(1999a)에 의해 이루어졌고, 충북 청원군 초정리 탄산수에 대한 생성기원 및 수리화학에 대해서는 고용권 외(1999b; 1999c)에 의해 진행된 바 있다. 문경온천 탄산수에 대해서는 고용권 외(2000b)에 의해 발표된 바 있다. 그리고 강원도 지역 탄산수에 대한 환경동위원소적 연구(최현수 외, 2000)와 수리화학적 특성에 대한 연구(고용권 외, 2000a)가 진행되었다.

그 동안의 연구결과를 종합하면, 연구 초기에 탄산수의 생성은 탄산염광물과 산성수의 반응에 의한 것으로 일부 연구자들이 제안하였으나, 그 후 탄소 동위원소 분석결과와 지질구조와의 관



**Fig. 1.** The map showing the distribution of CO<sub>2</sub>-rich springs from three regions and Jurassic and Cretaceous granites in South Korean. A: the Kangwon region, B: the Kyungpook region, C: the Chungchung region.

계 등을 기초로 하여 탄산수의 CO<sub>2</sub>는 지하 심부에서 기원하였고 순환수와 반응에 의해 생성된 것으로 해석되어 졌다. 특히 정찬호(2002)와 정찬호 등(2001)은 탄산수의 산출이 중생대 화강암체내 또는 화강암체와 이웃하고 있는 암석과의 지질경계부, 단층 및 암맥과 같은 지질구조를 따라 지배되는 것으로 보고하였다. 이러한 지질구조는 지하심부의 CO<sub>2</sub> 가스가 지표부로 상승하기에 좋은 이동통로가 된 것으로 설명하였다. 그리고 탄산수의 화학적 유형은 대부분이 Ca-HCO<sub>3</sub>형에 속하며, 강원도 지역 일부 탄산수에서 Ca(Na)-HCO<sub>3</sub>형 및 Na-HCO<sub>3</sub>형을 보인다. 탄산수는 1.0 atm 내외의 높은 P<sub>CO2</sub> 값을 보이고 pH는 6.0 내외의 약산성이다. 대부분의

탄산수는 일반 지하수에 비하여 높은 총용존고형물질(TDS)의 함량과 다량의 철 성분을 함유한다.

탄산수는 세계 곳곳에서 산출되는 것으로 보고되었고, 그에 대한 생성기원과 수리화학적 및 동위원소적 연구가 많이 진행된 바 있다. 다른 나라의 연구 예를 보면 탄산수의 생성은 단층대나 화산활동과 성인적으로 밀접하게 관련되어 있는 것으로 알려져 있다. 탄산수의 화학적 특성으로는 약산성의 pH, 높은 TDS와 CO<sub>2</sub> 압력을 갖는 것으로 보고되었다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 기원은 대부분 맨틀과 마그마와 같은 심부기원이고, 일부 변성작용과 암석 기원이 보고되어 있다 (Barnes *et al.*, 1978; Irwin and Barnes, 1980; Griesshaber *et al.*, 1992; Ishibashi *et al.*, 1995; Mayo and Muller, 1997; Aires-Barros *et al.*, 1998; Schofield and Jankowski, 1998; Marques, *et al.*, 2001; Cartwright, *et al.*, 2002).

이 연구에서는 강원지역 탄산수를 대상으로 화학성분 및 동위원소 성분을 분석하였다. 특히 탄산수의 수리화학적 특성과 암석과의 관계를 고찰하였다. 그리고 탄산수 생성과정에 대한 기존의 연구결과를 재해석하고자 하였다.

## 지 질

이 연구의 대상지역은 강원도 북동부에 해당된다. 이 지역의 지질은 김옥준 외(1975), 정창희외(1975), 이대성외(1975), 김봉균 외(1975), 국립지질광물연구소(1973)등에 의해 조사 보고된 바 있다. 기존 지질도를 근거하여 연구지역의 지질특성을 보면 하부로부터 선캠브리아기의 편마암류, 시대미상의 편마암과 퇴적암층, 그리고 유라기의 화강암과 문남동층으로 구성되며, 이를 관입한 백악기 화강섬록암과 화강반암류로 구성된다(Fig. 2). 오대산일대에는 소규모로 관입한 유라기의 세립질 화강암과 복운모화강암이 분포하며 이를 다시 중립질 흑운모가 저반의 형태로 큰 규모로 관입하고 있다. 설악산 오색지구일대에는 칼리장석이 풍부한 화강암이 주로 분포한다.

연구지역의 지질구조를 보면 월정산 단층이 연구지역 남단부에서 상부 화강암과 편마암 경계부까지 발달되어 있고, 후천단층은 오대산 좌측하부에서 발달하여 설악산의 오색지구까지 발

달되어 있다. 월정사 단층과 후천단층은 NS~N20°E 방향으로 발달한 수직단층이다. 연곡단층은 월정사 단층의 상단부에서 동서방향으로 발달되어 있다.

K3 탄산천은 화강암과 편마암의 지질경계부인 동시에 단층대를 따라서 산출된다. K11 탄산천은 화강암과 편마암의 지질경계부에서 산출된다. K1, K2, K5, K6, K7, K8, K9 탄산천은 유라기 화강암에서 K4 탄산천은 편마암에서 산출된다. K10 탄산천은 구룡층에서 산출된다. 충청지역과 경북지역에 분포하는 탄산천의 산출양상은 단층과 지질경계부와 같은 지질구조와 밀접한 관계를 보이는 것으로 보고되었다(정찬호외, 2001 정찬호 2002) 그러나 강원지역 탄산천은 K3, K11을 제외하고는 산출과 지질구조의 관계가 현재로서는 뚜렷하지 않다.

## 연구방법

### 시료채취 및 현장분석

이 연구에서 탄산수의 시료채취는 2000년 2월에 채취되었다. 탄산수 시료는 신약수(K1), 방아다리약수(K2), 송천약수(K3), 부연동약수(K4), 오색약수(K51, K52), 제2오색약수(K6), 오색탄산온천수(K7), 갈천약수(K81, K82), 구갈천약수(K9), 신삼봉약수(K10), 구삼봉약수(K11)등 13점을 채취하였다. 탄산천의 위치는 Fig. 2의 지질도상에 표기되어 있다. KG1은 오색탄산수에서 약 500 m 떨어진 곳의 온천수이고, 지표수(KS1)는 오색약수터 계곡에서 채취되었다.

물 시료는 양이온 및 미량원소 분석용 60 mL, 음이온 분석용 60 mL, 안정동위원소 분석용 60 mL로 각각 구별하여 채취되었다. 양이온 분석용 시료는 농질산을 가하여 pH 2 이하가 되도록 산성화시켜 분석 전까지 냉장 보관하였다. 물 시료 채취시 0.45 μm의 여과지를 이용하여 이물질 등을 여과하였다. 탄산수의 pH, Eh, 용존산소함량, 전기전도도, 온도 등은 휴대용 측정기를 이용하여 현장에서 직접 측정하였다. 그리고 탄산수내 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도는 0.5N 농도의 염산을 이용한 산중화적정법으로 현장에서 측정하였다.

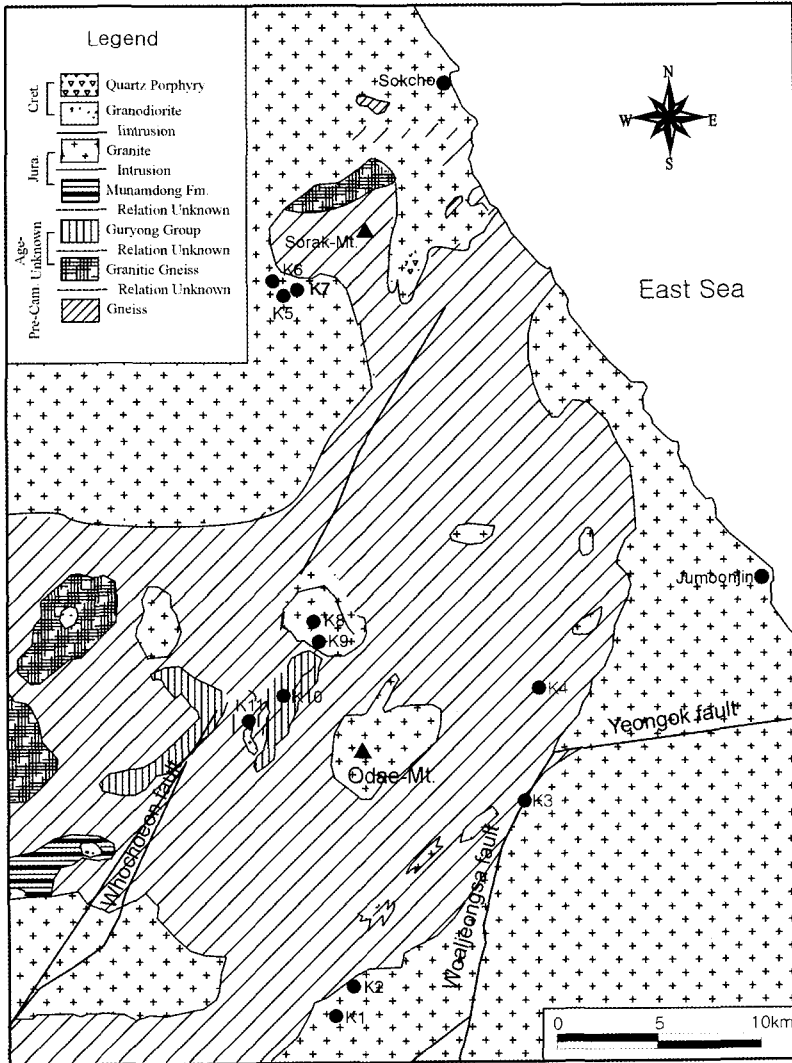


Fig. 2. Geologic map of the study area showing the locations of CO<sub>2</sub>-rich springs. K1: Shin spring, K2: Bangadari spring, K3: Songchon spring, K4: Buyeondong spring, K5: Ohsaeg spring(lower), K6: Ohsaeg spring(upper), K7: Ohsaeg hot spring, K8: Galma spring(new), K9 Galma spring(old), K10: Sambong spring(old), K11 Sambong spring(new).

화학분석 및 동위원소분석

물 시료에 대한 화학성분은 원자흡광분광분석기(Unicam model 989 Flame AAS and Flameless AAS)를 이용하여 K, Fe 원소를 분석하였고, 유도결합쌍 프라즈마 원자방출분광분석기(Shimadzu 모델 ICPS-1000 III, ICP-AES)로 Na, Ca, Mg, Sr, Si, Mn, Al, Cu, Zn 등의 원소를 각

각 분석하였다. 이상의 화학성분 분석은 기초과학연구원원에서 실시되었다. 물 시료에서 HCO<sub>3</sub>를 제외한 용존 음이온 성분인 SO<sub>4</sub>, Cl, NO<sub>3</sub>, F 등은 이온크로마토그래피(Dionex 150 i)로 분석하였다.

탄산수의 기원을 알아보기 위하여 산소 및 수소동위원소 분석을 실시하였다. 안정동위원소 분석절차는 Coleman *et al.* (1982)과 Kendall

and Coplen (1985)의 방법이 적용되었다. 동위원소 분석은 기초과학지원연구원의 안정동위원소 질량분석기(Model VG SIRA II)를 이용하였다. 분석의 정밀도는 산소동위원소  $\pm 0.1\%$ , 수소동위원소는 약  $\pm 0.5\%$ 이다.

탄산수내 CO<sub>2</sub> 기원을 밝히기 위하여 탄산수의 탄소동위원소를 분석하였다. 동위원소 분석을 위한 시료는 약수터 현장에서 채취한 일정량의 탄산수에 NaOH를 첨가하여 pH를 11 이상으로 유지하여 탄산을 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 만든 후 적당량의 BaCl<sub>2</sub>를 첨가하여 탄산성분을 BaCO<sub>3</sub>로 침전시켰다. 침전물은 필터링을 통하여 여과지에 모아 실험실에서 자연 건조시켜 고형의 침전물로 취하였다. 얻어진 침전물을 약 104% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 90℃에서 하룻밤 동안 반응시켜 발생한 CO<sub>2</sub> 가스를 포집하여  $\delta^{13}\text{C}$  동위원소를 분석하였다. 분석방법은 Swart *et al.* (1991)의 방법이 적용되었다. 분석은 기초과학지원연구원의 VG Isotech (PRISM II model) 동위원소 질량분석기를 이용하였다. 분석의 정밀도는  $\pm 0.1\%$  이내이다.

## 결과 및 토의

탄산수를 포함한 물 시료에 대한 pH, Eh(산화환원전위), 전기전도도, 용존산소함량, 온도, 이산화탄소 분압, 양이온과 음이온 성분, 그리고 미량원소 등과 같은 수리화학적 특성에 대한 분석결과는 Table 1에 정리되어 있다. 화학분석자료의 정확성을 검토하기 위해서 분석된 총 양이온과 총 음이온을 당량으로 환산하여 전하균형을 계산하였다.

### 현장수질자료

탄산천 현장에서 탄산수의 pH, Eh, 전기전도도, 온도, 용존산소 함량을 측정하였다. 탄산수의 pH는 5.19~6.01 범위로 약산성의 특성을 보여준다. 이는 국내 다른 지역 탄산수와 비슷한 범위에 해당된다. 오색지구 온천수(KG1)의 pH는 7.43으로 약알카리성을 보이고, 인근 지표수(KS1)는 6.31의 약산성을 보인다. 탄산수의 Eh는 -80~+116 mV 범위를 보인다.

탄산수의 전기전도도는 337~2,230  $\mu\text{S}/\text{cm}$  범위로 산출지에 따라서 큰 차이를 보인다. 가장 높은 값을 보이는 탄산수는 오색약수(K52)이며,

가장 낮은 값을 보이는 탄산수는 갈천약수(K81)이다. K1, K51, K52, K6, K7, K9, K10 탄산수는 전기전도도 값이 1,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이상을 보이는 반면 나머지 탄산수는 1,000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이하의 전기전도도 값을 보인다.

오색약수와 삼봉약수는 탄산천 몇 개가 수십 cm에서 수십 m 이내에서 서로 이웃하고 있지만 전기전도도 값에서 큰 차이를 보인다. 이는 단열암반의 수리지질학적 이방성으로 인해 이산화탄소의 공급과 탄산수를 생성과정을 지배한 물-암석 반응과정이 큰 차이가 있었음을 의미한다.

탄산수중 오색지구내 탄산온천수가 24.3℃로 온천수로 사용되며, 다른 탄산수는 7.4~12.5℃의 온도범위를 보인다. 용존산소의 함량은 0.77~1.8 mg/L 범위의 낮은 함량을 보인다. 지표수는 8.70 mg/L의 높은 함량을 보인다.

### 수리화학생분

탄산수의 가장 풍부한 양이온 성분인 Ca<sup>2+</sup>은 11.5~326 mg/L 범위를 보여 산출지역에 따라 큰 함량차이를 보인다. 신삼봉약수(K10)가 326 mg/L으로 가장 높은 함량을 보이고, 구갈천약수(K9)도 280 mg/L로 높은 함량을 보인다. 오색지구내 탄산수가 11.1~62.3 mg/L 범위의 낮은 함량을 보인다.

탄산수내 풍부한 양이온 성분중 하나인 Na<sup>+</sup> 함량은 6.63~485 mg/L 범위를 보여 산출지역에 따라서 매우 큰 함량차이를 보인다. 오색지구내 탄산수가 240~485 mg/L의 범위로 높은 함량을 보인다. 다른 탄산수는 79 mg/L 이하의 상대적으로 낮은 함량을 보인다. K<sup>+</sup> 함량은 0.38~27.2 mg/L의 넓은 농도 범위를 보이는데 오색지구내 Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수에서 상대적으로 높은 함량을 보인다.

Mg<sup>2+</sup>의 함량은 0.43~37.9 mg/L의 범위를 보인다. 신약수(K1), 방아다리약수(K2), 부연동약수(K4)에서 30mg/L 이상의 높은 함량을 보인다. SiO<sub>2</sub> 농도는 8.28~100.5 mg/L 범위를 보인다.

탄산수는 다량의 탄산성분을 함유하는데, 탄산수내 CO<sub>2</sub>는 pH와 압력 조건에 따라 유리 CO<sub>2</sub> 가스, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 형태로 존재할 수 있다. 연구지역 탄산수의 pH 조건 등으로 보아 유리 CO<sub>2</sub> 가스, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 형태로 존재한다. 탄산수의 CO<sub>2</sub>의 농도를 pH, 알카리도 등의

Table 1. Chemical data of CO<sub>2</sub>-rich water, groundwater and surface water from the Kangwon region

	K1	K2	K3	K4	K51	K52	K6	K7	KG1	KS1	K91	K92	K93	K10	K11
pH	5.19	5.48	5.55	5.84	6.01	5.73	5.81	5.47	7.43	6.31	5.25	5.77	5.84	5.93	5.64
Eh(mV)	70	-80	112	58	0	0	45	2	0	23	116	70	22	-62	76
E.C.( $\mu$ S/cm)	1050	958	757	696	1795	2230	1073	1612	200	40	397	880	1421	1733	819
**DO(mg/L)	1.20	0.77	1.20	1.70	1.80	1.80	1.40	1.20	1.30	8.70	-	-	1.40	-	1.00
Pco <sub>2</sub> (atm)	4.78	2.28	1.48	0.787	1.13	2.67	1.16	2.83			1.37	0.971	1.35	1.52	1.19
Temp(°C)	7.8	7.4	11.7	9.8	11.5	12.3	10.6	22.3	37.4	9.7	7.8	7.4	12.5	11.7	9.8
Na(mg/L)	35.3	14.1	79.0	10.8	376	485	240	283	33.7	2.66	6.63	11.3	34.4	51.5	20.3
K(mg/L)	2.36	1.63	3.37	2.91	23.70	27.20	5.94	15.50	0.39	0.38	0.42	0.51	2.76	4.08	2.38
Ca(mg/L)	161	152	83.7	81.3	49.3	62.3	11.1	46.9	11.3	4.07	64.9	168	280	326	135
Mg(mg/L)	36.0	37.1	7.76	37.9	2.15	2.38	0.43	1.59	0.03	0.62	9.19	16.3	25.7	2.91	15.3
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	793	732	549	513	1233	1559	778	882	67.4	8.20	247	610	1031	1357	549
Cl(mg/L)	3.50	4.15	7.55	5.00	9.10	12.2	6.20	11.1	2.30	2.20	3.90	4.60	5.05	6.40	5.60
SO <sub>4</sub> (mg/L)	4.05	7.25	12.10	6.75	11.55	21.45	3.85	27.60	7.50	2.60	11.05	10.05	18.00	10.50	10.75
F(mg/L)	1.55	1.55	6.00	2.05	7.05	6.40	9.60	7.15	12.5	3.05	4.85	5.05	3.20	5.10	4.80
NO <sub>3</sub> (mg/L)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	5.10	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
Si(mg/L)	15.5	17.0	15.3	23.6	38.1	39.3	34.2	38.2	20.8	3.60	23.9	29.4	33.2	43.7	32.3
Fe(mg/L)	11.4	20.1	8.47	24.3	6.34	5.92	4.74	12.4	0.08	1.49	7.51	18.8	14.5	54.0	28.7
Mn(mg/L)	0.92	0.64	0.77	0.55	0.45	0.46	0.46	0.66	0.42	0.03	0.70	1.38	1.36	2.61	1.15
Sr(mg/L)	2.38	3.29	2.71	4.76	1.68	3.67	1.85	3.76	1.16	2.02	4.12	6.78	10.9	5.49	5.53
Cu(mg/L)	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
Zn(mg/L)	0.05	0.18	<0.04	0.09	<0.04	<0.04	0.06	0.07	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
E.N.(%)	-0.65	-0.94	-5.65	-0.43	-2.92	-2.43	-8.42	0.04	2.61	0.44	0.44	3.07	2.47	0.55	2.55

\* E.C. : Electrical Conductivity, \*\*DO : Dissolved Oxygen.

자료를 이용하여 WATEQ4F 프로그램(Ball and Nordstrom, 1992)으로 계산한 결과 탄산수의  $P_{CO_2}$ 는 0.787~4.78 atm으로 일반지하수의 평균  $10^{-3}$  atm과 비교하면 매우 높은 값을 보인다.

탄산수내 가장 풍부한 음이온 성분인  $HCO_3^-$ 의 농도는 247~1,559 mg/L 범위로 산출지별 큰 농도 차이를 보인다. K51, K52, K9, K10 탄산수가 1,000 mg/L 이상의 높은 함량을 보인다. 다른 음이온으로는  $SO_4^{2-}$  함량이 3.85~27.6 mg/L 농도 범위를,  $Cl^-$ 은 3.5~12.2 mg/L 농도 범위를 각각 보여 일반지하수와 큰 차이는 보이지 않는다.

탄산수의 불소 함량은 1.55~9.60 mg/L의 범위를 보여 대부분의 탄산수에서 높은 불소 농도를 보인다. 특히 Ca- $HCO_3$ 형 탄산수에서 보다 Na- $HCO_3$ 형 탄산수에서 더 높은 농도분포를 보인다. 국내 탄산수중 강원지역 탄산수가 가장 높은 불소의 함량을 보인다. 비록 강원지역 탄산수가 음용수 수질기준 1.5 mg/L을 초과하는 불소함량을 보이지만, 탄산수는 장기간 음용하는 음용수가 아니라 약리적 효능을 기대하며 마시는 약수의 개념이므로 음용수의 수질기준을 적용시키기는 어렵다. 그러나 약수의 정확한 성분을 약수터에 고시하여 약수터를 찾는 관광객에게 정확한 수질을 게시하여 약수의 순기능과 역기능에 대해서 공지할 필요가 있을 것이다.

탄산수내  $NO_3^-$ 의 함량은 모두 검출한계인 0.05 mg/L 이하를 보여 농업활동 및 인간생활과 관련된 오염원과는 차단되어 있는 것으로 판단된다.

강원지역 탄산수의 특성중 하나는 다량의 철(Fe) 성분을 함유한다는 것이다. 탄산수내 철 함량을 보면 4.74~54.0 mg/L 범위를 보여 오색은천수의 철농도가 0.08 mg/L 이하인 점을 고려하면 매우 높은 농도를 보인다. 철의 함량은 Ca- $HCO_3$ 형 탄산수가 Na- $HCO_3$ 형 탄산수에서 보다 더 높은 농도분포를 보인다.

그리고 음용수의 수질기준으로는 철의 농도가 1 mg/L 이하이므로 탄산수 모두가 음용수 기준에는 부적합하다. 약수터 주변은 탄산수가 대기에 노출된 후 철의 산화로 인해 붉은 색의 철산화물이 침전되어 있다.

탄산수의 망간(Mn) 함량은 0.45~2.61 mg/L의 농도 범위를 보인다. K82, K9, K10, K11 탄산수는 망간함량이 음용수 수질기준 1 mg/L를 초과한다. 탄산수의 스트론튬(Sr) 함량도 비교적

높아 1.68~10.9 mg/L의 농도 범위를 보인다. 구리(Cu)는 0.06 mg/L 이하를, 아연(Zn)은 0.04 이하~0.18 mg/L 범위의 낮은 함량을 보인다.

#### 화학적 유형

강원지역 탄산수의 화학성분을 당량으로 환산하여 파이프도(Piper, 1944)에 도시하였다(Fig. 3). 탄산수의 화학적 유형은 Ca- $HCO_3$ 형, Na- $HCO_3$ , Ca(Na)- $HCO_3$ 형 등 3가지 유형으로 구분된다. 오색지구내 온천수도 Na- $HCO_3$ 형에 속한다. 탄산수의 음이온 성분으로는  $HCO_3^-$ 의 함량이 절대적으로 우세한 반면 양이온의 경우 지역에 따라 큰 차이를 보인다.

강원지역 탄산수의 화학적 유형이 산출지역 별로 뚜렷한 차이를 보이는 것은 물-암석 상호반응을 지배한 대수층의 모암인 화강암 혹은 편마암류의 광물조성 차이를 반영하는 것으로 보인다.

#### 물-암석 반응에 대한 고찰

탄산수의 수질화학적 특성은 궁극적으로 반응하는 암석의 광물화학적 특성에 지배된다. 강원지역 탄산수의 수질화학적 조성을 결정한 물-암석 반응은 다음의 두 가지 관점에서 고찰하였다. (1) 물의 3가지 화학적 유형(Ca- $HCO_3$ 형, Na- $HCO_3$ , Ca(Na)- $HCO_3$ 형)과 모암과의 관계, (2) 높은 함량의 철(Fe)과 불소(F)의 기원. 연구지역의 주요암석에 대한 화학성분은 고용권 외(2000a)에 의해 분석된 바 있다. 탄산수의 수질 화학 특성과 모암과의 관계를 알아보기 위하여 주요 구성암석인 흑운모화강암과 편마암에 대한 전암분석 자료에 대한 각 성분별 평균값을 화강암/편마암 퍼센트 비율로 구하여 보았다. 계산된 성분비는 Na=2.68/2.43, K= 3.60/2.61, Ca=1.06/1.85, Fe=1.27/2.54, Mg= 0.201/0.767, Mn=0.043/0.041, Sr=0.027/0.038 등이다.

이상의 분석비에서 보여주는 바와 같이 Na, K 성분은 흑운모화강암이 편마암보다 높고, Ca, Mg, Fe 성분은 편마암이 화강암보다 높은 함량을 보인다. Mn 성분은 비슷한 함량을 보이고, Sr성분은 편마암에서 약간 높은 함량을 보인다. 고용권 등(2000a)은 이와 같은 모암의 화학성분상의 차이에 의한 탄산수의 수리화학적 유형과

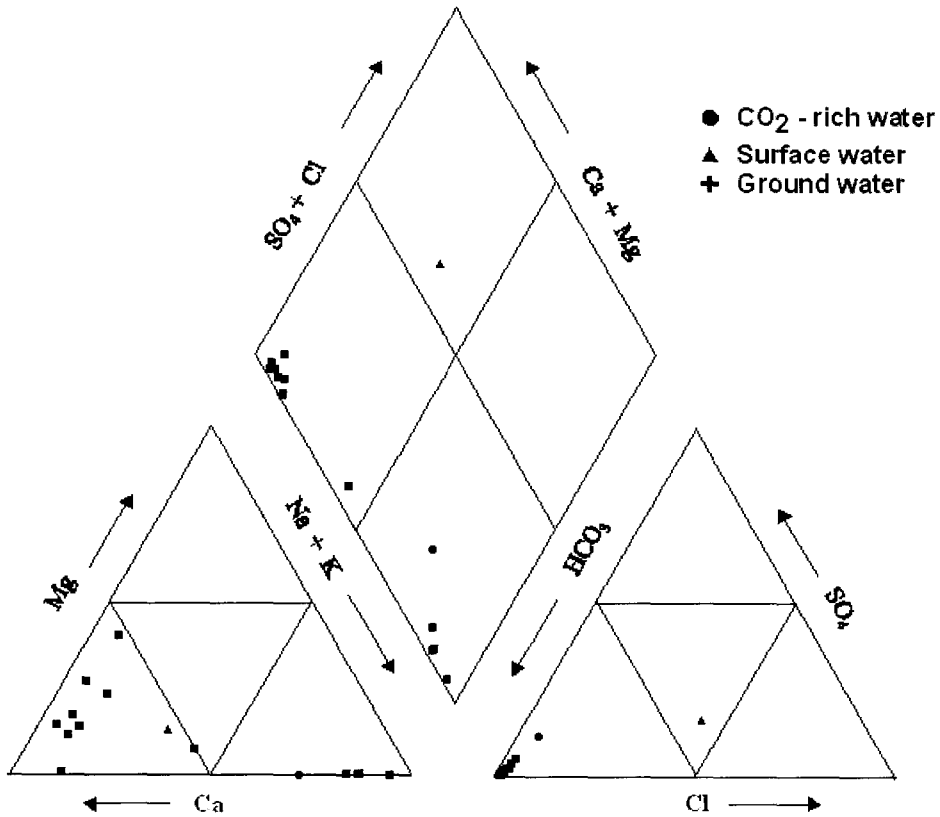


Fig. 3. Trilinear plots of chemical composition of CO<sub>2</sub>-rich water in the study area.

특성에 대해서는 언급하지 않았다.

탄산수의 화학적 유형과 모암과의 관련성을 고찰하였다. Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수는 Na, K 성분이 상대적으로 풍부하다. 이는 설악산 오색 지구일대에 분포하는 흑운모-칼리장석 화강암의 영향에 의한 것으로 보인다. Ca-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수는 Ca, Mg 성분이 상대적으로 높은 편마암을 모암으로 하거나 흑운모 화강암을 모암으로 한다. 화강암에는 이차광물과 세맥, 암맥 등으로 산출되는 방해석과 같은 탄산염광물이 탄산수내 Ca, Mg 등의 공급원이 되었을 것이다. 정찬호(2001)에 의하면 선캠브리아기의 편마암내 사장석 성분이 오랜 지질시대를 거치면서 알바이트 화작용(Albitization)이 진행되고 그 과정에서 용출되는 Ca 성분은 주변 공간에 탄산염광물을 침전시키는 것으로 보고되었다. 그리고 Ca(Na)-HCO<sub>3</sub> 유형은 화강암과 편마암의 지질경계부에 위치하므로 두 가지 암종 모두에 영향을 받은 것으로 보인다.

연구지역 암석에 대한 현미경 관찰과 화학분석은 이루어지지 않았지만 설악산 오색지구내 화강암은 육안 관찰에 의하면 사장석과 칼리장석이 풍부하다. 따라서 사장석의 엘바이트와 칼리장석이 탄산수내 Na, K 성분의 주요 공급원으로 추정된다.

철(Fe) 함량은 Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수보다 Ca-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수에서 높은 값을 보인다. 이 역시 편마암이 화강암보다 철 함유 광물이 풍부한 것에 기인하는 것으로 보인다.

탄산수내 불소(F)의 성분은 Ca-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수보다 Na-HCO<sub>3</sub> 유형의 탄산수에서 높은 함량을 보인다. 고용권 등(2000a)은 탄산수내 불소의 함량이 흑운모, 인회석으로 부터의 기원뿐만 아니라 형석의 영향도 언급하였다. 그러나 불소 함량이 흑운모 화강암을 모암으로 하는 탄산수에서 높은 값을 보이는 것으로 보아 불소의 기원은 화강암내 흑운모의 OH<sup>-</sup>기를 치환한 F<sup>-</sup>성분의 용해가 주요 기원으로 해석된다.



**Table 2.** Hydrogen, oxygen and carbon isotopes of CO<sub>2</sub>-rich water samples collected in the Kangwon area

Sample No.	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta^2\text{H}(\text{‰})$	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$
K1	-10.10	-69.3	-5.1
K2	-9.80	-66.0	
K3	-10.30	-71.1	-5.3
K4	-10.00	-68.8	
K51	-10.30	-72.0	-4.0
K52	-10.00	-70.7	
K6	-7.70	-50.4	
K7	-12.00	-86.8	-0.3
K81	-10.95	-74.8	
K82	-10.50	-72.8	-6.2
K9	-11.00	-77.7	
K10	-11.00	-78.7	
K11	-11.20	-80.5	-5.6

이상의 고찰 내용을 확정적으로 뒷받침하기 위해서는 암석에 대한 현미경적 관찰과 광물에 대한 성분 분석이 향후 추가적으로 이루어져야 할 것이다.

#### 탄산수의 생성기원 고찰

탄산수의 기원을 알아보기 위하여 산소, 수소, 탄소 동위원소를 분석하였다. 먼저 탄산수의 산소 및 수소동위원소 분석결과를 보면  $\delta^{18}\text{O}$  값이 -12.0~-7.70‰ 범위를 보이고,  $\delta\text{D}$  값은 -86.8~-50.4‰의 범위를 보여준다(Table 2).

탄산수의 동위원소 조성을  $\delta\text{D}$ 와  $\delta^{18}\text{O}$ 의 함수로 도시하여 보면 순환수선(meteoric water line)을 따라서 분포하므로 탄산수는 강수가 함양되어 진화된 것임을 지시한다(Fig. 4).

탄산수중 K6 시료만이 특이하게 높은 동위원소 조성을 보인다. 가장 낮은 값을 보이는 K7 탄산수는 지하심부에서 개발한 탄산온천수로 심부 지하수이다. 따라서 인근 탄산수인 K5, K6와 비교할 때 함양지역이 고지대로 깊은 순환을 거친 지하수로 고도효과를 반영하는 것으로 보인다. 나머지 탄산수는 뚜렷한 고도효과와 위도효과를 찾아보기가 어렵다.

탄산수 생성을 위해 필요한 CO<sub>2</sub>의 공급원에 대해서는 이미 몇 연구자들에 의해서 설명된바 있다(정찬호, 2002; 정찬호 외 2001; 고용권, 2000a). 이들은  $\delta^{13}\text{C}$  분석결과와 P<sub>CO2</sub> 분압 계산

을 통하여 심부기원으로 해석하였다.

이산화탄소는 지구지각으로부터 자연적으로 배출된다. 광천수내 이산화탄소는 다양한 기원으로부터 유래될 수 있다: 변성작용시 탈휘발성화작용, 마그마로부터의 공급, 유기물의 산화작용, 탄산염과 물과의 상호반응(Schoell, 1983; Griesshaber *et al.*, 1992; Giggenbach and Corrales-Soto, 1992; Harris *et al.*, 1997; Ceron *et al.*, 1998; Cartwright *et al.*, 2002).

자연수내 CO<sub>2</sub>는 pH조건에 따라서 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* ( $\equiv \text{H}_2\text{CO}_3^0 + \text{CO}_2^0$ ), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 존재한다(Appelo and Postma, 1993). 대기의 평균 P<sub>CO2</sub>는 10<sup>-3.5</sup> atm 정도이고, 토양내의 P<sub>CO2</sub>는 10<sup>-1.5</sup>~10<sup>-2.5</sup> atm 범위가 일반적이다(Clark and Fritz, 1997). 탄산수는 강수의 기원이므로 대기 중의 이산화탄소와 평형상태에 있는 강수가 토양층을 통과하여 암반 대수층으로 유동된다. 일반적으로 지하 암반은 닫힌계(closed system) 환경이므로 CO<sub>2</sub>는 광물의 용해반응에 참여하여 지속적으로 소모될 것이다. 따라서 유기오염물 등이 유입되지 않는다면 탄산수의 P<sub>CO2</sub>는 토양층의 P<sub>CO2</sub> 조건을 초과하지는 못할 것이다. 그러나 강원지역 탄산수의 P<sub>CO2</sub>는 0.787~4.78 atm 범위로 대기와 토양으로부터 공급될 수 있는 CO<sub>2</sub>의 최대량보다 훨씬 높다. 따라서 탄산수의 형성을 위해서는 대기와 토양 CO<sub>2</sub> 외 다른 공급원이 필요하다.

자연수의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 탄소함유물질의 CO<sub>2</sub> 기원에 대한 정보를 제공한다. Craig (1953)는 해양탄산염암의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 약 0‰을, 유기물 기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -12‰ 이하의 값을 가진다고 발표하였다. Bakalowicz (1979)는 토양내 유기물 기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -22.0~-25.0‰ 범위를 보인다고 발표하였다. 또한 Moore *et al.* (1977)와 Pineau *et al.* (1976)는 맨틀과 같은 심부기원의  $\delta^{13}\text{C}$  값은 -4.7~-8‰ 범위를, Blavoux *et al.* (1982)은 -4.0~-8.0‰ 범위를 Cornides and Kecskes (1982)는 -6.0±1.5‰ 범위를 가진다고 보고하였다. 그리고 Cornides and Cornides (1983), Cornides and Kecskes (1974)는 헝가리 지역 탄산수의  $\delta^{13}\text{C}$  값이 -7~-2‰ 범위를 보여 화산활동과 관련한 심부기원의 CO<sub>2</sub>와 탄산염 광물의 용해시 생성된 탄소가 혼합된 것으로 해석하였다.

강원지역 탄산수내 HCO<sub>3</sub>에 대한 탄소동위원소 분석결과,  $\delta^{13}\text{C}$ (PDB)값은 -4.0~-6.2‰ 범위

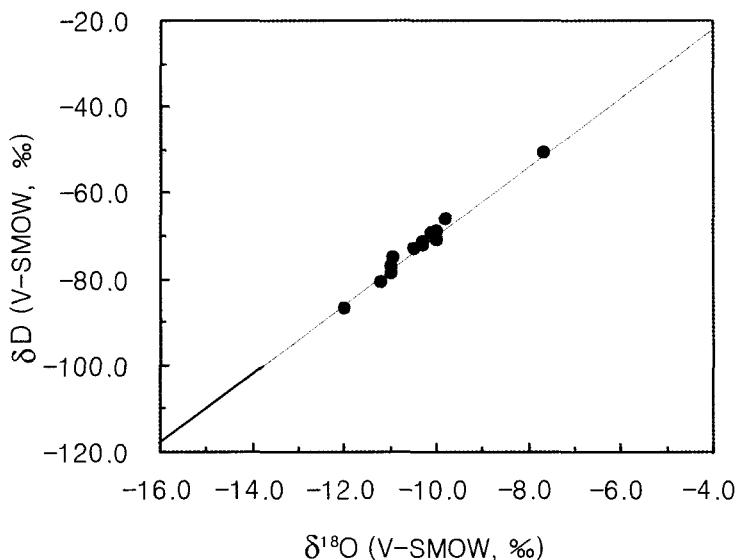


Fig. 4.  $\delta^{18}\text{O}$  versus  $\delta^2\text{H}$  relationship of  $\text{CO}_2$ -rich water from the Kangwon province.

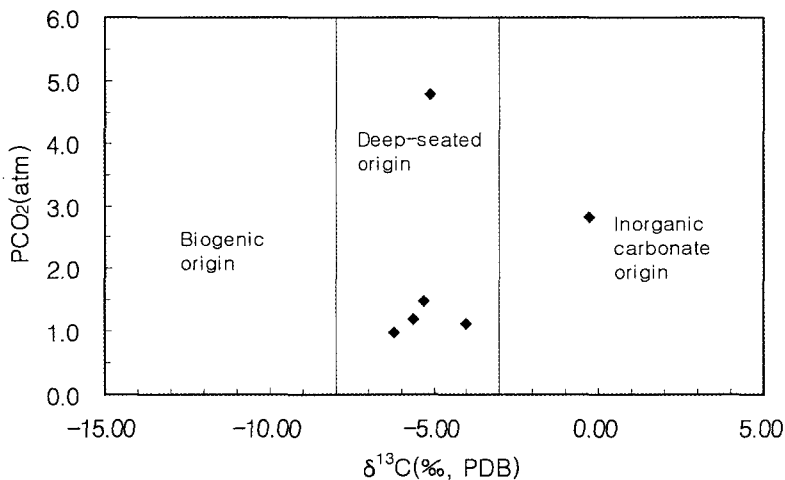


Fig. 5. Relationship between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $P_{\text{CO}_2}$  of  $\text{CO}_2$ -rich water from the Kangwon province.

를 보인다. 오색지구 온천탄산수는  $-0.3\text{‰}$ 로 다른 탄산천보다 높은 값을 보인다. 강원지역 탄산수도 국내 다른 지역 탄산수와 유사한 탄소동위원소 조성 값을 보인다.

탄소동위원소  $\delta^{13}\text{C}$  값과  $P_{\text{CO}_2}$ 와의 상관관계를 Fig. 5에 도시하였다. 탄산수는 높은  $P_{\text{CO}_2}$ 의 영역과 함께  $\delta^{13}\text{C}$  값이 마그마나 맨틀과 같은 지하 심부기원의 기원영역에 도시되며 K7 탄산

수는 탄산염암 기원의 영역에 도시됨을 보여준다. 이는 탄산수의  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ 와  $\text{HCO}_3^-$ 의 기원이 주로 심부에서 공급된  $\text{CO}_2$ 이며, K7 탄산수의 경우 비록 탄산염광물의 기원영역이지만 높은  $P_{\text{CO}_2}$  분압으로 볼 때 심부기원과 혼합된 것으로 보아야할 것이다. 그러나 탄소동위원소 조성은 다양한 기원의 혼합을 정확하게 반영하기 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 보다 더 정확한

기원을 언급하기 위해서는 헬륨 등의 영속기체 동위원소 분석이 요구된다.

강원지역 탄산수는 강수가 지하로 함양되어 순환하다가 지하심부에서 지표부로 상승한 CO<sub>2</sub>와 혼합되어 탄산수가 형성되고, 이들이 지표부와 연결된 단층, 지질경계부, 미확인된 단열 등을 따라서 지표로 용출되는 것으로 보인다.

## 결 론

강원지역의 탄산수는 탄산수의 탄소동위원소를 분석한 결과  $\delta^{13}\text{C}$  값이  $-0.3 \sim -6.2\%$  범위를 보이고, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> 값이 최고 4.78 atm으로 높은 값을 보이므로 탄산수내 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>은 주로 심부기원의 CO<sub>2</sub> 공급에 기인하며 일부는 탄산염 광물의 용해에 의해 공급된 것임을 지시한다. 산소 및 수소동위원소의 분석결과 탄산수가 모두 강수의 기원을 보이므로 지하심부의 CO<sub>2</sub>가 단층, 지질경계부, 미확인된 지질구조등 지질구조적 약대를 따라 지표부근으로 상승하다가 순환하는 지하수에 용존되어 탄산수를 형성한 것으로 보인다.

강원지역 탄산수의 수리화학적 특성은 국내 다른 지역 탄산수와 유사한 약산성의 높은 이온 함량을 보인다. 다만 화학적 유형에서 국내 다른 지역에서 보여주는 Ca-HCO<sub>3</sub>형 이외에 Na-HCO<sub>3</sub> 형의 탄산수가 산출된다. 아울러 대부분의 탄산수는 불소와 철을 다량으로 함유하며, 특히 불소의 함량은 국내탄산수중 가장 높은 수준을 보인다.

기존연구자들이 탄산수의 화학적 유형의 차이를 생성심도와 온도 차이에 의한 것으로 제시한바 있다. 그러나 안정동위원소 조성으로 볼때 탄산수의 형성심도를 나타낼 수 있는 함양지역의 고도효과를 보여줄 만한 동위원소 값의 차이가 거의 없고, 화강암과 편마암의 화학성분 등을 근거로 볼 때 탄산수의 화학성분을 결정할 주요 요소는 대수층 모암의 광물조성에 의한 것으로 보여 진다.

탄산수의 화학성분을 결정한 요인과 이산화탄소의 기원 등에 대한 보다 정확한 규명을 위해서는 향후 화강암과 편마암의 광물조성에 대한 자세한 분석과 헬륨가스 동위원소 분석 등이 이루어져야할 것이다. 경북지역과 충청지역의 탄산천 대부분의 산출은 단층, 지질경계등 지질

구조와 밀접한 관계를 보인다. 그러나 일부 탄산천을 제외하고는 강원지역 탄산천의 산출과 지질구조와의 관계가 명확하지 않으므로 이에 대해서도 추가적인 연구가 필요할 것이다.

## 사 사

지하수의 양이온 성분과 동위원소는 한국기초과학지원연구원에서 분석되었다. 시료채취 등 현장조사와 실내작업에 도움을 준 대전대학교 지구시스템공학과 문병진, 윤영권, 양재하, 안상원군에게 감사한다.

## 참 고 문 헌

- 고용권, 윤성택, 김천수, 최현수, 김건영 (1999a) 중원 지역 탄산수의 지화학적 진화, 자원환경지질학회지, 32, 469-483.
- 고용권, 김천수, 배대석, 김건영, 정형재 (1999b) 초정 지역 탄산수의 지화학적 연구 I. 수리화학, 지하수 환경학회지, 6, 159-170.
- 고용권, 김천수, 배대석, 최현수 (1999c) 초정지역 탄산수의 지화학적 연구 II. 동위원소, 지하수환경학회지, 6, 171-179.
- 고용권, 김천수, 최현수, 박맹언, 배대석 (2000a) 강원 지역 탄산약수의 지화학적 연구, 지하수환경학회지, 7, 73-88.
- 고용권, 김천수, 배대석, 이동익 (2000b) 문경지역 심부 지하수의 수리화학 및 환경동위원소 연구, 자원환경지질학회지, 33, 469-489.
- 국립지질광물연구소 (1973) 한국지질도 장전도폭(1:250,000)
- 김건영, 고용권, 김천수, 배대석, 박맹언 (2001) 경상 지역 신촌 탄산약수의 지화학 및 동위원소 특성, 자원환경지질학회지, 34, 71-88.
- 김봉균, 이정만, 이돈영, 소철섭 (1975) 한국지질도 현리도폭(1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소.
- 김옥준, 김서운, 유병화, 박병권, 김규호 (1975) 한국지질도 북분리도폭(1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소.
- 이대성, 윤석규, 김정진 (1975) 한국지질도 창촌도폭(1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소.
- 정찬호 (2002) 경북지역 탄산수의 수리화학과 생성기원, 자원환경지질학회지, 34, 227-241.
- 정찬호, 김종근, 이재영 (2001) 충청지역 탄산수의 산출양상, 지화학적 특성 및 생성 기원, 자원환경지질학회지, 34, 227-241.
- 정찬호, 이진국 (2000) 경상계 퇴적암에서 산출되는 탄산지하수의 지화학적 특성과 생성 기원, 지질공학회지, 10, 51-62.

- 정찬호, 정기영 (1999) 청송지역 달기 탄산약수의 지화학적 수질특성과 생성기원, 자원환경지질학회지, 32, 455-468.
- 정창희, 원종관, 차문성, 강기우, 이윤중 (1975) 한국 지질도 오대산도폭(1:50,000) 및 도폭설명서, 국립지질광물연구소.
- 최현수, 고용권, 김천수, 배대석, 윤성택 (2000) 강원도지역 탄산수의 환경동위원소적 특성, 자원환경지질학회지, 33, 491-504.
- Aires-Barros, L., Marques, J.M., Graca, R.C., Matias, M.J., Van Der Weijden, C. Kreulen, H.R., and Eggenkamp, H.G. (1998) Hot and cold CO<sub>2</sub>-rich mineral waters in Chaves geothermal area (Northern Portugal), *Geothermics*, 27, 89-107.
- Appelo, C.P.J. and Postma, D. (1993) *Geochemistry, groundwater and pollution*, A. A. Balkema Publisher, p. 90-94.
- Bakalowicz, M. (1979) Contribution de geochemie des eaux a la connaissance de l'aquifere karstique et de la karstification. PhD thesis, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, France.
- Ball, J.W. and Nordstrom, D.K. (1992) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of minor, tracer and redox elements in natural waters, U.S., Geol. Surv., Open File Rep. 91-183, 189p.
- Barnes, I., Irwin, W.P., and White, D.E. (1978) Global distribution of carbon dioxide discharges and major zones of seismicity. Open-File Report. Water Resources investigations 78-39. Menlo Park, Calif., U.S. Geol. Survey, p. 1-12.
- Blavoux, B., Dazy, J., and Sarrat-Reynauld, J. (1982) Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran and southeast France. *J. Hydrol.*, 56, p. 23-28.
- Cartwright, I., Weaver, T., Tweed, S., Ahearne, d., Cooper, M., Czapnik, K., and Tranter, J. (2003) Stable isotope geochemistry of cold CO<sub>2</sub>-bearing mineral spring waters, Daylesford, Victoria, Australia: sources of gas and water and links with waning volcanism. *Chemical Geology* 185, 71-91.
- Cero'n, J.C., Bosch, A.P., and Galdeano, C.S. (1998) Isotopic identification of CO<sub>2</sub> from a deep origin in thermomineral waters of southeastern Spain. *Chem. Geol.*, 149, 251-258.
- Clark, I. and Fritz, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrology*, Lewis Publishers, 328p.
- Coleman, M.L., Shepherd, T.J., Druham, J.J., Rouse, J.E., and Moore, G.R. (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal. Chem.*, 54, 993-995.
- Cornides, I. and Cornides, M. (1983) Isotope geochemical study of the CO<sub>2</sub> occurrences in the Eastern Carpathians. *Földt. Közl.*, Budapest, p.121-125.
- Cornides, I. and Kecskés. Á. (1974) A genetic investigation of the carbon dioxide occurrences in the Carpathian Basin. Part II. *Publ. Hung. Mining Res. Inst.*, Budapest, 17, 263-266.
- Cornides, I. and Kecskés. Á. (1982) Deep-seated carbon dioxide in Slovakia : the problem of its origin. *Geol. Zbornik. Geol. Carpahtica*, 33, 183-190.
- Craig, H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 3, 53-92.
- Giggenbach, W.F. and Corrales-Soto, R. (1992) Isotopic and chemical composition of water and stream discharges from volcanic-magmatic-hydrothermal systems of the Guanacaste geothermal province, Costa Rica. *Appl. Geochem.* 7, 309-332.
- Griesshaber, E. O'Nions, R.K., and Oxburgh, E.R. (1992) Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest, F.R. G. *Chemical Geology* 99, 213-235.
- Harris, C., Stock, W.D., and Lanham, J. (1997) Stable isotope constraints on the origin of CO<sub>2</sub> gas exhalations at Bongwan, Natal. *South African. J. of Geology* 100, 261-266.
- Irwin, W.P. and Barnes, I. (1980) Tectonic relations of carbon dioxide discharges and earth-quakes, *J. Geophys. Res.*, 85, 3115-3121.
- Ishibashi, J., Sano, Y., Wakita, H., Gamo, T., Tsutsumi, M., and Sakai, H. (1995) Helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Mid-Okinawa Trough Back Arc Basin, southwest of Japan, *Chem. Geol.*, 123, 1-15.
- Jeong, C.H. (2001) Mineral-water interaction and hydrogeochemistry in the Samkwang mine area, Korea, *Geochemical Journal*, 35, 1, 1-12.
- Kendall, C. and Coplen, T.B. (1985) Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. *Anal. Chem.*, 57, 1438-1440.
- Marques, J.M., Monteiro Santos, F.A., Graca, R.C., Castro, R. Aires-Barros, L., and Mendes Victor, L.A. (2001) A geochemical and geophysical approach to derive a conceptual circulation model of CO<sub>2</sub>-rich mineral waters: A case study of Vilarelho da Raia, northern Portugal. *Hydrogeology Journal*, 9, 584-496.
- Mayo, A.L. and Muller, A.B. (1997) Low temperature diagenetic-metamorphic and magmatic contributions of external CO<sub>2</sub> gas to shallow groundwater

- system, *J. of Hydrology*, 197, 286-304.
- Moore, J.G., Bachelder, J.N., and Cunningham, C.G. (1977) CO<sub>2</sub>-filled vesicles in mid-ocean basalt. *J. Volcanol. Geothermal Res.*, 2, 309-327.
- Pineau, P., Javoy, M., and Bottinga, Y. (1976) <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios of rocks and inclusions in popping rocks of the Mid-Atlantic Ridge and their bearing on the problem of isotopic compositions of deep seated carbon, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 29, 413-421.
- Piper, A.M. (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions of American Geophysical Union*, 25, 914-923.
- Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *Am. Assoc. Petro. Geol. Bull.* 67, 2225-2238.
- Schofield S. and Jankowski, J. (1998) The origin of sodium-bicarbonate groundwaters in a fractured aquifer experiencing magmatic carbon dioxide degassing, the Ballimore region, central New South, Wales, Australia. *Proceeding of the 9<sup>th</sup> international symposium on water-rock interaction-WRI-9*, 271-274.
- Swart, P.K., Burns S.J., and Leder J.J. (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. *Chem. Geol.(Isotope Geoscience Section)*, 86, 89-96.
- 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 Mynkyeong area. *Econ. Environ. Geol.*, 31, 201-213.

---

2004년 2월 24일 원고접수, 2004년 3월 11일 게재승인.