

## 동위원소희석법과 열이온화 질량분석기에 의한 화강암질 대수층내 지하수의 희토류원소 분포도 및 그 의의

이승구, 김건한, 김용제, 성낙훈\*, 아키마사 마사다\*\*

한국지질자원연구원 환경지질연구부

\*한국지질자원연구원 탐사개발연구부

\*\*일본동경대학 이학부 화학과

sgl@kigam.re.kr

### 요약문

동위원소희석법에 의한 열이온화 질량분석법 (ID-TIMS)을 이용하여 지하수내 희토류원소의 함량을 측정하였다. 희토류원소의 분리에는 철침법과 양이온교환수지에 의한 킬름분리법을 이용하였다. 경희토류(La-Eu)와 Gd, Dy, Er의 경우 수-수십 ppt의 수준에서 1%이내의 오차범위를 측정되어졌으며, 중희토류 중 Yb와 Lu은 정확도가 다소 떨어진 10% 전후에서 측정되었다. 지하수내 함량을 운석으로 규격화한 결과, 경희토류가 부화되었고 중희토류는 결핍되었으며 Eu의 이상은 거의 존재하지 않는다. 특히 경희토류에서는 M-type의 테트라드효과, 중희토류에서는 W-type의 테트라드효과가 관찰되었다. 이는 희토류원소의 수화수와 밀접한 관련이 있는 것으로 사료된다.

주요어: 동위원소희석법, 열이온화 질량분석기, 지하수, 희토류원소, 테트라드 효과

### 1. 서언

희토류원소의 존재도연구에 대한 체계적인 연구는 운석에서의 존재도 측정을 시작으로 1950년대 후반부터 시작되었다<sup>1), 2), 3)</sup>. 이 희토류원소는 암석, 해수와 같은 지구구성물질 및 지구 외물질(운석)의 생성시 환경 및 현재의 환경변화를 해석하는 데 아주 중요한 도구로 사용되고 있다. 그러나 지하수 혹은 해수의 경우 희토류원소의 함량은 수 ~ 수십 ppt ( $10^{-12}$ g/ml)로 존재하며, ICP-MS와 같은 기기로 분석시 주변 원소의 산화물에 의한 간섭으로 인해 이를 정확히 측정한다는 것은 매우 어렵다. 해수에서의 희토류원소 특성연구는 과거 20년여전부터 비교적 활발하게 연구되었지만<sup>4), 5), 6), 7)</sup>, 지하수에서의 분포도에 관한 연구는 아주 최근에서야 활발하게 실험 결과가 보고되고 있다<sup>8), 9), 10)</sup>. 국내의 경우 아직까지 지하수 혹은 해수에서의 신뢰성 높은 분석 결과가 보고된 바가 아직 없다. 이와 같이 연구가 부족한 중요한 이유는, 앞서서도 언급한 바와 같이 지하수의 경우 대개 그 함량이 피코그램정도 ( $10^{-12}$ g/ml)의 매우 극미량이기 때문에 일반적인 분석 및 연구 방법으로는 거의 측정이 불가능하였기 때문이다. 따라서 이 연구에서는 지하수내 희토류원소 함량을 측정하기 위해 동위원소 희석법과 열이온화 질량분석기를 이용한 분석방

법을 적용함으로써, 희토류원소에 대한 고도의 정확도를 가진 분석기술 및 해석능력을 보다 더 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

지하수 시료(1.5 liter)에 희토류원소의 스파이크(농축 동위원소) 용액과 초순도의 염화철을 첨가한 후, 이를 암모니아수를 가하여 철 침전물을 만들어 낸 후, 희토류원소를 양이온교환수지 (Dowex 50W-X8)로 분리하여 열이온화 질량분석기(JEOL JMS-05RB Mass Spectrometer)로 측정하였다. 실험에는 각종 시약은 상업용의 초순수 시약(Aldrich Chemical Company, Double-distilled HCl, NH<sub>4</sub>OH, HNO<sub>3</sub>)이 사용되었다. 초순도의 염화철은 99.999%의 철입자(Aldrich Chemical Company 제조)를 초순도 염산에 용해시켜 만들었다. 동위원소 희석법에 의한 실험 방법 및 주의점은 이승구 외<sup>11)</sup>에 서술되어 있다. 기본적으로 가장 안정화되었을 때 질량 스펙트럼을 10번씩 반복하여 측정된 값의 평균을 1회의 측정으로 하였다(그림 1). 각각의 원소에 있어서 분석오차는 중희토류 특히 Er, Yb, Lu은 10%이내이고, 나머지는 1% 이내에 든다.

## 3. 결과 및 토의

측정된 희토류원소 자료의 정확도를 판단하는 데 가장 좋은 방법 중의 하나가 표준물질(여기서는 Leedeey 운석)으로 규격화했을 때의 분포도이다. 그림 2는 Leedeey 운석으로 규격화한 도면이다. 여기서 주시하여야 사항은 테트라드 효과가 잘 나타난다는 것이다. 테트라드효과라 함은 La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tb-Yb-Lu과 같이 4개의 분리된 곡선으로 구성된 것을 일컫는 용어이며, 이중 Gd를 2번째와 3번째의 공통원소로 갖는다. 이와 같은 테트라드효과는 Peppard et al.<sup>12)</sup>이 희토류원소의 용매추출실험과정에서 평형상수와 원자번호간의 관계에서 처음으로 발견하였으며, 자연계에서는 해수에서 처음으로 지적되어졌다<sup>13)</sup>. 자연계의 암석에서 보여지는 테트라드 효과는 유체 특히 H<sub>2</sub>O성분과 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다<sup>14), 15), 16)</sup>. 그림 2의 KIGAM 지하수의 경우, Gd를 경계로 하여 경희토류에서는 M-type 중희토류에서는 W-type의 테트라드 효과가 잘 나타난다. 이는 본 자료의 값들(Lu과 Yb를 제외한 기타 원소)이 1%이내의 오차를 갖으며 매우 정확하게 측정되었음을 시사해주는 것이다. 그리고 이와 같이, 서로 다른 양상의 희토류원소 분포가 존재하는 것은 물 속에서의 희토류원소의 수화수(즉 배위수)<sup>17)</sup>와 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다.

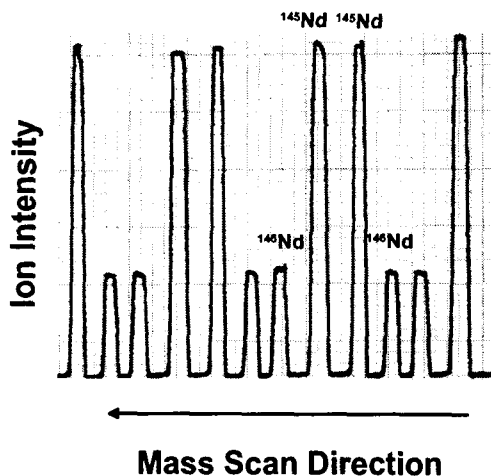


그림 1. Nd동위원소의 질량스펙트럼

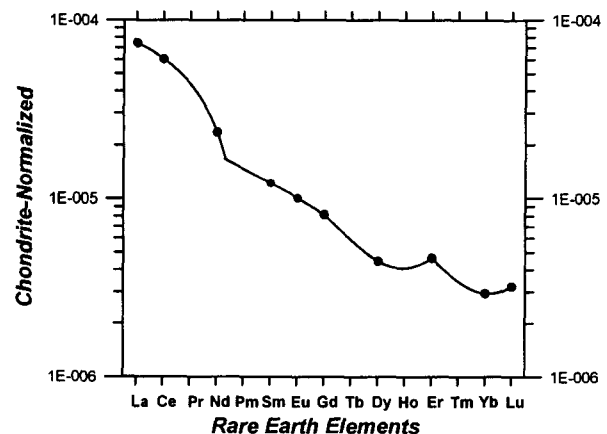


그림 2. 운석으로 규격화한 지하수내 희토류원소 분포도

#### 4. 결론

지하수내 희토류원소의 존재도를 동위원소 회석법과 열이온화 질량분석기를 이용하여 측정하였다. 그 결과 Yb과 Lu을 제외한 8개 희토류원소에 대해서 1~2%의 오차를 가지고 측정하는데 성공하였다. 이는 지하수내 극미량(피코그램: ppt 수준)으로 존재하는 희토류원소의 함량을 이용하여 각종 물-암석반응 관계를 밝혀내는 데 매우 유용하게 활용될 수 있음을 의미한다.

#### 5. 참고문헌

- 1) Masuda, A., Simple regularity in the variation of relative abundances of rare earth elements. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 5, 125-134, 1957.
- 2) Masuda, A., Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 10, 173-187, 1962.
- 3) Coryell, C. G., Chase, J. W. and Winchester, J. W., A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundances patterns. *J. Geophys. Res.*, 68, 559-566, 1963.
- 4) de Baar, H. J. W., Bacon, M. P., Brewer, P. G. and Bruland, K. W., Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1203-1220, 1985.
- 5) de Baar, H. J. W., Brewer, P. G. and Bacon, M. P., Anomalies in rare earth distribution in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1955-1963, 1985.
- 6) Elderfield, H., and Greaves, M. J., The rare earth element in sea water. *Nature*, 296, 214-219, 1982.
- 7) Kawabe, I., Toriumi, T., Ohta, A. and Miura, N., Monoisotopic REE abundances in seawater and the origin of seawater tetrad effect. *Geochem. J.*, 32, 213-229, 1998.
- 8) Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F. and Lyons, W. B., Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139, 305-319, 1996.
- 9) Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F., Rare Earth Elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3605-3618, 1997.
- 10) Dia, A., Gruau, G., Olivie-Lauquet G., Riou, C., Molenat J. and Curmi, P., The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131-4151, 2000.
- 11) 이승구, 성낙훈, 김용제, 増田彰正, 동위원소회석법을 이용한 열이온 질량분석 : 희토류원소지구화학에의 응용. *암석학회지*, 제10호, 190-201, 2001.
- 12) Peppard, D. F., Mason, G. W. and Lewey, S., A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanids(III). *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 31, 2271-2272, 1969.
- 13) Masuda, A. and Ikeuchi, Y., Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. *Geochem. J.*, 13, 19-22, 1979.
- 14) Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takenaka, T., Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, 21, 119-124, 1987.
- 15) Lee, S. G., Masuda, A. and Kim, H. S., An early Proterozoic leuco-granitic gneiss with the REE tetrad phenomenon. *Chem. Geol.*, 114, 59-67, 1994.
- 16) Bau, M., Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and

aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 123, 323-333, 1996.

- 17) Kanno, H. and Hiraishi, J., Raman Spectroscopic evidence for a discrete change in coordination number of rare earth element of rare-earth aquo-ions in the middle of the series, *Chem. Phys. Review*, 75, 553-556, 1980.

## 6. 사사

이 연구는 21세기 프런티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술사업단의 연구비지원 (과제 번호 3-2-1) 및 한국지질자원연구원 2002년도 기초기반연구비지원에 의해 수행되었다.