

## 지하수의 강우내 희토류원소 분포도 및 지구화학적 의의

이승근, 김용제, 김건한\*, 성낙훈\*\*, 박원배\*\*\*

한국지질자원연구원 지하수지열연구부 · \*한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

\*\*한국지질자원연구원 지반안전연구부 · \*\*\*제주발전연구원(ssl@kigam.re.kr)

### <요약문>

동위원소희석법에 의한 열이온화 질량분석법(ID-TIMS)을 이용하여 한국지질자원연구원과 에너지기술연구원내 지하수와 강우 희토류원소의 함량을 측정/해석하였다. 분석결과를 토대로 지하수의 희토류원소 함량은 강우의 함량과 비교해 볼 때, 상대적으로 낮은 값을 보여준다. 그리고 굴착 심도가 더 깊은 한국지질자원연구원의 지하수내 희토류원소 함량이 한국에너지기술연구원의 지하수내 함량보다 더 낮은 값을 보여준다. 이는 강우가 지하로 흘러들어 가면서, 희토류원소와 대수층 구성암석과의 흡착반응에 의해 심부로 갈수록 함량이 낮아졌을 가능성이 크다고 판단된다. 뿐만 아니라, 강우의 경우, 희토류원소의 W형-테트라드 효과가 매우 현저하게 나타나고, 지하수에서는 M형과 W형의 테트라드 효과가 동시에 존재하는 특성이 강한데, 이는 희토류원소의 수화수 및 화강암 대수층과의 물-암석 반응에 의한 결과인 것으로 사료된다.

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

## 1. 서론

희토류원소의 존재도에 대한 체계적인 연구는 운석에서의 존재도 측정을 시작으로 1950년대 후반부터 시작되었다<sup>1,2)</sup>. 희토류원소는 암석, 해수와 같은 지구구성물질 및 지구의물질(운석)의 생성시 환경 및 현재의 환경변화를 해석하는 데 아주 중요한 도구로 사용되고 있다<sup>3-7)</sup>. 특히 최근에는 분석장비 및 기술의 발달로 인해 지하수 혹은 해수에 수 ~ 수십 ppt( $10^{-12}$ g/ml)로 존재하는 희토류원소의 함량을 비교적 정확하게 측정할 수 있게 되었다. 이 논문에서는 제주도와 대전에서의 강우 및 한국지질자원연구원과 한국에너지기술연구원내 지하수의 희토류원소 함량을 측정하여, 그 함량이 내포하고 있는 지구화학적 의의를 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

지하수 시료 채취는 한국지질자원연구원과 한국에너지기술연구원에서 각각 식수로써 개발한 지하수공을 이용하였다. 한국지질자원연구원의 지하수공은 약 180m정도 굴착한 것이고, 한국에너지기술연구원은 50m이내의 천부지하수공이다. 지하수의 경우 30분 정도 양수 펌프로 양수하여 0.45 $\mu$ m 멤브레인 여과지로 여과한 후, 이에 희토류원소의 스파이크(농축 동위원소) 용액과 초순도의 염화철을 추가하고 다시 암모니아수를 가하여 철 침전물을 만들어 내었다. 그리고 양이온교환수지(Dowex 50W-X8)를 이용하여 희토류원소를 분리하였다. 강우시료의 채취는 제주도의 경우 20 liter 중류수통에 받은 후, 한국지질자원연구원내 실험실에 옮

진 다음 Corning사의 1리터용 0.22 $\mu$ m의 셀룰로오스 아세테이트로 여과하였다. 대전 경우는 우천시 직접 Corning사의 1리터용 0.22 $\mu$ m 셀룰로오스 아세테이트로 여과된 물에 대해 지하수와 동일한 방법으로 희토류원소를 분리하였다. 동위원소 회석법에 의한 실험 방법 및 주의점은 이승구 외8)에 서술되어 있다. 각각의 원소에 있어서 분석오차는 중희토류 특히 Er, Yb, Lu은 10%이내이고, 나머지는 1% 이내에 든다.

### 3. 결과 및 토의

그림 1a는 한국지질자원연구원내의 화강암, 그림 1b는 지하수와 강우내의 희토류원소 함량에 대해 Leedey 운석으로 규격화한 것이다. 우선 한국지질자원연구원내 대수층 구성암석인 화강암과 페그마타이트의 희토류원소 분포를 살펴보면, 화강암의 경우 Eu의 이상이 거의 존재하지 않는다. 반면에 페그마타이트의 경우 Eu의 부(-)의 이상이 존재함을 알 수 있다. 희토류원소의 전반적인 분포를 서로 비교해 볼 때, 화강암은 경희토류가 부화(enriched)되어있는 반면에, 페그마타이트는 중희토류가 부화되어 있다. 그리고 양 암석 모두 중희토류중 Er-Lu의 구간에서 미약하나마 테트라드효과가 보여진다. 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>9)</sup>이 희토류원소의 용매추출실험과정에서 평형상수와 원자번호간의 관계에서 처음으로 발견하였으며, 자연계에서는 해수에서 처음으로 지적되었다<sup>10,11)</sup>.

그림 1b에서 지하수와 강우에 대한 희토류원소 분포 특징은 크게 두가지로 나타난다. 우선 강우와 지하수 모두 테트라드 효과 특히 W형의 테트라드효과가 비교적 현저하게 잘 나타난다. 그리고 강우내 희토류원소의 함량이 지하수보다 높다. 강우와 지하수시료 모두에서 나타나는 W-type의 테트라드효과는 물과 관련된 자연계 시료의 특징이라는 Masuda et al.<sup>11)</sup>의 제안과 잘 일치한다. 그리고 강우에서의 희토류원소 함량이 낮게 나타나는데, 이는 강우가 대수층으로 흘러들어가면서 대수층 구성암석과의 흡착 반응에 의해 그 함량이 낮아졌을 가능성이 크다. 이에 대해서는 보다 많은 자료를 축적하여 분석할 필요가 있다고 본다. 그리고 지하수의 특징을 살펴볼 때, 경희토류의 경우 M-type의 테트라드 효과뿐만 아니라 Eu과 Ce의 이상이 강우와 비교해 볼 때 현저하게 바뀐 것을 인지할 수가 있다. 이는 지하수의 산화/환원상태의 변화에 따른 영향을 받은 것으로 해석된다. 특히 지하수시료에 있어서 M type와 W type가 같이 나타나는데, 이와 같이 서로 다른 양상의 희토류원소 분포가 존재하는 것은 물 속에서의 희토류원소의 수화수(배위수)<sup>12)</sup>와 깊은 관련이 있는 것으로 사료된다.

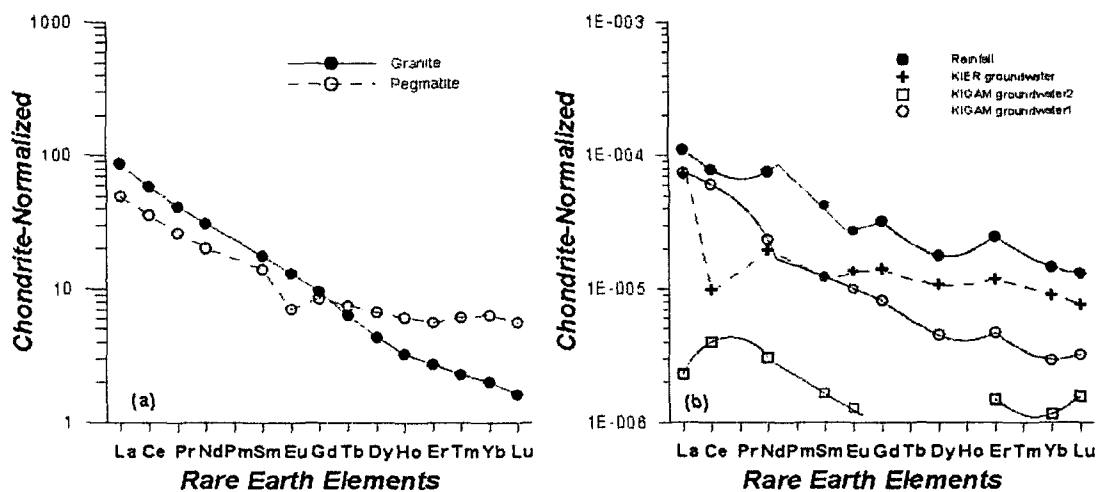


그림 1. 한국지질자원연구원내 (a) 대수층 구성암석(화강암, 페그마타이트)와 (b) 강우, 지하수에서의 희토류원소 분포도

## 4. 결 론

강우와 지하수내 희토류원소의 존재도를 동위원소 회석법과 열이온화 질량분석기를 이용하여 측정/분석하였다. 그 결과 강우내 희토류원소 함량이 지하수의 함량보다 높은 것으로 나타났는데, 이는 강우가 지하로 침투해가는 과정에 있어서 지하수내 희토류원소와 화강암과의 흡착력이 다른 원소들에 비해 크다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 그리고 강우와 지하수 모두 희토류원소의 테트라드 효과가 존재하고 있음을 알 수가 있었다. 뿐만 아니라, 지하수내 희토류원소의 분포는 서로 상이한 테트라드 효과가 공존하고 있는데, 이는 수화수(배위수)와 같은 물리적 특성을 잘 나타내 주는 것으로 볼 수 있다.

## 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) 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.
- 3) 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.
- 4) Elderfield, H., and Greaves, M. J., The rare earth element in sea water. Nature, 296, 214-219, 1982.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 이승구, 성낙훈, 김용제, 増田彰正, 동위원소회석법을 이용한 열이온 질량분석 : 희토류원소지구 화학에의 응용. 암석학회지, 제10호, 190-201, 2001.
- 9) 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.
- 10) Masuda, A. and Ikeuchi, Y., Lanthanide tetrad effect observed in marine environment. Geochem. J., 13, 19-22, 1979.
- 11) 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.
- 12) 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, 75, 553-556, 1980.

## 6. 사 사

이 연구는 21세기 프런티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술사업단의 연구비지원 (과제번호 3-2-1)에 의해 수행되었다.