지질특성에 따른 균열면 대수층에서의 Eu의 거동: 액티나이드원소의 유사체로서의 희토류원소

이승구[1)]·김용제[1)]·김건한[1)]

1. 서론

희토류원소는 원자번호 57의 La으로부터 원자번호 71의 Lu까지의 원소군으로서, 지난 40여년간 지구화학 및 우주화학의 연구분야에서 상당한 관심을 받아왔다 (Masuda et al., 1973; Taylor and McLennan, 1985; Johannesson et al., 1997). 최근에는 지하수, 호소와 같은 육상수에서의 희토류원소의 농도가 그들의 지구화학적 진화에 영향을 주는 과정의 잠재적인 지시자로서 주목을 받고 있다 (Sholkovitz, 1992; Johannson et al., 1997). 뿐만 아니라, 균열암반내 충진물인 방해석과 같은 광물들이 희토류원소중 하나인 Eu의 농도에 영향을 준다는 것이 보고된 바 있다(Lee et al., 2003). 자연계에서 희토류원소는 3가의 액티나이드(예: Am^{3-}, Cm^{3+}, Cf^{3+}등)와 유사한 전하와 이온반경을 갖는 관계로, 지하수내 액티나이드의 거동을 모델링하기위한 유사체로서 사용되기도 한다 (Krauskopf, 1986). 특히 Eu은 액티나이드 계열의 원소중 Am과 매우 유사한 물리적/화학적 특성을 지닌다 (Johansson, 1975). 이는 희토류원소가 방사성폐기물의 안전한 저장을 지하환경을 유추하는 데 필요한 좋은 연구 대상이 됨을 의미한다.

시험 시추공의 코아시료는 구성암석의 생성당시 혹은 생성된 후의 여러 가지 지질작용을 보다 명확하게 해석할 수 있는 각 종 지질학적 자료를 제공해준다. 그리고 코아시료의 심도별 화학조성은 구성암체의 생성당시의 화학적 균질성 혹은 후기지질작용에 의한 화학조성의 변화를 보다 명확하게 알려준다고 볼 수 있다. 특히 심도별 단열특성과 화학조성과의 관계규명은 보다 많은 지질학적 정보를 알아낼 수 있도록 해줄 것이다. 최근에 Lee et al.(2003)은 시추코아내 균열면에서의 희토류원소 중 Eu의 분포도 변화를 가지고 과거에 발생된 지하수의 지구화학적변화를 추적할 수 있다고 보고한 바 있다. 이 논문의 목적은 Lee et al. (2003)의 결과를 토대로, 단열면이 발달된 3개의 서로 다른 기원 및 암상을 갖는 지역의 시추코아로부터 주성분조성과 희토류원소 분포도를 비교하고, 이로부터 균열면에서의 암상 특히 기원물질의 화학적 조성상의 특징에 따른 희토류원소의 흡탈착 특성을 구분함으로써, 이를 물리적·화학적 특성이 유사한 액티나이드 계열원소 특히 Am의 거동 예측에 적용하여 해석하는 데 있다. 이 결과는 방사성폐기물을 지하에 처분한 후, 액티나이드 계열의 핵종원소가 지하수와 주변 대수층과의 반응에 의해 어떻게 변화되어 갈 것인지를 추정함에 있어서 좋은 참고자료가 되리라고 판단된다.

2.시료 및 연구방법

본 연구의 대상이 된 시료의 종류는 1) 충청남도 청양군 운곡면 신대리에 분포하는 선캠브리아기의 변성암류, 2) 경기도 남양주시의 변성암류 3) 전라북도 무주군의 변성암류이다.

주요어: 희토류원소, 액티나이드원소, 방사성폐기물, 유사체

1) 한국지질자원연구원 환경지질연구부 (sgl@kigam.re.kr)

이 연구에서는 균열면에서의 희토류원소 특히 Eu의 변화를 살펴보기 위해, 코아시료 중 파쇄면과 충진물이 거의 없는 시료와 균열면과 충진물이 발달된 시료를 선택하여, 선택된 시료의 주성분, 미량성분 및 희토류원소의 화학분석을 실시하였다. 화학분석은 모두 한국지질자원연구원에서 실시하였으며, 주성분은 X선 형광분석기 (XRF)로 실시하였고, 희토류원소는 유도결합 플라즈마 질량분석기 (ICP-MS)에 의해 분석이 수행되었다. 분석오차의 경우, 주성분은 3%이내이다. 반면에 희토류원소의 경우 경희토류(La-Gd)은 10%이내에 속하지만 중희토류(Tb-Lu)는 10~20%내외로 사료된다.

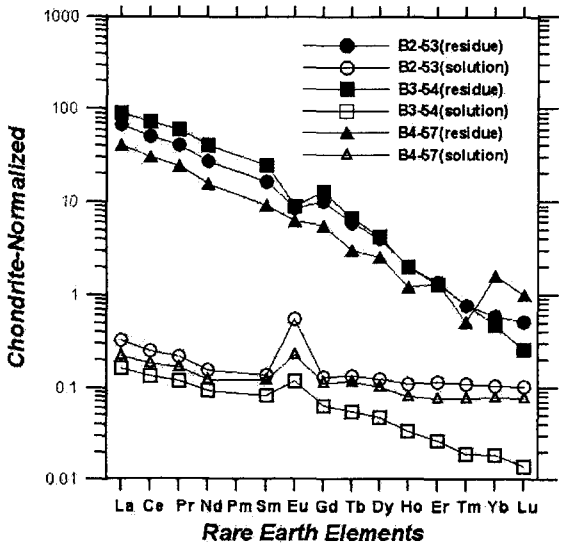

그림 1. 방해석의 침전에 의해 피복된 균열면에서 염산에 의해 용해시킨 후의 방해석 염산용해물과 잔류물(암석잔류물)에서의 희토류원소 분포도. 방해석 용해물로부터 얻어진 희토류원소 분포도에서의 Eu의 값이 균열면이 발달된 시추코아의 전체의 분포도에 주 영향을 미치고 있다 (Lee et al., 2003).

3.결과 및 토의

Lee et al.(2003)은 청양지구의 시료에 대한 용해실험에서 Eu의 정(+)의 이상이 방해석과 밀접한 관련이 있으며 (그림 1), 이는 고지하수환경변화의 지시자로 활용될 수 있음을 시사하였다 이 논문의 주요 목적은 서언에서도 언급한 바와 같이 Lee et al. (2003)의 연구결과를 토대로 기타지역의 시추시료에 대해 청양지역과 동일하게 적용하여 그 결과를 검증하는데 있다. 그림 2는 연구지역별 시추코아로부터의 대표적인 희토류원소 분포도(a-c)와 O'Connor (1965)의 An-Ab-Or 삼각도(d)이다. 그림 2의 a와 b의 희토류원소 분포도를 살펴보면 남양주 지역과 청양 지역의 큰 특징은 일부 시료에서 Eu의 정(+)의 이상을 보여주는 심도가 있다는 것이다. 이런 시료에는 균열면이 아주 잘 발달되어 있으며, 또한 방해석의 침전물이 이 균열면을 피복하고 있다. 앞서의 그림 1은 이와 같은 시료에 대해 염산으로 방해석을 용해시킨 후 측정한 결과도면이가. 반면에 그림 2c의 무주지역에서는 방해석의 침전이 현저하게 발달된 시료임에도 불구하고 Eu의 이상이 관찰되지가 않았다. 이의 원인을 암상과 관련지어 고찰해 볼 때, 그림 2의 d에서 알 수 있는 바와 같이 무주지역의 암석들은 염기성

기원의 Tonalite 내지 Trondhjemite에 속하며, 청양지역과 남양주지역의 시료들은 화강암질 내지 화강섬록암질의 영역에 속한다. Krauskopf (1986)은 방사성폐기물 저장소로서 지질매체를 선택했을 때의 암상의 차이에 따른 각종 중요한 핵종의 이동지연인자값을 제시하였다. 이에 따르면 Am의 경우 화강암질 암석에서는 비교적 높은 값을 갖지만, 현무암질 혹은 화산성 응회암질 암석에서는 낮은 값을 보여준다. 일반적인 지하수계의 가장 중요한 화학적 인자는 CO_2-HCO_3^{-1}-CO_3^{-2}로 볼 수 있으며, Am은 이들과 매우 밀접한 상관관계를 갖는다.

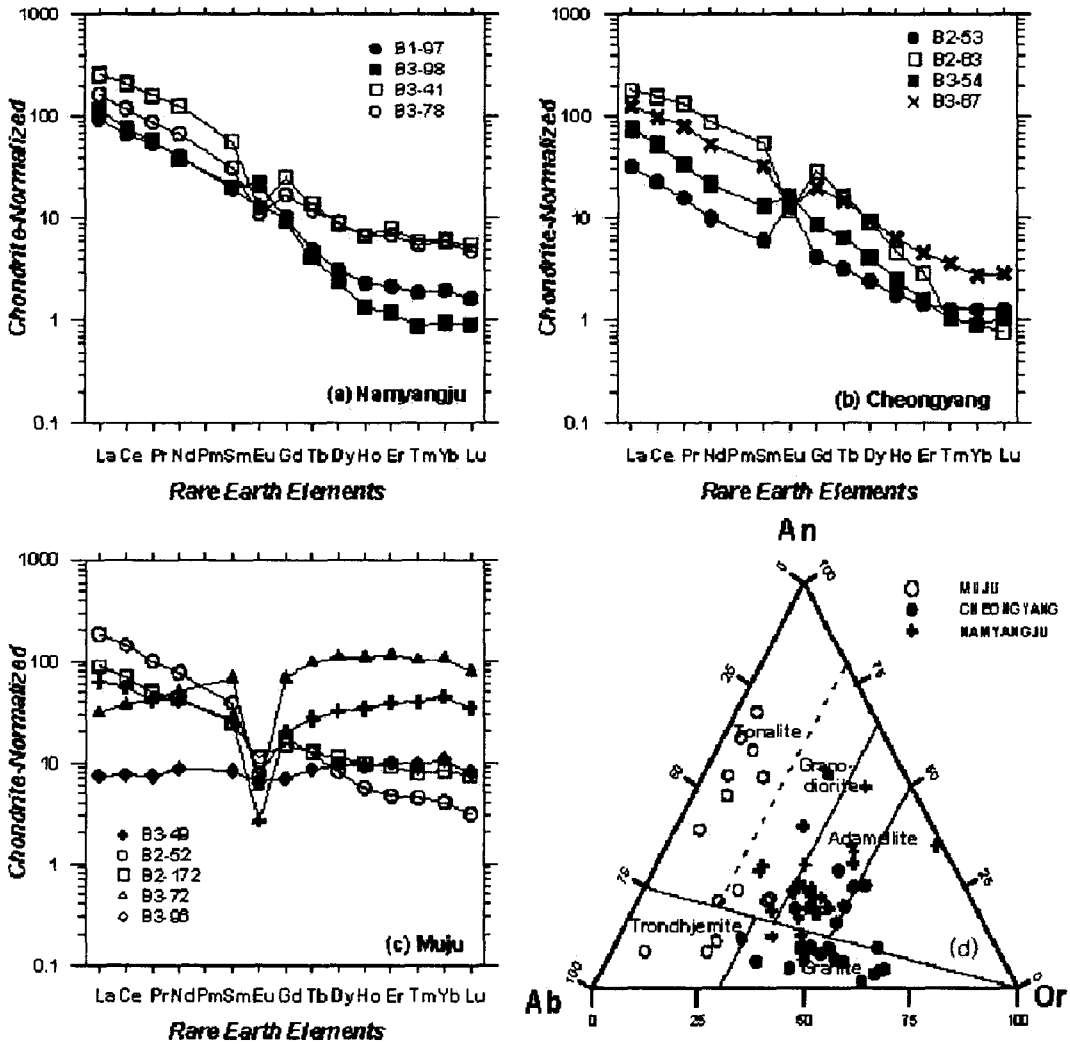

그림 2. 남양주(a), 청양(b), 무주(c)지역에서의 결정질 암반내 시추코아로부터의 희토류원소 분포도. (d) 상기 세 지역의 시추코아의 주성분 화학조성에 다른 An-Ab-Or 삼각도 (O'Connor, 1965).

그러므로 그림 2에서의 Eu의 분포도 변화 주성분 조성, Krauskopf(1986)의 지질매체별 이동지연인자값 그리고 Eu 및 Am의 유사한 물리적/화학적 특성을 함께 고려해 보면, 지질매

체내에서의 지하수와 대수층 구성암석간에 상당히 일치하는 점을 발견할 수가 있다. 즉 그림 2에서 화강암질 기원의 암석과 관련된 대수층에서의 Eu은 지하수의 지구화학적인 조건 변화에 의해 방해석의 침전과 더불어 함께 흡착되었고, 염기성인 암석에서의 Eu은 방해석의 침전에도 불구하고 함께 침전되지 않았음을 지시해준다고 볼 수 있다. 이는 Am의 지질매체별 이동지연효과와 매우 유사하다고 볼 수가 있다. 결론적으로, 희토류원소가 방사성 폐기물을 지질매체내에 처분한 후 일어날 수 있는 지질매체내에서의 지구화학적 혹은 지질학적 변화를 예측하는 데 매우 유용한 도구로 활용될 수 있음을 말해주는 것이다.

4.참고문헌

Johannesson, K.H., Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., 1997, Rare Earth Elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. Geochimica et Cosmochimia Acta, 61, 3605-3618.

Johannson, B., 1975, Interpretation scheme for the cohesive energies for the lanthanides and actinides. Phsysical Review B, 11, 1367-1373.

Krauskopf, K., B., 1986, Aqueous geochemistry of radioactive waste disposal. Chemical Geology, 1, 15-23.

Lee, S.G., Lee, D.H., Kim, Y., Chae, B.G., Kim, W.Y. and Woo, N.C., 2003, Rare earth elements as an indicator of groundwater environment changes in a fractured rock system: Evidence from fractured-filling calcite. Applied Geochemistry, 18, 135-143.

Masuda, A. Nakamura, N. and Tanaka, T., 1973, Fine Structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, 239-248.

O'Connor, J. T., 1965, A classification for quartz-rich igneous rocks based on feldspar ratio. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper. 525B, 79-84.

Sholkovitz, E.R., 1992, Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. Earth Planetary Science Letters, 114, 77-84.

Taylor, S.R. and McLennan, S.M., 1985, The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford, 312p.

5.감사의 글

이 연구는 과학재단 한일공동연구과제(과제번호: 20016-132-02-2)와 한국지질자원연구원 기관고유사업의 지원을 받아 수행된 것이며, 이에 감사를 드린다.