한국지하수토양환경학회 춘계학술발표회
2004년 4월 16~17일 국립환경연구원

탄산수와 탄산침전물 및 침전잔류물에서의 희토류원소(REEs)의 분배 및 거동 특성

최현수, 고용권*, 윤성택, 배대석*

*고려대학교 지구환경과학과 및 천부지권환경연구실 (e-mail: isotope@korea.ac.kr) *한국원자력연구소*

<요 약 문>

강원도 지역 탄산수에 대해 혼합에 의한 용존 희유원소의 거동특성 및 탄산염 침전물 형성에 따른 REE 분별작용을 살펴보았다. 탄산수들은 화학적으로 Na-HCO_3형, Ca-Na-HCO_3형 및 Ca-HCO_3형으로 구분되며, 동위원소조성도 유형에 따라 명확히 구분되는 특징을 보인다. 지화학 및 동위원소 자료의 해석 결과, Na-HCO_3형 탄산수는 지하심부에서 심부 기원 CO_2의 공급에 의해 형성된 반면, 다른 두 유형의 탄산수들은 Na-HCO_3형 탄산수와 천부지하수 간의 혼합에 의해 생성되었음을 지시하였다.

탄산수 내 용존 REE 함량은 물 유형에 따라 변화하지만, ∑REE 함량은 TDS, pH, alkalinity, $\delta^{18}O$ 및 tritium 함량과 좋은 상관성을 보여주어, 천부 지하수와의 혼합된 특징을 나타내었다. Na-HCO_3형 탄산수의 용존 REE 패턴은 강한 HREE 부화를 보여주어 이른바 "S-shape"을 나타내는 반면, Ca-HCO_3형은 분산되어 있으며 LREE 부화를 보여주었다. Ca-Na-HCO_3형은 약한 HREE 분화 패턴을 보여주었다. 탄산수로부터 침전된 침전물과 침전물을 제거한 잔류물의 REE 패턴은 원 탄산수와 거의 유사한 형태를 보여주어, 탄산염 침전물과 잔류물 간의 REE 분별작용은 일어나지 않았음을 나타낸다.

Key words : 탄산수, 침전물, 희토류원소(REE), 분별작용

1. 서 론

일반적으로 물-암석 반응에 있어 희토류원소(REE)의 유동은 모암내의 REE 함량, 일차광물 내에서의 REE 분포, 풍화반응에 대한 각 광물들의 상대적인 안정도와 같은 여러 가지 요인에 의존하게 된다. 또한 LREE들은 풍화반응 동안 고체잔류물에 부화되기 때문에 HREE에 비해 유동성이 낮다는 것이 일반적인 사실로 받아들여지고 있다(Braun et al., 1990). 강원도 지역에서 산출되는 탄산수들은 약산성의 pH(5.5~6.7)와 높은 TDS 함량(410~2,200 mg/l)을 지녔지만, 화학적으로 Na-HCO_3 유형, Ca-Na-HCO_3 및 Ca-HCO_3 유형으로 뚜렷하게 구분된다. 이러한 유형 차이의 원인인 지하심부저장지의 환경의 차이 및 지표로 상승하는 도중에 일어난 지표수와의 혼합정도 차이 때문이다(Choi, 2002). 본 연구에서는 각 유형에 따른 탄산수 내 용존 희유원소들의 함량 및 분포 패턴에 대해 살펴보았다. 또한 탄산수로부터 침전된 탄산염 침전물과 침전물을 제거한 잔류물간에 희유원소의 분별작용에 대해서 살펴보았다.

2. 연구 방법

본 연구를 위하여 2002년 4월에 총 11개 지점에서 현장조사 및 탄산수 시료를 채취하였으며, 탄산수 산출 인접지에서 총 12개의 암석시료를 채취하였다. 채취한 물 시료는 분석 목적에 따라 수리화학 분석용, 동위원소 분석용 및 희유원소 분석용으로 크게 3가지로 구분하였다. 수리화학 분석용은 양이온과 음이온을 분석할 목적으로 각각 60 ml 용기에 채취하였으며, 양이온 분석용 시료에는 초순도의 농질산을 첨가하였다. 동위원소 분석용은 산소 및 수소 동위원소와 삼중수소 분석용이며, 전자는 60 ml, 후자는 1,000 ml를 채취하였다. 희유원소 분석용 시료에는 현장에서 부유물질을 제거한 후 초순도 염산을 첨가하였다.

3. 결 과

3-1. 탄산수의 희토류원소 함량

탄산수 중 Na-HCO_3형이 다른 두 유형에 비해 가장 높은 용존 REE 함량을 보여 주었다(Table 1). TDS 함량이 높고 상대적으로 높은 pH를 보여주는 Na-HCO_3형은 높은 ∑REE 함량을 보여주는 반면에, 상대적으로 낮은 TDS와 pH를 보여주는 Ca-HCO_3형은 상대적으로 낮은 ∑REE 함량을 보여주었다. 이런 특징은 탄산수의 ∑REE 함량은 물의 TDS (주로 alkalinity) 및 pH와 연관이 있다는 것을 지시하는 것으로 판단된다. 또한 높은 ∑REE 함량을 지닌 Na-HCO_3형이 상대적으로 낮은 δ18O 조성과 낮은 tritium 함량을 보여 주는 반면에, 상대적으로 낮은 ∑REE 함량을 지닌 Ca-HCO_3형은 상대적으로 높은 δ18O 조성과 높은 tritium 함량을 보여 주었다(Table 1). 따라서 Na-HCO_3형의 물이 점차 천부지하수와 혼합되는 특징을 나타내는 것으로 판단되었다.

Table 1. Chemical and isotope data of CO2-rich water in Kangwon district.

Sample no		KW-1	KW-2	KW-3	KW-4	KW-5	KW-6	KW-7	KW-8	KW-9	KW-10	KW-11
pH		6.38	6.36	6.55	6.65	5.69	6.45	5.88	5.96	5.98	5.92	5.51
TDS	(mg/L)	1,640	2,215	1,572	1,948	696	961	642	974	727	894	414
Na	(mg/L)	377.3	533.5	408.1	488.4	91.1	89.7	15.0	32.6	13.7	29.2	6.6
K	(mg/L)	18.7	24.0	5.7	7.6	2.1	2.4	2.7	2.5	3.4	3.4	0.5
Mg	(mg/L)	1.4	1.7	0.3	4.0	6.4	11.9	11.9	16.2	37.5	14.1	9.7
Ca	(mg/L)	36.6	44.3	12.9	46.3	71.2	134.2	109.7	178.3	82.1	145.3	72.5
Fe	(mg/L)	1.22	6.75	3.28	1.24	5.76	5.65	14.34	8.76	24.58	12.42	6.64
Sr	(mg/L)	0.34	0.42	0.66	0.52	1.03	1.85	0.49	1.85	0.73	1.56	0.36
Mn	(mg/L)	0.13	0.15	0.17	0.11	0.25	0.26	0.68	0.29	0.24	0.43	0.66
Al	(mg/L)	0.46	0.20	0.11	0.08	0.10	0.02	0.48	0.01	0.02	0.01	0.52
SiO_2	(mg/L)	68.2	74.2	73.7	48.1	24.3	37.5	60.8	24.9	49.5	35.6	54.0
Cl	(mg/L)	6.8	10.4	4.4	8.1	6.7	11.2	2.6	2.7	3.2	2.6	3.3
SO_4^{2-}	(mg/L)	11.0	20.1	3.7	6.1	12.0	7.9	10.5	3.9	6.7	6.6	13.6
F^-	(mg/L)	5.0	4.2	7.4	3.1	1.9	2.7	1.5	0.3	0.3	0.2	1.7
HCO_3^-	(mg/L)	1,113	1,495	1,052	1,334	473	656	411	702	505	642	244
La	(ng/L)	40.5	30.9	125.1	45.8	78.0	58.5	178.6	304.7	128.0	251.8	119.0
Ce	(ng/L)	61.4	83.3	235.8	83.8	130.5	77.3	309.3	520.4	195.7	379.9	183.1
Pr	(ng/L)	9.1	9.7	26.0	14.3	18.1	11.9	43.9	74.1	30.5	45.4	21.6
Nd	(ng/L)	25.7	37.1	77.1	53.2	67.2	44.7	152.8	302.2	104.7	160.0	72.9
Sm	(ng/L)	19.4	41.0	25.2	55.9	20.2	19.9	34.4	84.5	24.1	34.5	16.3
Eu	(ng/L)	13.1	4.0	1.2	1.5	9.3	39.3	10.2	30.4	8.1	15.9	5.6
Gd	(ng/L)	56.8	190.5	110.4	192.4	22.4	18.9	33.1	116.1	8.9	36.9	4.5
Tb	(ng/L)	32.2	98.4	55.7	78.0	7.7	7.7	6.3	21.7	1.7	6.1	1.0
Dy	(ng/L)	421.9	1059.5	801.9	855.1	80.1	98.8	71.9	171.1	32.1	64.5	31.4
Ho	(ng/L)	129.0	310.0	244.8	248.5	19.4	26.8	16.7	39.2	7.4	17.6	7.7
Er	(ng/L)	434.8	943.7	757.5	838.1	52.2	83.5	47.6	118.1	19.1	59.0	27.4
Tm	(ng/L)	64.7	135.5	100.9	119.6	7.6	15.6	7.0	17.8	2.7	7.7	4.7
Yb	(ng/L)	416.2	825.9	603.1	778.3	61.1	105.9	54.7	138.9	16.6	62.7	32.0
Lu	(ng/L)	46.0	87.8	65.3	91.3	7.7	14.4	6.7	17.8	1.9	8.3	4.2
ΣREE	(ng/L)	1,771	3,857	3,230	3,456	581	623	973	1,957	582	1,150	531
$\delta^{18}O$	(‰)	-11.2	-11.8	-11.3	-11.4	-10.5	-10.8	-10.9	-10.8	-10.2	-10.3	-10.1
δD	(‰)	-90.0	-83.7	-84.0	-82.7	-75.1	-78.5	-77.2	-84.1	-74.8	-73.5	-72.3
Tritium	(T.U.)	0.3	0.2	0.0	0.3	6.3	3.4	5.2	10.2	6.7	8.1	7.6

3-2. 희토류원소의 농도 변화 패턴

탄산수에 대한 용존 REE 패턴이 Fig. 1에 제시되어 있다. 탄산수의 용존 REE는 각 유형에 따라 고

유한 패턴을 보여주었다. Na-HCO3형에서는 상대적으로 일정하며 강한 HREE 부화를 보여주는 전형적인 "S-shape"의 패턴을 보여주었다. 반면, Ca-Na-HCO_3형은 약한 HREE 부화 패턴을 보여 주었으며, Ca-HCO_3형은 상대적으로 분산되어 있는 LREE 부화 패턴을 보여 주었다(Fig. 1A). 물의 유형에 따라 탄산수의 REE 패턴이 다른 것은 천부지하수와의 혼합 특징을 반영하는 것이다. 즉, HREE 부화패턴을 보여주는 Na-HCO_3형은 혼합이 일어나지 않은 대표적인 심부지하수에 해당하지만, 다른 두 유형은 천부지하수와의 혼합영향을 반영하여 상대적으로 REE 함량이 낮으며 평탄한(flat) REE 패턴을 보여주는 것이다. 탄산수에서의 REE speciation 연구 결과들을 보면, 80% 이상의 REE는 탄산염 리간드와 복합체를 이루며, 탄산염 리간드는 aqueous REE에 대하여 HREE>MREE>LREE 순으로 상대적인 함량을 증가시키는 것으로 알려져 있다(Négrel et al., 2000). 따라서 HREE 부화패턴은 천부지하수와의 혼합이 일어나지 않은 높은 HCO_3 함량을 지닌 Na-HCO_3형에서 전형적인 특징으로 판단된다. 반면에 Ca-HCO_3형은 낮은 HCO_3 함량과 천부지하수와의 혼합과 그에 따른 이차적인 모암의 반응에 의해 높은 Fe, Mn 함량을 지니고 있다. 따라서 낮은 REE 함량과 상대적으로 평탄한 REE 패턴은 탄산염 침점물의 형성과 Fe-Mn-oxides와의 공침 또는 제거에 의한 REE의 제거 때문인 것으로 판단된다. 결국, Na-HCO_3형에서 Ca-HCO_3형으로의 물 유형 변화와 REE 함량 및 패턴 간에는 뚜렷한 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

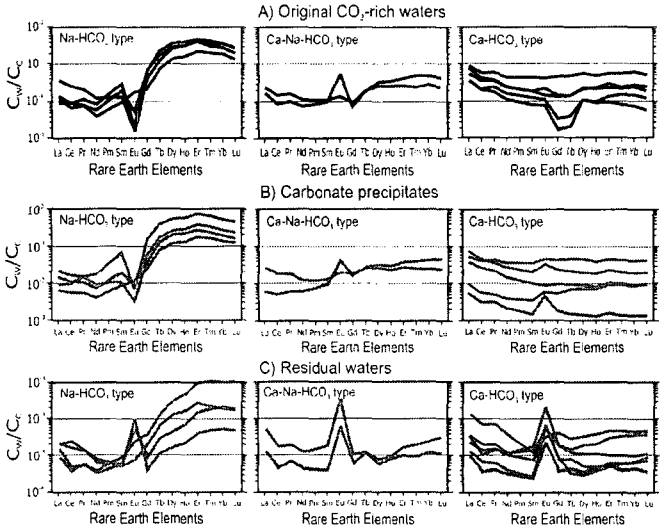

Fig. 1. REE patterns of CO2-rich water (A), carbonate precipitates (B), and residual water (C), as normalized to the chemical compositions of chondrite.

3-3. 탄산염침전물과 잔류수 사이의 희토류원소 분배

지표에서 탄산수로부터 탄산염 침전물 형성에 따른 REE pattern 변화 및 분별작용을 알아보기 위해, 탄산염 침전물과 침전물을 제거한 잔류물들 간의 REE 함량을 분석하였다. 탄산염 침전물의 절대 REE 함량은 원 탄산수보다 100배 정도 더 높지만, 원 탄산수와 아주 유사한 패턴을 보여주었다(Fig. 1B). 또한 잔류물의 REE 패턴도 약간 분산된 형태이지만 원 탄산수와 침전물의 패턴과 유사한 형태를 보여주었다. 즉, 탄산수와 침전물 간에 그리고 침전물과 잔류물 간에 REE 분별작용이 일어날 것으로 기대하였으나 이런 분별작용은 일어나지 않았다. 물 내에서의 negative Ce anomaly는 Fe-Mn-oxides에 의한 Ce의 선택적인 제거에 일해 일어날 수 있으며(Négrel et al., 2000), 이로 인해 잔류물에서의 negative Ce anomaly를 보여주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

강원도 지역 탄산수들은 물 유형에 따라 용존 REE 함량의 차이를 보여 주었으며, Na-HCO_3형이 가장 높은 용존 REE 함량을 보여주었다. 또한 용존 REE 함량은 천부지하수와의 혼합에 따른 함량 차이를 보여주었다. Na-HCO_3형은 강하게 HREE가 부화된 S-shape의 용존 패턴을 보여주었으며, 반면에 Ca-Na-HCO_3형은 약한 HREE 부화패턴을, Ca-HCO_3 형은 상대적으로 분산되어 있으며 LREE가 부화된 패턴을 보여주었다. 천부지하수와의 혼합에 의한 물 유형의 변화가 용존 REE 함량 및 패턴에 영향을 준 것으로 사료된다. 탄산염 침전물과 잔류물 간에 REE 분별작용이 기대되었으나 나타나지 않았으며, 침전물과 잔류물의 REE 패턴은 원탄산수와 거의 유사한 패턴을 보여 주었다.

참고문헌

1) Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochim. Cosmochim. Acya 54, 781-795.

2) Choi, H.S., 2002. Hydrogeochemical and environmental isotope studies of CO2-rich groundwaters in the Kangwon Province, Korea: Water-rock interaction, origin and evolution. Ph.D. Thesis, Korea Univ., 208p.

3) Négrel, Ph., Guerrot, C., Cocherie, A., Azroual, A., Brash, M., Fouillac, Ch., 2000. Rare earth elements, neodymium and strontium isotopic systematics in mineral waters: evidence from the Massif Central, France. Appl. Geochem. 15, 1345-1367.