

지표수와 지하수에서의 희토류원소 분포도의 시간적-공간적 변화의 지구화학적 의의: Eu 이상의 변화에 대한 분석화학적/지구화학적 고찰

이승구¹·최범규¹·유재영²·염병우¹·김용제¹

¹한국지질자원연구원 지하수지열연구부

²강원대학교 지질학과

sgl@kigam.re.kr

요약문

지하수, 해수 혹은 지표수의 희토류원소의 분포도에 있어서 Eu과 Ce은 산화수의 변화에 따라 다른 희토류원소로 더 벗어나게 되고, 이로 인해 Eu과 Ce의 이상이 발생된다. 지표수와 지하수의 연계성을 밝혀내기 위해 희토류원소를 이용하여 전주-완주지역에서의 지표수와 지하수시료를 2002년부터 2004년까지 6차례에 걸쳐 채취하였다. 이중 2003년 8월까지의 시료는 2개기관에서 각각 희토류원소 함량을 측정하였다. 또한 대수층 구성암석과의 상관성을 밝혀내기 위해 동일한 지역에서 코어시료를 채취하였다. PAAS(Post Archean Australian Shale)로 규격화한 희토류원소분포도에 의하면, 갈수기인 2002년 4월과 2003년 11월의 지표수와 지하수는 대체적으로 중희토류가 부화되었고, 아울러 강한 Eu의 정(+)의 이상과 Ce의 부(-)의 이상을 보여주었다. 그러나 갈수기가 끝난 2003년 6월과 장마가 끝난 직후인 2003년 8월의 시료에서는 대부분의 지표수와 지하수 시료가 Eu의 강한 부(-)의 이상을 보여주었다. 그리고 일부 시료에서는 Ce의 부(-)의 이상도 관찰되었다. 이와 같은 Ce과 Eu의 변화는 산화-환원작용의 영향을 받은 산화수(즉 Ce³⁺와 Ce⁴⁺, Eu²⁺와 Eu³⁺)의 변화에 의한 것으로 해석할 수가 있다. 뿐만 아니라, 본 연구결과에 의하면, 전주-완주 지역에서의 지표수와 지하수는 매우 밀접한 연관성을 갖고 있으며, 그 순환속도 또한 비교적 빠른 편으로 나타났다. 그리고 본 연구결과, 희토류원소는 지표수와 지하수의 연계성을 밝혀내는 데 있으며 매우 유용한 지시자임을 확인하였다.

주요어: 지표수와 지하수의 연계, 희토류원소, Eu과 Ce의 이상, 지시자

1. 서언

희토류원소는 유사한 물리적/화학적 성질로 인해 자연계내에서 규칙성이 매우 강하기 때문에 암석, 해수와 같은 지구구성물질 및 지구외물질(운석)의 생성시 환경 및 현재의 환경변화를 해석하는 데 아주 중요한 도구로 사용되고 있다¹⁾⁻³⁾. 특히 ICP-MS 혹은 HR-ICP-MS와 같은 질량분석기의 개발은 지하수내 희토류원소를 보다 빠르고 정확하게 분석할 수 있게 해주었고, 이는 희토류원소를 지하수내의 각종 환경변화 및 지하수 유동연구의 지시자로서 활용할 수 있게 해주

었다^{4), 5)}. 특히 지하수, 해수 혹은 지표수의 희토류원소의 분포도에 있어서 Eu과 Ce은 산화수의 변화에 따라 다른 희토류원소로터 벗어나게 되고, 이로이해 Eu과 Ce의 이상이 발생되며, 이와 같은 육수 혹은 해수내 Eu과 Ce의 이상은 산화/환원 환경변화의 지표가 된다. 국내의 경우, 지하수 내 희토류원소의 분포도 연구는 현재 시작단계로서 아직 활발하지는 않은 편이다. 최근에 이승구 (2004)⁶⁾는 전라북도 전주와 완주지역내에 분포하는 지표수와 지하수(그림 1 참조)에서의 2002년 4월부터 2003년 11월까지 4차례에 걸쳐 채취한 희토류원소 분포도 (그림 2)를 보고한 바 있다. 그리고 그림 2에서 보이는 바와 같은 Eu과 Ce의 이상에 대해 계절 및 강우에 따른 영향이라고 보고한 바 있다.

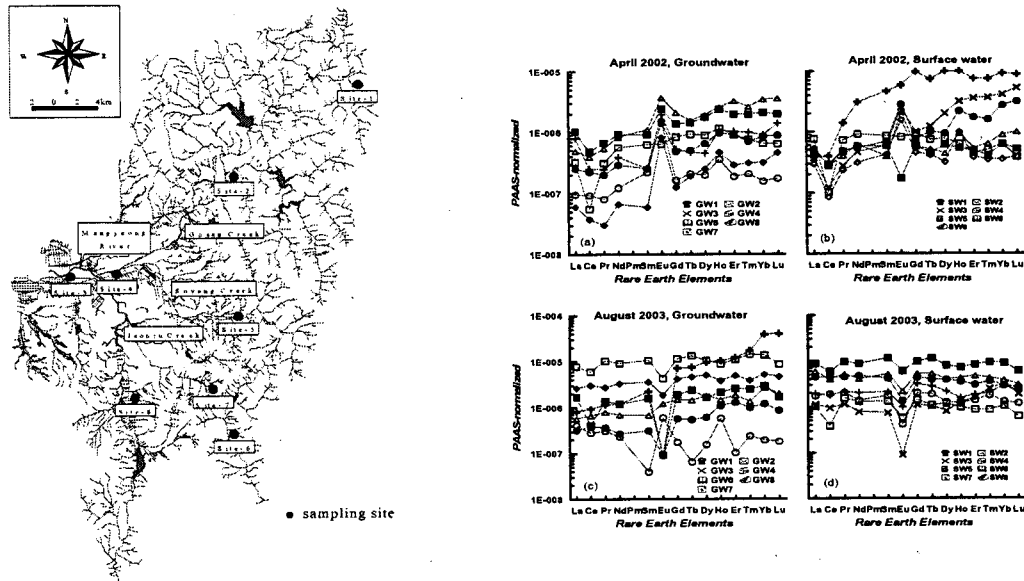


그림 1. 전주-완주지역내 시료 채취 위치도. 그림 2. 전주-완주 지역내 지하수와 지표수의 희토류원소 분포도.

금번 연구에서는 상기 지역에서의 지하수와 지표수에 대해 2004년 2월과 2004년 5월에 추가로 시료를 채취하여 그 시간적 변화를 조사하고자 하였다. 특히 그림 2의 c와 d에서 볼 수 있는 바와 같은 Eu의 이상의 현저한 변화 즉 2002년 4월은 주로 양(+)의 이상이 강한 반면, 2003년 8월은 대부분이 음(-)의 이상을 보여주는 바, 동일시료에 대해 농축법에 의해 재측정하여 비교검토하고자 하였다. 연구결과 Eu의 이상의 경우, 2004년도에 발표한 결과와 현저한 차이를 발견할 수가 있었다. 이 논문에서는 이와 같은 차이의 발생원인에 대해 토의하고자 한다.

2. 조사지역의 지질학적 특성 및 연구방법

연구지역은 이승구 외(2004)의 발표지역과 동일한 행정구역상 전라북도 전주시와 완주군에 해당되며, 주 구성암석은 고생대의 변성퇴적암류와 중생대의 화강암, 화산암류이다. 그리고 남동쪽에는 퇴적암류도 산출된다. 지표수는 연구지역의 북동-남동방향에서에서 남서-북동방향으로 흐른다. 지하수와 지표수 시료의 채취는 2002년 4월, 2003년 6월, 2003년 8월 그리고 2003년 11월의 4차례에 걸쳐 모두 8개지역에서 이루어졌으며, 온도, pH, E(전기전도도)등은 현장에서 측정하였다. 이 기존시료들의 희토류원소의 분석은 한국기초과학지원연구원의 MC-HR-ICP-MS (모델명: AX10M, VG Elemental 사)를 이용하였다. 2004년 2월과 2004년 5월에 채취한 시료들의 희토류원소 함량은 농축법을 이용하여 한국지질자원연구원의 ICP-MS (모델명: ELAN 6100, Perkin Elmer사)를 이용하여 측정하였다. 그리고 기존의 2002년부터 2003년 11월에 걸쳐 채취

한 시료에 대해서도 농축법을 이용하여 재측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림 3과 4는 농축법을 이용하여 한국지질자원연구원의 ICP-MS를 이용하여 재측정한 지하수와 지표수의 희토류원소 분포도이다.

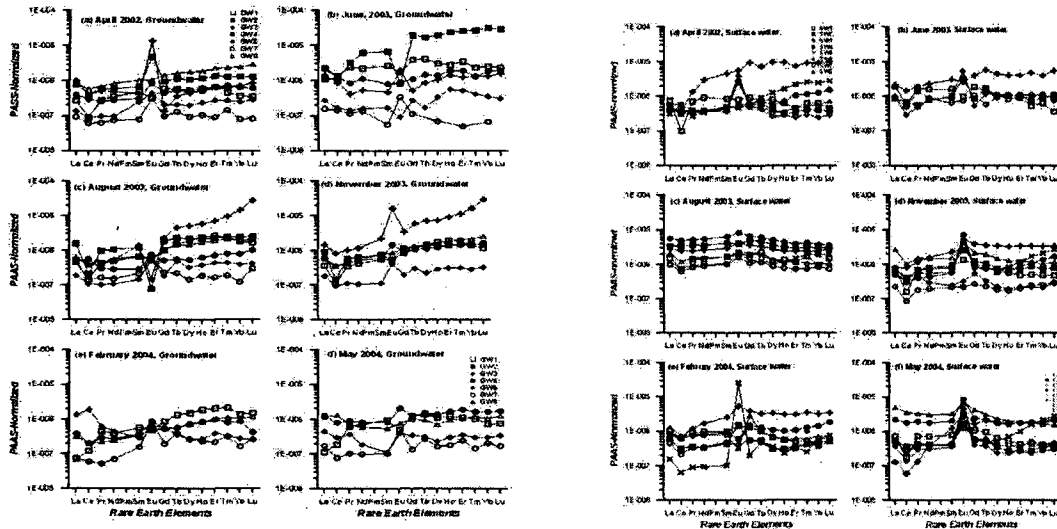


그림 3. 전주-완주 지역내 지하수의 희토류 원소 분포도 그림 4. 전주-완주 지역내 지표수의 희토류 원소 분포도

우선 그림 3, 그림 4와 그림 2를 비교해 보면, 2002년 4월의 지표수와 지하수의 희토류원소 분포도는 거의 유사하다. 그러나 2003년 8월의 지표수를 비교해 보면, 전반적인 분포도는 유사하지만 Eu의 이상에 있어서는 그림 2의 지표수는 모두 음(-)의 이상을 갖고 있는 반면에 그림 4의 지표수는 동일한 시료임에도 불구하고 정(+)의 이상을 보여준다. 이와 같은 차이는 정도의 차이는 있지만 그림 2c의 지하수와 그림 3c의 지하수에서도 나타난다. 하지만 Ce의 이상은 그림 2의 지하수와 지표수 그리고 그림 3의 지하수 그림 4의 지표수에서 거의 유사한 특성을 보여주고 있다. 이승구 외 (2004)는 그림 2와 같은 Eu과 Ce의 분포도 변화는 지하수와 지표수에서의 산화-환원 환경변화에 의한 $Eu(Eu^{2+}$ 와 $Eu^{3+})$ 과 $Ce(Ce^{3+}$ 와 $Ce^{4+})$ 의 산화수 변위 및 기반암과 지표수 그리고 지하수의 반응결과를 지시해준다고 하였다. 그러나 2003년도 8월의 시료채취지역에서 Eu의 이상의 변화가 왜 급격히 일어났는지에 대한 토의는 언급하지 않았다. 일반적으로는 그림 2의 지표수에서의 Eu의 부(-)의 이상은 장마의 영향으로 인해 Eu의 대부분이 2가로 존재하였거나, Eu의 강한 부(-)의 이상을 갖고 있는 강우의 공급을 받은 결과로 볼 수 있다. 그러나 지표수에서 강한 환원환경을 형성하거나 또한 강한 부(-)의 이상을 갖는 강우를 가정하는 것은 무리한 조건이라 판단된다. 그리고 다른 하나의 가능성은 분석시의 조건 혹은 기기의 상태에 따른 오류를 예측할 수가 있다. 유감스럽게도, 측정당시의 조건을 알 수 없는 관계로 이 또한 판단하는 것이 어려운 상태이다. 반면에 그림 4c의 지표수에서의 Eu의 이상을 살펴보면, 그림 2와는 전혀 다른 양상의 특성 즉 약한 정(+)의 이상을 보여준다. 한강수의 희토류원소 변화와 관련된 금번 학회의 다른 발표논문인 이승구 외(2005)의 결과에서도 여름의 희토류원소 분포도중 Eu의 이상은 그림 4c와 매우 유사하다. 현재로서는 정확한 판단을 내리는 것이 쉽지 않지만, 강우의 영향을 고려할지라도, 그림 2d와 같은 Eu의 이상의 변화는 발생되기가 쉽지 않다고 본다. 그리고 그림 3과 4에서 동일시기의 지하수와 지표수내 희토류원소 분포도를 비교해 보면, 전반적으로 유사하지가 않다.

그리고 지표수는 대부분이 Eu의 정(+)의 이상을 가지고 있는 반면에 지하수는 Eu의 부(-)의 이상을 갖는 곳이 많이 지점이 있다. 이와 같은 부(-)의 이상이 강한 지점은 암석과의 반응에 의해 단열면 혹은 침전물에 Eu이 치환 혹은 침전된 것에 기인된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구결과 지하수와 지표수에서의 희토류원소의 존재도는 지하수와 지표수의 지시간적/공간적인 지구화학적 환경변화 뿐만 아니라 지하수의 유동방향 그리고 지하수와 지표수의 연계성을 밝혀내는데 매우 유용함이 밝혀졌다. 아울러, 지하수 혹은 지표수에서의 희토류원소를 분석하고자 할 때는, 시료의 상태 혹은 측정기기의 상태를 고려하는 것이 필요하다고 본다.

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) 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.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) Nance, W. B. and Taylor, S. R., Rare earth elements patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1539-1551, 1976.

6. 사사

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