

강원도 탄산수내 희유원소 (REE)의 분포 및 거동

최현수, 고용권, 배대석, 윤성택*
한국원자력연구소
*고려대학교 지구환경과학과
choihs@kaeri.re.kr

요약문

탄산수내 REEs의 함량과 거동특성을 알아보기 위해 암석시료, 탄산수 및 침전물에 대한 REEs 분석을 실시하였다. 탄산수가 산출되는 인접지에서 채취한 암석시료들은 물의 유형에 따라 큰 농도변화를 보여주지 않으며, 대체적으로 LREEs가 부화된 특성을 보여주고 있다. 유형에 따른 탄산수의 REEs 농도변화는 서로 상이한데, Na-HCO₃ 유형은 강한 HREE의 부화를 보여주지만, Ca-HCO₃ 유형은 HREE의 부화를 보여주지 않고 감소하는 경향을 보이며, 화학적으로 중간 유형에 속하는 Ca-Na-HCO₃ 유형 탄산수는 Eu을 제외하고는 전체적으로 flat한 분포를 보여준다. 탄산수에서 침전된 침전물과 침전물을 제거한 물의 REE의 유형은 침전물이 발생되기 전의 탄산수와 유사한 경향을 보이지만, 침전물의 발생으로 인한 특징적이고 강한 anomalies를 보여준다. 침전된 침전물의 REEs 특성은 침전물이 발생되기 전의 원 탄산수와 거의 유사한 분포특성을 보여준다. 반면에 침전물을 제거한 탄산수에서는 탄산염침전물의 침전과 연관되어 매우 강한 Eu anomalies를 보여주며, 대체적으로 HREE가 부화된 특성을 보여주었다. 탄산수내 가장 우세한 REE 종은 CO₃²⁻종이며, CO₃²⁻ 복합체 때문에 REEs의 분별작용 (HREE의 부화)이 일어나는 것으로 판단되었다..

Key words: CO₂-rich water, REE (rare earth element), fractionation, water-rock interaction, Kangwon province.

1. 서론

희유원소들 (REEs; La~Lu)은 3+의 안정한 산화상태를 보이는 전자적인 배열 때문에 모두 매우 유사한 화학적·물리적 특징들을 지니고 있다 [1]. 이런 특징 때문에 REEs는 중요한 미량원소로 간주되며, 풍화과정동안 immobile한 특성을 보여 물-암석반응같은 다양한 지질학적 반응들을 연구하는데 이용된다. REEs의 분별작용은 표면흡착이나 복합체형성에 대한 3+ REE의 상대적인 친화성 때문에 일어나게 되며, 이런 분별작용으로 인해 상대적으로 수용액 내에는 HREE (heavy REE)들이, 잔류물에는 LREE (light REE)들이 부화되게 된다. 본 연구에서는 각 유형에 따른 탄산수내의 각각의 REEs의 상대적인 농도 및 분포, 암석과 탄산수간의 REE의 분포특징 및 탄산염 침전물형성시의 REEs의 분별작용을 살펴보았다.

2. 연구방법

강원도 지역에서 산출되는 탄산수들은 화학적인 특성에 따라 크게 3가지 유형들 (Na-HCO₃, Ca-Na-HCO₃, Ca-HCO₃ 유형)로 분류되며, 대체로 약산성의 pH (5.5~6.5)를 보이며

일반 심부 지하수보다 매우 높은 이온함량을 보여준다 (Table 1). 따라서 강원도 지역 탄산수들은 주요 화학성분에서 뿐만 아니라 REE 원소들에서도 화학적 유형에 따라 상이한 REEs 함량, 분포 및 거동특성을 보여주며 이를 위해 다음과 같이 다양한 REE 분석을 실시하였다; 1) 탄산수 산출 인접지에 채취한 암석의 REE 분석, 2) 침전물이 발생되지 않도록 산 처리한 탄산수내의 REE 분석, 3) 일정 시간 경과 후 CO₂ 가스를 충분히 제거한 후 침전된 침전물의 REE 분석, 4) 침전물을 제거한 잔류된 물 내의 REE 분석.

3. 연구결과

탄산수 산출지 인접에서 채취한 암석의 용존 REEs의 분포형태는 대체로 LREEs (La~Sm)가 부화되어 있으며 HREEs (Eu~Lu)가 적은 형태를 보여주고 있다 (Fig. 1). 또한 일부 암석 시료들에서는 negative Eu anomaly를 보여주며, 각각의 REE들은 tetrad effect라고 알려진 4개의 그룹(La~Nd, Nd~Gd, Gd~Ho, Ho~Lu)으로 분류되는 경향을 보여주고 있다. 이런 tetrad effect는 심한 물-암석반응의 결과인 것으로 보고된 바 있다 [2].

탄산수의 pH와 ΣREE 및 각각의 REE 간에는 특별한 상관관계를 보여주지 않는데, 이는 REE의 농도가 탄산수가 용출된 후 CO₂ 가스의 용탈에 의해 영향을 받지 않았으며 따라서 pH와는 무관하다는 것을 나타낸다. 탄산수 내 용존 REEs 분포유형은 암석의 REEs 분포와는 매우 다른 형태를 보여주는데, 각 유형의 탄산수들에서는 LREE의 부화를 보여주지 않았다. Na-HCO₃ 유형 탄산수들에서는 일반 지하수들에서 나타나는 전형적인 “S-shape”의 강한 HREE의 부화를 보여주는 반면, Ca-HCO₃ 유형 탄산수에서는 상대적으로 flat한 분포를 보여주어 (Fig. 1), 물-암석 반응 동안 암석에 비해 HREE의 부화를 나타낸다. 수용액내의 REE 농도는 하나의 순수한 광물의 침전에 의해 조절되지 않으며 co-precipitation 또는 adsorption같은 partition process에 의해 조절된다. 일반적으로 물-암석반응 동안 HREEs는 우선적으로 용액 내로 방출되는 반면, LREEs는 adsorption 및 equilibria reactions에 따라 고체표면에 흡착되는 것으로 알려져 있으며 [3], 이런 현상이 탄산수내에 HREE의 부화를 야기한 것으로 사료된다.

REEs들 중 Ce, Eu는 산화상태변화 때문에 anomaly를 형성하게 된다. REEs의 가장 안정한 산화상태는 3+ 형태이지만 산화 또는 환원조건하에서 Ce⁴⁺와 Eu²⁺는 각각 Ce와 Eu에 대한 지구화학적으로 다른 중요한 산화상태를 나타내게 된다. 일반적으로 positive Eu anomaly는 magmatic rocks 및 hydrothermal systems에서 나타나는 것으로 보고 되어 있다 [1, 4]. Positive Eu anomaly는 Eu의 제거나 또는 장석의 선택적인 변질없이 용존 Eu의 우

Table 1. Data from the CO₂-rich waters in the Kangwon Province.

Sample no	pH	TDS				REEs														Σ(REE)
		Na	Ca	HCO ₃	(mmol/l)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
KW-1	6.38	37.86	16.41	0.91	18.25	40.5	61.4	9.1	25.7	19.4	13.1	56.8	32.2	421.9	129.0	434.8	64.7	416.2	46.0	1771
KW-2	6.36	51.51	23.21	1.10	24.50	30.9	83.3	9.7	37.1	41.0	4.0	190.5	98.4	1059.5	310.0	943.7	135.5	825.9	87.8	3857
KW-3	6.55	37.32	17.75	0.32	17.24	125.1	235.8	26.0	77.1	25.2	1.2	110.4	55.7	801.9	244.8	757.5	100.9	603.1	65.3	3230
KW-4	6.65	45.92	21.24	1.16	21.87	45.8	83.8	14.3	53.2	55.9	1.5	192.4	78.0	855.1	248.5	838.1	119.6	778.3	91.3	3456
KW-5	5.69	14.74	3.96	1.78	7.75	78.0	130.5	18.1	67.2	20.2	9.3	22.4	7.7	80.1	19.4	52.2	7.6	61.1	7.7	581
KW-6	6.45	19.80	3.90	3.35	10.75	58.5	77.3	11.9	44.7	19.9	39.3	18.9	7.7	98.8	26.8	83.5	15.6	105.9	14.4	623
KW-7	5.90	17.95	1.53	3.62	10.23	178.6	309.3	43.9	152.8	34.4	10.2	33.1	6.3	71.9	16.7	47.6	7.0	54.7	6.7	973
KW-8	6.34	38.21	2.13	8.70	23.50	291.2	578.9	93.2	466.5	226.0	78.5	539.7	121.7	1019.1	244.1	773.5	124.0	873.2	116.5	5546
KW-9	6.26	18.91	1.42	4.45	11.50	304.7	520.4	74.1	302.2	84.5	30.4	116.1	21.7	171.1	39.2	118.1	17.8	138.9	17.8	1957
KW-10	5.98	16.50	0.59	3.25	9.65	128.0	195.7	30.5	104.7	24.1	8.1	8.9	1.7	32.1	7.4	19.1	2.7	16.6	1.9	582
KW-11	5.92	20.66	1.27	4.85	12.65	251.8	379.9	45.4	160.0	34.5	15.9	36.9	6.1	64.5	17.6	59.0	7.7	62.7	8.3	1150
KW-12	5.51	8.56	0.29	2.05	4.43	119.0	183.1	21.6	72.9	16.3	5.6	4.5	1.0	31.4	7.7	27.4	4.7	32.0	4.2	531

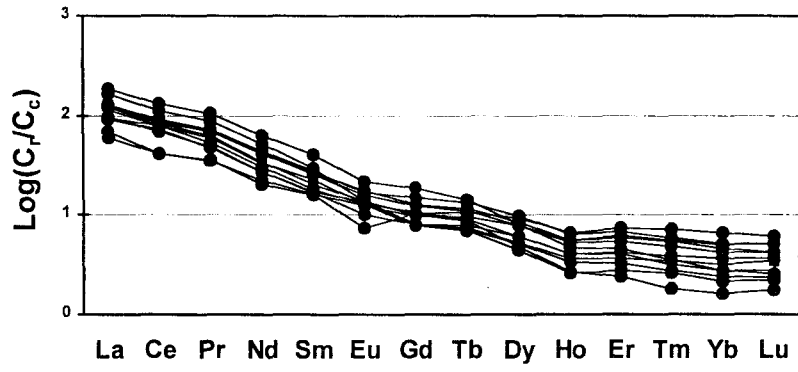


Fig. 1. Chondrite-normalized REE distribution patterns of the sampled rocks.

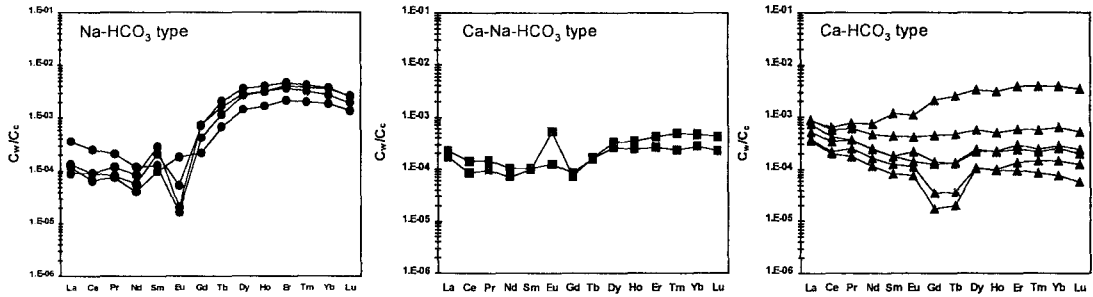


Fig. 2. Dissolved REE patterns C_w normalized to chondrite (C_c) of the CO_2 -rich waters from the Kangwon Province.

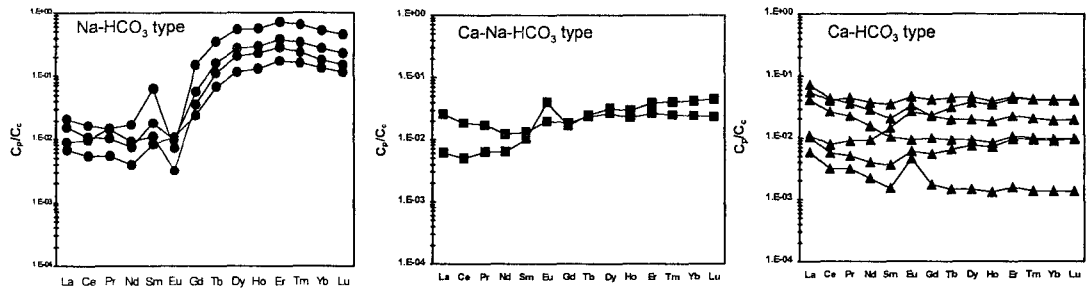


Fig. 3. Dissolved REE patterns C_p normalized to chondrite (C_c) of the precipitates from the CO_2 -rich waters.

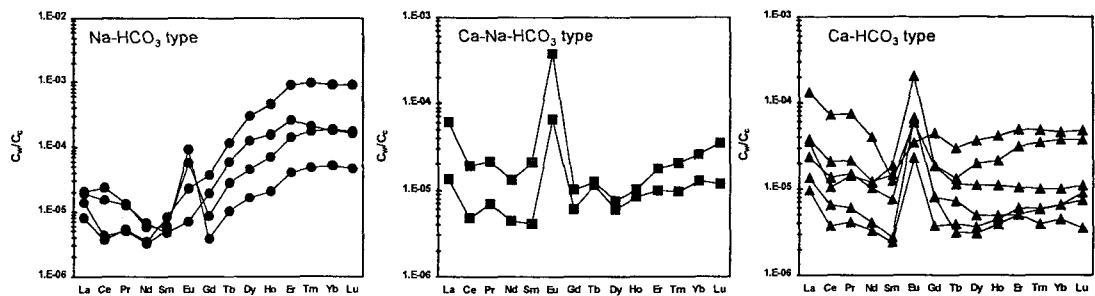


Fig. 4. Dissolved REE patterns C_w normalized to chondrite (C_c) of the filtered waters

세를 나타내는 것이며, negative anomaly는 산화물이나 탄산염에 의한 제거를 나타낸다 (1, 5). 하지만 침전물시료와 침전물을 제거한 잔류 물시료의 REEs 분포형태는 모두 강한 positive Eu anomaly (Figs. 3 and 4)를 보여주고 있어 Eu가 탄산염 침전물에 의해 제거된다는 기존 결과와 상반된 특징을 보여주고 있다. 따라서 이런 특징은 일반적으로 CO₂-rich water가 magmatic gas의 영향을 받아 형성된다는 결과를 근거로 할 때 hydrothermal system과 연관되어 있거나 탄산염침전물 형성시 용존 Eu가 분별되지 않았을 것으로 사료된다.

REEs는 주로 OH⁻, Cl⁻, F⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 같은 inorganic ligand들과 안정한 복합체를 형성하며, OH⁻, F⁻, CO₃²⁻ ligand들이 수용액에서 가장 강력한 REE fractionating agents인 것으로 알려져 있으며, 따라서 REE의 지구화학적 거동은 용액의 화학성분에 의해 영향을 받게 된다. 기존 결과 [4]에 따르면, CO₂-rich fluid에서 REEs의 80%가 REE-HCO₃²⁺ (특히 REE-CO₃⁺) 형태로 탄산염종과 복합체를 이루게 된다. 따라서 이러한 탄산수는 매우 높은 REE-mobilizing capacity를 지니며, 따라서 CO₂-rich water는 잠재적으로 REE를 분별시키는 유체이다. CO₃²⁻ ligand는 HREEs > MREEs > LREEs 순으로 용존 REE의 상대적인 양을 증가시키는 경향이 지니며, 이런 형태는 chondrite-normalized curve (Fig. 2)에서도 명확히 관찰된다.

4. 결론

강원도 지역 암석시료들은 LREEs가 부화되어 있으며 tetrad effect를 보여주어 심한 물-암석반응이 일어난 것으로 판단된다. 반면 탄산수 시료들에서는 LREE에 비해 상대적으로 강한 HREEs의 부화를 보여주어 물-암석반응동안 강한 REE의 분별작용이 일어난 것으로 나타났다. 침전물 시료와 침전물을 제거한 잔류 물시료 내에서 매우 강한 positive Eu anomaly를 보여 주어, 침전물 형성시 Eu가 상대적으로 분별되지 않은 것으로 사료된다. 탄산수내 가장 강력한 REE fractionating agent는 CO₃²⁻이며, 따라서 탄산수는 REE를 분별시키는 잠재적인 유체에 해당한다.

5. 참고문헌

- [1] Henderson, P., 1984, Rare Earth Element Geochemistry, Elsevier.
- [2] Möller, P., Dulski, P., Gerstenberger, H., Morteani, G., Fuganti, A., Rare earth elements, yttrium and H, O, C, Sr, Nd and Pb isotope studies in mineral waters and corresponding rocks from NW-Bohemia Czech Republic. Appl. Geochem., v. 13, p. 975-994.
- [3] Braun, J.J., Pogel, M., Muller, J.P., Bhong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 54, p. 781-795.
- [4] Michard, A., Albarède, F., 1986. The REE content of some hydrothermal fluids. Chem. Geol., v. 55, p. 51-60.
- [5] Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solutions. Earth Planet. Sci. Lett., v. 67, p. 70-78.