

Article

광양만 용존 희토류 원소의 농도 분포

김주미, 김태진*

국립부경대학교 지구환경시스템과학부

Distributions of dissolved rare earth elements in the Gwangyang Bay, Korea

Jumi Kim, Taejin Kim*

Division of Earth Environmental System Science, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

Received: August 2, 2024 / Revised: August 19, 2024 / Accepted: August 20, 2024

*Corresponding author: +82-51-629-6578 / E-mail: tkim@pknu.ac.kr

요약: 해양 환경에서 희토류 원소(Rare earth elements; REEs)는 지화학적 순환 과정을 해석하는데 유용하게 활용될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 광양만에서 해수 시료를 채취하여 용존 희토류 원소의 농도 분포 및 특성을 파악하고자 하였다. 광양만에서 용존 희토류 원소의 농도는 육상에 가까워질수록 높아지는 특성을 보였으며, 이 때 염분은 점진적으로 감소하는 경향이 나타났다. 전반적으로 용존 희토류 원소의 농도는 본 연구에서 얻어진 염분(31.5-33.2)과 음의 상관관계를 보이며, 보존적인 혼합 특성이 나타났다. 모든 시료에서 가벼운 희토류 원소에 비해 무거운 희토류 원소가 부화된 경향을 보였으며, 뚜렷한 음(negative)의 Ce anomaly도 관찰되었다. 본 연구 결과는 해당 조사 시기에 나타난 용존 희토류 원소의 농도 분포가 해수의 영향을 크게 받았음을 시사한다. 비록 본 연구 해역 주변에 산업단지가 많이 존재하고, 도시화가 진행되었음에도 불구하고 인위적 기원의 용존 희토류 원소의 유입은 관찰되지 않았다. 이는 인위적 기원에 의한 영향이 미미하다는 것을 의미할 수 있으나, 해수와의 희석으로 인해 검출되지 않았을 가능성도 존재한다. 향후 보다 자세한 분포 특성 및 기원을 파악하기 위해서는 중장기적인 시계열 관측과 산업단지 및 도시 지역 인근을 포함하는 광범위한 조사가 필요함을 시사한다.

주요어: 용존 희토류 원소, 광양만

ABSTRACT: Rare earth elements (REEs) are extremely useful tracers of various geochemical processes in marine environment. In this study, therefore, we collected seawater samples in the Gwangyang Bay to investigate the distributions of dissolved REEs and their geochemical behaviors. The concentrations of dissolved REEs in the Gwangyang Bay gradually increased as proximity to the land as salinity decreased. Generally, dissolved REEs showed negative correlations with salinity (31.5-33.2), suggesting conservative mixing trends in high salinity range. The enrichments of heavy REEs (HREEs) relative to light REEs (LREEs), along with distinct negative Ce anomalies, were observed in all seawater samples. These results suggest that distributions of dissolved REE concentrations were mainly controlled by seawater in our sampling period. Although the Gwangyang Bay is surrounded by various industrialized and urbanized area, no signals of anthropogenic REEs inputs were observed. This implies that there might be little anthropogenic influences, or those anthropogenic REEs have already been diluted by mixing with seawater. Our results suggest that further research, such as periodic monitoring and spatial investigation including near industrialized and urbanized areas, is required to investigate the behaviors and possible sources of dissolved REEs in the Gwangyang Bay.

Key words: dissolved Rare earth elements, Gwangyang Bay

1. 서론

희토류 원소(Rare earth elements; REEs)는 주기율표 중 란타넘족(Lanthanides)에 속하는 원소들로, 원자번호 57번부터 71번까지 15개의 원소(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)로 구성되어 있다. 수환경에서 희토류 원소는 Ce(4+)과 Eu(2+)을 제외하고, +3가의 안정된 산화 상태로 존재하기 때문에 지화학적으로 유사한 특성을 가지고 있다(Goldberg *et al.*, 1963; Elderfield and Greaves, 1982). 일반적으로 원자번호에 따라 가벼운 희토류 원소(Light REEs; LREEs, La-Nd), 중간 무게의 희토류 원소(Middle REEs; MREEs, Sm-Dy), 무거운 희토류 원소(Heavy REEs; HREEs; Ho-Lu)로 구분할 수 있으며, 원자번호가 증가할수록 이온 반경이 감소하게 된다. 따라서 이온반경이 상대적으로 큰 LREEs는 입자 표면에 노출되기 쉬워, 유기 물질 또는 철(Fe), 망간(Mn) 산화물의 표면에 결합하거나 콜로이드와 응집하는 등의 방식으로 입자에 흡착되어 제거되기 쉬운 한편, HREEs는 상대적으로 안정된 용존 상태로 존재하게 된다(Goldberg *et al.*, 1963; Sholkovitz, 1993; Zhang and Nozaki, 1996). 이러한 희토류 원소의 분별작용(fractionation)은 수환경에서 수괴 혼합을 추적하고 생지화학적 순환과정의 해석에 있어 희토류 원소의 활용 가능성을 제시하고 있다(Hatje *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020).

희토류 원소 중 하나인 Ce은 해수에서 +4가 상태로 존재하는 유일한 원소로, Eu(2+)를 제외한 다른 희토류 원소는 +3가 상태로 존재한다. 용존 Ce³⁺는 해수에서 Ce⁴⁺로 산화되기 쉬워 용존 Ce이 해수에서 쉽게 제거되는 특성을 가진다. 이 과정은 Ce의 스캐벤징(scavenging)으로 인해 나타나는 것으로 알려져 있으며, 이로 인해 해양환경에서 Ce은 다른 희토류 원소들과 비교하여 이질적인 분포 특성을 보이며, Ce과 인접한 희토류 원소들과 비교하여 음의 Ce anomaly로 나타나게 된다(de Baar *et al.*, 1988; Schijf *et al.*, 1991; Sholkovitz and Szymczak, 2000).

희토류 원소는 그들이 가지는 독특한 전기적, 화학적 특성으로 인하여 최근 수십 년 동안 철강, 풍력 터빈, 전기 자동차 엔진, 석유정제, 휴대폰, 디스플레이, 고용량 배터리 등 여러 첨단 산업에서 사용되어 왔다(Kulaksız and Bau, 2013; Massari and Ruberti, 2013). 따라서 첨단 산업에서 희토류 원소의 수요 및 사용량의 증가로 인해 주변 환경에서 인위적인 희토류 원소의 영향이 커지고 있으며, 향후 희토류 원소가 해양 환경에서 신흥 오염물질로 여겨질 가능성도 제기되었다(Pereao *et al.*, 2018).

하지만 아직까지도 연안 해양환경에서의 용존 희토류 원소의 농도 분포에 대한 연구는 자료가 부족한 실정이며, 특히 산업 단지 주변 용존 희토류 원소 농도 분포 및 기작에

대해서는 잘 알려져 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 대한민국의 최대 철강 공장과 다수의 산업 단지가 위치한 광양만에서 해수 시료를 채취하여 용존 희토류 원소의 농도 분석을 진행하였으며, 이 결과를 통해 용존 희토류 원소 분포에 대한 기초자료를 제공하고 인위적 기원의 희토류 원소 유입 여부를 파악하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 연구해역

우리나라 남해안에 위치한 광양만은 광양시와 하동군, 여수반도와 남해도로 둘러싸여 있는 반폐쇄성 만이다(Lee *et al.*, 2020). 광양만의 북쪽에는 섬진강이 위치해 있으며, 섬진강을 통해 광양만으로 유출되는 연간 담수량은 $23 \times 10^8 \text{ m}^3$ 으로 알려져 있다(Kwon *et al.*, 2004). 또한, 섬진강 하천수가 유입되는 광양만 북쪽에는 약 21 km² 면적의 조간대가 1980년대부터 매립되어 현재 한국 최대의 제철소 부지로 활용되고 있다(Kang *et al.*, 2001). 만 내에는 이십여 개의 작은 섬들이 존재하며, 남쪽에는 여천 국가산업단지를 포함한 여러 산업단지가 위치해 있다. 광양만은 남쪽의 여수해협을 통해 한반도 남해와, 동북부의 노량해협을 통해 진주만과 연결되어 있다(그림 1). 광양만은 대한민국의 최대 철강 공장과 산업 단지가 위치한 매우 산업화된 지역으로, 주거 하수와 산업 단지에서 유래한 다양한 폐수가 유입되고 있으며, 이로 인해 2000년 특별관리해역으로 지정되었다(<https://www.meis.go.kr/mei/mansea/special/kwangyang/summary.do>).

2.2. 시료 채취

본 연구에서 사용된 해수 시료(n=28)는 2021년 11월에 해양탐사선 나라호의 연구 항해를 통해 채취되었다(그림 1). 해수 중에 매우 낮은 농도로 존재하는 용존 희토류 원소의 오염을 방지하기 위해 산 세척된 1.7 L Teflon-coated Niskin-X 채수기(General Oceanics)를 비금속제 Kevlar rope (6 mm diameter; Pelican rope)에 매달아 내린 다음, Teflon-coated messenger (General Oceanics)를 이용하여 채수기의 채취구를 닫아 해수 시료를 채취하였다. 채취한 해수 시료는 연구선 내에 설치한 클린 벤치에서 산 세척된 0.2 μm Acropak 캡슐 필터(PALL, USA)를 사용하여 여과되었다. 여과된 해수 시료는 산 세척된 125 mL LDPE (low-density polyethylene; Nalgene/Thermo Fisher) 용기에 옮겨 담았다. LDPE 용기에 시료를 옮겨 담기 전, 여과된 해수시료로 LDPE 용기를 세 번 이상 충분히 헹구어 시료 용기로부터 발생할 수 있는 오염을 방지하였다. 이후, 초고순도 염산(35%, Ultra-High Pure Grade, ODLAB)을 275 μL 첨가하여 pH가 1.8 이하

(final HCl concentrations = 0.02 M)가 되도록 산처리를 하였으며, 지퍼백에 넣어 분석 전까지 보관하였다. 수온, 염분, 용존 산소 및 pH는 여분의 해수시료에서 portable meter (ORION Star A320; Thermo Fisher)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 시료의 전처리 및 기기 분석

시료 중 미량으로 존재하는 용존 희토류 원소의 농도 분석을 위해 킬레이팅 수지 컬럼을 이용한 시료의 농축 및 추출 과정이 필요하다. 이를 위해 자동 농축 시스템(seaFAST SP3 system, ESI)을 활용하였다. 해당 농축 시스템은 고체상

칼럼을 이용한 농축과 표준물질의 자동 희석 기능을 갖추고 있어 전처리 과정에서 발생할 수 있는 시료 오염을 최소화할 수 있다. 전처리가 완료된 시료의 분석은 자동 농축 시스템에 직접 연결된 유도결합 플라즈마 질량분석기(Inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS, Thermo Element 2)를 통해 진행되었다(Seo and Kim, 2020). 기기의 바탕값 (procedural blank, n=7)은 Nd의 경우 0.36 ± 0.41 pM이었으며, Nd를 제외한 모든 원소의 경우 ≤ 0.07 pM로 나타났다. 분석의 검출 한계(3σ)는 Nd (1.23 pM)을 제외한 모든 원소에서 ≤ 0.32 pM으로 계산되었다. 분석법의 검증은 인증표준물질(CRMs)인 SLEW-3와 CASS-6(National Research

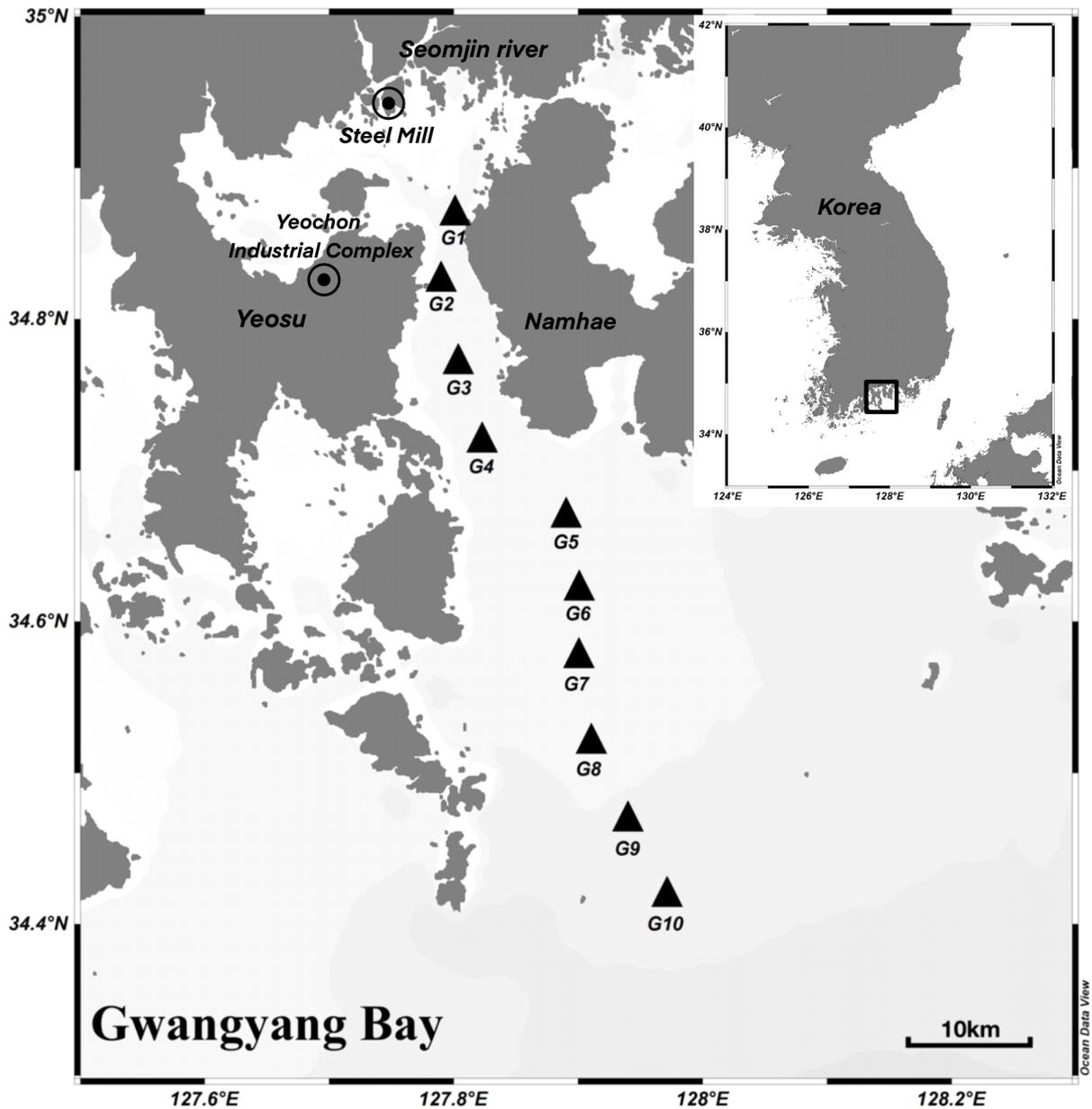


Fig. 1. Map showing the Gwangyang Bay (GB). The triangles indicate sampling sites, and black circles represent industrial areas.

Table 1. The concentrations of dissolved REEs (pM) with temperature, salinity, pH, Ce anomaly (Ce/Ce*), and (Yb/Nd)_{SN} in the Gwangyang Bay.

Station	Depth (m)	Temp. [°C]	Salinity [psu]	pH	Concentrations of dissolved REEs [pM]														Ce/Ce*	(Yb/Nd) _{SN}
					La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
G1	1	17.8	31.5	8.2	78.0	39.7	12.1	48.2	10.7	2.8	15.5	2.7	18.9	4.7	16.0	2.4	15.4	2.5	0.3	4.6
	5	17.7	31.8	8.2	73.6	31.1	11.8	46.4	10.6	2.8	15.6	2.7	19.1	4.7	15.5	2.4	14.9	2.4	0.2	4.6
	10	17.5	31.7	8.2	72.4	28.6	11.8	47.3	10.3	2.8	14.9	2.6	19.0	4.6	15.3	2.2	15.2	2.4	0.2	4.6
G2	1	17.4	31.6	8.2	73.7	34.4	11.2	45.5	9.8	2.6	14.9	2.8	19.5	4.8	16.0	2.4	16.0	2.6	0.2	5.1
	5	17.5	31.9	8.2	68.4	22.7	10.3	41.6	9.3	2.7	15.1	2.7	18.6	4.9	15.9	2.4	15.4	2.5	0.2	5.4
	10	17.5	31.8	8.2	63.6	20.0	10.3	41.1	9.4	2.7	14.3	2.5	17.8	4.7	15.6	2.2	14.8	2.4	0.2	5.2
G3	1	17.5	31.9	8.2	63.3	23.2	10.1	40.9	9.9	2.5	14.6	2.7	18.6	4.8	15.8	2.3	15.3	2.4	0.2	5.4
	5	17.5	31.7	8.2	61.7	23.9	10.1	40.6	9.5	2.4	14.1	2.5	18.4	4.6	15.7	2.2	13.7	2.3	0.2	4.9
G4	1	17.5	31.8	8.2	63.6	23.0	9.8	41.7	9.7	2.5	14.4	2.5	18.1	4.7	15.7	2.4	15.3	2.4	0.2	5.3
	5	17.3	32.0	8.2	62.7	25.7	10.0	40.3	9.4	2.4	14.7	2.6	19.0	4.8	15.6	2.2	14.6	2.3	0.2	5.2
G5	1	17.4	32.3	8.3	53.5	16.5	8.6	36.8	9.1	2.5	12.9	2.5	17.7	4.5	14.4	2.1	13.1	2.1	0.2	5.1
	5	17.6	32.4	8.3	53.0	17.2	9.0	37.4	8.9	2.5	14.6	2.5	18.0	4.3	14.9	2.1	13.8	2.3	0.2	5.3
	10	17.8	32.9	8.3	50.1	14.8	8.7	36.4	9.6	2.5	13.6	2.5	17.4	4.2	13.0	1.9	12.4	1.9	0.2	4.9
G6	1	17.9	33.0	8.3	49.7	15.4	8.7	35.2	8.9	2.5	13.0	2.5	17.6	4.1	13.5	1.9	11.9	1.8	0.2	4.9
	5	17.9	33.1	8.3	48.7	15.6	8.5	34.7	8.7	2.4	12.9	2.4	16.9	4.0	12.8	1.8	11.6	1.8	0.2	4.8
	10	17.9	33.2	8.2	47.5	14.3	8.4	35.6	8.5	2.4	13.4	2.4	16.4	3.9	12.7	1.9	11.8	1.9	0.2	4.8
G7	1	17.9	32.9	8.3	47.7	15.4	8.5	35.0	9.1	2.4	12.7	2.5	16.3	3.9	12.6	1.8	11.2	1.9	0.2	4.6
	5	17.9	33.0	8.3	47.4	14.2	8.2	34.8	9.1	2.4	12.9	2.3	16.2	4.0	12.5	1.8	11.4	1.8	0.2	4.7
	10	17.9	33.0	8.2	47.7	14.5	8.3	34.4	9.4	2.2	12.9	2.4	15.7	3.8	12.4	1.7	11.3	1.7	0.2	4.7
G8	1	17.5	33.2	8.2	44.7	16.4	8.2	32.7	8.7	2.3	12.2	2.2	15.3	3.7	11.9	1.7	11.1	1.7	0.2	4.9
	5	17.5	33.1	8.2	46.2	14.2	8.5	35.3	8.7	2.4	13.0	2.5	17.0	3.8	12.5	1.8	11.0	1.7	0.2	4.5
	15	17.5	33.1	8.2	45.1	15.6	8.1	35.4	8.4	2.3	13.1	2.3	15.8	3.7	12.5	1.8	10.7	1.8	0.2	4.4
G9	1	16.8	32.9	8.2	40.0	14.7	7.0	30.7	8.1	2.1	11.6	2.1	14.7	3.7	12.3	1.8	10.9	1.8	0.2	5.1
	5	16.8	33.0	8.2	40.7	14.3	7.3	29.5	7.4	1.9	12.1	2.0	15.0	3.6	12.0	1.6	11.4	1.7	0.2	5.5
	20	16.8	33.1	8.2	40.8	18.7	7.1	29.8	7.6	2.1	11.9	2.0	14.6	3.5	12.4	1.7	11.3	1.8	0.2	5.5
G10	1	17.1	32.6	8.2	41.9	13.9	7.5	31.4	8.1	2.1	12.4	2.2	15.3	3.7	12.2	1.8	12.0	1.9	0.2	5.5
	5	17.1	33.0	8.2	43.4	13.9	7.7	31.4	7.8	2.2	12.7	2.1	15.4	3.8	12.3	1.8	11.3	1.8	0.2	5.2
	20	16.0	32.8	8.1	47.2	25.0	8.2	32.8	7.9	2.2	12.0	2.1	14.6	3.6	11.9	1.7	10.6	1.8	0.3	4.7

Council of Canada)의 분석을 통해 진행되었으며, 기 보고된 결과와 비교하여 원소별로 96% - 120%의 회수율을 보였다(Kim *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2022).

3. 결과 및 토의

3.1. 해수시료의 물리화학적 특성

본 연구에서 채취된 시료(n=28)의 수온(potential temperature), 염분(practical salinity unit), 용존 산소(Dissolved oxygen), pH 값을 표 1에 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 수온, 용존 산소, pH 값은 비교적 일정하게 나타났다. 수온은 16.0에서 17.9°C의 범위(평균: 17.4 ± 0.4), 용존 산소는 7.0에서 7.7 mg/L의 범위(평균: 7.4 ± 0.2 mg/L), pH는 8.1에서 8.3의 범위(평균: 8.2 ± 0.04)를 보였다. 염분의 경우 31.5에서 33.2의 범위(평균: 32.5 ± 0.6)를 보였으며, 모든 시료에서 염분 값이 30을 초과하는 높은 수준을 나타내어

본 연구에서 채취한 시료가 해수의 영향을 많이 받았음을 알 수 있다. 그러나 염분 값은 섬진강 하구와 가장 근접한 G1 정점에서 외해 쪽의 G10 정점으로 갈수록 증가하는 경향을 보였다. 이는 섬진강 하구로부터 유입되는 강물로 인한 해수의 희석 효과로 판단되며, 이를 통해 본 연구 지역의 시료가 G1 정점으로 갈수록 강물의 영향을 일부 받고 있음을 알 수 있다.

3.2. 용존 희토류 원소의 농도 분포

분석을 통해 얻어진 용존 희토류 원소의 농도 결과를 표 1에 나타내었다. 일반적으로 해수 중 존재하는 용존 희토류 원소의 주된 기원은 강물의 유입을 통한 육상기원으로 알려져 있다(Sholkovitz, 1993). 본 연구에서 용존 희토류 원소의 농도는 광양만 내부의 G1 정점에서 외해인 G10 정점으로 갈수록 점진적으로 낮아지는 경향을 보였다. 예를 들

어, LREEs를 대표하는 Nd은 G1 정점 표층(1 m)에서 48.2 pM의 농도가 검출되었으며, G10 정점으로 갈수록 점진적으로 감소하여 G10 정점 표층(1 m)의 경우 31.4 pM의 농도가 검출되었다. 이러한 경향은 대부분의 희토류 원소에서 유사하게 나타났으며, MREEs 중 하나인 Gd는 G1 정점 표층(1 m)에서 15.5 pM, G10 정점 표층(1 m)에서는 12.4 pM이 검출되었으며, HREEs인 Lu는 G1 정점 표층(1 m)에서 2.5 pM, G10 정점 표층(1 m)에서는 1.9 pM이 검출되었다(그림 2). 이 결과는 용존 희토류 원소가 섬진강을 통해 광양만으로 유입되는 강물과 같은 육상 기원의 영향을 일부 받고 있음을 시사한다(그림 2).

용존 희토류 원소와 염분 간의 상관관계를 그림 3에 나

타내었다. 일반적으로 용존 희토류 원소는 강물이 유입되는 저염분대(0-7)에서 입자와의 반응을 통해 흡착 및 침강하여 용존 상태에서 제거가 일어나며, 이러한 입자와의 반응성은 LREEs가 가장 크고 순차적으로 감소하여 HREEs에서 상대적으로 작게 나타난다고 알려져 있다(Sholkovitz, 1993; Kulaksız and Bau, 2007). 하지만, 본 연구에서는 저염분대에 대한 시료가 없으므로 해당 염분대에서의 희토류 원소 제거를 확인할 수 없었다. 시료 채취 시기가 갈수기에 해당하는 11월이었기 때문에 상대적으로 하천수의 영향이 적은 높은 염분 값(31.5-33.2)이 나타났으나, 광양만이 섬진강을 통한 강물의 영향을 많이 받고 있다고 알려져 있는 만큼(Kwon *et al.*, 2004), 풍수기인 여름철에는 본 연구 시

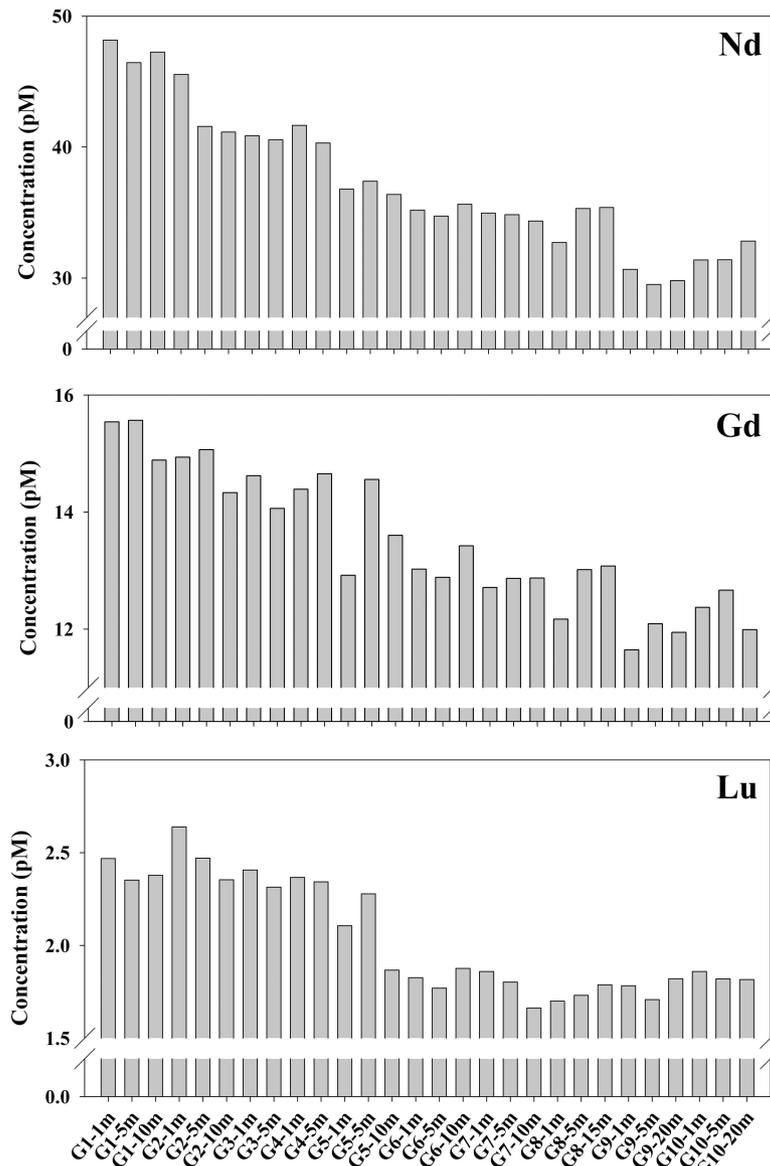


Fig. 2. Dissolved Nd, Gd, and Lu concentrations at each sampling site in the Gwangyang Bay. Nd, Gd, and Lu are representative of LREE, MREE, and HREE, respectively.

기와 다르게 용존 희토류 원소의 농도 분포에서 강의 영향이 보다 크게 나타날 것으로 예상된다. 비록 저염분대에서 데이터는 부재하지만, 본 연구에서 얻어진 용존 희토류 원소는 염분과 전반적으로 좋은 음의 상관관계($R^2 = 0.53-0.91$)가 나타났다(그림 3). 이는 저염분대에서 제거되지 않고 고염분대에 남아 있는 용존 희토류 원소가 보존적인 혼합의 특성을 가진다는 것을 의미한다. 특히 이 음의 상관관계는 일반적으로 LREEs와 비교하여 HREEs에서 더 두드러졌다. 해수 중에 존재하는 HREEs는 용존 유기 배위자와 보다 강하게 결합할 수 있어 높은 염분대에서 LREEs, MREEs와 비교하여 용존상에 더 안정적으로 존재할 수 있다고 제안되었다(Cantell and Byrne, 1987; Sholkovitz, 1992; Byrne and Li, 1995). 따라서 본 연구에서 나타난 HREEs와 염분간의 상대적으로 좋은 상관관계는 HREEs가 해수 중 존재하는 유기 배위자와 강하게 결합하여 나타나는 것으로 판단된다.

3.3. 용존 희토류 원소의 정규화 분포

자연상에 존재하는 희토류 원소는 Oddo-Harkins rule에 따라 짝수 번호의 희토류 원소가 홀수 번호의 희토류 원소

보다 상대적으로 존재량이 크게 존재하며, 이로 인해 단순 농도 분포도로 나타낼 경우 지그재그(Zig-zag)형태의 패턴이 나타난다(Migaszewski and Gatuszka, 2015). 따라서, Oddo-Harkins rule에 의한 효과를 제거하고 용존 희토류 원소의 분별 작용을 보다 잘 이해하기 위해 육상 지각 표준 물질인 Post-Archean average Australian Shale (PAAS)로 분석 결과를 정규화(normalization)하여 그 패턴을 그림 4에 나타내었다(McLennan, 1989).

PAAS 정규화 패턴은 수환경에서 기원에 따라 다양하게 나타날 수 있다. 예를 들어, 수영만의 여름철 일부 정점에서는 평탄한(flat) 패턴이 보고되었으며(Lim *et al.*, 2023), 이는 암석의 화학적 풍화로부터 기인한 육상 기원 희토류 원소가 수환경으로 유입된 결과로 제안되었다(Pedreira *et al.*, 2018). 반면, 해수에서의 용존 희토류 원소는 상대적으로 높은 입자 반응성을 가진 LREEs가 HREEs에 비해 많이 제거되며, 이로 인해 HREEs의 부화된 경향과 함께 Ce의 산화로 인한 음의(negative) Ce anomaly가 나타나게 된(Nozaki, 2001). 본 연구에서 얻어진 용존 희토류 원소의 농도를 PAAS 참조물질로 정규화한 결과, 모든 시료에서 LREEs에 비해 HREEs가 부화된 경향을 보였으며, 음의 Ce anomaly 또한

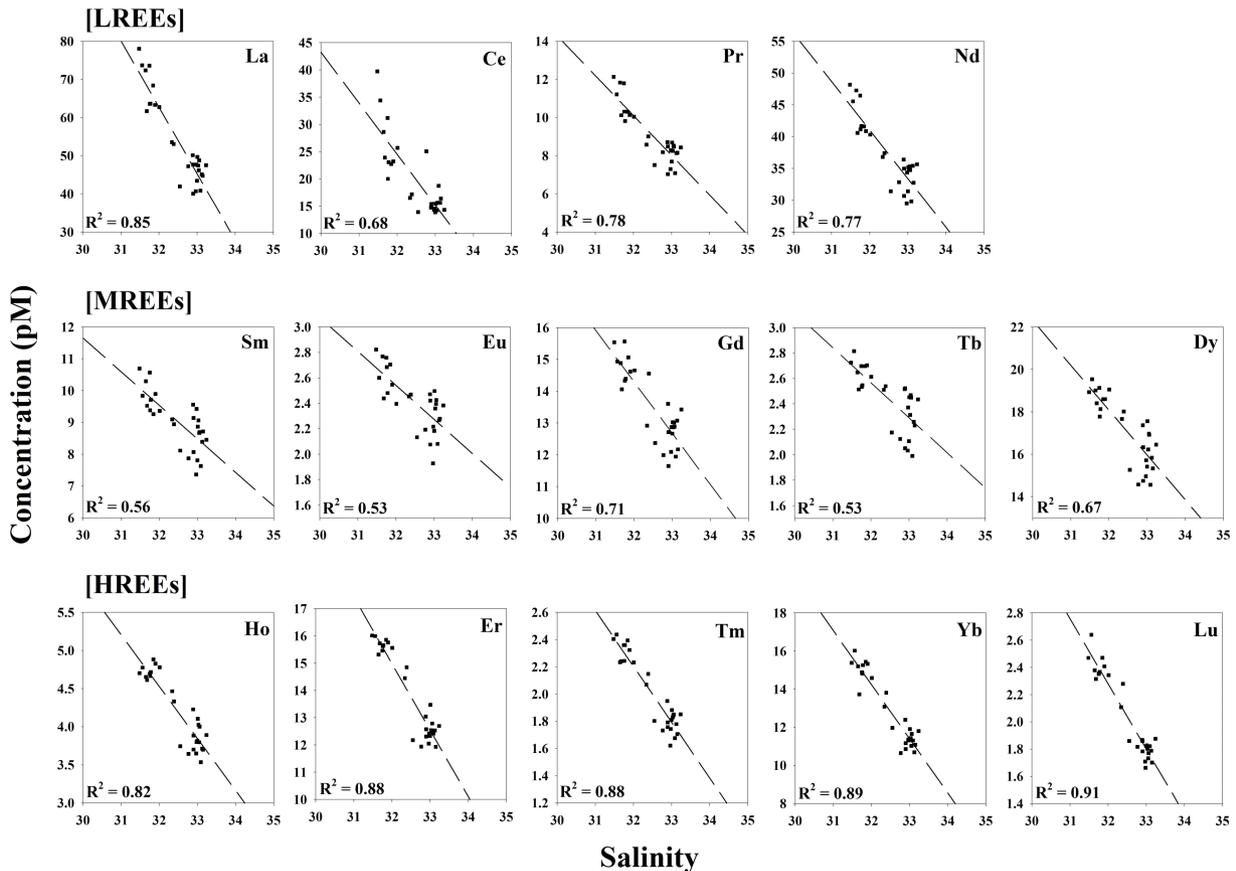


Fig. 3. Plots of dissolved REEs concentrations versus salinity in the Gwangyang Bay.

뚜렷하게 나타났다. HREEs의 부화 정도를 나타내기 위해 HREE와 LREE를 대표하는 Yb와 Nd의 비(Yb/Nd)_{SN}를 계산하였다. 여기서 아래 첨자 SN은 희토류 원소 농도를 PAAS 참조물질로 정규화한 값을 의미한다(Sholkovitz, 1995). 본 연구에서 계산된 (Yb/Nd)_{SN} 값의 범위는 4.4-5.5(평균: 5.0 ± 0.3, n=28)였다(표 1). 이를 동중국해의 이전 연구 결과와 비교해 보았을 때, 희토류 원소의 농도는 상대적으로 광양만이 높게 나타났으나, 정규화 패턴과 (Yb/Nd)_{SN} 값의 경우 매우 유사하게 나타났다(4.4) (Luong *et al.*, 2018) (그림 4). 따라서 본 연구에서 얻어진 해수 시료는 육상 기원 희토류 원소의 유입으로 인해 육상과 가까워질수록 농도가 조금씩 증가하였지만, 강물의 영향보다는 주로 해수의 영향을 많이 받았다는 것을 알 수 있다.

그러나 본 연구 해역 주변에는 많은 산업단지가 존재함에도 불구하고 동중국해에서 얻어진 PAAS 정규화 패턴과 비교하여 이질적인 패턴이 확연히 나타나지 않았다. 예를 들어, Kim *et al.* (2020)은 고도의 산업화가 진행된 낙동강 하구역 주변의 하수처리장 배출수에서 HREEs에 비해 LREEs가 부화된 이질적인 패턴을 보고하였는데, 일반적으로 나타나지 않는 이런 PAAS 패턴이 나타난 원인으로 산업 단지로부터 기원한 인위적 LREEs의 유입 가능성을 제시하

였다. 따라서 본 연구에서 얻어진 결과는 연구 해역 주변 산업단지로부터 인위적인 희토류 원소의 배출이 미미하다는 것을 의미할 수도 있으나, 이미 해수와의 혼합에 의해 희석되어 나타나지 않았을 가능성도 존재한다. 따라서 보다 유의미한 평가를 위해서는 산업단지 주변을 포함한 보다 광범위한 해역에서의 추가적인 조사가 필요하다고 판단된다.

또한, 국내에서 고도로 도시화가 진행된 지역 인근의 강, 하구역 및 연안 환경에서는 PAAS 정규화 패턴에서 양의 (positive) Gd anomaly가 보고된 사례가 있다(Kim *et al.*, 2020; Kim and Kim, 2023; Lim *et al.*, 2023). 이는 Gd이 자기공명영상(MRI) 장비를 이용한 진단검사에서 피검사자에게 투여하는 조영제로서 Gd이 안정된 착화합물 형태로 활발히 사용되고, 이렇게 사용된 착화합물 형태의 Gd이 가지는 매우 안정된 성질로 인하여 제거되지 않고 수환경으로 유입되기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다(Möller *et al.*, 2002; Kulaksiz and Bau, 2007). 따라서 양의 Gd anomaly는 고도로 도시화가 진행된 연안 해양환경에서 인위적인 영향을 평가하는 좋은 지시자로서 활용되어져 왔다(Bau and Dulski, 1996; Möller *et al.*, 2000; Hatje *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2020). 그러나 본 연구에서 얻어진 PAAS 정규화 패턴에서는 양의 Gd anomaly가 관찰되지 않았다(그림

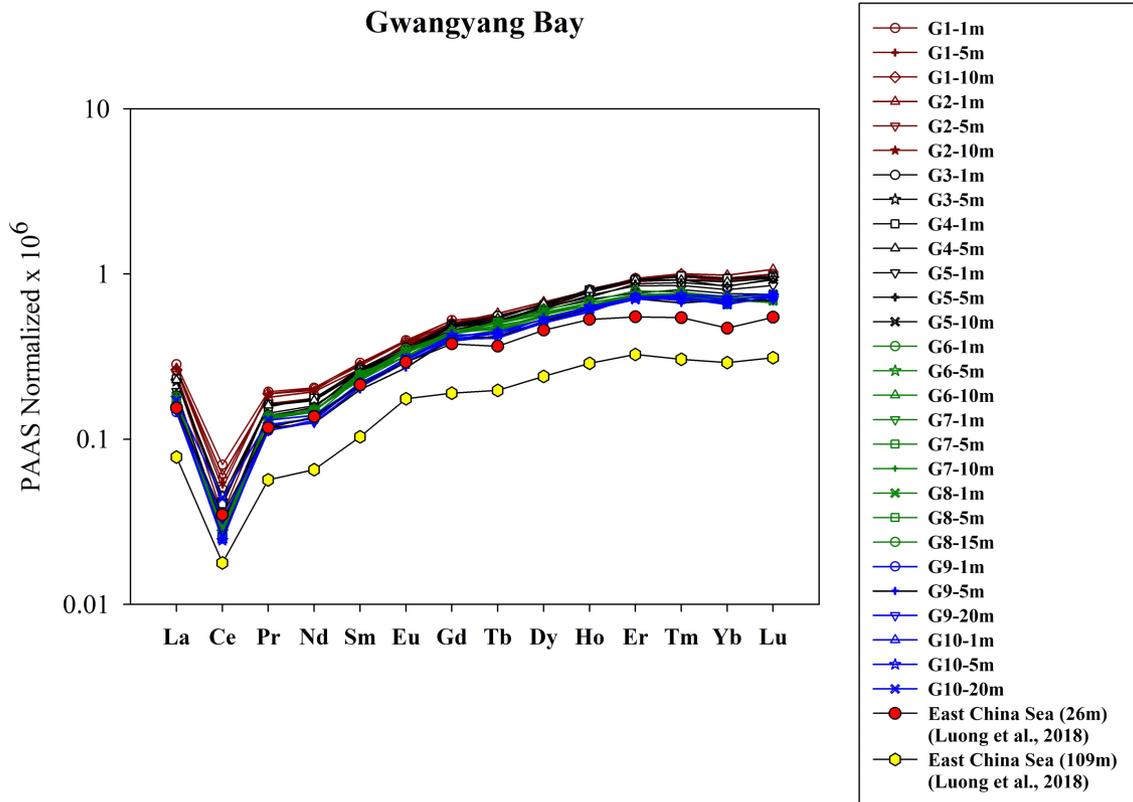


Fig. 4. Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalized patterns of dissolved REEs in the Gwangyang Bay. The yellow and red symbols indicate data from the East China Sea (Luong *et al.*, 2018).

4). 이는 양의 Gd anomaly가 기 보고된 해석과 비교하여 본 연구 해석이 상대적으로 도시화가 덜 진행되었거나, 앞서 언급한 바와 같이 해수와와의 혼합에 의해 인위적인 Gd이 희석되어 나타나지 않았을 가능성 또한 존재한다.

3.4. Ce anomaly

본 연구해역에서 얻어진 해수 시료에서는 앞서 언급한 바와 같이 모든 정점에서 음의 Ce anomaly가 관찰되었다(그림 4). Ce은 해수에서 +3가 상태로 존재하는 다른 희토류 원소와 달리, 산화에 의해 +4가 상태로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있다. 일반적으로 Ce은 화성암에서 란타넘족 원소들과 함께 주로 +3가 상태로 존재하지만, 산소가 풍부한 해수에서 Ce^{3+} 에서 Ce^{4+} 로 산화된다(Nozaki, 2001). 이로 인해, Ce^{4+} 는 다른 +3가 희토류 원소에 비해 용해도가 낮아 해수에서 입자 상태로 더욱 쉽게 제거되어 음의 Ce anomaly 현상이 발생한다(Moffett, 1990; Schijf *et al.*, 1991; Scholkovitz and Szymzak, 2000; de Baar *et al.*, 2018). 본 연구에서 Ce anomaly는 다음과 같이 계산되었다.

$$Ce\ anomaly = Ce/Ce^* \quad (1)$$

$$Ce/Ce^* = 3 \times Ce_{SN} / [2 \times La_{SN} + Nd_{SN}] \quad (2)$$

식 (2)를 통해 PAAS로 정규화한 La과 Nd을 이용하여 각 시료의 Ce 배경 농도(Ce^*)를 계산하고, 측정된 농도(Ce) 대 Ce^* 의 비로 Ce anomaly의 계산이 가능하다. 아래 첨자 SN은 각 희토류 원소 농도를 PAAS 참조 물질로 정규화한 값을 의미한다(Sholkovitz, 1995). 계산된 Ce anomaly 값이 1보다 작을 때, 이를 음의 Ce anomaly라고 한다.

본 연구 해역에서 계산된 Ce anomaly 값의 범위는 0.2-0.3(평균: 0.2 ± 0.04)으로 음의 anomaly가 확연히 나타났다(표 1; 그림 4). 이는 영일만에서 보고된 Ce anomaly 값(0.5 ± 0.1 , $n=27$)과 비교하여 더 낮았으며(Kim and Kim, 2023), 오히려 동해 표층수(0.2 ± 0.01 , $n=5$) 및 동중국해 해수(0.2 ± 0.02 , $n=4$)와 유사한 결과를 보였다(Luong *et al.*, 2018; Seo and Kim, 2020). 일반적으로 연안 해양 환경에서 상대적으로 약한 Ce anomaly가 보고되는 경향이 있으나, 본 연구해역에서는 높은 염분(31.5-33.2)의 해수에 존재하는 Ce이 장시간 산화됨에 따라 강한 음의 Ce anomaly가 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 한국의 최대 규모 철강 공장과 다수의 산업 단지가 위치한 광양만에서 용존 희토류 원소의 농도 분포를 조사하였다. 본 연구 결과, 용존 희토류 원소의 농도는

외해에서 육상으로 갈수록 점진적으로 높아지는 특성을 보였으며, 이 때 염분의 경우 감소하는 경향이 나타났다. 이는 용존 희토류 원소가 점진강을 통해 광양만으로 유입되는 강물과 같은 육상 기원의 영향을 일부 받고 있음을 시사한다. 용존 희토류 원소는 염분(31.5-33.2)과 음의 상관관계를 보였으며, 이는 고염분대에 존재하는 용존 희토류 원소가 유기배위자와 결합하여 보존적인 혼합 특성을 가질 수 있음을 시사한다. PAAS 정규화 패턴의 경우 모든 시료에서 LREEs에 비해 HREEs가 부화된 경향을 보였으며, 음의 Ce anomaly 또한 뚜렷하게 나타났다. 이는 본 연구해역에 존재하는 용존 희토류 원소가 강물을 통한 유입보다는 주로 해수의 영향을 받았음을 시사한다. 본 연구 해역 주변에 산업 단지가 많이 존재하고 도시화가 진행된 지역이 있음에도 불구하고, 인간활동에 의한 인위적 기원의 용존 희토류 원소의 유입은 관찰되지 않았다. 이는 인위적 기원에 의한 영향이 미미하거나, 인위적 기원 용존 희토류 원소가 배출된 후 해수와와의 혼합으로 인해 희석되어 검출되지 않았을 가능성을 보여준다. 본 연구는 지금까지 연구되지 않았던 광양만에서 용존 희토류 원소의 농도 분포를 최초로 제시하였다. 따라서 향후 보다 자세한 분포 특성 및 기원을 파악하기 위해서는 중장기적인 시계열 관측과 산업단지 및 도시 지역 인근을 포함하는 광범위한 조사가 필요함을 시사한다.

감사의 글

이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 G-램프(LAMP) 사업 지원을 받아 수행되었습니다(No. RS-2023-00301702).

REFERENCES

- Bau, M. and Dulski, P., 1996, Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245-255.
- Byrne, R.H. and Li, B., 1995, Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4575-4589.
- Cantrell, K.J. and Byrne, R.H., 1987, Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 597-605.
- Chen, X., Kwon, H.K., Joung, D., Baek, C., Park, T.G., Son, M. and Kim, G., 2022, Role of terrestrial versus marine sources of humic dissolved organic matter on the behaviors of trace elements in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 333, 333-346
- de Baar, H.J., Bruland, K.W., Schijf, J., van Heuven, S.M. and Behrens, M.K., 2018, Low cerium among the dissolved rare earth elements in the central North Pacific Ocean. *Geochimica*

- et *Cosmochimica Acta*, 236, 5-40.
- de Baar, H.J.W., German, C.R., Elderfield, H. and van Gaans, P., 1988, Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 1203-1219.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1982, The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219.
- Goldberg, E.D., Koide, M., Schmitt, R.A. and Smith, R.H., 1963, Rare-Earth distributions in the marine environment. *Journal of Geophysical Research*, 68, 4209-4217.
- Hatje, V., Bruland, K.W. and Flegal, A.R., 2016, Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. *Environmental Science & Technology*, 50, 4159-4168.
- Kang, C.K., Kim, J.B., Kim, J.B., Lee P.Y. and Hong, J.S., 2001, The importance of intertidal benthic autotrophs to the Kwangyang Bay (Korea) food webs: $\delta^{13}\text{C}$ analysis. *Journal of the Korean Society of Oceanography*, 36, 109-123.
- Kim, J. and Kim, T., 2023, Distributions of dissolved rare earth elements and anthropogenic gadolinium in the Yeongil Bay, Korea. *Journal of the Geological Society of Korea*, 59, 453-461 (in Korean with English abstract).
- Kim, T., Kim, H. and Kim, G., 2020, Tracing river water versus wastewater sources of trace elements using rare earth elements in the Nakdong River estuarine waters. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111589.
- Kulaksız, S. and Bau, M., 2007, Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 260, 361-371.
- Kulaksız, S. and Bau, M., 2013, Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, 362, 43-50.
- Kwon, K.Y., Moon, C.H., Lee, J.S., Yang, S.R., Park, M.O. and Lee, P.Y., 2004, Estuarine behavior and flux of nutrients in the Seomjin River estuary. *The Sea, Journal of the Korean Society of Oceanography*, 9, 153-163 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.A., Lee, J., Han, Y. and Kim, G., 2020, Biogeochemical alternation and fluxes of dissolved organic matter and nutrients in coastal bays. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 245, 106992.
- Lim, I., Sun, C., Lee, J.H., Kim, J., Lee, S., Sim, H., Cho, H.-M., Ryu, J.-S. and Kim, T., 2023, Seasonal variations of dissolved rare earth elements and anthropogenic gadolinium in the highly urbanized river basin, Busan, Korea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 288, 108359.
- Luong, L.D., Shinjo, R., Hoang, N., Shakirov, R.B. and Syrbu, N., 2018, Spatial variations in dissolved rare earth element concentrations in the East China Sea water column. *Marine Chemistry*, 205, 1-15.
- Massari, S. and Ruberti, M., 2013, Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38, 36-43.
- McLennan, S.M., 1989, Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 21, 169-200.
- Migaszewski, Z.M. and Gałuszka, A., 2015, The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 429-471.
- Moffett, J.W., 1990, Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, 345, 421-423.
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A. and Sommer-Von Jarmersted, C., 2000, Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 409-414.
- Möller, P., Paces, T., Dulski, P. and Morteani, G., 2002, Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environmental science & technology*, 36, 2387-2394.
- Nozaki, Y., 2001, Rare earth elements and their isotopes in the ocean. In: *A derivative of Encyclopedia of Ocean Sciences*, 2nd edition. Academic Press, Elsevier, p. 39-51.
- Pedreira, R.M., Pahnke, K., Böning, P. and Hatje, V., 2018, Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil. *Water research*, 145, 62-72.
- Pereao, O., Bode-Aluko, C., Fatoba, O., Laatikainen, K. and Petrik, L., 2018, Rare earth elements removal techniques from water/wastewater: A review. *Desalin. Water Treat*, 130, 71-86.
- Schijf, J., de Baar, H.J., Wijbrans, J.R. and Landing, W.M., 1991, Dissolved rare earth elements in the Black Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 38, S805-S823.
- Seo, H. and Kim, G., 2020, Rare earth elements in the East Sea (Japan Sea): distributions, behaviors, and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 286, 19-28.
- Sholkovitz, E.R., 1992, Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 77-84.
- Sholkovitz, E.R., 1993, The geochemistry of rare earth elements in the Amazon River estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2181-2190.
- Sholkovitz, E.R., 1995, The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic geochemistry*, 1, 1-34.
- Sholkovitz, E. and Szymczak, R., 2000, The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems. *Earth and Planetary Science Letters*, 179, 299-309.
- Zhang, J. and Nozaki, Y., 1996, Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 4631-4644.