

피션트랙 검출기법에 의한 고체 및 액체상태 지질물질의
우라늄 정량과 그 적용성

신성천*

한국지질자원연구원 지구환경연구본부

Determination of Uranium Concentration in Solid- and
Liquid-state Geological Materials by Fission Track Registration
Technique and its Applicability

Seong-Cheon Shin*

Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

요 약: 피션트랙 검출에 의해 고체 및 액체상태 지질물질 내 우라늄을 정밀정량하는 최적기법을 제안하고 그 적용성을 검증하였다. 우라늄 정량은 중성자 조사에 의해 유도시킨 ^{235}U 의 핵분열 흔적을 트랙 디텍터에 기록하여 고배율 현미경 하에서 계수함으로써 이루어진다. 우라늄-친화력이 좋은 암석(예: 화강암, 석탄)을 분말 펠릿시료로 만들어 건식 검출하면, 그다지 높지 않은 우라늄함량(<5 ppm, 즉 $\mu\text{g g}^{-1}$)에서도 빈번하게 함유된 함-우라늄광물에 기인한 트랙 군집현상으로 인해 시료의 전체평균 함량 결정이 쉽지 않았으며, 트랙 균질부와 군집부를 별도로 검토해야 한다. 시료의 균질성이 유지된다면 백운모-Lexan 디텍터에 의한 중복 측정과 여러 차례 중성자 조사에 의한 반복 측정에서 높은 재현성이 확인되었다. 건조 액체시료 경우에 10^1 ppm 수준 및 그 이상의 우라늄함량에서 흔히 나타나는 불균질 현상을 극복하기 위해, 진공 석영튜브를 이용한 습식 검출법을 제안한다. 습식 검출에서 우라늄 균질성은 10^0 ppm 수준 이하에서 회복되며, 측정하한은 10^{-2} ppb (i.e. ng g^{-1}) 수준까지 무난한 것으로 입증되었다.

핵심어: 우라늄, 피션트랙, 피션트랙 검출기법, 트랙 디텍터, 우라늄 불균질성

Abstract: The fission track registration techniques for accurate determinations of uranium in solid- and liquid-state geological materials were recommended and their applicability were examined. The determination of uranium can be achieved by optical counting of neutron-induced fission tracks of ^{235}U registered on solid-state track detectors under high magnification. In a dry registration method using powdered pellets of rocks (e.g., granite and coal) showing good uranium-affinity, it was not easy to decide an overall mean concentration over the total sample owing to track-clusters caused by frequent presence of uranium-bearing minerals. Separate scanning for homogeneous and track-clustered parts may be an alternative choice. Assuring the homogeneity over the whole sample, high reproducibilities were confirmed both from duplicate detections using mica and Lexan polycarbonate detectors and from multiple measurements at different thermal neutron fluences. The wet registration method using sealed quartz tubes is recommended to overcome the common heterogeneity in uranium concentrations of 10^1 ppm and more. Adopting the wet registration, the uranium homogeneity was recovered below the 10^0 ppm level and the lower detection limit was proved to reach without difficulty the 10^{-2} ppb (i.e. ng g^{-1}) level.

Keywords: Uranium, Fission track, Fission track registration technique, Track detector, Uranium heterogeneity

*Corresponding author
Tel: 042-868-3165
E-mail: scshin@kigam.re.kr

서 언

어떤 물질 내의 우라늄 함량은 중성자 조사(照射, irradiation)에 의해 ^{235}U 의 핵분열 손상흔적(즉 피선티랙, fission track)을 고체상태 트랙 디텍터(solid state nuclear track detector)에 인위적으로 유도시켜 기록해냄으로써 결정할 수 있다. 이 연구에서는 대표적인 지질물질인 암석, 광물, 자연수에 대한 최적 피선티랙 검출기법을 제시하고 문제점을 정밀 진단하였다.

우라늄은 마그마 내에서 이온반경이 크고(0.89Å) 전하가 높아서 불호정적 거동을 하므로 탄 원소들과 쉽게 치환되지 못하고 마그마 분화의 후기단계에 저온 같은 부성분광물 내에 농집되는 경향이 있다(BGS, 1991). 따라서 염기성암-초염기성암(<0.5 mg kg⁻¹, 즉 ppm)보다는 후기 분화산물인 화강암(4 ppm)에서 높다.

우라늄은 지구화학적 순환을 거치면서 다양한 암석 내에 미량으로 존재하는데, 함-우라늄광물의 포함정도에 따라 암종별로 함량에 차이를 보인다. 우라늄은 암석으로부터 용탈되어 지표수와 지하수에 용해되어 이동되며 먹이사슬을 거치거나 먹는 물을 통해 사람 몸속으로 들어가게 된다. 국내 지하수 내 우라늄 함량은 대부분 10 µg L⁻¹ (ppb) 이하이지만(Jeong *et al.*, 2011; Cho *et al.*, 2013), 간혹 국지적으로 나타나는 높은 함량이 문제시 될 때가 있다. 우리나라(환경부)에서도 2012년 7월부터 시판중인 생수(먹는 물)의 원수(原水)로 사용되는 지하수의 수질감시항목에 우라늄을 추가 지정하고 미국 환경보호청(US EPA, 2003)과 세계보건기구(WHO, 2008)의 먹는 물 기준치(30 µg L⁻¹)에 맞춰 연 2회 감시를 시행하고 있다.

피선티랙 검출기법은 오래 전부터 다양한 지질물질의 우라늄 정량에 널리 적용돼오고 있다: 암석(Fisher, 1970; Nishimura, 1970), 석탄(Carpenter and Filby, 1982; Jojo *et al.*, 1991), 광물(Fleischer and Price, 1964), 지하수/하천수/먹는 물/바닷물(Hashimoto, 1971; Reimer, 1975; Geraldo *et al.*, 1979; Bansal *et al.*, 1988; Kansal *et al.*, 2011; Byju *et al.*, 2012; Nada *et al.*, 2014) 등.

피선티랙에 의한 우라늄 정량기법이 국내에 처음 소개된 것은 함-우라늄광물인 저콘에 대한 외부디텍터법(external detector method)의 적용이다(Shin, 1987). 또한 비지질물질인 반도체 소재와 구강용 치약에 들어있는 미량(<1.5 ppm)의 우라늄 불순물의 정량에 관

Table 1. Average uranium concentrations in rocks and other geological media

Medium	U*	Data source
ROCKS/CRUST (mg kg ⁻¹ , i.e. ppm)		
Upper continental crust	2.8	(1)
Ultramafic rocks	0.1	(2)
Mafic rocks (Gabbro, Basalt)	0.5	(2)
Granite, Granodiorite	4	(2)
Sandstone	1.8	(2)
Limestone	1	(2)
Shale, Schist	3.2	(2)
Coal	2	(3)
SOILS/SEDIMENTS (mg kg ⁻¹ , i.e. ppm)		
Soil, World	2.7 ^a	(2)
Stream sediments, Austria	5 ^b	(4)
WATERS (µg L ⁻¹ , i.e. ppb)		
Stream water, World	0.04 ^a	(2)
Groundwater, S. Norway	3.5 ^c	(5)
Groundwater, S. Korea	3.85 ^d	(6)
Ocean water	3.2 ^a	(7)

(1) Taylor & McLennan (1995); (2) Koljonen (1992); (3) Tauber (1988); (4) Thalmann *et al.* (1988); (5) Reimann *et al.* (1996); (6) Cho *et al.* (2013); (7) Lide (1996).

*Uranium concentration=Median value.

^aEstimated mean from compiled data.

^bN=29,717; Area: ~40,000 km².

^cN=150; Area: ~10,000 km²(Bergen) plus ~1,500 km²(Oslo).

^dN=100; Area: Danyang area, Korea.

해 보고된 바 있다(Shin and Park, 1989). 이후 피선티랙법은 연대측정 목적에만 전적으로 이용되었고, 우라늄 정량에만 별도로 적용된 사례는 없다. 탄 분석방법과 달리 원자로 사용절차가 걸림돌로 작용했을 수도 있다. 그렇지만 피선티랙법은 우라늄 원자의 핵분열 흔적을 트랙 디텍터에 날날이 기록해낼 수 있으므로 우라늄 함량 측정 뿐 아니라 분포상태 파악까지 가능케 해주는 장점을 가진다.

이 연구에서는 미지(unknown) 시료의 우라늄 함량 규명에 주력하기 보다는, 다양한 수준의 우라늄을 함유하는 고체 및 액체상태의 대표적인 지질물질을 실험대상시료로 선정하여 최적 피선티랙 검출기법을 개발하여 제시하며 우라늄 불순물성과 적용가능 함량범위를 정밀 진단하고 결과 재현성을 입증코자 한다.

연구방법

실험대상시료

진단할 주안점을 고려하여 다양한 수준의 우라늄 함량이 예상되는 지질물질을 실험대상시료로 선정하였다. 1) 고체시료: 우라늄-친화력이 좋은 암석(화강암/석탄), 함-우라늄광물(저콘/스핀/인회석); 2) 액체시료: 천연 우라늄 용액(고함량), 두 번 증류한 순수한 수돗물(저함량).

1) 고체시료

암석(화강암): 암석 내 우라늄 불균질성 진단을 위해, 현미경 관찰을 통해 저콘과 스핀 같은 함-우라늄 광물을 흔히 함유하는 것으로 확인된 한국 동남부의 백악기 화강암 4개 시료를 실험대상으로 선정하였다.

트랙 검출기법에 의한 기존 연구결과에서, 우라늄 함량이 매우 낮은 염기성암(~2 ppm; Nishimura, 1970) 또는 초염기성암(1-60 ppb; Fisher, 1970; Nishimura, 1970)에서는 불균질 현상이 전혀 문제되지 않는 것으로 입증되었으므로 검토대상에서 제외시켰다.

석탄(연탄/연탄재): 우라늄-친화력이 큰 지질시료로 알려진 석탄도 우라늄 불균질 현상의 검토대상시료로 선정하였다. 생산지의 무연탄 대신에 실생활에 이용하는 연탄(coal briquet)을 시료로 택하였다. 서울지역과 경기지역에 유통된 2종의 19공탄을 선택하였고 타고 남은 연탄재도 함께 검토하였다.

함-우라늄광물: 함-우라늄광물의 우라늄 함량과 우라늄 분포에 대한 검토는 대부분 피선티랙 연대측정에 이용된 시료들을 대상으로 이루어졌다. 주로 한국 동남부의 화강암과 화산암, 그리고 일부 퇴적암과 변성암에서 산출된 저콘, 스핀, 인회석이 검토대상에 포함된다(Kim, 1988; Jin *et al.*, 1988, 1990, 1991). 백악기 퇴적분지(남지/의성/해남지역)의 사암(시추코어)에서 추출한 쇄설성 광물(Shin, unpublished data)과 일부 세계표준연대시료의 광물(Shin, 1987, 1992)도 비교하였다.

2) 액체시료

천연 우라늄 용액: 액체시료의 우라늄 불균질성 진단에는 천연 우라늄 광석광물인 우라니나이트(uraninite; UO_2) 분말로 넓은 함량범위(0.1 ppb~10 ppm)의 용액을 만들어 검토하였다.

순수 자연수: 우라늄 함량이 극미량일 것으로 예상

되는 액체시료에 대한 피선티랙법의 적용가능한 측정 하한(lower detection limit)을 입증하기 위해 두 번 증류한 수돗물을 실험대상시료로 선택하였다.

시료 조제

1) 전암 분말 펠릿시료의 외부디텍터법

암석 박편(薄片)의 편평한 면 위에 트랙 디텍터를 부착하여 중성자 조사에 의해 유도해낸 트랙을 관찰하면 다양한 구성광물에 따라 매우 불균질적인 우라늄 분포를 보이므로 시료 전체평균(overall mean) 함량을 계산하기 어렵다. 암석을 미분쇄하여 순수한 교질제(膠質劑)와 균질하게 섞어 압밀시킨 펠릿시료의 표면에 부착한 트랙 디텍터에 트랙을 기록하는 외부 디텍터법이 효율적인 접근법이다.

전암(whole-rock) 시료는 74 μm 이하(-200 mesh)로 미분쇄하여, 암석 분말(50 mg)과 교질제(메틸셀룰로오스; 100 mg)를 1:2 비율로 골고루 섞어 펠릿제조기에 넣고 2,000 lbs 압력으로 눌러 원형의 펠릿(지름 1.3 cm, 두께 1 mm)으로 찍어낸다. 메틸셀룰로오스는 불순물이 없고 점성이 좋은 제품(예: 일본 Kokusan Chemical Co. 제품; 3,500~5,600 cps)을 사용하였다. 성형 시에 225°C로 가열하여 응집력을 높이고, 펠릿 표면을 매끄럽고 편평하게 만들면 트랙 검출효율이 좋아진다.

펠릿의 위아래 양면에 백운모(muscovite)와 폴리카보네이트(polycarbonate)를 동시에 부착시켜 중복 측정된 결과를 비교할 것을 권장한다.

2) 함-우라늄광물 마운트의 외부디텍터법

광물입자는 암석에서 분리해내어 마운팅시켜 외부 디텍터법을 적용하였다. 저콘과 스핀은 PFA® 테프론으로 340°C에서, 인회석은 상온에서 에폭시(epoxy) 수지로 각각 마운팅하였다(Shin, 1987).

우라늄 정량만을 목적으로 한다면, 연마하지 않은 채 광물 외부면을 그대로 사용하면 된다. 실제로 우라늄 함량은 피선티랙 연대측정 과정에서 파악하는 것이 일반적이다. 연대측정 시에는 연마한 광물 내부를 사용하는데, 그 이유는 광물 내 ^{238}U 자발트랙 검출을 위해 장시간 에칭을 시키면 광물표면이 일부 녹아서 제거되므로 진짜 외부면의 기하학적 성질(2π -기하)을 잃기 때문이다(Shin, 1987).

중성자 조사에 의해 광물 내 ^{235}U 로부터 유도시켜낸 트랙들은 일반적으로 백운모 디텍터로 기록해낸

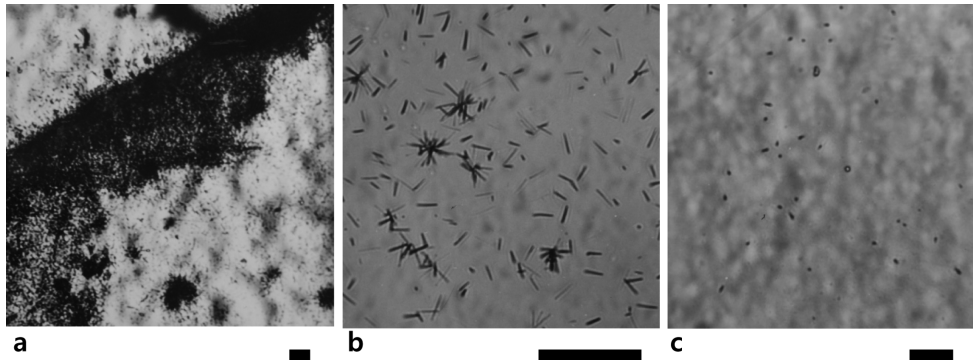


Fig. 1. Photomicrographs showing distributions of ^{235}U -induced tracks registered on track detectors. a) Extremely dense concentration of etched tracks along the margin of a dried deposit (on Lexan) of uranium solution of 8.8 ppm U; b) Track distribution (in mica) showing local track-clusters in a liquid sample of 13.2 ppm U; c) Random track distribution (in Lexan) in a liquid sample of 88 ppb U. Scale bar=50 μm . See Table 7 for further information.

다. 연마하지 않은 광물 외부면(2π -기하)에는 광물 내부의 트랙들만 존재하지만, 연마한 광물 내부면(4π -기하)에는 광물 내부의 트랙들 뿐 아니라 연마로 제거된 부분에 존재했던 트랙들까지 남는다. 즉 광물 내부면에는 광물 외부면보다 2배 많은 트랙들이 기록된다.

백운모 디텍터(2π -기하)에서 계수한 광물 내부면(4π -기하)의 트랙밀도는 우라늄 함량 계산 시에는 보정상수 $g=0.5$ (Gleadow and Lovering, 1977)를 써서 기하학적으로 보정해주어야 한다. 이 보정상수의 확실적 적용에 모순이 없으려면, 광물 내부면이 완전한 4π -기하의 성질을 갖도록 잘 연마하여야 한다. 안전한 연마 깊이는 한 우라늄핵을 중심으로 양쪽으로 분열한 피션트랙 전체길이의 절반에 해당하는 단일 핵분열편 길이의 1.5배는 초과하여야 한다: 저콘=8 μm ; 인회석=12 μm ; 스피넬=10 μm (Shin, 1992).

3) 건고 액체시료의 건식 검출법

트랙 디텍터 위에 소량(0.1-1 mL)의 액체시료를 피펫팅(pipetting)하여 증발 건고(乾固)시킨 후 그 위에 디텍터 한 장을 덮고 중성자 조사 후에 디텍터에 기록된 트랙들을 계수하여 우라늄농도를 결정한다.

이러한 건식 검출법은 미량(10^{-1} - 10^1 ppb 수준)의 우라늄이 함유된 액체시료의 정량에 널리 적용돼왔다: 먹는 물(Bansal *et al.*, 1988; Byju *et al.*, 2012; Nada *et al.*, 2014); 지하수(Kansal *et al.*, 2011); 주스(Singh and Virk, 1984); 혈액(Segovia *et al.*, 1986; Tawfiq *et al.*, 2012; Al-Hamzawi, 2013); 소변(Battawy *et al.*, 2012) 등.

그러나 액체시료의 우라늄농도가 ppm 수준으로 높은 경우에는 건고 시료의 외곽부를 따라 우라늄이 농집되는 현상이 뚜렷하게 확인된다(Fig. 1a). 이러한 현상을 극복하려면 습식 검출법이 권장된다.

4) 밀봉 석영튜브를 이용한 습식 검출법

순수한 석영튜브(99.9% 실리카; 내경=3.5 mm; 두께=1.5 mm; 길이=4 cm)의 한쪽 끝을 불꽃으로 녹여 밀봉하고, 튜브 안에 액체시료 1.5 mL를 주입하고, 튜브 내경보다 약간 작고 짧은(3.4×8.0 mm) 트랙 디텍터(백운모, Lexan)를 액체시료 속에 잠기도록 집어넣는다. 트랙 디텍터 폭(3.4 mm)을 석영튜브 안쪽(3.5 mm)에 빠듯하게 삽입하여 튜브 벽에 닿지 않도록 한다. 중성자 조사 중에 액체시료의 부피 팽창을 막기 위해 튜브 한쪽 끝을 밀봉하기 직전에 진공 흡입기로 튜브 내부의 공기를 완전히 빼낸다. 튜브의 한쪽 끝도 마저 밀봉하여 3.5 cm 길이로 만든다. 밀봉 시에는 석영튜브를 찬물로 적신 형질로 써서 열로 인해 액체시료가 증발하지 않도록 유의하였다.

중성자 조사 후에 회수한 트랙 디텍터에 기록된 트랙들을 고배율 현미경을 이용하여 직접 계수하였다. 과거 습식 검출에서는 현미경 사진에서 트랙밀도를 구하거나(예: Hashimoto, 1971), 자동 방전 챔버로 측정(예: Geraldo *et al.*, 1979)하는 방법이 사용된 바 있다.

표준참조물질

중성자 플럭스(neutron flux)의 불규칙적인 공간변

화를 모니터링하고 측정대상시료의 우라늄 함량을 결정하기 위하여 우라늄 함량이 잘 검증된 표준참조물질(standard reference material)을 사용하였다.

분말 펠릿형태로 만든 암석시료의 우라늄 모니터링에는 질산우라닐(uranyl nitrate; $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)을 순수한 물에 용해시켜 우라늄이 거의 들어있지 않은 초염기성암 분말에 잘 섞어 건조시켜 펠릿형태로 만들어 사용하였다.

광물입자의 우라늄 모니터링에는 미국표준국의 SRM612와 Corning® Glass CN1, CN2 등이 널리 사용된다. SRM612는 감손된 동위원소비($^{235}U/^{238}U=0.002392$)의 우라늄 37.38 ± 0.08 ppm(즉, 천연동위원소비 0.007262의 우라늄 12.33 ppm에 해당)을 함유한다(NBS, 1970). CN1과 CN2는 천연동위원소비의 우라늄(각각 ~39 ppm, ~37 ppm)을 함유한다(J.W.H. Schreurs, 개인통신; Shin, 1987; Shin and Nishimura, 1991). 여러 종류의 표준그래스 조각을 에폭시 마운트에 서로 인접하도록 배치시켜 만들어 쓰면 중성자 모니터링에 편리하다.

액체시료 증발 건조에 의한 건식 검출법과 석영튜브를 이용한 습식 검출법에서는 천연동위원소비를 갖는 순수한(99.999%) 우라늄 광석광물인 우라니나이트(uraninite; UO_2) 분말을 진한 질산(HNO_3)에 용해시켜 0.1 ppb부터 10 ppm까지 다양한 함량의 표준용액을 만들어 사용하였다.

트랙 디텍터

^{235}U 유도트랙의 기록에 쓰인 트랙 디텍터는 품질이 잘 검증된 바 있는 브라질산 Clear Ruby Mica와 미국 General Electric Co. 제품인 Lexan™ 폴리카보네이트이다(Shin and Park, 1989).

백운모($KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$)는 사용 전에 $500^\circ C$ 에서 2시간 가열하여 원래 존재할 수 있는 ^{238}U 의 자발 핵분열 흔적을 완전히 소멸시켰다. 사용한 백운모는 거대한 판상의 결정을 이루며 매우 양호하게 발달한 얇은 벽개면(cleavage)을 따라 잘 쪼개진다. 평탄한 면을 택해 적당한 크기로 잘라서 사용하기에 적합하다. 백운모는 중성자 조사 시에 변형되지 않고, 투시광에서 투명하고 에칭된 트랙의 이미지도 양호해서 트랙 관찰하기에 좋다.

고순도 폴리카보네이트($C_{16}H_{18}O_3$)인 Lexan은 잘 깨지지 않고 탄력이 좋으며 투과율이 뛰어나 트랙감정하기에 좋다. 그러나 실제 실험에서 $12 \times 10^{17} n cm^{-2}$

정도의 중성자 조건에서 뿌옇게 변하거나 푸석푸석해져 다루기 어려운 것으로 확인되었다. 높은 중성자 플루언스 조건이 필요할 경우에는 백운모를 사용하는 편이 안전하다.

중성자 조사

중성자 조사는 속중성자(fast neutron), 열외중성자(epithermal neutron)에 비해 열중성자(thermal neutron)의 효율이 적정 수준 이상인 시설에서 실시해야 한다. 열중성자효율은 일반적으로 카드뮴(Cd) 비로 나타내는데, 피선티랙실험에 허용되는 Cd 비는 Au 모니터에 대해 3 이상이다(Green and Hurford, 1984). 1995년까지는 한국원자력연구원 TRIGA III 원자로의 6번 조사공(Au 모니터에 대한 Cd 비=12.5)이 주로 이용되었다(Shin, 1992). 그 이후 30 MW 급 개방수조형의 하나로(HANARO; High-flux Advanced Neutron Application Reactor) 원자로에서는 수직실함공 중 반사체의 조사공들(Au-wire에 대한 Cd 비=20-515)이 적합한 것으로 알려졌다(Shin *et al.*, 1997). 특히 Cd 비가 높은 조사공은 2번 반사체의 NAA1(Cd 비=205), 3번 반사체의 IP7, IP14, IP12, IP4, IP2 (Cd 비=515, 280, 219, 120, 105) 등이며, 이들의 공식 열중성자 플루언스는 $1.2-1.9 \times 10^{13} cm^{-2} s^{-1}$ 이다(Shin *et al.*, 1997).

측정대상시료(unknown)와 표준물질(standard)은 서로 인접하도록 포장하여 조사시킴으로써 같은 열중성자 플루언스 조건에 노출되도록 한다. 차별적인 중성자 플루언스로 여러 번 조사시켜 반복 측정된 결과들끼리 비교하여 재현성을 검토할 것을 권장한다.

일반적으로 우라늄 함량이 10^1-10^2 ppm 수준인 광물이나 암석시료에는 예상함량에 따라 10^{14} 내지 $10^{16} n cm^{-2}$ 범위의 열중성자 플루언스가 주어진다. ppb 수준 또는 그 이하의 극미량 우라늄을 함유한 액체시료 경우에는 더 높은 값($10^{16}-10^{17} n cm^{-2}$)이 적용되었다.

트랙 에칭과 계수

중성자 조사 후에 충분한 시간이 지나고 나면 트랙 디텍터에 기록된 트랙들을 에칭에 의해 가시화시킨다. 단계에칭실험을 거쳐 확립된 최적 에칭조건을 제안하면 백운모는 $30 \pm 0.5^\circ C$ 의 47%HF로 6분간, Lexan은 $50 \pm 0.5^\circ C$ 의 6.25N NaOH로 10분간이다.

트랙 계수는 NIKON OPTIPHOT UFX-II 현미경으로 투시광을 사용하여 100배 건조 대물렌즈와 10

배 대안렌즈를 써서 실제배율 966배로 실시하였다. 표준규격의 10×10 정사각형 격자를 이용하여 가능하면 충분한 면적을 스캔하여 트랙수에 좌우되는 통계 오차(즉 $[1/(\sqrt{\text{트랙수}})] \times \text{우라늄 함량}$)를 줄이도록 노력하였다. 함량에 따라 10,000개 이상의 그리드를 스캔할 필요가 있고, 10^{-1} - 10^{-2} ppb 수준 이하의 극미량인 경우에는 훨씬 넓은 면적(>80,000 그리드)의 스캔이 필요할 수도 있다.

결과 및 토의

암석과 석탄의 우라늄 함량

분말 펠릿을 이용한 간식 검출법에서, 측정대상시료의 우라늄 함량(C_x)은 다음과 같은 비례관계에 기반하여 결정된다(Fisher, 1970; Fleischer *et al.*, 1975).

$$C_x = C_s \left(\frac{\rho_x}{\rho_s} \right) \left(\frac{I_s}{I_x} \right) \left(\frac{R_s}{R_x} \right)$$

아래첨자 x 와 s 는 각각 측정대상시료(unknown)와 표준물질(standard)에 대한 값을 뜻한다. I 는 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 동위원소비이다. R 은 단일 핵분열편 길이(Range, mg cm^{-2})로 궁극적으로 시료(R_x)와 표준물질(R_s)에서 같다(Fleischer *et al.*, 1975).

1) 암석(화강암)

화강암 네 시료에서 모두 트랙 군집현상이 흔히 확인되었다. 즉 한 점을 중심으로 여러 트랙들이 방사상으로 퍼져 나타나는 불균질 현상(Fig. 1b)은 시료 전체에 대한 평균함량 계산을 어렵게 만든다. 트랙 균질부와 군집부에 대해 별도로 검토하였다.

트랙 균질부의 경우에는 여러 차례의 증성자 조사

Table 2. Uranium concentration in homogeneous parts of granite pellet samples determined by fission track method

Sample	ϕ	Muscovite Detection				Polycarbonate Detection			
		ρ	N	g	U (ppm)	ρ	N	g	U (ppm)
G-1a	8.84×10^{15}	8.25×10^5	1,796	20,000	3.9±0.1				
G-1b	1.94×10^{16}	2.35×10^5	1,511	6,000	4.2±0.2				
G-1c	2.27×10^{16}	2.27×10^5	1,463	6,000	3.3±0.1	2.32×10^5	1,491	6,000	3.9±0.1
G-1d	4.83×10^{16}	4.77×10^5	1,534	3,000	3.6±0.1	3.87×10^5	1,245	3,000	3.3±0.1
					Mean = 3.8±0.4				Mean = 3.6±0.4
G-2a	8.84×10^{15}	5.48×10^4	1,163	19,800	2.6±0.1				
G-2b	1.94×10^{16}	1.58×10^5	1,186	7,000	2.8±0.1				
G-2c	2.27×10^{16}	1.48×10^5	1,109	7,000	2.2±0.1	1.67×10^5	932	5,200	2.8±0.1
G-2d	4.83×10^{16}	3.00×10^5	1,383	4,300	2.3±0.1	2.20×10^5	1,063	4,500	1.8±0.1
					Mean = 2.5±0.3				Mean = 2.3±0.7
G-3a	8.84×10^{15}	4.47×10^4	958	20,000	2.1±0.1				
G-3b	1.94×10^{16}	1.07×10^5	801	7,000	1.9±0.1				
G-3c	2.27×10^{16}	1.34×10^5	1,004	7,000	2.0±0.1	1.20×10^5	904	7,000	2.0±0.1
G-3d	4.83×10^{16}	2.33×10^5	1,499	6,000	1.8±0.1	1.63×10^5	941	5,400	1.3±0.1
					Mean = 1.9±0.2				Mean = 1.7±0.1
G-4a	8.84×10^{15}	1.95×10^4	417	20,000	0.9±0.1				
G-4b	1.94×10^{16}	6.15×10^4	659	10,000	1.1±0.1				
G-4c	2.27×10^{16}	8.29×10^4	889	10,000	1.2±0.1	7.52×10^4	806	10,000	1.3±0.1
G-4d	4.83×10^{16}	1.19×10^5	1,104	8,000	1.0±0.1	1.25×10^5	1,048	7,800	1.0±0.1
					Mean = 1.1±0.1				Mean = 1.1±0.2

ϕ =thermal neutron fluence (neutrons cm^{-2}); ρ =track density (tracks cm^{-2}) of the sample measured on the track detector; N =number of counted tracks in determining ρ ; g =number of graticules scanned.

*Error in individual result= $\pm 1\sigma$ counting statistics, i.e., $\pm(1/(\sqrt{N})) \times \text{uranium concentration}$.

**Error in mean= ± 1 standard deviation.

Table 3. Uranium concentration in track-clustered parts of granite pellet samples determined by fission track method

Sample	Detector	ϕ	ρ	N	g	U (ppm)
G-1a	Mica	8.84×10^{15}	9.92×10^6	617	58	472±21
G-1c	Lexan	2.27×10^{16}	2.24×10^7	312	13	281±17
G-2a	Mica	8.84×10^{15}	9.40×10^6	373	37	447±25
G-2c	Lexan	2.27×10^{16}	2.66×10^7	257	9	334±22
G-3a	Mica	8.84×10^{15}	8.18×10^6	377	43	389±21
G-4a	Mica	8.84×10^{15}	1.69×10^7	813	45	802±32

See footnotes to Table 2 for the explanation of symbols used.

에 의해 반복 측정된 개별값들은 일부 값을 제외하고 대체로 오차범위 내에서 서로 부합된다. 한 펠릿시료의 양면에 부착한 백운모/Lexan 디텍터에 의한 중복 측정 결과의 평균함량은 오차범위 내에서 서로 부합된다: $3.8 \pm 0.4 / 3.6 \pm 0.4$; $2.5 \pm 0.3 / 2.3 \pm 0.7$; $1.9 \pm 0.2 / 1.7 \pm 0.1$; $1.1 \pm 0.1 / 1.1 \pm 0.2$ (단위: ppm; Table 2).

그러나 트랙 군집부의 우라늄 함량은 큰 차이(~280 ppm부터 ~800 ppm까지)를 보인다(Table 3). 트랙 군집부의 트랙밀도는 높지만 전반적으로 트랙 분포가 고른 점으로 보아, 트랙 군집현상은 특정 우라늄 광석광물에 기인한 것이 아니라 높은 우라늄 함량의 구성광물(저콘, 스피넬 등) 또는 희토류광물(모나자이트 등)의 미세한 조각들에 기인하였을 가능성에 무게를 둘 수 있다.

네 화강암시료의 전암 분말을 질산(HNO₃), 과염소산(HClO₄), 불산(HF) 등 강산으로 용해시켜 액체우라늄분석기(SCINTREX 제품)를 이용한 레이저-유도 형광분석법으로 측정된 우라늄 함량은 각각 7.5 ppm, 6.1 ppm, 4.6 ppm, 1.7 ppm이다. 이 값들을 총함량으로 가정하면, 피선타랙 검출기법으로 트랙 균질부에 대해 계산한 값들(Table 2)은 총함량의 ~50%, ~40%, ~40%, ~65%에 각각 해당한다. 이로 보아 트랙 군집부가 차지하는 면적비율은 작지만 우라늄 농집비율은 크며, 농집정도는 시료에 따라 차별적임을 알 수 있다.

2) 석탄(연탄, 연탄재)

연탄시료에서도 화강암에서처럼 방사상의 트랙 군집현상이 흔히 관찰되어 전체평균 함량의 결정은 쉽지 않으며, 트랙 균질부와 군집부에 대해 별도로 계산하였다.

균질부에 대해 중성자 조사를 달리하여 반복 측정

한 개별값들은 일부 예외는 있으나 대체로 오차범위 내에서 서로 부합된다. 백운모/Lexan 중복 측정 결과는 오차범위에서 대체로 중첩된다: $4.4 \pm 0.5 / 4.9 \pm 1.0$; $4.0 \pm 0.5 / 3.6 \pm 0.4$ (단위: ppm; Table 4). 반면에 트랙 군집부의 우라늄 함량은 불규칙적이며 매우 높다(~280-390 ppm; Table 5). 트랙 군집현상은 부분적으로 나타나지만 우라늄 함량이 높은 점을 감안하면, 시료의 전체평균 함량은 균질부만을 대상으로 구한 함량(3.6-4.4 ppm)보다는 확실히 높다고 추정된다.

연탄재의 균질부에 대한 우라늄 함량(10-12 ppm)은 연소하기 전의 연탄에서보다 약 2.5배 높다(Table 4). 연탄재의 트랙 군집부의 트랙밀도는 비교적 높으나 심하게 중첩되지 않을 정도여서 계수는 가능하지만, 우라늄 함량은 불규칙적이고 매우 높다(~490-610 ppm; Table 5).

석탄 내 우라늄의 근원을 고찰하면, 트랙밀도가 낮은 균질부에서는 유기물에 수반되거나 점결제(粘結劑)로 혼합된 점토 등 기질(基質) 내에 미량성분으로 함유된 것으로 해석된다. 한편 트랙 군집부는 높은 트랙밀도일지라도 전반적으로 고른 분포를 보이는 점으로 미루어, 우라늄 농집현상의 원인은 우라늄 광석광물보다 함-우라늄광물(저콘, 모나자이트 등)의 미세한 조각들일 가능성이 크다(Carpenter and Filby, 1982).

석탄 내 우라늄 불균질성은 기존 연구에서도 알려진 바 있다. 예를 들어, 인도의 한 화력발전소의 석탄과 석탄 비산회(飛散灰, fly ash) 펠릿시료에서도 균질부/불균질부 간에 우라늄 함량 차이가 큰 것으로 밝혀진 바 있다: 석탄=1-7/27-47; 석탄회=7-10/52-65 (단위=ppm; Jojo *et al.*, 1991). 미국의 역청탄(bituminous coal) 표준시료에서도 균질부(0.3 ppm)와 불균질부(77 ppm) 간에 매우 큰 함량 차이가 보고된 바 있다(Carpenter and Filby, 1982).

Table 4. Uranium concentration in homogeneous parts of coal briquet pellet samples determined by fission track method

Sample*	ϕ	Muscovite Detection				Polycarbonate Detection			
		ρ	N	g	U (ppm)	ρ	N	g	U (ppm)
Coal Briquet									
C-1a	7.69×10^{15}	7.99×10^4	1,712	20,000	3.8 ± 0.1				
C-1b	2.31×10^{16}	2.56×10^5	1,922	7,000	4.8 ± 0.2				
C-1c	2.25×10^{16}	2.32×10^5	1,743	7,000	4.0 ± 0.1	2.49×10^5	1,743	7,700	4.2 ± 0.1
C-1d	4.10×10^{16}	5.23×10^5	2,465	4,400	5.0 ± 0.1	4.09×10^5	2,465	3,700	5.1 ± 0.2
					Mean = 4.4 ± 0.5				Mean = 4.9 ± 1.0
C-2a	7.69×10^{15}	7.92×10^4	1,698	20,000	3.8 ± 0.1				
C-2b	2.31×10^{16}	1.93×10^5	1,487	7,200	3.5 ± 0.1				
C-2c	2.25×10^{16}	2.69×10^5	2,017	7,000	4.6 ± 0.1	1.93×10^5	1,445	7,000	3.3 ± 0.1
C-2d	4.10×10^{16}	4.04×10^5	1,947	4,500	3.9 ± 0.1	3.08×10^5	1,319	4,000	3.9 ± 0.1
					Mean = 4.0 ± 0.5				Mean = 3.6 ± 0.4
Coal Briquet Ash									
A-1e	8.78×10^{15}	2.36×10^5	2,530	10,000	10.8 ± 0.3				
A-1f	2.47×10^{16}	6.08×10^5	2,085	3,200	10.4 ± 0.3				
A-1g	2.48×10^{16}	8.10×10^5	2,779	3,200	11.9 ± 0.3	6.30×10^5	2,161	3,200	12.0 ± 0.4
A-1h	4.48×10^{16}	1.39×10^6	2,987	2,000	10.2 ± 0.3	1.32×10^6	2,827	2,000	12.1 ± 0.3
					Mean = 10.8 ± 0.8				Mean = 12.0 ± 0.1
A-2e	8.78×10^{15}	2.15×10^5	2,303	10,000	9.8 ± 0.3				
A-2g	2.48×10^{16}	6.75×10^5	2,315	3,200	9.9 ± 0.3	6.90×10^5	2,222	3,000	13.1 ± 0.4
A-2h	4.48×10^{16}	1.38×10^6	2,964	2,000	10.1 ± 0.3	1.17×10^5	2,503	2,000	10.7 ± 0.3
					Mean = 10.0 ± 0.1				Mean = 11.9 ± 1.7

*Household 19-hole briquets; C-1 & A-1=Sampyo Yeontan, Seoul; C-2 & A-2=Dongwon Yeontan, Gyeonggi-do. See footnotes to Table 2 for the explanation of symbols and error statistics.

Table 5. Uranium concentration of track-clustered parts in coal briquet pellet samples determined by fission track method

Sample	Detection	ϕ	ρ	N	g	U (ppm)
C-1a	Mica	7.69×10^{15}	5.84×10^6	169	27	278 ± 22
C-2a	Mica	7.69×10^{15}	8.24×10^6	468	53	392 ± 20
A-1e	Mica	8.78×10^{15}	1.08×10^7	392	34	492 ± 27
A-2e	Mica	8.78×10^{15}	1.34×10^7	316	22	613 ± 36

See footnotes to Table 2 for the explanation of symbols used.

이번 실험대상 중 연탄/연탄재시료에 대해서는 우라늄 총함량 분석이 실시되지 않았다. 그러나 미국지질조사소에서 분석한 국내 석탄(무연탄)과 석탄재 4개 시료의 우라늄 함량(미발간 자료)을 참고하면 ~5 ppm 이하에서 서로 차별적이다: 충남탄전=1.6 ppm; 삼척탄전=3.0-3.9 ppm; 문경탄전=4.8 ppm. 우라늄 함량은 중생대 지층(충남탄전)보다 고생대 지층(삼척/문경탄전)에서 생산된 무연탄에서 훨씬 높다. 고생대 석탄의 우라늄 함량(3.0-4.8 ppm)은 세계평균값(2 ppm; Tauber,

1988)보다 1.5-2.4배 높다. 525°C에서 타고 남은 석탄재의 우라늄 함량도 고생대 시료(12-22 ppm)가 중생대 시료(7.8 ppm)보다 높다.

실험대상인 연탄과 연탄재의 불균질부까지 포함한 시료의 전체평균 함량은 균질부의 함량(각각 4-5 ppm, 10-12 ppm)보다는 높다. 따라서 이러한 함량범위는 실험대상 시료의 원료인 무연탄의 생산지가 중생대 지층보다는 고생대 지층임을 지시한다. 그렇지만, 근원지 추정은 이 연구에서 다룰 주제를 벗어난다.

함-우라늄광물의 우라늄 함량

함-우라늄광물 내 ²³⁸U의 자발 핵분열에 의한 트랙의 수는 그것들이 집적돼온 시간과 우라늄 함량에 좌우된다. 피션트랙 연대측정은 이러한 원리에 기반한다. 피션트랙 연대측정에 빈번하게 이용되는 저콘, 스피넬, 인회석의 우라늄 정량기법(외부디텍터법)을 제시하고 적용가능 함량범위를 검토하였다.

광물의 우라늄 함량(C, 단위=ppm)은 입자 그대로 마운팅시켜 외부디텍터법을 적용하여 다음 식에 따라 구한다(Shin, 1987).

$$C = \frac{m}{\sigma I N_o R d g \eta \phi} \rho$$

식에서 m=우라늄 원자량(238.029 g); ρ=유도트랙 밀도(cm² 당 트랙수); σ=²³⁸U의 열중성자 단면적(580.2×10⁻²⁴ cm²); I=²³⁵U/²³⁸U 동위원소비(0.007262); R=광물의 단일 핵분열편의 평균에칭길이(저콘=11.0 μm; 인회석=16.3 μm; 스피넬=13.1 μm); d=광물의 밀도(g cm⁻³): 저콘=4.7; 인회석=3.2; 스피넬=3.5; N_o=아보가드로수(6.023×10²³); g=외부디텍터(2π-기하)와 광물 내부면(4π-기하)의 트랙밀도 간 기하학적 보정상수(=0.5); η=트랙 디텍터의 에칭효율; φ=열중성자 플루언스(즉, 시료를 통과한 cm² 당 열중성자수; n cm⁻²)이다(Shin, 1987, 1992). 모든 값은 정해지므로 트랙 디텍터로부터 트랙밀도(ρ)만 구하면 우라늄 함량을 결

정할 수 있다.

트랙 분포상태가 양호하고 균질한 입자를 선택하였고, 입자 가장자리나 균열부 등에서 불균질한 트랙 분포를 보이는 입자는 제외시켰다.

국내 암석에서 추출한 함-우라늄광물의 우라늄 함량 범위는 매우 넓고 다양하다: 저콘=72-600 ppm; 스피넬=35-358 ppm; 인회석=4-126 ppm (Table 6).

한 암석시료에서 추출된 같은 종류의 광물이라도 입자별로 큰 함량차를 보인다. 예를 들어, 한국 동남부의 마이오세 응회암 4개 시료에서 분리한 저콘 입자들은 모두 넓은 폭의 함량차이를 보인다: 122-219 ppm; 178-492 ppm; 50-363 ppm; 58-185 ppm (Jin *et al.*, 1988). 큰 폭의 함량변화는 세계표준연대시료 (Fish Canyon Tuff)의 저콘에서도 마찬가지다: 160-680 ppm; 196-341 ppm (Shin, 1987).

광물 종류별 전반적인 우라늄 함량을 보면, 저콘과 스피넬은 대부분 100-600 ppm 수준으로 서로 큰 차이가 없으며, 인회석은 총합량 자체도 낮고(대부분 50 ppm 이하) 변화폭도 작다(Table 6). 함-우라늄광물의 우라늄 정량은 실제 실험에서 ~700 ppm의 높은 함량까지도 아무런 어려움 없이 정확한 결과도출이 가능하였다.

액체시료의 우라늄 함량

다양한 함량수준의 우라늄 용액을 이용하여 견고

Table 6. Uranium concentrations in uranium-bearing minerals from various rocks determined by fission track method

Rock	U in ppm (number of crystals/rocks)			Data sources
	Zircon	Sphene	Apatite	
E. Miocene volcanic, SE Korea	119-263(56/4)	-	-	3
Cretaceous-E. Paleogene volcanic, SE Korea	160-330(31/5)	-	-	3
Paleogene plutonic, SE Korea	131-257(22/3)	145-206(14/2)	11-26(31/3)	3, 5
Cretaceous plutonic, SE-E Korea	108-535(192/24)	130-358(67/8)	4-126(160/15)	2, 4, 5
Jurassic plutonic, E Korea	72-181(16/3)	35-122(10/3)	6-26(56/4)	2, 4, 5
Paleozoic plutonic, E Korea	600(10/1)	100-238(50/5)	25-36(55/3)	2
E. Paleogene acidic dyke, E Korea	344-382(8/2)	-	-	2
Cretaceous sandstone, SE Korea	110-243(-/8)	-	-	7
Cretaceous sandstone, SW Korea	167-249(-/2)	-	28- 44(-/6)	7
Precambrian gneiss, E Korea	-	245(16/1)	-	2
Fish Canyon Tuff, Colorado*	160-680(29/2)	-	16-18(24/4)	1, 6
Mt. Dromedary Complex, Australia*	-	-	16-24(53/5)	6

Data compiled from available sources which present results on uranium concentration in the reported tables: e.g., (1) Shin, 1987; (2) Kim, 1988; (3) Jin *et al.*, 1988; (4) Jin *et al.*, 1990; (5) Jin *et al.*, 1991; (6) Shin, 1992; (7) Shin, unpublished data on detrital grains from drilled cores.

*World age standards used in fission track standardization (Reference ages=27.77 Ma and 98.7 Ma, respectively).

시료(건식 검출)와 액체상태 시료(습식 검출) 내의 우라늄 불균질성을 진단하였다(Table 7).

예를 들어 $1.13 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$ 의 열중성자 플루언스 조건에서 8.8 ppm 우라늄 용액의 건조 시료에서 우라늄은 시료 가장자리 쪽에 농집되고, 반대로 안쪽에는 결핍되는 심한 불균질 현상이 확인되었다(Fig. 1a).

이와 같이 건식 검출 시 한쪽으로 쏠리는 우라늄 불균질 현상을 피하기 위해, 석영튜브를 이용한 습식 검출법을 적용하면 불균질 현상이 크게 개선되는 것은 사실이지만 완전히 사라지지는 않는 것으로 확인되었다(Table 7). 예를 들어 $2.72 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$ 의 열중성자 플루언스 조건에서, 13.2 ppm의 우라늄 용액에서는 여기저기에 트랙 군집현상이 인지되었으나(Fig. 1b), 4.4 ppm의 용액에서는 우라늄 불균질 현상이 완전히 사라졌다. $1.13 \times 10^{17} \text{ n cm}^{-2}$ 의 열중성자 조건에서, 88 ppb의 용액에서는 트랙 분포가 매우 드물게 나타날 뿐(Fig. 1c) 아무런 어려움 없이 정량이 가능하다(Table 7).

습식 검출법을 어느 정도로 낮은 함량까지 적용 가능한지 그 측정하한을 설정하기 위하여 우라늄이 거

의 들어있지 않을 것으로 예상되는 두 번 증류시킨 먹는 수돗물을 실험대상시료로 사용하여 검증하였다. 순수 우라니아이트(99.999% UO_2)로 만든 다양한 함량수준의 우라늄 표준용액을 측정대상시료와 같은 조건에서 중성자 조사를 시켰다. 우라늄 함량(C)과 액체시료 속에 삽입한 트랙 디텍터에 기록된 트랙밀도(ρ) 간에는 다음 같은 대수비례관계가 잘 성립된다. $9.20 \times 10^{16} \text{ n cm}^{-2}$ 의 열중성자 플루언스 조건에서 이 식은 $a=8.7$, $b=31.3$ 로 만족된다.

$$\log C = a \log \rho - b$$

두 번 증류시킨 수돗물 시료로부터 습식 검출에 의해 백운모 디텍터에 기록된 트랙수는 87,200개의 격자를 스캔한 경우 261개이다. 계산된 우라늄 함량은 $0.039 \pm 0.002 \text{ ppb}$ (ng g^{-1}) 즉 $39 \pm 2 \text{ ppt}$ (pg g^{-1})이다(Table 8; Fig. 2). 이와 같이 극미량 우라늄을 정량할 경우에는 계수한 총트랙수가 너무 적으면 통계오차(즉 $[1/(\sqrt{\text{트랙수}})] \times \text{우라늄 함량}$)가 커질 수밖에 없으므로 가능하면 넓은 면적을 스캔하여 많은 트랙

Table 7. Examination of heterogeneity in track distribution from liquid samples with different levels of uranium concentration

Sample	Method*	Detector	ϕ	ρ	U (ppm)	Heterogeneity in track distribution
Dried Deposit-1	EDM	Lexan	1.13×10^{17}	nm**	8.8	Highly concentrated along the margin of dried deposit and lower track density inside the droplet (Fig. 1a)
Wet-1	QT	Mica	2.72×10^{16}	nm**	13.2	Heterogeneous with local track-clusters (Fig. 1b)
Wet-2	QT	Mica	2.72×10^{16}	1.15×10^6	4.4	Homogeneous without track-clusters
Wet-3	QT	Lexan	1.13×10^{17}	1.94×10^6	0.88	Homogeneous without track-clusters
Wet-4	QT	Lexan	1.13×10^{17}	2.45×10^5	0.088	Random distribution (Fig. 1c)

ϕ =thermal neutron fluence (neutrons cm^{-2}); ρ =track density (tracks cm^{-2}).

*EDM=Dry detection using External Detector Method; QT=Wet detection using sealed Quartz Tube.

**nm: mean track density was not measured due to heterogeneity

Table 8. Determination of low levels of uranium in liquid samples by wet mica detection

Sample	ϕ	ρ	N	g	U (ppb)
Known Solution					
S1	9.20×10^{16}	4.82×10^3	206	39,900	4.403
S2	9.20×10^{16}	4.02×10^3	233	54,100	1.101
S3	9.20×10^{16}	3.50×10^3	321	83,600	0.275
Unknown Sample					
Pure Water*	9.20×10^{16}	2.79×10^3	261	87,200	0.039 ± 0.002

See Fig. 2 for plots of track density vs uranium concentration.

See footnotes to Table 2 for the explanation of symbols used.

*Twofold distilled tap water in Daejeon, Korea

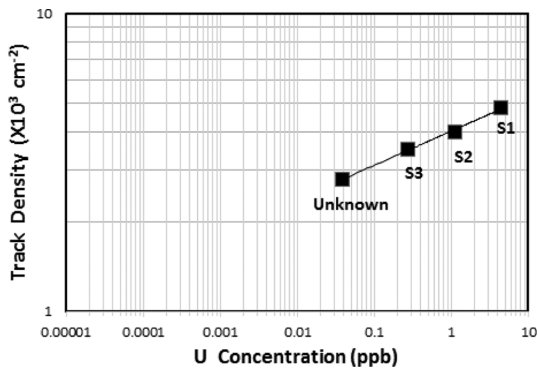


Fig. 2. The relationship between track density and uranium concentration in aqueous samples irradiated at thermal neutron fluence of $\sim 9.2 \times 10^{16} \text{ n cm}^{-2}$. See Table 8 for analytical data.

을 계수할 것을 권장한다.

습식 검출법을 효율적으로 적용할 수 있는 함량범위는 10^2 ppb 수준 이상, $\sim 5 \text{ ppm}$ 이하로 설정된다. 습식 검출법은 특히 고도의 정제가 요구되는 순수한 액체시료의 $10^0\text{-}10^2 \text{ ppb}$ 수준의 극미량 우라늄 정량에 위력적인 것으로 입증되었다.

지질물질의 우라늄 불균질성

피선평랙 검출기법에서 우라늄 함량 계산은 일부 면적으로부터 구한 트랙밀도에 기반하므로, 정확한 계산결과를 얻기 위해서는 트랙밀도가 시료전체를 대표할 수 있도록 트랙 분포가 균질해야 한다. 그렇지만, 앞에서 진단한 것처럼, ppm 수준의 우라늄 함량을 갖는 지질물질 내에서는 우라늄 불균질 현상이 흔히 나타나 전체평균 함량 계산을 어렵게 만든다. 예를 들어 화강암과 석탄을 분말 펠릿으로 만들어 확인한 결과, 함-우라늄광물에 기인한 트랙 군집현상이 도처에서 확인되었다. 암석전체를 미세하게 연마하여 골고루 섞으면 함-우라늄광물들의 미세한 조각들이 시료전반에 골고루 흩어져 균질한 트랙 분포를 얻게 될 것이라는 기대에 어긋났다.

기존 연구결과를 보아도, 우라늄 함량이 매우 낮은 염기성-초염기성암 경우에는 균질한 트랙 분포를 바탕으로 전체평균의 결정이 용이하였으나(Fisher, 1970; Nishimura, 1970), 우라늄-친화력이 큰 암석과 석탄 등에서는 우라늄 불균질 현상으로 트랙 균질부와 불균질부 간에 큰 함량차이가 드러난 바 있다(Carpenter and Filby, 1982).

국내 화강암과 석탄 경우에도, 트랙 균질부의 우라늄 함량이 $\sim 5 \text{ ppm}$ 이하인데도, 트랙 균질부에는 100 배 이상의 매우 높은 우라늄이 농집된 것으로 확인되었다. 트랙 균질부가 차지하는 면적 비율은 얼마되지 않지만, 전체함량에 기여하는 정도는 매우 크다. 화강암 내 시료의 경우, 트랙 균질부의 함량은 총함량의 $\sim 40\%$ 내지 $\sim 65\%$ 에 불과하였다. 나머지 $\sim 35\%$ 내지 $\sim 60\%$ 의 우라늄은 최고 $\sim 800 \text{ ppm}$ 까지의 우라늄 함량을 가진 함-우라늄광물에 수반된 것임을 지시한다.

따라서 시료전체를 대표하는 전체평균 함량을 정확히 결정하기 위해서는 시료의 완전한 균질성 확보가 필수적이다.

비교적 낮은 함량수준의 비지질물질(예: 반도체; $\sim 1.4 \text{ ppm}$)의 경우에는 $74 \mu\text{m}$ (200 mesh) 기준으로 분쇄하면 트랙 불균질 현상은 전혀 문제되지 않았다(Shin and Park, 1989). 그러나, 함-우라늄광물이 흔히 함유된 화강암 같은 지질물질의 경우에는 이 정도 입자크기로는 함-우라늄광물들의 조각들로부터 발생하는 트랙 군집현상을 완전히 피하기 어려운 것으로 나타났다. 따라서 분말 펠릿시료에서 불균질성을 극복하기 위해서는 훨씬 미세하게(예: $\ll 30 \mu\text{m}$) 연마할 것을 제안한다. 예를 들어, 총우라늄 함량이 $10^0\text{-}10^1 \text{ ppm}$ 수준인 암석인 경우에 훨씬 미세하게($\ll 30 \mu\text{m}$) 연마하여 완벽하게 섞으면, 저온이나 스핀 같은 함-우라늄광물($10^1\text{-}10^2 \text{ ppm}$ 수준)로부터 유래되는 트랙 군집현상은 크게 완화될 것으로 판단된다.

정밀소재, 원료물질, 의약품 등에서는 우라늄 함량이 적정 수준보다 높은 것이 문제가 되지만, 일부 정밀소재에서는 우라늄이 국소적으로 밀집되면 기능에 이상을 초래하는 경우가 있어 우라늄 함량 못지않게 우라늄 불균질성도 중요한 요인이다. 예를 들어, 반도체 내에 우라늄이 적정량 이상 함유되거나 국소적으로 농집되면 우라늄으로부터 방출된 알파선으로 인해 셀 상태가 교란될 수 있고(Nakanishi, 1987), 광전소자(photoelectric element)에서는 전도율의 저하요인이 될 수도 있다(Dhawan, 1986). 광전 소자로 쓰이는 황화카드뮴(CdS) 성분의 국산 반도체 분말시료를 피선평랙법으로 검증한 결과에서는 미량($\sim 1.4 \text{ ppm}$)의 우라늄 불순물만 검출되었을 뿐 트랙 불균질 현상은 전혀 관찰되지 않았다(Shin and Park, 1989).

액체시료 경우에는, 우라늄 함량이 10^0 ppb 수준 이하인 일반 하천수, 지하수, 수돗물 등에서는 우라늄 불균질 현상은 전혀 문제가 되지 않는다. 그렇지만

우라늄 광석광물을 사용하여 조제한 우라늄 용액을 통해 검증한 결과, 우라늄 함량이 10^0 ppm 수준 이상인 경우에는 건고 시료에서는 물론 액체상태로 습식 검출한 경우에 모두 불균질 현상이 함량결정에 걸림돌이 된다. 건고 액체시료에서 가장자리에 우라늄이 뚜렷하게 농집되는 현상(Fig. 1a)의 원인은 용액이 증발하는 동안에 용액 가장자리를 따라 비휘발성 물질이 가장 많이 잔류되기 때문으로 해석된다.

액체시료 내 우라늄 불균질 현상을 극복하기 위해 석영튜브를 이용한 습식 검출법을 적용할 것을 권장한다. 습식 검출에서도 우라늄농도가 10^1 ppm 수준 이상인 경우에는 불균질 현상이 완전히 해소되지 않는다. 우라늄 균질성이 잘 유지되는 함량범위는 ~ 5 ppm 이하부터 10^2 ppb 수준까지로 입증되었다.

결 언

피션트랙 검출기법에 의한 우라늄 정량은 증성자 조사를 비롯하여 트랙에칭, 현미경 계수 등 정밀한 실험절차를 필요로 하므로, 탄 분석방법에 비해 기피하는 경향이 있다. 그러나 이 기법은 트랙 디텍터에 우라늄 원자의 핵분열 흔적을 일일이 기록해낼 수 있고, 우라늄 정량 외에도 분포상태까지 파악해 해주는 장점도 갖는다. 이 연구에서 대표적인 지질물질인 암석, 광물, 자연수에 대해 피션트랙 검출기법의 세부절차와 조건을 자세하게 제시하였다. 특히 전체평균 함량 결정에 큰 방해요인이 되는 지질물질 내 우라늄 불균질성을 정밀 진단하였다.

암석의 경우에는 우라늄 함량이 낮은 염기성-초염기성암을 제외한 대부분 암석, 특히 우라늄-친화력이 큰 산성암(화강암)이나 석탄에서는 총함량이 그다지 높지 않아도(<5 ppm) 함-우라늄광물의 존재로 인한 트랙 불균질 현상 때문에 전체평균 함량 결정이 어렵다. 시료의 균질성은 결과의 신뢰도와도 직결되므로, 시료 조제에서부터 주의가 요망된다. 지질물질을 분말 펠릿시료로 만들 때에는 비지질시료에 통상 적용하는 입도($74 \mu\text{m}$)보다 2배 이상 미세하게($\ll 30 \mu\text{m}$) 연마할 것을 권장한다. 분말 펠릿시료를 이용한 건식 검출법은 암석(10^0 - 10^1 ppm 수준) 뿐 아니라 정밀산업소재(세라믹/반도체/석영), 순수원료물질, 무기/유기재료, 약품/식품 등(10^0 - 10^3 ppb 수준)의 우라늄 정량에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다.

한편 액체시료 경우에는, 우라늄 함량이 10^0 ppb 수

준 이하인 일반 자연수 시료(예: 하천수, 지하수, 수돗물 등)에서는 우라늄 불균질 현상이 전혀 문제시되지 않는다. 그러나 높은 농도(10^0 - 10^1 ppm 수준)의 액체시료(예: 우라늄 용액, 우라늄 오염수 등)에 적용하려면, 건고시켜 건식 검출로는 불균질 현상을 극복하기 어려우므로, 밀봉한 석영튜브를 이용한 습식 검출법이 합리적인 접근방안이다. 습식 검출법은 다양한 자연수(먹는 물, 빗물, 지하수, 하천수, 바닷물) 뿐 아니라, 우유/주스/음료수, 액상의약품, 화학시약, 혈액/소변 등에 함유된 10^0 ppm 이하, 10^2 ppb 수준까지의 우라늄 정량에 유효할 것이다.

이 연구에서 제시된 피션트랙 검출기법이 여러 분야에서 다양한 물질 내에 함유된 우라늄을 정밀 정량하고 그 분포를 파악하는 데에 도움이 되기를 기대한다.

사 사

이 논문은 한국지질자원연구원의 기본연구사업(15-1441)의 일부 지원으로 이루어졌다. 이 논문을 검토하고 유익한 의견을 주신 심사위원들과 편집위원장께 깊이 감사드린다.

References

- Al-Hamzawi, A.A., Jaafar, M.S., Tawfig, N.F. and Salih, N.F., 2013, Uranium concentration in human blood using fission track etch technique. *Journal of Natural Sciences Research*, 3, 176-181.
- Bansal, V., Tyagi, R.K. and Prasad, R., 1988, Determination of uranium concentration in drinking water samples by fission track method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 125, 439-444.
- Battawy, A.A., Jaafar, M.S., Munem, E.A., Tawfig, N.F., Mahde, M.S. and Salih, N.F., 2012, Uranium concentration in urine using fission track etch technique. *International Review of Physics*, 6, 380-386.
- British Geological Survey (BGS), 1991, Regional Geochemistry of the East Grampians Area. Keyworth, Nottingham, 95p.
- Byju, S.B., Sunil, A., Reeba, M.J., Christa, E.P., Vaidyan, V.K., Prasad, R. and Jojo, P.J., 2012, Uranium in drinking water from the south coast districts of Kerala, India. *Iranian Journal of Radiation Research*, 10, 31-36.
- Carpenter, B.S. and Filby, R.H., 1982, Determination of trace element forms in solvent refined coal products. In: Filby, R.H., Carpenter, B.S. and Rageini, R.C. (eds.),

- Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research. Plenum Publishing Corporation, 83-96.
- Cho, B.W., Kim, M.S., Kim, T.S., Yun, U., Lee, B.D., Hwang, J.H. and Choo, C.H., 2013, Characteristics of occurrence and distribution of natural radioactive materials, uranium and radon in groundwater of the Danyang area. *The Journal of Engineering Geology*, 23, 477-491 (in Korean with English abstract).
- Dhawan, M.M., 1986, Microanalytical estimation of boron and uranium in some semiconductors using solid state nuclear track detectors. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 12, 953-956.
- Fisher, D.E., 1970, Homogenized fission track determination of uranium in whole rock geological samples. *Analytical Chemistry*, 42, 414-416.
- Fleischer, R.L. and Price, P.B., 1964, Uranium content of man-made glass. *Science*, 144, 841-842.
- Fleischer, R.L., Price, P.B. and Walker, R.M., 1975, *Nuclear tracks in solids: Principles and Applications*. University of California Press, Berkeley, USA, 605p.
- Geraldo, L.P., Cesar, M.F., Mafra, O.Y. and Tanaka, E.M., 1979, Determination of uranium concentration in water samples by the fission track registration technique. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 49, 115-126.
- Gleadow, A.J.W. and Lovering, J.F., 1977, Geometry factor for external detectors in fission track dating. *Nuclear Track Detection*, 1, 99-106.
- Green, P.F. and Hurford, A.J., 1984, Thermal neutron dosimetry for fission track dating. *Nuclear Tracks*, 9, 231-241.
- Hashimoto, T., 1971, Determination of the uranium content in sea water by fission track method with condensed aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 56, 347-354.
- Jeong, D.H., Kim, M.S. Ju, B.K. and Kim, T.S., 2011, Distribution characteristics of uranium and radon concentration in groundwaters of provinces in Korea. *Journal of Soil and Groundwater Environment*, 16, 143-149 (in Korean with English abstract).
- Jin, M.-S., Kim, S.-J. and Shin, S.-C., 1988, K/Ar and fission-track datings for volcanic rocks in the Pohang-Kampo area. Korea Institute of Energy and Resources, Research Report, KR-87-27, 51-88 (in Korean with English abstract).
- Jin, M.-S., Kim, S.-J. and Shin, S.-C., 1990, Thermal and cooling histories for the granite plutons in Southeastern Korea, as revealed by K-Ar and fission track ages. Korea Institute of Energy and Resources, Research Report, KR-89-1C, 65-105 (in Korean with English abstract).
- Jin, M.-S., Kim, S.-J. and Shin, S.-C., 1991, Fission-track and K-Ar ages of the granitic rocks in Southeastern Korea: Implications for the igneous activity and tectonic history. Korea Institute of Energy and Resources, Research Report, KR-90-1B-2, 57-98 (in Korean with English abstract).
- Jojo, P.J., Rawat, A. and Prasad, R., 1991, Uranium content in coal and fly ash samples. In: Sahu, K.C. (ed.), *International Conference on Environmental Impact of Coal Utilization*. 14-15 January, Bombay, India.
- Kansal, S., Mehra, R. and Singh, N.P., 2011, Uranium concentration in groundwater samples belonging to some areas of Western Haryana, India using fission track registration technique. *Journal of Public Health and Epidemiology*, 3, 352-357.
- Kim, J.W., 1988, Petrology and fission track dating of the granitic rocks from the vicinity of Yongdok-Onjong area, northeastern Gyeongsang Basin, Korea. Ph.D. dissertation, Kyungpook National University, 139p. (in Korean with English abstract).
- Koljonen, T. (ed.), 1992, *Geochemical Atlas of Finland. Part 2: Till*. Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, 218p.
- Lide, D.R. (editor-in-chief), 1996, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 77th edition, 1996-1997. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Nada, F.T., Laith, A.N. and Enas, M.Y., 2014, Uranium concentration and its associated health hazards in drinking water of Nineveh Province (Iraq). *World Applied Sciences Journal*, 31, 1938-1944.
- Nakanishi, T., 1987, Determination of uranium in powdered quartz at ppb level by fission track method. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 327, 491-494.
- National Bureau of Standards (NBS), 1970, *Certificates of Analysis of Standard Reference Materials 610 to 617*. National Bureau of Standards, Washington, D.C., USA.
- Nishimura, S., 1970, The determination of uranium content of standard rocks by fission track registration in muscovite. *Radioisotopes*, 19, 30-32.
- Reimann, C., Hall, G.E.M., Siewers, U., Bjorvatn, K., Morland, G., Skarphagen, H., and Strand, T., 1996, Radon, fluoride and 62 elements as determined by ICP-MS in 145 Norwegian hardrock groundwaters. *The Science of the Total Environment*, 192, 1-19.
- Reimer, G.M., 1975, Uranium determination in natural water by the fission-track technique. *Journal of Geochemical Exploration*, 4, 425-431.
- Segovia, N., Olguin, M.E. and Romero, M., 1986, Study of uranium in the blood of two population samples. *Nuclear Tracks*, 12, 797-800.
- Shin, S.-C., 1987, Etching characteristics of fission tracks in minerals, and fission track dating and calibration of zircon. *The Journal of the Geological Society of Korea*, 23, 32-52.
- Shin, S.-C., 1992, Meso-Cenozoic thermo-tectonic history of the southeastern Korean peninsula evidenced from fission track thermochronological analyses. Ph.D. dissertation, Kyoto University, 311p.

- Shin, S.-C., Chi, S.-J. and Kim, Y.-S., 1997, Chronostratigraphy and genesis of volcanic rocks from the Gyeonggi Massif, Korea. Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Research Report, KR-96(C)-11, 99p. (in Korean with English abstract).
- Shin, S.-C. and Nishimura, S., 1991, Direct comparison of zeta calibration constants for fission-track dating by double-checking of two irradiation facilities with different degrees of neutron flux thermalization. *Chemical Geology*, 87, 147-166.
- Shin, S.-C. and Park, K.-S., 1989, Determination of low levels of uranium impurity by fission track registration using mica and polycarbonate detectors. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 16, 271-274.
- Singh, S. and Virk, H.S., 1984, Uranium estimation in toothpastes and fruit juices using solid state nuclear track detectors. *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 8, 419-422.
- Tauber, C., 1988, Spurenelemente in Flugaschen. Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln, Germany, 469p. (in German).
- Tawfiq, N.F., Ali, L.T. and Al-Jobouri, H.A., 2012, Uranium concentration measurements in human blood for some governorates in Iraq using CR-39 track detector. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 295, 671-674.
- Taylor, S.K. and McLennan, S.M., 1995, The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265.
- Thalman, F., Schermann, O., Schroll, E., and Hausberger, G., 1988, *Geochemischer Atlas der Republik Oesterreich. Boehmische Masse und Zentralzone der Ostalpen-Bach-sedimente*. Geologische Bundesanstalt, Wien, Austria (in German).
- United States Environmental Protection Agency (US EPA), 2003, Review of RSC analysis. Report prepared by Wade Miller Associates, Inc. for the US Environmental Protection Agency, *Health Physics*, 45, 361p.
- World Health Organization (WHO), 2008, Meeting the MDG drinking water and sanitation target: the urban and rural challenge of the decade. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data.

2015년 4월 21일 접수
 2015년 4월 30일 심사개시
 2015년 6월 11일 채택