한국지하수토양환경학회 추계학술발표회
2004년 9월 9~10일 전 주 대 학 교

지하수중의 환경방사능 측정과 응용연구

윤윤열, 조수영, 이길용, 김용제

한국지질자원연구원 지하수지열연구부 (yyyoon@kigam.re.kr)

<요 약 문>

지하수중에 존재하는 극미량의 환경방사성 동위원소를 측정하기위한 방법을 개발하였다. 각 핵종들중 ^{234}U, ^{238}U, ^{222}Rn, ^{226}Ra은 섬광액을 포함한 용매추출법을 사용하여 개별분리한 후 액체섬광계수기를 사용하여 각 핵종에서 방출되는 알파선을 검출하였다. 환경방사성 원소인 U과 Th 딸핵종의 비평형에 의한 지하수 특성 연구를 위해서 국내 지하수 중의 ^{234}U와 ^{238}U의 방사능비 측정을 대전 화강암 지역에서 채취한 지하수 시료를 ICP/MS를 사용하여 U 함량을 결정하고, 지하수에서 U을 용매추출한 후 알파전용 액체섬광계수기를 사용하여 ^{234}U와 ^{238}U의 방사능을 측정하였다.

Keyward ; 환경방사능, 방사비평형, 액체섬광계수기

1. 서론

근래에 음용수로 지하수의 사용이 증가하면서 지하수에 함유된 방사성물질에 대한 환경문제가 부각되고 있는 상황이다. 음용수의 방사성물질중 미국 EPA에서는 우라늄의 경우 30 ppb 미만을 라듐의 경우 ^{226}Ra, ^{228}Ra에 대해 각각 20 pCi/L 미만을 권고치로 제정하고 있어[1] 환경방사성 물질에 대한 정확한 분석이 요구되고 있다. 또한 방사성 폐기물 처분장에서 유출된 핵종은 대수층에서 지하수에 의해 이동을 하며 대수층 표면에서 흡착과 탈착과정을 거치며 이동이 저지된다. U과 Th의 딸핵종들은 다양한 화학적 형태를 가지며 대수층에서 암석과 지하수 사이의 흡탈착과정에 의해 비평형상태를 이루게 된다[2]. 이를 이용하여 실험실에서 알 수 없는 현장과 유사한 환경에서 발생되는 방사성핵종의 대수층에서 흡탈착되며 이동되는과정을 해석하기위해 환경방사성동위원소인 U, Th 및 그 딸핵종들을 분석하는 연구가 이루어지고 있다. 지하수에서 우라늄은 ^{238}U과 딸핵종인 ^{234}U가 존재한다. ^{234}U와 ^{238}U의 방사평형(secular equilibrium)은 100만년 이상된 암석과 광물에서 일어나며 $^{234}U/^{238}U$의 활동도 비는 1이 되나 물 속에서는 물과 암석의 반응에 의하여 달라지게 된다. ^{234}U는 광물의 표면으로부터 쉽게 용탈되기 때문에 지하수에서 ^{234}U의 방사능은 ^{238}U보다 커지게 된다. 일반적으로 자연수에서 ^{234}U와 ^{238}U의 방사성비는 1~3 정도이지만 경우에 따라서는 40에 이르기도 한다. 지하수 중의 ^{238}U과 ^{232}Th decay-series 핵종을 분석하면 1) 핵종의 in-situ 흡탈착 계수(sorption desorption rate constant)와 저지능(retardation factor) 2) 암석의 용해 및 침전율과 핵종의 이동에 대한 영향 3) 대수층내의 지하수의 통과시간(transit time) 등에 대한 것을 알 수가 있다[2-9].

본 연구에서는 U, Th 및 Ra 동위원소의 정확한 분석법을 연구하여 지하수 환경에서 동위원소들의 흡탈착 및 저지능 효과를 알기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실 험

1) 장치

PERALS(8100AB)분광기는 미국의 ORDELA사에서 제작한 α선 전용 액체섬광분석기로서 파형차등법(PSD)을 사용하여 α검출효율은 99.7% 정도 유지하면서, β-γ에 의한 백그라운드를 99.9% 이상 제거할 수 있다. 에너지 분해능은 6 MeV 에너지에서 FWHM이 250 keV 정도로서 기존의 액체섬광계수기의 1 MeV에 비해 월등히 개선되었다. 226Ra 스펙트럼 영역에서의 외부 백그라운드계수율을 파형 차등법을 이용한 β/γ제거 및 선택적인 Ra 추출에 의해 0.002 cpm 정도로 낮추었다.

에너지분해능 및 PSD 성능개선을 위해 기체세정 장치를 제작하였으며, 톨루엔이 포화된 건조한 알곤가스로 시료 및 섬광용액을 세정함으로서 화학적 quencher로서 가장 문제가 되는 산소를 제거하였다.

2) 추출용 섬광용액

Rn 용매추출을 위해 섬광급(scintillation grade)의 톨루엔, 나프탈렌, PBBO (2-4-biphenylyl-6-phenylbenzoxazole)를 혼합한 섬광추출체를 제작하였다. Ra과 U분석을 위해서는 미국 ETRAC(East Tennessee RAdiometric Chemicals)에서 제작하여 판매하는 Ra추출용 섬광체인 RADAEX와 U 추출용 섬광체인 URAEX를 구입하여 사용하였다.

3) 시료채취 및 분리 실험

시료의 채취방법은 정확하고 재현성있는 결과를 얻기 위하여 상당히 중요하다. 지하수의 경우 채수밸브를 몇분동안 충분히 틀어 주어 관속의 오래된 물을 제거함으로서 가능한 수질의 대표성을 확보하는 것이 중요하다. 특히 Rn의 경우 기체상태로 존재하므로 채수중 와류나 과다한 공기중의 노출을 피하고, 가능한 용기를 물속에 완전히 담근상태에서 시료용기내에 공기방울이 없이 완전히 채운 다음 밀봉을 하였다.

Rn분석 시료는 전처리 없이 20 ㎖ EPA vial에 기포가 발생하지 않도록 채운후 실험실로 운반하였다. Rn추출을 위해 추출용 섬광용액 1.5 ml 주입후 약 5분동안 교반한 다음 원심분리기를 사용하여 유층과 수층의 상분리를 시켰다. 상 분리된 시료에서 1 ㎖의 유층을 취하여 계측용 borosilicate tube에 담은후 실리콘 마개로 밀봉하였다. 약 3시간동안 방치하여 Rn과 자핵종의 방사평형에 도달하면 PERALS 분광기로 계측하였다.

수중에는 여러가지 원소들이 녹아 있으므로 Ra만을 선택적으로 분리시켜야 한다. 수용액에서 Ra을 다른 이온들로부터 분리하기 위하여 Ra을 barium sulfate와 함께 공침을 시키고, sulfate를 carbonate로 치환시킨 다음 이 용액을 증류수로 녹인 후 추출 섬광체(extractive scintillator)를 사용하여 Ra만을 선택적으로 용매추출하는 방법을 사용하였다. 또한 U 동위원소는 지하수시료 100 ml에 추출용섬광용액 URAEX 1.5 ㎖를 첨가한 후 sulfate환경하에서 5분동안 교반하여 U만을 선택적으로 용매추출하는 방법을 사용하였다. 이상의 Ra과 U분석을 위한 시료처리 순서는 그림 1,2에 나타내었다.

3. 결과 및 논의

대수층에서 핵종의 흡탈착 및 저지능 연구를 위해 지하수시료에 함유되어 있는 환경방사성 핵종들의 방사능을 측정하기 위한 시스템을 확립하였다. 주로 α방출 핵종인 환경방사성 핵종 측정수단으로 에너지분해능, 검출감도, 정량성이 뛰어난 PERALS α전용 액체섬광 계수기를 사용하였다. 파형차등법을 사

용하여 α선 검출효율은 99.7% 정도로 유지하면서 β/γ 백그라운드는 99.9% 이상 제거할 수 있었다. 추출섬광체만을 사용한 외부 백그라운드 계수율은 226Ra 영역에서 0.002 cpm정도로 측정이 되었다. NIST 표준 ^{226}Ra시료인 SRM 4966을 사용하여 분석시험한 결과 정밀도는 1%, 정확도는 3%로 나타났으며, 동일조건에서 Rn 추출의 재현성은 약 5 % 이었다. 시료 1 L를 사용하고 10시간 계측한 경우 검출하한치는 ^{222}Rn의 경우 0.5 pCi/L, ^{226}Ra의 경우 0.016 pCi/L 이었다.

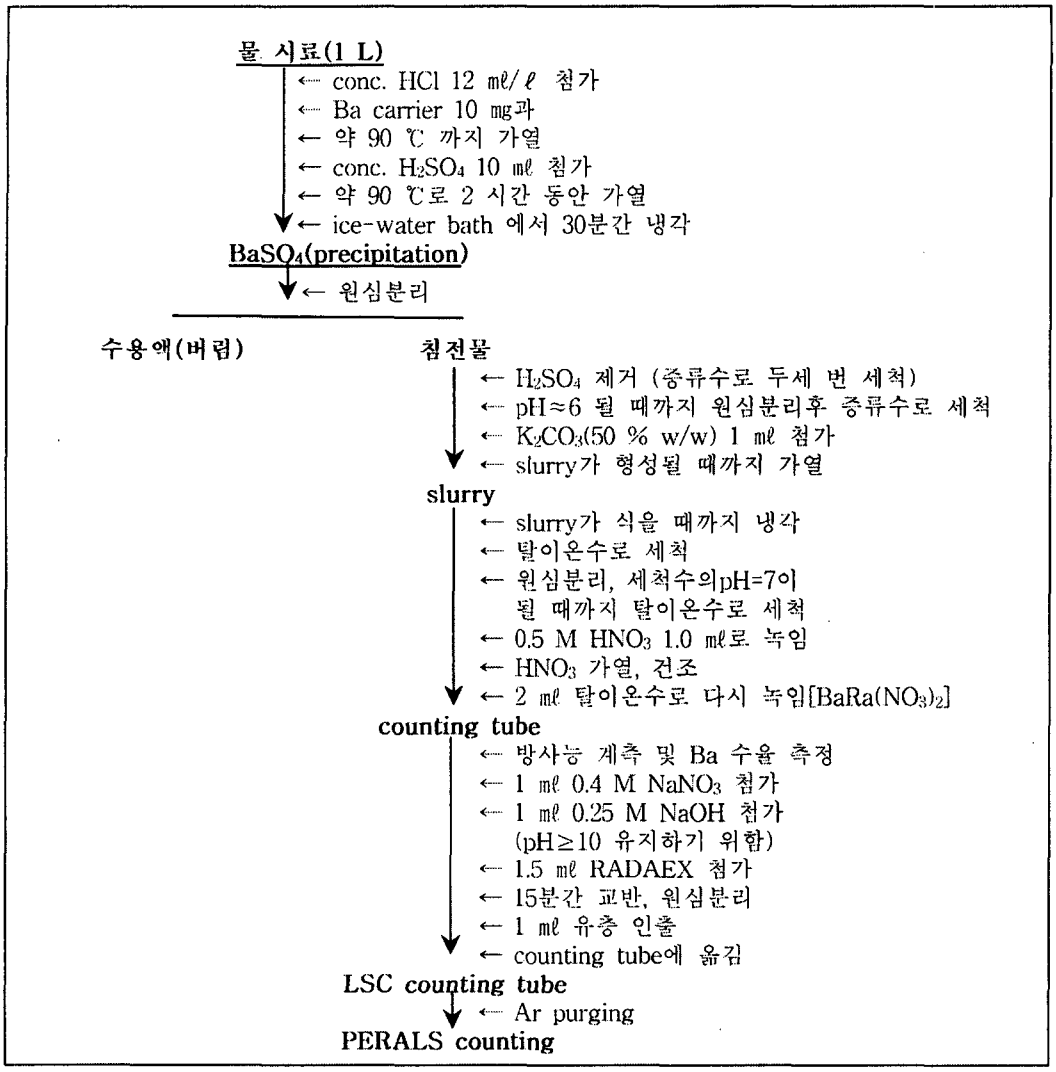

Fig. 1. Flow diagram of the chemical separation of radium isotopes from natural waters.

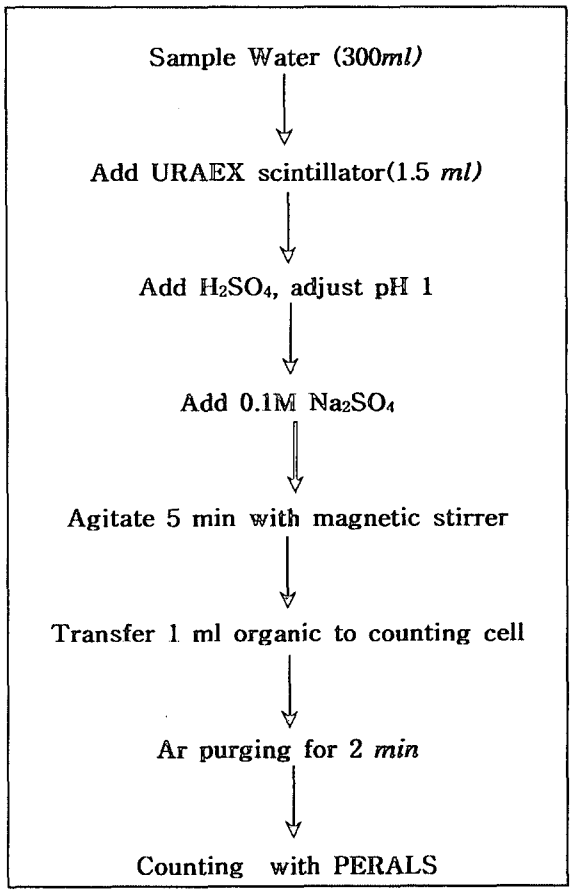

Fig 2. Flow diagram of the chemical separation of uranium isotopes from natural waters.

지하수에서 U, Th decay series의 disequilibrium은 water-rock interaction의 결과로 인해 발생하며, 이것은 방사성폐기물 처분장에서 원거리(far field)에서 장기간에 걸친 핵종의 이동과 site specific, natural analog information을 제공한다. 대수층에서 water transport, 흡탈착, 용해-침전과정을 해석하기위해 용액과 sorbed and solid phase사이의 decay-series 방사성핵종의 분포와 연관된 mass balance model을 사용한다.

Sorbed와 Dissolved pool 에 존재하는 핵종에 대한 Mass balance는 다음사항을 만족시켜야한다.

$$Q + P_d + P_r + R_f^p A^p = k_p C + R_f A \qquad (1)$$

여기서, A ; nuclide activity(dpm/L) p ; radioactive parent

k_p ; precipitation rate constant(y^{-1}), R_f ; retardation factor

Q, P_d, P_r ; rates(atoms L-$water^{-1}y^{-1}$) of supply by water flow, dissolution, α-recoil

지하수 중의 ^{238}U과 ^{232}Th decay-series 핵종을 분석하여 식 (1)을 적용하면 대수층에서의 흡탈착 및 저지능을 계산할 수가 있어 본 연구의 목적을 위해 우선 대전의 15개 화강암 지대 지하수중의 ^{234}U과 ^{238}U을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 15개 지점의 지하수에서 분석된 $^{234}U/^{238}U$ 비는 큰 차이를 보이지는 않으나 최소 0.87 최대 1.55를 나타내어 지하수의 특징인 ^{234}U 방사능이 높게 나타났다.

Table 1. Uranium activity and 234U/238U activity ratio in Daejeon groundwaters.

Sample	^{238}U(pCi/L)	$^{234}U/^{238}U$	Sample	^{238}U(pCi/L)	$^{234}U/^{238}U$
1	22.1	1.12	9	86.3	1.06
2	15.8	1.40	10	94.0	1.19
3	138.2	1.02	11	190.8	1.55
4	13.7	1.23	12	58.4	1.42
5	30.8	0.87	13	63.6	0.97
6	47.3	1.08	14	22.4	1.33
7	21.2	1.29	15	35.7	1.13
8	11.6	1.07			

참고문헌

1. 40 CER Parts 9, 141 and 142, National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final Rule, Environmental Protection Agency, December 7, 2000.
2. M. Ivanovich and R.S. Harmon, "Uranium series disequilibrium; Applications to Earth, Marine and environmental Sciences", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1992.
3. S. Krishnaswami, W.C. Graustein and K.K. Turekian, "Radium, Thorium and Radioactive Lead Isotopes in Groundwaters; Application to the in situ Determination of Adsorption-Desorption Rate constants and Retardation Factors", Water Resour. Res., 18, 1663-1675, 1982.
4. A.G. Latham and H.P. Schwarcz, "The relativemobility of U, Th and Ra isotopes in the weathered zones of the Eye-Dashwa Lakes granite pluton, northwestern Ontario, Canada", Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 2787-2793, 1987.
5. M.R. Davidson and B.L. Dickson, "A porous flow model for steady state transport of radium in groundwater", Water Resour. Res., 22, 34-44, 1986.
6. M. Ivanovich, A.H. Benitez, A.V. Chambers and S.E. Hasler, "Uranium series isotopic study of fracture infill materials from El Berrocal site, Spain", Radiochim. Acta, 66/67, 485-494, 1994.
7. M. Ivanovich, J.H. Tellam, G. Longworth and J.J. Monaghan, "Rock/water interaction timescales involving U and Th isotopes in a Permo-Triassic sandstone", Radiochim. Acta, 58/59, 423-432, 1992.
8. T.L. Ku, S. Luo. B.W. Leslie and D.E. Hammond, "Assessing in situ radionuclide migration from natural analog studies: response to Mikinley and Alexsander(1996)", Radiochim. Acta, 80, 219-223, 1998.
9. S. Luo, T.L. Ku, R. Roback, M. Murrell and T.L. Mcling, "In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL(Idaho): Decay-series disequilibrium studies", Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 867-881, 2000