

《기술보고》

γ -線 分光法을 利用한 韓國產 放射性 原鑛內의 Uranium 와 Thorium 含有量 測定

趙 星 遠·鄭 汝 奎·柳 健 重*·洪 致 裕**

原子力研究所 物理學研究室·*서울대工 大原子力工學科·**東國大 物理學科
(1970년 10월 2일 접수)

Determination of % Contents of Uranium and Thorium in Natural Radioactive Ores by γ -ray Spectrometry

S.W. Cho, M.K. Chung, K.J. Yoo, and C.Y. Hong

Physics Division, Atomic Energy Research Institute, Seoul, Korea

* Department of Nuclear Engineering, Seoul National University

** Department of Physics, Dong Kook University

Abstract

The Contents of uranium and thorium in radioactive ores produced in Korea were determined by gamma-ray spectrometry utilizing Ge(Li) diode detector. Both methods, namely, gamma-ray spectrometries of activated samples and non-activated samples, were tested and compared for their accuracies and rapidness in determination of contents. Also the usefulness of application of Ge(Li) diode detector to the determination of uranium and thorium contents in ores was discussed in detail.

要 約

國內에서 採鑛한 自然放射能鑛物의 分析依頼를 契기로 이에 關心을 갖고 Uranium와 Thorium의 含有量을 原鑛으로부터 非破壞的이고 簡單한 γ -線分光法으로 測定 分析하여 보았다.

Ge(Li)測定器를 γ -線分光에 利用한 結果는 在來式方法에 比하여 分析精度를 훨씬 높일 수 있었으며, 自然放射能測定法과 原子爐中性子로 照射시킨 activation法으로 Uranium와 Thorium의 含有量을 分析하였던바 하나의 試料(仁川에서 採鑛)에서는 約 0.5%의 Uranium, 또 다른 試料에서는 2%의 Th와 0.1%의 U이 包含되어 있음이 確認되었다.

우리가 처음 試圖한 이分析法은 經濟적이고 簡便·迅速하게 分析할수 있어 核燃料物質探査에 널리 利用한수 있음을 立證한다.

1. 序 論

核燃料資源으로서의 Uranium 原鑛에 對한 關心은 關係機關이나 또는 民間에서도 상당히 높으며 이때 까지 原子力研究所에서 여러件에 達하는 試料分析依頼를 받은 바 있다. 여기에 報告하고자 하는 것은 Uranium 原鑛 또는 Thorium 原鑛의 全國的인 分布를 調查報告하는 것도 아니고 다만 이때까지 주로

化學的인 分析方法에 依存하였거나 또는 α -放射能測定, Scintillation counter를 利用한 γ -分光法이 주로 그 分析에 利用되어 왔는데 우리들은 energy 分解能이 在來檢出器보다는 越等히 優秀한 Ge(Li) 半導體檢出器를 利用하여 다음 두가지 可能性을 調查하였던 것이다. 즉 하나는 Ge(Li) 檢出器의 좋은 energy 分解能을 利用함으로써 NaI(Tl) scintillation spectrometry에서 經驗하는 γ -線 peak의 重疊으로 인한 分析의 繁雜性을 避할 수 있는 可能性과 다른

하나는 分析精度를 높일 수 있는 可能性이다.

§ 2. 測定原理

自然放射能系列中 Actinium系列은 Uranium 系列과 同時に 存在하나 그 存在比가 0.7%에 不過하기 때문에 放出放射能을 利用한 含量測定은 그 放射能 強度가 낮아 困難하지만 代身 Uranium 系列의 것을 測定함으로써 決定할 수 있다.

地球의 表面에는 一定하지는 않지만 1 ft 깊이 以內에 1 mile 平方當 約 4 ton의 Uranium과 12 ton의 Thorium이 埋藏되어 있다고 알려져 있지만 採鑛하기에는 너무나 低品位의 것이며 따라서 經濟的 採算이 맞는 높은 品位의 原鑛이 要望되고 있으며 우리나라에서도 繼續 그의 產地別品位調査를 하고 있는 것으로 思料되나 意外로 방대한 試料를 分析함에 있어서의 時間과 努力을 節約할 수 있는 分析方法的 改良에는 別로 努力이 傾注되어 오지 않은 感이 있다. 여기에 報告하는 方法은 적은 經費 짧은 時間으로 比較的 精度 높은 分析을 할 수 있는 方法이라 생각된다.

우리의 測定原理는 γ -線 分光을 利用한 方法^{1,2,3}으로서 이는 過去에 主로 使用되었던 α -線分光에 依한 方法^{4,5,6} 보다 試料作成面에 있어서나 其他 여러가지點에서 훨씬 簡便하며 또는 γ -線分光을 利用한 方法에서는 U^{238} 이나 Th^{232} 에서 放出되는 γ -線을 測定하는 것이 아니라 放射性平衡(以下 R.E.로 略記)에 있을 때 그들의 daughter들의 γ -線을 分光하는 것이다. 즉 equilibrium equation과 disintegration equation에서 볼 때 daughter들의 放出 γ -線強度는 daughter들의 量에 比例하고 이는 또한 U^{238} 이나 Th^{232} 의 量에 比例함을 알 수 있다. 그러나 위와 같은 結論은 엄격한 意味에서 반드시 完全한 R.E.狀態에 있다는 假定下에서만 成立하며 Th-系列에 있어서는 R_a^{228} (6.7y), Th^{228} (1.19y) 등이 그 系列에 있어서 가장 긴 半減期를 가진 것에 속하며 이들이 平衡 狀態에 到達하려면 約 40年の 期間이 必要함으로 거의 平衡狀態에 到達하고 있다고 생각하여도 無妨하다. 反面에 U-系列에 있어서는 U^{234} (2.5×10^5 y), Th^{230} (8×10^4 y), R_a^{226} (1620y), Pb^{210} (19.4y) 등 Th-系列에서 보다 훨씬 그 daughter들의 半減期가 길 뿐아니라 Pb^{210} 은 gaseous precursor로 因하여 採鑛時에는 이미 流出되고 있을 可能性이 매우 높으므로 R.E.狀態에 있다고 보기에는 無理한 點이 많다. 萬若 試料인 原鑛이 R.E.狀態에 있다면 前述한 바와 같이 daughter로

부터의 γ -線強度를 測定함으로써 含有量決定이 可能하며 實地로 Th에 있어서는 그의 daughter中의 하나인 Pb^{212} 의 2.61 MeV γ -線 強度를 利用하여 測定할 수 있으며 Uranium의 含有量은 Uranium의 daughter의 하나인 Bi^{214} 의 609KeV, 1.12MeV, 1.76 MeV 등의 γ -線 強度를 測定함으로써 알 수 있다. 그러나 Uranium와 Thorium의 混合物에 있어서는 2.61MeV의 γ -線 peak 以外에는 모두 다른 peak와 重疊되어 있어 明確한 分離測定이 困難하기 때문에 우리가 測定한 γ -線 peak가 Uranium와 Thorium의 合成 γ -線 peak라 생각하는 것이 妥當하다. 즉 數式으로 表示하면 다음과 같다.

$$A_{Ei} = K_{UEi}C_u + K_{ThEi}C_{Th} \quad (1)$$

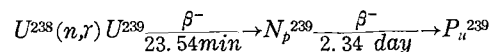
여기서 A_{Ei} 는 energy E_i 에서의 γ -線 強度이며, K_{Ei} 는 energy E_i 에서의 實驗적으로 決定되는 常數이며, C 는 Uranium와 Thorium의 相對含有量을 나타낸다.

위 方法을 使用하였을 때 우리가 겪은 隘路點은 唯 γ -線源自體가 약간배다가 NaI(Tl)에 비하여 훨씬 檢出效率이 낮은 얇은 $G_e(L_i)$ 로는 total absorption peak의 計數가 작아 peak intensity 決定에서 많은 誤差를 隨伴한다는 點이다.

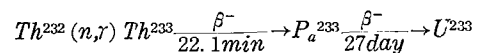
다음에는 試料를 中性子로 放射化 시키는 경우를 생각하여 보자. 中性子束을 I 라 할 적에

$$dN/dt = I\sigma N(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2)$$

라는 式으로 잘 알려져 있는 바와 같이 放射化 시킴으로써 훨씬 강한 γ -線源을 얻을 수 있을 뿐 아니라 daughter에 無關하게 Uranium와 Thorium 量에만 比例함으로 試料가 平衡狀態에 있어야 할 必要가 없다. 이 方法에 있어서의 問題點은 試料內의 Uranium와 Thorium 以外의 物質 또한 放射化되어 이들이 放出하는 γ -線과 識別하기가 容易하지 않다는 點이다. U^{238} 은 neutron activation에 依하여

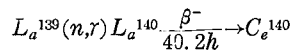


와 같이 崩壞되어 나가기 때문에 U^{239} 의 75 KeV- γ 線의 強度를 測定하거나 或은 N_p^{239} 의 106, 228, 278KeV의 γ -線強度를 測定하여 U^{238} 의 含有量을 測定할 수 있으나 75 KeV의 γ -線은 다른 核種으로 부터의 거의 같은 energy의 X-線이나 γ -線이 많기 때문에 分離가 어려우며 따라서 228 Kev와 278Kev의 γ -線 強度를 測定하는편이 便利하다. 또한 Th^{232} 에 있어서는



와 같이 崩壞함으로 Th^{233} 의 89KeV와 P_a^{233} 의 312

KeV 선을測定하면 되나 89 KeV線은 U^{238} 과 같은 이유로測定에利用하기 어렵고 따라서 Th^{232} 함유量決定에는 P_a^{233} 의 312 KeV 선을利用한다. 그러나 Thorium原鑛인 monazite에 많이 포함되어 있는 L_a 이



와 같은反應으로放出되는 γ -線이 그半減期도 길며強度도 크기 때문에 background로서 크게作用한다. 約 10日間 cooling 시키면 L_a^{140} 의 寄與를殆半除去할 수 있으나 Uranium에起因한 N_p^{239} 의半減期가 거의 비슷하기 때문에 Uranium量을 monazite에서는定確히測定하여주기困難하며 106KeV-peak는 L_a^{140} 과 N_p^{239} 가 다같이 寄與한다고 가정하고 (1)式을利用하여測定할 수 밖에 없다.

3. 實驗方法

(3-1) 測定器

Scintillation γ -線分光에서는 3"×3" NaI를使用하였고 $G_e(L_i)$ 를利用한 分光에서는 두께 3mm의平板型 $G_e(L_i)$ 檢出器를使用하였다. $G_e(L_i)$ 測定器system의分解能은 1mm 두께의 aluminum window를通하여 Au^{198} - γ 線을測定하였을 때 Fig(1)에서 보는바와 같이 412KeV- γ 線에對하여半幅值가 5KeV, Co^{60} 1173KeV 및 1333KeV의 γ -線은對하여半幅值가 9KeV였다.

(3-2) 試料

아래와 같은記號를定하기로 한다.

P: Uranium standard로서 New Brunswick Laboratory(N.B.L)에서分析한 4.29%의 U_3O_8 를含有한 pitchblende

M: Thorium Standard로서 역시 N.B.L.에서分

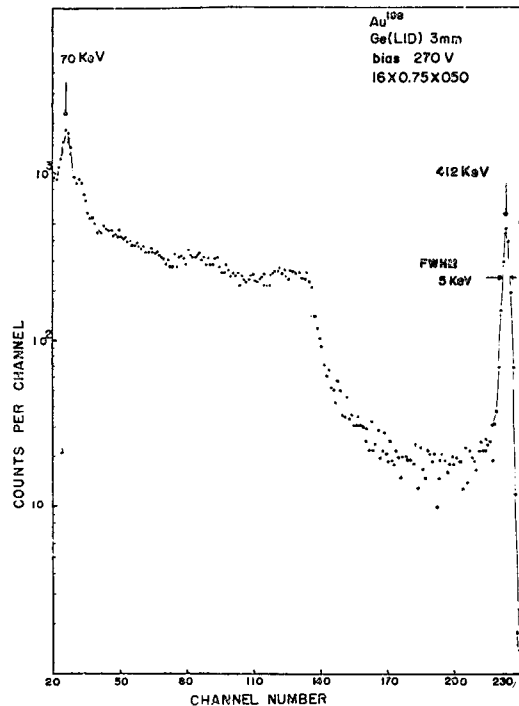


Fig. 1. Gamma-ray spectrum for Au^{198} as observed with $Ge(Li)$ spectrometer

析한 9.7%의 ThO_2 와 0.4%의 U_3O_8 를含有한 monazite

I: 國內의 仁川重工業에서 가져온 原鑛

S: 國內產出로서 陸本에서 分析依頼받은 原鑛 위의試料들을 모두 100 mesh의 powder로 만들어 Table I에서와 같은試料를 만들었으며 여기서 NaI(Tl)로測定할 것은 直徑 24mm, 길이 8mm 되는 plastic 容器속에, 또한 neutron activation에依한測定用은 直徑 12mm, 길이 26mm 되는 plastic 容器속에 各各 넣어使用하였다.

Table I Sample

	Contents of U_3O_8 (%)	Contents of ThO_2 (%)	Weight I (g)	Weight II (mg)
P (Pitchblende)	4.29		3 ± 0.03	100 ± 5
M (monazite)	0.4	9.7	5 ± 0.05	150 ± 8
I (Inchun)	?	?	2.3 ± 0.05	100 ± 5
S (Sample)	?	?	5 ± 0.05	1080 ± 54

(3-3) Scintillation counter에依한非放射化測定 이때測定器와試料間의거리는 20mm로 매우近接시켜測定하였으며 워낙試料自體의 γ -線強度가弱하기 때문에 background shield에格別한주의를기

우렸다. Fig (2)와 Fig (3)에試料 P와 M의 spectrum을圖示하였다. Uranium와 Thorium의含有量을測定하는데 있어서大部分 52~108KeV 程度의低 γ -線 energy 領域과 560~660KeV 程度의中間

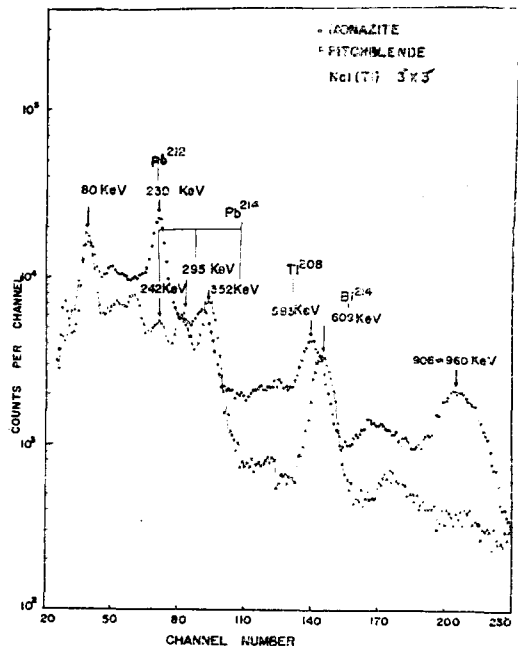


Fig. 2. Low energy gamma-ray spectrum for monazite and pitchblende with NaI(Tl) 3'x3"

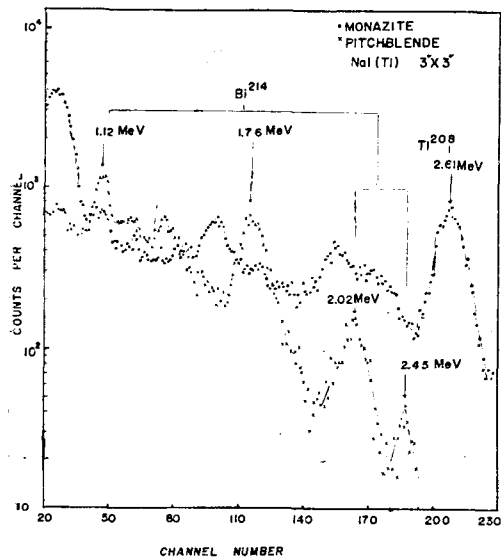


Fig. 3. High energy gamma-ray spectrum for monazite and pitchblende with NaI(Tl) 3'x3"

energy領域, 2.46MeV~2.76MeV 程度의 高 energy 領域으로 三分하여 測定하였는데 高 energy 領域에서 Thorium의 含有量을 正確히 測定할 수 있으므로 (1)式을 使用하여 低 energy領域과 中間 energy領域

에서 Uranium와 Thorium의 含有量比를 測定할 수 있다. 그러나 우리는 低 energy 領域은 利用하지 않고 中間 energy 領域의 明確한 spectrum과 高 energy 領域 그리고 1.76MeV의 peak를 利用하여 Table II와 같은 結果를 얻었다.

(3-4) 放射化 分析에 依한 方法

試料의 放射化는 TRIGA MARK-II(250kw)의 回轉 試料臺에서 30分間 照射시켰으며 1時間 cooling시켜 測定하여 보았으나 U^{239} 에서 나오는 75KeV γ -線 peak와 Th^{233} 에서 나오는 89KeV γ -線 peak는 餘他의 많은 比較的 짧은 半減期의 核種들에 의한 X線 또는 γ -線의 重疊으로 分離가 困難하여 4日間 cooling 시

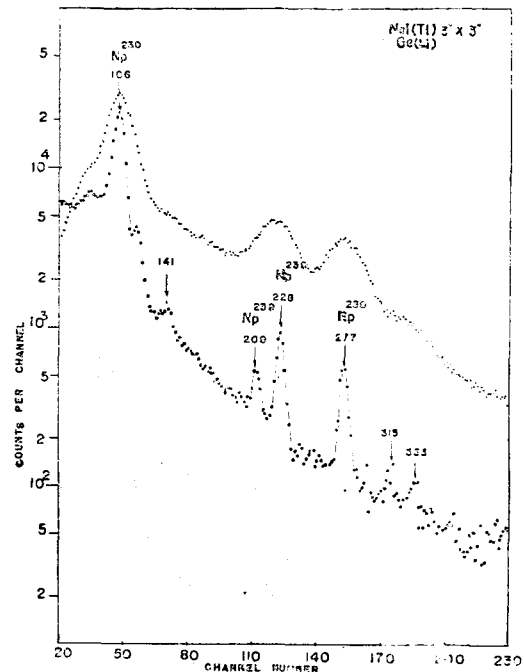


Fig. 4. Ge(Li)와 NaI(AI) 3'x3'의 Uranium에 activation 의한 spectrum의 비교

켜 測定하였다. Fig(4)에서 보는 바와 같이 Uranium을 $Ge(Li)$ 와 $NaI(Tl)$ 로 測定하였을 때 $NaI(Tl)$ 로서는 分離가 안되거나 또는 나타나지 않던 peak들이 $Ge(Li)$ 로 測定하였을 때 明確하게 나타남을 알 수 있으며 試料 P와 I에서 얻은 γ -線 spectrum이 Uranium의 그것과 거의 同一한 模樣을 하고 있었다. 즉 換言하면 이들은 Uranium의 含有物로서 peak intensity의 比가 Uranium의 含有量比와 같음을 알았다. 反面에 試料 M의 spectrum은 試料 S의 spectrum과 함께 이와는 全然 相違한 模樣을 하고 있으며 Uranium이나 Thorium에 依한 γ -線 peak가 보이지 않았다. 그러나 cooling 時間을 훨씬 길게하여

중으로서 Fig(5)에서와 같이 Th에 의한 P_{α}^{233} 의 γ -선 peak가 명확하게 나타났으며 이는 前述한 바와같이 주로 L_{α}^{140} 의 cooling down에 의한 것이다. Uranium에 의한 peak는 N_p^{239} 이 거의 같은 半減期를 갖고 있기 때문에 함께 소멸되어 가고 있다고 생각한다.

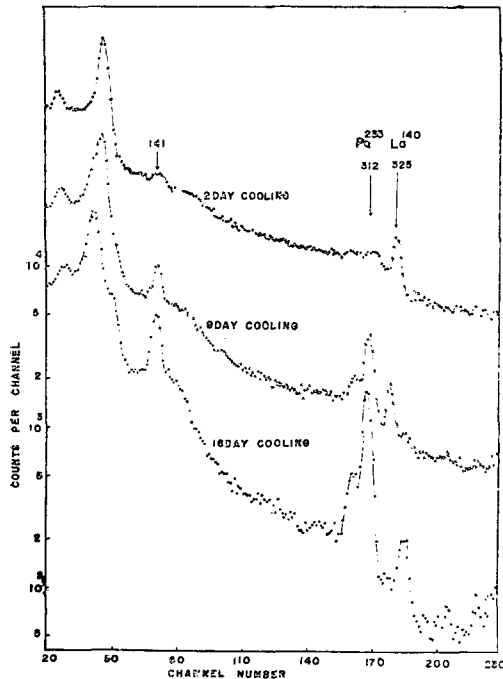


Fig 5. Variation of gamma-spectra with cooling time

이 方法에 의한 測定結果를 Table III에 表示하였으며 이 結果를 利用하여 試料 S의 Thorium 含有量과 試料 I의 Uranium 含有量을 正確하게 測定할 수 있었다.

4. 結果 및 討議

Table II의 1.76MeV의 γ -선은 Uranium에 의한 것으로 또한 2.6MeV의 γ -선은 Thorium에만 起因된 것으로 생각하고, 한편 試料 P의 U-含量을 4.29%, 試料 M의 Th-含量을 9.7%로 하였을 때 Table IV에서와 같은 값을 얻을 수 있다. 여기의 試料 M의 U-含量이 0.4%로 알고 있었으나 0.35%가 우리의 測定結果 얻어졌으므로 앞으로의 計算을 試料 M의 U-含量을 0.35%로 하여 遂行하였다. Table V에는 600KeV와 900KeV의 두 peak를 (1)式에 의하여 計算한 結果를 나타낸다. 또한 Table III에서 228KeV와 277KeV의 γ -선 peak는 N_p^{239} 에 의한 것이므로 이들 peak의 intensity비가 U-含量比와 같으며 312 KeV peak는 P_{α}^{233} 에 의한 것이므로 이들 peak의 intensity비가 Th-含量比와 같다고 하면 Table VI과 같은 結果를 얻는다. Table VI에는 4日間 cooling시켰을 때와 16日間 cooling시켰을 때의 結果를 比較揭示하였다. 16日間 cooling하였을 때 더욱 正確한 測定値를 期待할 수 있음은 勿論이다.

Table II Counts/g/30 min by NaI(Tl) 3"×3"

Energy (MeV)	0.6	0.9	1.1	1.7	2.6
Sample					
P	10903±125	318.3±38.8	1571±37.5	2157±35.8	—
M	5486±66.9	7548±88.3	219.8±19.5	176.2±10.3	1643±20.4
I	827.8±38.1	102.9±35.1	—	—	—
S	982.0±19.8	1284±73.7	45.05±8.96	37.55±4.36	281.3±9.71

Table III Counts/100mg/10min by Ge(LiD) 4Days After Neutron Activation

Energy (MeV)	0.106	0.228	0.277	0.312
Sample				
P	75900±563	2940±59.2	1920±48.0	—
M	112080±1185	—	—	(1127±23.5) 1640±49.5
I	9447±94.9	377.3±7.51	241.7±5.70	—
S	15750±175	—	—	(163±3.19) 214±6.63

() is counts counted 16days after neutron activation.

Table IV Determination of Contents of U and Th by 1.76MeV and 2.61MeV Gamma-ray

	Contents of ThO ₂ by 2.61MeV	Contents of U ₃ O ₈ by 1.76MeV
P	—	<4.29>
M	<9.7>	0.35±0.021
S	1.29±0.031	0.075±0.0088

Table V Determination of Contents of U and Th by 0.6MeV and 0.9MeV Gamma-ray

Sam- ple	U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)
S	0.086±0.128	1.74±0.623 $K_{u6}=2542\pm29.1$ $K_{u9}=74.2\pm9.04$
I	0.323±0.027	0.109±0.053 $K_{Th6}=474\pm12.6$ $K_{Th9}=776\pm9.42$

Table VI Determination of contents of U and Th by Neutron Activation

Sample	Contents of U ₃ O ₈ by 106(%)	Contents of U ₃ O ₈ by 228(%)	Contents of U ₃ O ₈ by 277(%)	Contents of ThO ₂ by 312(%)
P	<4.29>	<4.29>	<4.29>	—
M	<0.35±0.021>	—	—	<9.7>
I	—	0.551±0.016	0.540±0.019	—
S	0.86±2.59	—	—	(1.289±0.036) 1.266±0.055

結果의으로 이번 實驗을 통하여 얻은 經驗으로는 Thorium의 含有量을 正確, 簡便하게 測定하는 方法은 勿論 試料의 放射能強度에 따라 다르겠으나 比較的 強할 때에는 NaI(Tl)로 2.6MeV의 γ -線을 比較하거나 Ge(Li)으로 583KeV와 2.6MeV의 γ -線을 比較하며, 強度가 弱할 때에는 化學的으로 La를 除去시킨 후에 activation을 시켜 Th²³³의 89KeV γ -線이나 Pa²³³의 312KeV의 γ -線을 利用하여 다른 peak들과 分離가 明確한 Ge(Li)으로서 測定하는 것이 좋다. Uranium 含有量測定에 있어서도 역시 強度에 關係가 있으며 또한 Thorium의 含有量의 比에 의한 많은 차이를 가져 오지만 強한 強度에서는 NaI(Tl)이나 Ge(Li)도 609KeV, 1.12MeV, 1.76MeV 등의 γ -線 peak를 利用할 수 있으며 NaI(Tl) 보다 Ge(Li)가 Thorium의 583KeV, 906 KeV와 Uranium의 609 KeV, 1.12MeV의 peak 등을 明確히 區別할 수가 있어 더욱 有用하고 activation으로 測定하는 경우에는 NaI(Tl)로서는 Thorium에 의한 Pa²³³의 γ -線 peak들과 Uranium에 의한 Np²³⁹의 γ -線 peak들 및 Np²³⁹의 各 peak들의 分離가 不明하나 Ge(Li) 測定

器로서는 明確하기 때문에 더욱 正確히 測定이 可能하다.

끝으로 本 實驗을 함에 있어 始終 協助와 助言을 하여 주신 原子力研究所 化學研究室의 金永國研究官, 李澈研究官에 감사드리며 또한 計測統計 등 구차한 일을 하여 주신 梨大 物理學科 朴世順양에게 감사하는 바이다.

References

- 1). J.N. Rosholt, Jr. Proc. Radioactive dating. and low level counting. I.A.E.A. P 303(1967)
- 2). J.M. Domingos, A.A. Melo, Nucl. Inst. and Meth. 48, 28(1967)
- 3). M. Sanker Des, Kim Won Il, Lee Chul, Annual Report of A.E.R.I., Vol. VIII. p. 192-217(1968).
- 4). U. Faccin, M. Forte, A. Malvicini, T. Rossini, Nucleonics. 14, 126(1956)
- 5). H. Faul, Nuclear Geology, 295(1957)
- 6). E. Wm. Heinrich, Mineralogy and Geology of Radioactive-materials.