이발화석에서 우라니움 및 토리움의 화학적분리방법

강룡일, 리명혁

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《력사유적에 대한 발굴사업은 유물을 찾아내는것으로 그쳐서는 의의가 없습니다. 발굴된 유물이 은을 내도록 하자면 유물을 몷게 정리하고 그에 대한 분석과 종합을 잘하여야 합니다.》(《김정일전집》제3권 124폐지)

동굴유적의 우라니움계렬년대결정에서는 뼈화석과 유물과 관련이 있는 탄산염침전물을 시료로 하고있다.[1, 2]

탄산염침전물에서 우라니움의 함량은 0.1ppm정도로 적기때문에 시료가 많이 요구된다. 반면에 뼈화석에서는 우라니움의 함량이 수십~수백ppm정도로서 시료가 수g밖에 되지 않 으며 특히 이발은 그 조직이 치밀하여 땅속에 묻혀있는 동안 풍화작용을 적게 받았기때문 에 년대결정에 유리하다.

그러나 지금까지 우라니움계렬년대결정에서는 우라니움 및 토리움의 화학적분리방법 이 세워져있지 못하여 이발화석의 년대를 결정하지 못하였다.

론문에서는 이발화석에서 우라니움(U)과 토리움(Th)을 갈라내기 위한 화학적분리방법에 대하여 서술하였다.

1. 우라니움 및 토리움의 분리에 미치는 매질의 산도와 pH의 영향

이발화석을 이루는 물질은 주로 $Ca_3(PO_4) \cdot Ca(OH)_2$ 로 되여있다. 그러므로 년대결정을 진행하자면 시료에서 우라니움 및 토리움을 분리하는것과 함께 칼시움, 린, 철을 분리하여 야 한다. 이와 같은 분리공정들에서는 매질의 산도와 pH가 원소들의 분리에 영향을 준다.

1) 이온교환법에 의한 우라니움 및 토리움의 화학적분리

일반적으로 염산매질에서 $(UO_2)^{2+}$ 은 CI^- 과 착음이온을 형성하면서 음이온교환수지에 흡착되는데 그 분배곁수가 거의 $1\ 000$ 에 달한다. 반면에 토리움은 CI^- 과 안정한 착음이온을 형성하기가 매우 어렵기때문에 임의의 농도를 가진 염산매질조건에서도 음이온교환수지에 흡착되지 않는다.[3]

우라니움은 6mol/L이상의 염산매질에서 90%이상 흡착되며 1mol/L이하의 염산매질에서 거의나 흡착되지 않는다.[5] 이로부터 이온교환법으로 우라니움을 분리할 때 8mol/L에서 음이온교환수지에 흡착시키고 0.1mol/L에서 탈착을 진행하는것이 합리적이다.

2) 이소프로필에데르에 이한 철이 추출

우라니움의 탈착액속에는 미량의 철이 포함되여있다.

각이한 농도의 염산매질에 이소프로필에테르((CH₃)₂CHOCH(CH₃)₂)를 첨가하면 Fe³⁺의 추출률이 달라진다.(그림)

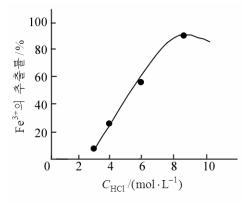


그림. 염산매질의 농도에 따르는 Fe^{3+} 의 추출률

그림에서 보는것처럼 이소프로필에테르로 추출 할 때 8mol/L 염산에서 Fe³⁺은 90%이상 추출된다.

3) 싱아산을 리용한 린의 제거

음이온교환막을 통과한 류출액속에는 토리움과 함께 린, 칼시움이 포함되여있다.

0.5~1.5mol/L 염산매질에 싱아산을 넣으면 토리움과 칼시움이 침전물로 가라앉고 린은 용액에 남는다.[4]

이때 용액은 버리고 침전물은 4mol/L 염산에 용해하다

4) 염화철(田)에 의한 칼시움의 제거

토리움, 칼시움이 포함된 시료용액에서 칼시움을 제거하기 위하여 염화철(Ⅲ)을 리용하였다. 시료용액에 염화철(Ⅲ)을 넣으면 철은 pH가 3이상일 때 수산화물침전물을 형성하는데 이때 토리움이 거기에 공침되면서 칼시움과 갈라진다. 이때 pH값에 따르는 토리움의 회수률은 표 1과 같다.

 표 1. pH값에 따르는 토리움의 회수률

 pH
 Th의 회수률/%

 4
 70.1

pН	Th의 회수율/%
4	70.1
5	90.3
6	97.2
7	97.3

표 1에서 보는것처럼 pH가 7정도일 때 토리움이 기본적으로 침전된다. 한편 첨가되는 염화철(Ⅲ)의 함량은 토리움의 회수률에 큰 영향을 미치지 않는다.(표 2)

표 2. 염화철(Ⅲ)에서 철함량에 따르는 토리움의 회수률

염화철(Ⅲ)/mg	Th의 회수률/%
5	90
15	95
25	95
30	92

2. 우라니움 및 토리움의 화학적분리공정

우의 실험자료에 기초하여 이발화석에서 우라니움 및 토리움의 화학적분리를 위한 다음과 같은 공정을 수립하였다.

먼저 풍화작용을 적게 받은 이발화석을 선택하여 겉면을 2mm정도 깎아내여 오염된 부분을 제거한 다음 분말로 만든다.

다음 시료 1~2g을 염산과 과산화수소의 혼합용액에 용해시켜 얻은 8mol/L 시료용액을 강염기성음이온교환수지에 통과시킨다. 흡착된 우라니움을 0.1mol/L 염산으로 탈착시킨다.

다음으로 8mol/L 염산매질에서 이소프로필에테르로 철을 추출하고 다시 5mol/L 염산매질에서 50% 트리부틸린산—톨루올로 우라니움을 추출한다.

한편 0.5~1.5mol/L 염산매질에 싱아산을 첨가하여 토리움류출액에 포함된 린을 용액

에 남게 하고 토리움, 칼시움은 침전물로 가라앉힌다. 이 침전물을 염산으로 용해한 다음 염 화철(Ⅲ)을 넣고 pH를 7로 맞추어 칼시움은 용액속에 남게 하고 토리움만을 침전시킨다.

이렇게 화학적으로 분리하여 얻은 우라니움 및 토리움용액을 각각 증발건조시키고 0.1mol/L 질산에 용해시킨다.

다음 암모니아수를 리용하여 우라니움용액의 pH는 약 3.5로, 토리움용액의 pH는 약 1.5로 맞춘다. 여기에 0.4mol/L 테노일트리풀루오로아세톤(TTA)—벤졸을 넣고 10min정도 추출한 다음 그것을 원심분리한다. 이때 생긴 용액에 테노일트리풀루오로아세톤—벤졸을 넣고우라니움 및 토리움의 추출을 반복하여 진행한다.

이렇게 반복하여 얻은 추출용액을 합치고 이것을 직경이 26mm인 가열된 불수강판에 서서히 떨구면서 증발시켜 α선측정을 위한 방사성시편을 만든다.

맺 는 말

우라니움용액에서 철은 8mol/L 염산에서 이소프로필에테르로 추출할 때 90%이상 추출된다. 토리움용액에서 철은 염화철을 첨가할 때 pH가 6~7에서 수산화물침전물에 90%이상 공침되면서 칼시움과 갈라진다.

이발화석에서 우라니움 및 토리움의 화학적분리방법이 해결됨으로써 α선측정체계에 의한 우라니움계렬년대결정이 가능하게 되였다.

참 고 문 헌

- [1] M. Duval et al.; Quaternary Research, 77, 486, 2012.
- [2] M. Esposito et al.; Journal of Archaaeological Science, 29, 341, 2002.
- [3] M. Ivanovichi et al.; Uranium Series Disequilibrium: Applications to Environmental Problems, Clarendon Press, 82~85, 1982.
- [4] 吴汝康 等; 北京猿人遗址综合研究, 科学出版社, 248~250, 1985.
- [5] 夏明; 铀系年代学方法及实验技术, 兰州大学出版社, 70~75, 1989.

주체110(2021)년 1월 5일 원고접수

Chemical Separation Method of Uranium and Thorium from Tooth Fossils

Kang Ryong Il, Ri Myong Hyok

The process of chemical separation and refining of uranium and thorium from tooth fossils consists of chemical separation of uranium and thorium by ion-exchange method, elimination of iron by using isopropyl ether, elimination of phosphorus by using oxalic acid and elimination of calcium by hydroxide precipitation method.

Keywords: tooth fossil, ion-exchange method, chemical separation