

뉴모드 프로그램을 이용한 페리하이드라이트의 침철석으로의 전이양 측정

Estimation of the rate of ferrihydrite to goethite transformation with computer program NEWMOD

김진환(Jin Hwan Kim)¹ · 박미선(Mi Sun Park)² · 유재영(Jae Young Yu)^{3,*}

¹한국건설기술연구원 지반연구실

²한국광해관리공단 광해연구소

^{3*}강원대학교 지질학과(jyu@kangwon.ac.kr)

1. 서언

페리하이드라이트는 철성분이 풍부한 환경에서 흔히 관찰되는 광물로 처크로프로 부터 처음 명명된 뒤(Chukhrov et al, 1974), 그 동안 많은 학자들에 의해 연구되어져 왔다. 이 페리하이드라이트는 대부분의 지표환경에서 보다 안정한 침철석으로 전이하는데, 그동안 많은 학자들이 합성 실험을 통해 페리하이드라이트의 침철석으로의 전이요소에 관한 연구를 수행하였다. 그 동안의 연구에 의해 밝혀진 침철석으로의 전이에 영향을 미치는 요소로는 용액의 pH, 온도, Fe 농도, Si 함량, 여러 가지 금속이온과 음이온의 함량 등 이라고 밝혀졌다.(Cornell and Schwertmann, 1979; Schwertmann and Murad, 1983; Cornell, 1985; Cornell and Giovanoli, 1987; Cornell, 1988; Vempati and Loepert, 1989; Jambor and Dutrizac, 1998)

그 동안 수행된 페리하이드라이트로부터 침철석으로의 전이에 관한 연구 중, 전이속도에 관한 연구는 상대적으로 많지 않다. 이는 페리하이드라이트로부터 침철석으로 전이된 양을 정확하게 측정하는 것이 여의치 않았기 때문이다.

이 논문의 목적은 컴퓨터 프로그램 뉴모드(NEWMOD)를 이용하여 페리하이드라이트-침철석의 전이양을 적정하게 평가하고 이로부터 그 전이속도를 편리하게 계산할 수 있는지 알아보는 것이다.

NEWMOD 프로그램은 레이놀즈(Reynolds and Walker, 1993)에 의해 개발된 것으로 혼합 층상 점토광물의 회절 패턴을 계산, 정량분석을 위해 개발된 프로그램이다. 이 프로그램은 주로 점토광물의 혼합층상관계를 시뮬레이션하는데 이용되는 것으로, 이번 연구에서는 점토 광물대신 순수한 페리하이드라이트와 침철석의 혼합물을 시뮬레이션하는데 이용하였다. 실험대상으로는 여러가지 페리하이드라이트 중 침철석으로의 전이를 쉽게 관찰할 수 있는 합성 2회절 페리하이드라이트를 사용하였다.

2. 시료 채취 및 실험 방법

2.1. 광물합성과 X-선 회절분석

순수한 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석을 얻기 위하여 합성 실험을 하였다. 페리하이드라이트 합성은 Eggleton 과 Fitzpatrick의 합성법을 수정하여 수행하였다(Eggleton and Fitzpatrick, 1988). 합성 침전물의 광물상 감정을 위하여 강원대학교 지질학과의 리가쿠 Dmax 2200V X-선 회절 분석기를 이용하여 분석하였다. 이때 구리 타겟을 사용하였으며, 주사속도는 분당 1°, 2 θ 주사범위는 10°에서 70°였다.

2.2. 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석 혼합물의 X-선 회절 분석

합성 실험으로 얻은 순수한 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석을 90(F):10(G),

70(F):30(G), 50(F):50(G), 30(F):70(G)의 무게 비율로 섞은 뒤에 X-선 회절 분석을 하였다 (F: 2-line ferrihydrite, G: goethite). X-선 회절 분석의 조건은 실험 방법 2.1의 조건과 같다.

2.3. NEWMOD 프로그램을 이용한 X-선 회절 피크 합성.

뉴모드 프로그램의 기본 데이터 자료에는 순수한 페리하이드라이트와 침철석의 X-선 회절 강도 값이 없다. 그래서 다음과 같은 방법으로 순수한 페리하이드라이트와 침철석의 X-선 회절 강도 값을 뉴모드 프로그램에 입력하고, 이로부터 원하는 비율로 두 광물을 프로그램 상에서 혼합하였다. 뉴모드 프로그램으로 얻은 X-선 회절 분석 자료를 검증하기 위하여 실험 방법 2.2로 얻은 자료와 비교하였다.

2.4. 합성 2-회절선 페리하이드라이트의 침철석으로의 전이 관찰을 위한 실험

2-회절선 페리하이드라이트를 실험 방법 2.1을 이용하여 합성한 후 28일간 25°C 워터베스에 보관하였다. 이 실험이 진행되는 동안에 일정 간격으로(2일, 4일, 7일, 12일, 20일, 28일) 용액과 침천물 시료를 채취하였다. 침천물은 원심분리하여 건조시킨 뒤, X-선 회절 분석을 하여 광물상을 감정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실제 혼합물과 NEWMOD 프로그램을 이용한 혼합물의 X-선 회절분석결과 비교

합성된 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석의 X-선 회절 분석 결과와 일정한 무게 비율로 섞은 혼합물의 X-선 회절분석 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 2-회절선 페리하이드라이트의 자취를 혼합물 섞임 비율이 70(F):30(G) 정도까지에서 확인할 수 있다. 침철석의 함량이 50% 이상되는 경우에는 페리하이드라이트의 자취를 관측하기가 어려웠다.

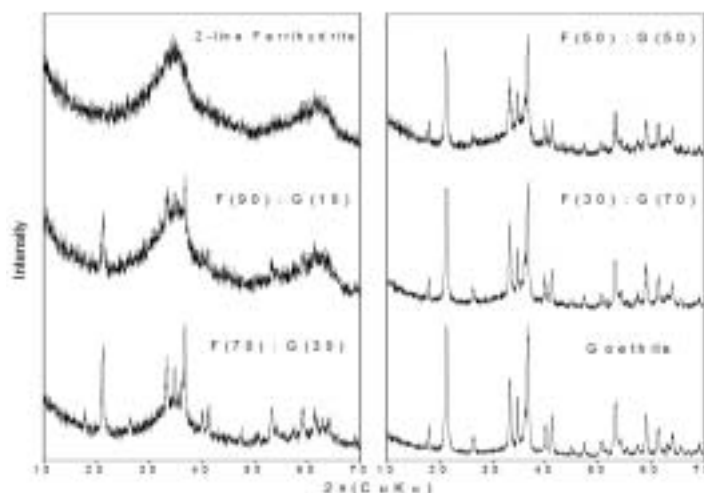


Fig 1. X-ray diffraction patterns of the mixtures of 2-line ferrihydrite-goethite(F=ferrihydrite, G=goethite)

다음으로 뉴모드 프로그램을 이용하여 2-회절선 페리하이드라이트와 침철석의 X-선 회절 강도를 일정한 비율로 합성하여 시뮬레이션한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 살펴 보면 X-선 회절 패턴의 양상이 그림 1의 경우와 비슷함을 알 수 있다. 이 결과는 일정한 비율로 섞여 있는 페리하이드라이트와 침철석 혼합물에서 각각의 함량 비율을 측정하는데 있어 뉴모드 프로그램을 이용하는 방법이 충분히 가능성 있음을 시사한다.

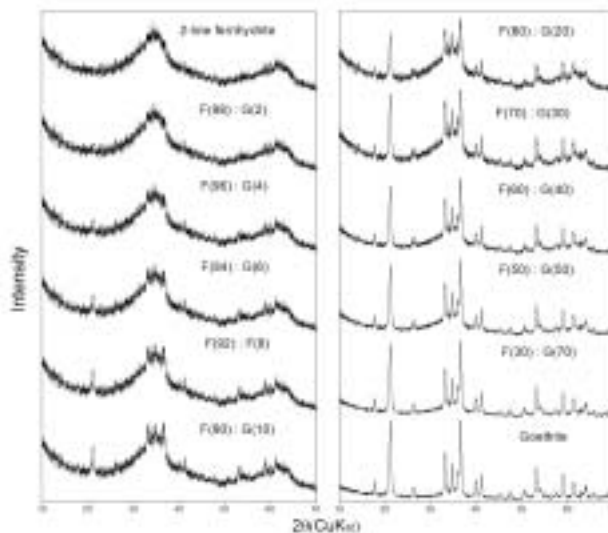


Fig 2. Simulated X-ray diffraction patterns of the mixtures of 2-line ferrihydrite-goethite. Simulations are performed with the NEWMOD computer program(F=ferrihydrite, G=goethite)

3.2. 2-line 페리하이드라이트의 침철석으로의 전이량 및 전이속도 계산

혼합물에 대해 실내실험 및 뉴모드프로그램을 이용하여 획득한 X-선 회절 분석결과로부터 전이량을 정량적으로 평가할 수 있는 함수를 도출하였다. 이 함수는 2θ 20~22° 구간의 침철석 회절 피크의 면적을 35~40° 구간의 페리하이드라이트 주 회절 피크 면적으로 나누고 침철석의 함량 간의 관계를 나타내는 식이다.

그림 3은 2-회절선 페리하이드라이트를 합성한 뒤 일정한 시간이 지났을 때, 침철석으로 전이한 양상을 보여주는 X-선 회절 분석결과이다. 전이량 계산 함수를 적용하면, 전이된 양은 28일의 실험기간동안 10%정도임을 알 수 있다.

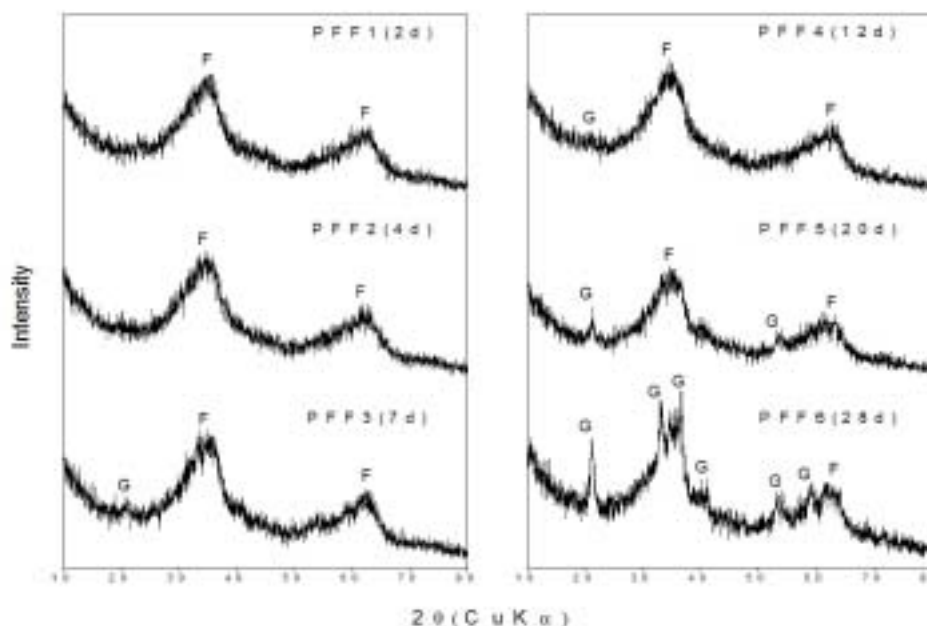


Fig 3. X-ray diffraction patterns of 2-line ferrihydrite synthesized from the solution at pH 5.0(F=ferrihydrite, G=goethite)

이 연구에서와 같이 페리하이드라이트로부터 침철석으로 전이하는 양을 평가하고 이로부터 전이속도를 계산할 수 있다면, 이로부터 페리하이드라이트-침철석 간의 반응을 보다 자세히 이해할 수 있을 것이다.

참고문헌

- Chukhrov F. V., Zvyagin B. B., Gorshkov A. I., Yermilova L. P. and Balashova V. V., 1974, Ferrihydrite. *International Geology Review*, 10(6), 1131-1143.
- Cornell R. M., 1985, Effect of simple sugars on the alkaline transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. *Clays and Clay Minerals*, 33(3), 219-227.
- Cornell R. M., 1988, The Influence of some divalent cations on the transformation of ferrihydrite to more crystalline. *Clay Minerals*, 23, 329-332.
- Cornell R. M. and Giovanoli R., 1985, Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 38(5), 469-476.
- Cornell R. M. and Giovanoli R., 1987, Effect of silicate species on the transformation of ferrihydrite into goethite and hematite in alkaline media. *Clays and Clay Minerals*, 35(1), 21-28.
- Cornell R. M. and Schwertmann U., 1979, Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 27(6), 402-410.
- Eggleton R. A. and Fitzpatrick R. W., 1988, New Data and a Revised Structural Model for Ferrihydrite. *Clays and Clay minerals*, 36(2) 111-124.
- Jambor J. L. and Dutrizac J. E., 1998, Occurrence and Constitution of Natural and

Synthetic Ferrihydrite, a Widespread Iron Oxyhydroxide. *Chemical Reviews*, 98(7), 2549-2585.

Reynolds R. C. Jr., and Walker J. R., 1993, Computer application to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals, *The clay minerals society*, 1-123.

Schwertmann U. and Murad E., 1983, Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31(4), 277-284.

Vempati R. K. and Loeper R. H., 1989, Influence of Structural and Adsorbed Si on the Transformation of Synthetic Ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 37(3), 273-287.