

자연 암석에서 나타나는 주기적침전반응의 화학적 연구

전상호 · 한미애*

강원대학교 자연과학대학 환경학과

A Chemical Study of the Periodic Precipitation Reaction in Natural Rocks

Sang-Ho Jun and Mi-Ae Han*

Department of Environmental Science, Kangwon National University, ChunCheon, Kangwon, 200-701, Korea

This study conducted a chemical experiment on the Leisegang phenomenon, which is known to be the principle of rhyolite formation, and analyzed the results. Even if the same chemical elements precipitated, the shape of Leisegang rings was different according to the condition of medium and depending on inner electrolyte and outer electrolyte. The experiment used agar, gelatin and mung-bean jelly as media. We prepared 0.01M inner electrolyte containing agar 1%, gelatin 2% and mung-bean jelly 5% and curdled the solution at room temperature for 12 hours and, as a result, we obtained viscosity optimal for experimenting on the diffusion of outer electrolyte, and Leisegang rings appeared clearly according to the characteristic of each chemical element. In PbI_2 with solubility product(K_{sp}) of 7.9×10^{-9} the intervals of Leisegang rings caused by the reaction of inner electrolyte 0.01M KI and outer electrolyte 25% $Pb(NO_3)_2$ were narrow between 0.01cm and 0.12cm but increased gradually, but in with of 8.3×10^{-17} the intervals of Leisegang rings caused by the reaction of inner electrolyte 0.01M KI and outer electrolyte 25% $AgNO_3$ were between 0.7cm and 0.45cm and decreased gradually. This suggests that, in the chemical formation of Leisegang rings, the interval and size of the rings are correlated with the solubility product of the precipitates.

Key words : Leisegang ring, Inner electrolyte, Outer electrolyte, Solubility product, Medium

본 연구는 구과상암 형성의 원리로 알려진 리제강 현상을 화학적으로 실험하여 분석한 것으로 매질의 종류에 따라, 또한 내부전해질과 외부전해질이 바뀌었을 때 같은 리제강 링의 형태가 다르게 나타났다. 매질의 종류로는 한천, 젤라틴, 청포묵을 사용하였으며 한천은 1%, 젤라틴은 2%, 그리고 청포묵은 5%를 포함하여 0.01M 내부전해질 용액을 만들어 12시간동안 실온에서 굳혔을 때 외부전해질의 확산을 실험하기에 적절한 점성도를 유지하였으며 리제강 고리가 각 화학성분의 특성에 따라 선명하게 형성되는 현상을 볼 수 있었다. 용해도곱상수(K_{sp})가 7.9×10^{-9} 는 내부전해질 0.01M KI와 외부전해질 25% $Pb(NO_3)_2$ 가 반응하여 생성한 리제강 링 간격이 0.01cm에서 0.12cm로 좁지만 점점 커지는 반면, 8.3×10^{-17} 는 내부전해질 0.01M KI와 외부전해질 25% $AgNO_3$ 이 반응하여 생성한 리제강 링간 간격은 0.7cm에서 0.45cm로 점점 작아지는 것으로 보아 화학적으로 리제강 링의 생성에서 링 간의 간격이나 전체 링의 생성 크기는 침전 물질의 용해도곱상수와 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

주요어 : 리제강 링, 내부전해질, 외부전해질, 용해도곱상수, 매질

1. 서 언

구상조직(orbicular structure)은 어떤 광물이나 포획물로 구성된 핵을 중심으로 어두운 층과 밝은 층이 교

호되며 구상으로 배열하거나 광물들이 방사상으로 배열되므로 동심원상의 구를 형성하는 조직이며 이러한 조직을 보여주는 암석을 구상암(orbicular rock)이라 한다(Oh *et al.*, 2004). 여기서 '여러 개의 동심원상의

*Corresponding author: miae871205@hanmail.net

구를 형성하는 조직 또는 침전 형태'를 주기적 침전반응이라 부르며, 나이테 반응 또는 리제강 링(Liesegang ring)이라 명명하고 있다.

Oh *et al.*(2004)은 청송 주왕산 북부 일대의 구과상 유문암이 나타나는 원인을 리제강링의 형성원리와 냉각속도에 의한 확산으로 밝히고 구과상 유문암의 형태 중에 장미모양(Fig. 1a)이나 목단모양(Fig. 1b)의 방사상 단식구형은 상대적으로 느린 속도의 과냉각에 의해 리제강 링이 형성되는 것과 같은 원리로 형성되며, 다알리아 모양(Fig. 1c)이나 해바라기 모양(Fig. 1d)의 주기적 반응은 방사충상 복식 구형으로써 상대적으로 빠른 과냉각의 반복에 의해 형성된다고 발표하였다.

실제로 화학반응에서 이렇게 나이테가 생기는 반응을 볼 수 있는 데, 이를 주기적 침전 반응이라고 한다. 적당한 조건만 주면 모든 침전반응이 주기적 반응으로 일어날 수 있다(Lee, 1993).

본 연구는 냉각속도 이외에 침전을 형성하는 물질들의 화학 성분에 따라 어떻게 다르게 리제강 링이 형성

되며 매질의 종류나 상태에 따라 리제강 링의 형성이 다르게 나타나는 지, 또한 같은 링이 형성되는 화학조성일지라도 매질에 녹아있는 이온과 외부에서 가해주는 이온이 달라질 때 링의 형성은 어떻게 다르게 나타나는 지를 연구하고자 하였다.

2. 리제강링의 생성원리

유문암의 구상암 및 구과상암 형성 원리 설명에 기본적으로 사용되는 리제강 링 원리는 2종의 전해질 용액이 gel속에서 반응하여 주기적인 침전이 생성되는 반응으로써 Liesegang 현상이라 하며 이때 생성되는 Ring을 Liesegang Ring(리제강 링)이라 부른다(Chung and Kwan, 1969).

이 현상은 1986년에 R. E Liesegang이 처음으로 발견하였으며 중크롬산칼륨(K_2CrO_4)성분이 포함된 젤라틴 겔에 질산은($AgNO_3$) 용액을 중앙에 떨어뜨리면 질산은 용액의 확산에 의해 구형의 중크롬산은(Ag_2CrO_4)

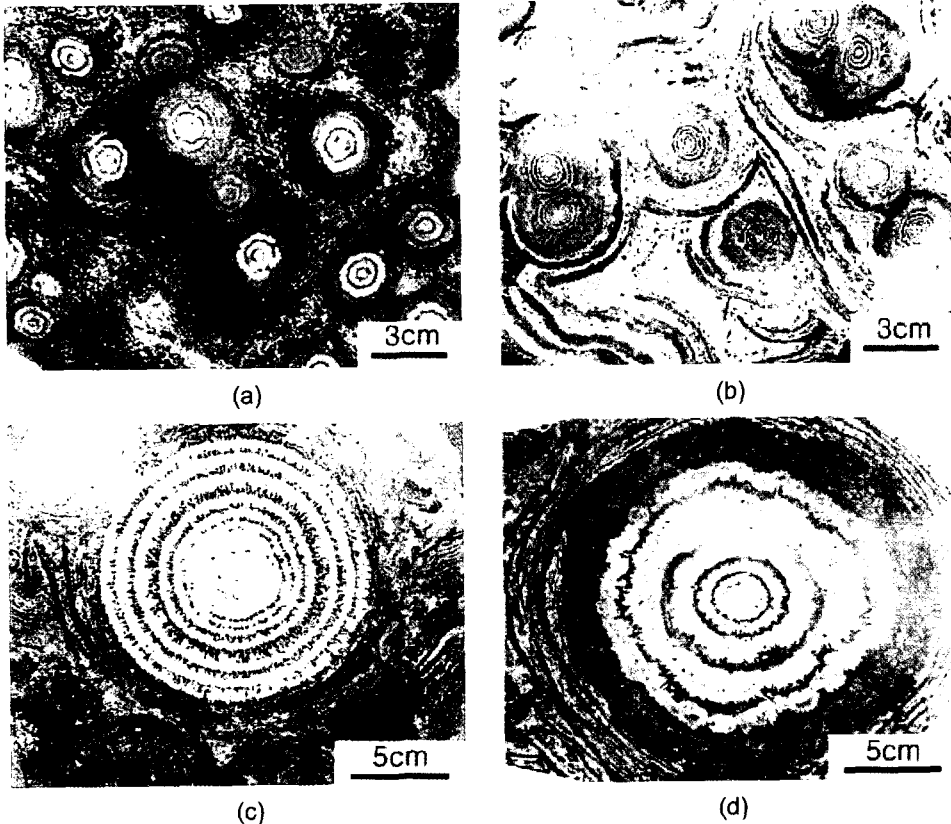


Fig. 1. The variety of spherulitic rhyolites in Cheongsong area. (a) Rose type, (b) Innominate type, (c) Dahlia type, (d) Sunflower type (Hwang, 1998).

층이 형성되고 이때 중크롬이온(CrO_4^{2-}) 성분이 이동하여 들어옴으로 인해 차후 질산은(AgNO_3)이 확산되어도 중크롬산은(Ag_2CrO_4)이 형성되지 않는 층이 형성되며 그 각 바깥 부분에서는 다시 동일한 현상이 반복적으로 발생함으로써 중크롬산은(Ag_2CrO_4)이 겔에 의하여 분리되어 반복되는 여러 개의 동심원상으로 침전되는 사실을 발견하였다(Carl and Amstutz, 1958).

리제강 링의 형성은 침전반응이 일어나는 두 전해질의 이온결정의 용해도곱상수(K_{sp})가 그 난용성염의 용해도곱상수와 같거나 커야 한다. 또한 외부에서 가해주는 물질의 농도가 두 전해질의 반응 생성물의 용해도보다 커야한다(Young, 2000).

리제강고리 형성반응은 외부전해질은 내부전해질을 포함하는 매질 속으로 확산하고 내부전해질은 이와는 반대방향으로 확산하여 두 전해질이 만나는 경계에서 반응이 일어나므로 써 반응생성물질은 waste product와 같이 콜로이드상의 sol로 남는다. sol front로 알려진 반응경계는 sol과 waste product를 남기고 앞으로 진행한다. 농도가 sol의 특성을 갖는 값에 도달하면 갑작스러운 flocculation이 일어나고 이것은 sol입자를 동시에 용해시켜 sol 물질의 과포화 용액을 만드는 원인이 된다. flocculation 영역이 빨리 퍼져서 flocculation front가 sol front에 도달할 때 멈춘다. 그러는 동안에 작은 씨가 flocculation은 외부전해질 농도분포에 영향을 받지 않으므로 sol front는 flocculation과는 무관하게 이동하게 되고 sol 영역은 앞의 flocculation이 멈추는 점에서 시작된다. sol의 농도가 특수한 값에 도달할 때 다시 flocculation 이 일어나고 다른 고리가 잠시

후 생겨서 주기적 고리를 얻게 된다(Arteaga-Larios et al., 2004).

리제강 링 형성 실험은 오른쪽의 그림과 같이 진행된다(Fig. 2). 내부전해질인 염을 매질과 함께 용해시켜서 준비할 때, 사용되는 매질은 유동성 있는 용질인 젤라틴이나, 한천, 또는 청포묵을 넣고 내부전해질 각각의 농도를 0.01M로 맞추어 만든 후, 고화될 때까지 건조시킨다. 각 매질마다의 적절한 점성도를 만들기 위해서는 한천은 1%, 젤라틴은 2%, 그리고 청포묵의 경우는 5%의 용액을 채에 걸러서 사용을 했을 때 같은 흐르지 않는 반고체 상태의 비슷한 점성도를 나타내고 있으며 너무 굳었거나 덜 굳은 상태에서의 유동성이 있을 경우는 리제강 링이 형성되지 않았다. 내부전해질은 만든 지 12시간이 지난 후에야 외부전해질을 넣어서 확산시킬 수 있는 상태가 되며, 외부전해질은 비교 실험하는 물질을 같은 시간에 넣어 시간을 링이 생성되는 빠르기 정도를 비교하였다.

외부전해질의 염은 내부전해질의 염과 만나서 알짜이온반응식을 만들고, 내부전해질과 만나서 침전될 수 있는 외부전해질로 선정된 염은 25%의 용액으로 만들어 내부전해질의 중앙에 올려놓는다. 이 외부전해질의 용질이 내부 전해질의 용질과 만나서 리제강 링을 생성하게 된다. 여기서 확산속도의 빠르기는 같은 시간에 생성되는 반지름의 길이로 비교하기로 하고, 확산 환경의 온도는 실온으로 변인을 통제 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 매질을 공통적으로 한천으로 하고 세 가지 용해도곱상수가 다른 난용성염을 선정하여 다음 Table 1과 같이 실험하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다.

용해도곱상수가 가장 큰 생성 반응에서는 리제강 링이 점점 커지는 모양을 하고 있었으며, 링 간의 간격이 아주 좁아서 0.01~0.12cm까지 아주 조금씩 링 모양의 주기적 침전 모양을 보인다.

용해도곱상수 값이 작은 AgI의 경우는 0.5cm, 0.4cm, 0.35cm, 0.3cm로,의 경우 0.7cm, 0.65cm, 0.55cm, 0.5cm, 0.45cm의 주기적 침전을 보이며 나이트 간의

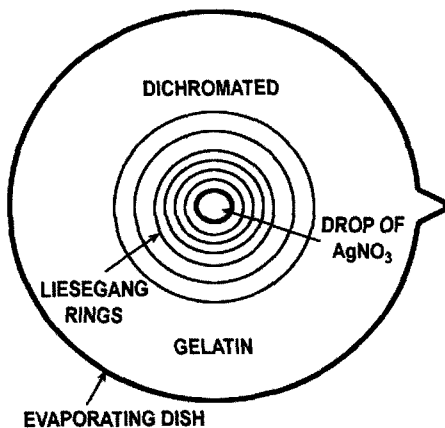


Fig. 2. Concentric rings form outward from the central puddle of silver solution we placed on the surface of the gel (Henisch, 1998).

Table 1. Experiment to discover Precipitation Materials.

| Inner electrolyte | Outer electrolyte | Precipitation material | K_{sp} (Daniel, 2001) |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|
| 0.01M KI | 25% PbNO_3 | PbI_2 | 7.9×10^{-9} |
| 0.01M K_2CrO_4 | 25% AgNO_3 | AgCrO_4 | 1.2×10^{-12} |
| 0.01M KI | 25% AgNO_3 | AgI | 8.3×10^{-17} |

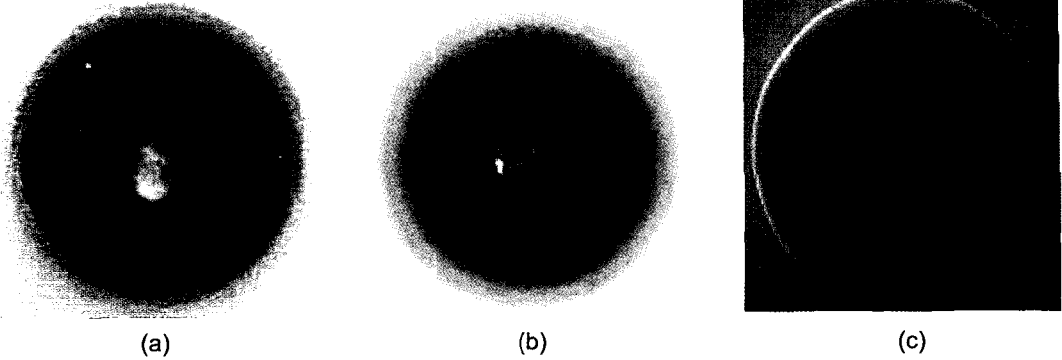


Fig. 3. Liesegang Ring Form of Precipitation Materials in Agar. (a), (b), (c) AgI

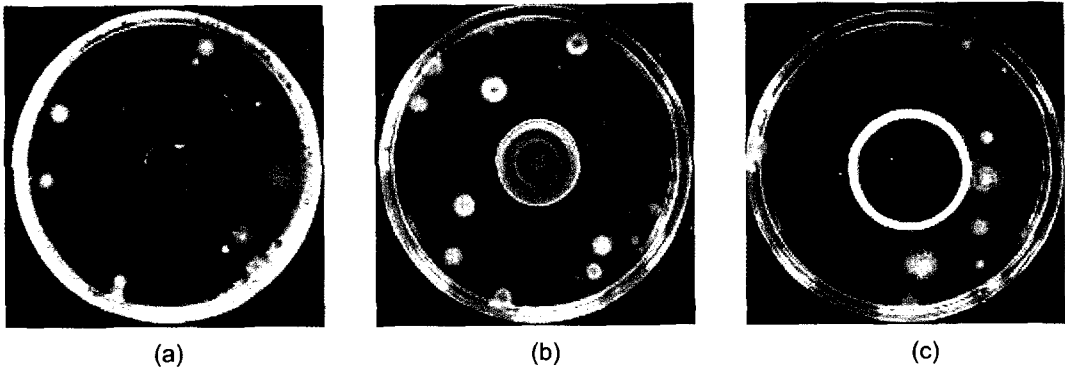


Fig. 4. Liesegang Ring form of Sparingly Soluble Salt with in Gelatin. (a) AgCl, (b) AgBr, (c) AgI

Table 2. Experiment to discover Sparingly Soluble Salt types by K_{sp} .

| Inner electrolyte | Outer electrolyte | Precipitation material | K_{sp} (Daniel, 2001) |
|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|
| 0.01M KCl | 25% AgNO ₃ | AgCl | $[Ag^+][Cl^-]=1.8 \times 10^{-10}$ |
| 0.01M KBr | 25% AgNO ₃ | AgBr | $[Ag^+][Br^-]=5.0 \times 10^{-13}$ |
| 0.01M KI | 25% AgNO ₃ | AgI | $[Ag^+][I^-]=8.3 \times 10^{-17}$ |

Table 3. Experiment of Precipitation form with a Silver Ion Internal Electrolyte.

| Inner electrolyte | Outer electrolyte | Precipitation material | K_{sp} (Daniel, 2001) |
|-------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------------|
| 0.01M AgNO ₃ | 25% KCl | AgCl | $[Ag^+][Cl^-]=1.8 \times 10^{-10}$ |
| 0.01M AgNO ₃ | 25% KBr | AgBr | $[Ag^+][Br^-]=5.0 \times 10^{-13}$ |
| 0.01M AgNO ₃ | 25% KI | AgI | $[Ag^+][I^-]=8.3 \times 10^{-17}$ |

간격이 침전이 거듭될수록 점점 좁아지는 것을 알 수 있다.

2) 위 실험결과에서 주기적 침전반응이 침전물질의 용해도곱상수(K_{sp})와 어떤 상관관계가 있는지를 실험하기 위해 용해도곱상수의 차이를 볼 수 있으면서 음이온이 모두 할로젠족인 세 가지 화합물을 선정하고 매질을 Gelatin으로 하여 Table 2와 같이 내부전해질과 외부전해질을 선정하여 실험하였다.

실험 결과, 할로젠화은은 침전물의 용해도곱상수가 가장 큰 AgCl이 Gelatin을 매질로 하였을 때, 주기적 침전 반응속도가 가장 느리게 나타났으며 다음으로 AgBr, 그리고 순서로 나타났다(Fig. 4).

용해도곱상수가 가장 작은 AgI는 더 정교하게 나이테반응의 모양이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 세 가지 할로젠화은 침전물은 모두 처음 등심원은 3mm로 일정하게 나타나고 있으며, 두 번째 등심원은 2.5mm, 2.2mm로 점점 줄어드는 것을 볼 수 있다.

할로젠화은 침전물을 젤라틴과 한천을 매질로 하여 나이테반응 형태를 비교해보았을 때, 젤라틴은 한천보다 투명하여 나이테반응의 형태가 아주 선명하게 보이는 반면, 한천에서는 Band의 폭이 크게 나타났다.

3) 생성되는 침전물질은 같으나 내부전해질과 외부전해질을 바꾸었을 때 리제강 링의 형성은 어떻게 달라지는지를 연구하고자 외부전해질을 할로젠 이온은

로 하고 내부전해질을 은이온(Ag^+)하여 Table 3과 같이 실험하였다.

내부전해질을 은이온으로 하였을 때, 주기적침전반응의 형태는 예상을 뒤엎고 $AgCl$ 의 생성속도가 가장 빠르며 다음으로 $AgBr$ 과 의 형태로 나타났다. 또한 시간이 지나도 곰팡이가 생성되지 않았다(Fig. 5).

4) 매질의 종류를 한천, 젤라틴, 그리고 청포묵

(Green-pea Jelly)으로 다양하게 하여 실험하였을 때 가장 곰팡이가 심한 매질이 청포묵으로 나타났으며 특히 내부전해질을 0.01M KI로 하고 25% 수용액을 외부전해질로 하여 침전이 생성되는 반응에서 심하게 나타났다(Fig. 6).

청포묵을 매질로 하고 0.01M 을 내부전해질로 섞은 후, 25% KI를 외부전해질로 넣어주었을 때 침전의 형

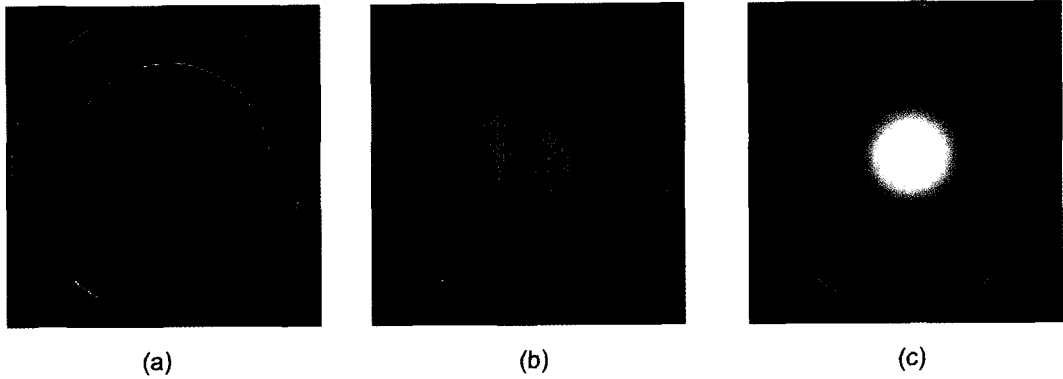


Fig. 5. Liesegang Ring Form with a Silver Ion Internal Electrolyte in Gelatin. (a) $AgCl$, (b) $AgBr$, (c) AgI

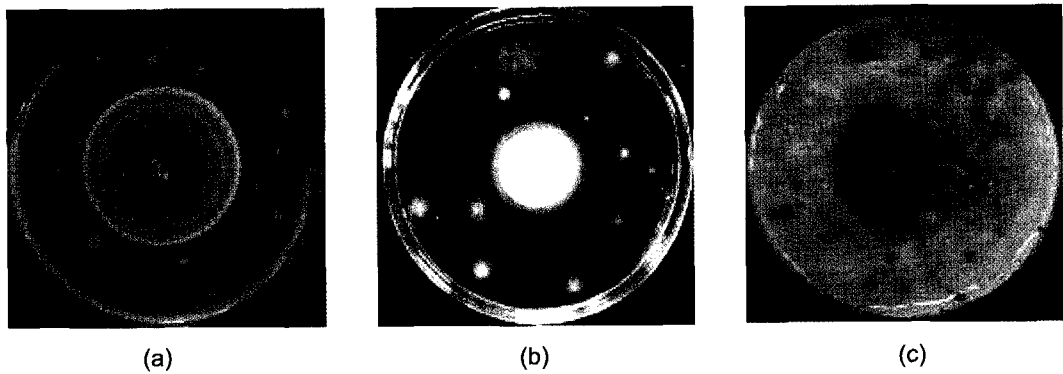


Fig. 6. Liesegang Ring Form of PbI_2 in each medium. (a) Agar, (b) Gelatin, (c) Green-pea Jelly

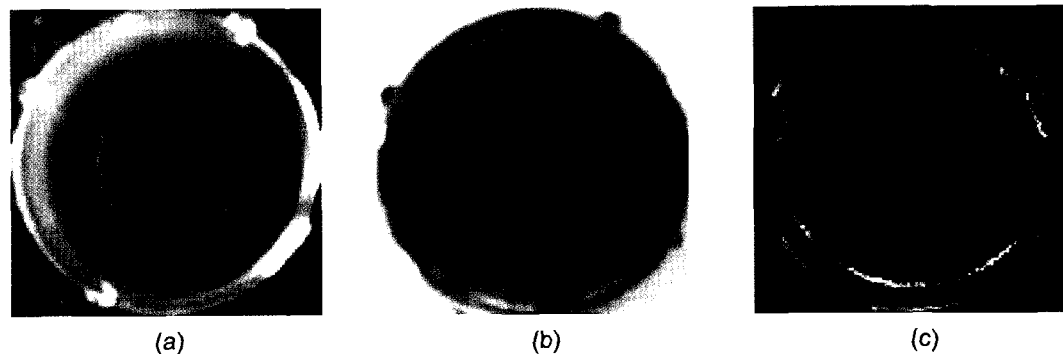


Fig. 7. Liesegang Ring Form of with a Lead Ion Inner Electrolyte in Green-pea Jelly. (a) After 2 Days, (b) After 12 Days, (c) After 90 Days

태는 다음의 그림과 같으며, 시간이 흐름에 따라 침전 물질의 색은 그대로 유지되지만, 청포묵은 짙은 색으로 변했다. 또한 다른 전해질의 경우는 청포묵에 곰팡이가 심했지만, 을 내부전해질로 한 청포묵은 90일이 지나도 썩지 않고 그 형태가 그대로 보존되었다(Fig. 7).

4. 결론 및 토의

1) 난용성 염의 리제강 링의 생성 형태는 매질을 한 천으로 하였을 때 용해도곱상수와 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

2) AgCl, AgBr, 그리고 AgI를 비교한 결과 용해도 곱상수가 가장 큰 AgCl은 한천을 매질로 하였을 때 주기적 침전 반응속도가 가장 느리게 나타났으며, 그 다음으로 AgBr, 그리고 AgI순서로 나타났다. 용해도 곱상수가 가장 작은 AgI는 더 정교하게 리제강링이 생성 된다.

3) 같은 난용성염의 생성반응이라 할지라도 내부전해 질을 바꾸면 리제강고리반응의 형태가 변형되며, AgCl의 주기적 침전반응 속도가 가장 빠르고, AgBr, AgI의 순으로 나타났다. 이는 침전물질과의 이온의 용해도차이가 큰 것이 가장 빠르게 리제강 링이 형성된다.

4) 매질은 Agar, Gelatin, 청포묵으로 바꾸어 보았을 때 매질로서는 Gelatin이 제일 확실한 링을 볼 수 있었으며 Band의 폭은 Agar에서 제일 크게 나타났다.

5) 청포묵 매질은 쉽게 곰팡이가 피고 망가지는 단점이 있으나 내부전해질에 이나 이 포함되어 있을 경우, 썩지 않고 오랫동안 정교한 리제강 링이 보존되었다.

본 실험을 통해 화산암내에서 겔이 냉각된 경우 방사상형태의 침전이 나타나는 원리를 겔에 포함된 화학 성분과 외부에서 가해지는 화학성분이 반응하여 침전 물질을 이룰 때 주변의 냉각속도나 점성도뿐만 아니라 침전되는 물질의 용해도곱상수와 관련하여 어떤 색과

어떤 형태의 방사상 리제강 링을 만드는 지를 실험한 것으로써 겔의 상태가 반고체 상태가 되어야 흐르지 않으면서 너무 굳지 않은 경우에만 두 전해질의 확산이 가능하기 때문에 마그마의 점성도 상태나 유문암의 색이나 상태에 따라 고화 당시의 환경이나 화학성분의 유입 등의 가능성을 생각해 볼 수 있는 자료로서 가치가 있을 것으로 여겨진다.

참고문헌

- Arteaga-Larios, F., Sheu, E. Y., Perez, E. (2004) Asphaltene Flocculation, Precipitation, and and Liesegang Ring. ENERGY AND FUELS. v. 18.
- Carl, J. D. and Amstutz., G. C. (1958), Three-dimensional Liesegang rings by diffusion in a colloidal matrix, and their significance for the interpretation of geological phenomena, Geol. Soc. Am., v. 69, p. 1467-1468.
- Chung, J.Y. and Kwan, K.S. (1969) Studies on the Particular Type Liesegang Ring, ChungNam Chungnam National University Research Reports Collection. v. 8, p. 1-4.
- Daniel C. Harris (2001) Quantitative Chemical Analysis. 5th(ed), Free Academy, Seoul, Korea, 1141p.
- Henisch, H. (1998) Crystals in Gels and Liesegang Rings, Cambridge University Press. (ISBN 0 521 34503 0), p. 122.
- Hwang, S.G. (1998) Geological Features of a Volcano in the Areas of Juwang Mt.) in Cheongsong, The Field Investigation Guidebook, the 1998 Spring Conference of the Geological Society of Korea. p. 42.
- Lee, J.M. (1993) A Theoretical Understanding of Periodic Precipitation Reactions, Sungshin Research Reports Collection. v. 33.
- Liesegang R. E. (1896) Naturwiss. Wochenscher., 353p.
- Oh *et al.*, (2004) The study on the Spherulitic Rhyolites in the northern part of Juwang Mt., Cheongsong. Jour. Petrol. Soc. Korea. v. 13, p. 103-118.
- Young, D. A. (2000) Justification for the colloid explanation of Liesegang ring formation, Colloid and polymer science. v. 278.

2006년 12월 13일 원고접수, 2007년 7월 27일 게재승인.