

# 표 지

(뒷면)

(측면)

(앞면)

<p>주 의 (편 집 순서 8)</p> <p>(16 포인트 고딕체)</p> <p>↑ 15cm ↓</p>	<p>P G 2 0 0 5 0</p> <p>동 결 시 일 어 나 는 철 이 온 의 광 물 형 성 연 구</p> <p>극 지 연 구 소</p>	<p>nnn보고서발간번호 ↑ (14포인트 중고딕체)</p> <p>동결 시 일어나는 철 이온의 광물 형성 반응 연구</p> <p>Investigation of mineral formation when iron containing solution gets frozen</p> <p>2021. 12. 31.</p> <p>한 국 해 양 연 구 원 부 설 극 지 연 구 소</p>
---	--	---

# 제 출 문

극지연구소장 귀하

본 보고서를 “ 동결 시 일어나는 철 이온의 광물 형성 반응 연구”과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021.12.31.

연구 책임자 : 김기태

참여 연구원 : 정현영

위탁연구기관명 : 과학기술연합대학원대학교

보고서 초록

과제관리번호	PG20050	연구기간	2020.12.01.-2021.11.30.		
연구사업명	UST Young Scientist 양성 사업				
연구과제명	동결 시 일어나는 철 이온의 광물 형성 반응 연구				
연구책임자	김기태	해당단계 참여연구원수	총 : 2명 내부 : 2명	해당단계 연구비	10,000 천원
연구기관명 및 소속부서명	극지연구소 저온신소재연구단		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 :		연구책임자 :		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<p>얼음에서는 화학 반응이 진행되지 않거나 매우 느리게 일어난다는 기존 인식과 달리, 최근 화학 반응의 매개로서 얼음의 중요성이 증가하고 있음. 이 연구에서는 기존에 연구되지 않은 얼음에서의 광물 형성 반응을 연구하고자 함. 2가철이온(Fe(II))과 인산염이온(<math>PO_4^{3-}</math>)을 포함하는 수용액을 이용하여 각 물질의 농도, pH 조건 등을 변화시키면서 수용액 내 물질의 농도 변화를 분석하여 동결에서 일어나는 화학 반응을 관찰함. 액상과 비교했을 때 얼음상에서 화학 반응이 뚜렷하게 관찰되었으며, 이러한 반응은 pH가 높을 때, 그리고 한 물질에 대하여 반응하는 다른 물질의 양이 많을 때 가속화되는 것을 확인함. XRD 분석과 TEM-image, SAED pattern 분석을 통해, 동결 과정에서 형성되는 광물이 무정형(amorphous)임을 확인함. FT-IR, TEM-EDS, Raman 분석을 통해 형성되는 동결 과정에서 형성된 광물은 Fe(II)와 <math>PO_4^{3-}</math>가 그대로 반응하여 형성되는 비비아나이트(vivianite) 광물보다는 Fe(II)가 Fe(III)로 산화되어 <math>PO_4^{3-}</math>과 결합한 형태인 <math>FePO_4</math>로 형성됨을 관찰함. 따라서 동결 과정에서 동결농축효과에 의해 준액체층에서의 Fe(II) 및 <math>PO_4^{3-}</math> 농도가 높아지면서 결합 반응이 가속화되고, Fe(II)는 수용액 내 존재하던 산소와 반응하여 산화된 후 <math>PO_4^{3-}</math>과 결합하여 광물을 형성함을 추론할 수 있음. 이 연구는 동결 과정이 기존에 고려되지 않은 광물 형성 과정 중 하나가 될 수 있음을 새롭게 제안함. 겨울철 육상 지역 또는 극지방에서 동결과 관련된 생지화학적 물질 순환을 이해하는 데 일조할 수 있을 것으로 기대됨.</p>					
색인어 (각 5개 이상)	한글	동결 광물 형성, 동결 지화학 반응, 철 포함 광물,			
	영어	Freezing mineral formation, Freezing geochemical reaction, iron containing mineral			

# 요 약 문

## I. 제 목

동결 시 일어나는 철 이온의 광물 형성 반응 연구

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

철 변환과정 연구의 중요성에도 불구하고 얼음화학 연구에서 동결에 의한 철의 광물 형성은 연구된 바가 없어, 추가적인 연구가 필요한 실정임. 따라서 이 연구에서는 동결에서 일어나는 철 포함 광물의 형성을 연구하며, 이 연구는 철 순환과 육상 및 해양 생물의 철 이용가능성, 고환경 연구의 해석에서 의미를 가질 것으로 기대됨. 또한 점차 밝혀지고 있는 얼음에서의 화학 반응 연구에도 불가하고 활발하게 연구되지 못하고 있는 얼음화학 연구에 일조할 수 있을 것으로 예상됨.

## III. 연구개발의 내용 및 범위

2가철과 인산염을 포함하고 있는 수용액을 제조하여 pH를 조절한 뒤 액상/얼음상으로 나누어 반응시킴. 일정시간 반응 후 샘플을 0.2  $\mu\text{m}$  크기의 시린지 필터를 이용하여 필터링하는 것으로 반응을 종결함. 걸러낸 여과액은 분광광도계, ICP-OES, 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하고, 여과액의 반응 전후 철과 인의 농도 분석 및 액상 샘플과의 비교를 통해 동결에서 일어난 화학 반응을 파악함. 형성된 광물은 라만분광기, FT-IR, XRD, TEM 장비를 활용하여 분석함.

## IV. 연구개발결과

액상에서는 거의 진행되지 않거나 매우 느리게 일어나는 광물 형성 반응이 얼음상에

서는 비교적 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었음. 형성된 광물은 뚜렷한 결정구조를 가지지 않은 amorphous 형태임을 유추할 수 있었음. FT-IR, Raman, TEM 분석 결과, 형성된 광물은  $\text{FePO}_4$ 의 형태로 추정됨. 동결 과정이 기존에 고려되지 않은 광물 형성 기작이 될 수 있음을 제시함.

#### V. 연구개발결과의 활용계획

과제 수행 기간 중 SCI급 학술지에 투고할 수 있는 수준의 데이터를 확보하였으며 데이터를 활용해 향후 SCI급 학술지에 투고할 예정. 또한 이 연구에서의 성과는 현재 진행 중인 동결 과정에서의 화강암 용출 연구, 점토 광물에서 생물 이용 가능한 철의 동결 용출 연구 등과 더불어 과제 수행자의 학위논문을 구성할 계획임.



## S U M M A R Y

Iron is abundant element that consists of 35% of whole Earth. Bioavailable iron is more favorable to biological metabolism than other phases of iron. Thus, the chemical transformation of iron in natural environment has been actively studied. However, the chemical transformation and mineral formation mechanism accompanying with freezing process has been scarcely investigated. Recently, it has been reported that some chemical reactions are enhanced in ice than in aqueous phase. In this study, we studied a mineral formation in frozen solution containing ferrous (Fe(II)) and phosphate ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). After freezing, the initial concentrations of ferrous and phosphate in the solution were significantly decreased. The transformed iron was filterable, in other words, formed other phase of mineral. The reaction was negligible or slow in aqueous samples. We tested the experiment with various experimental conditions (pH, initial concentrations of ferrous or phosphate). We also investigated the powder with FT-IR, Raman spectroscopy, XRD, TEM. This study suggests that freezing process can be a mineral formation mechanism in natural environment.

# 목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

제 7 장 참고문헌



# 제 1 장 서론

## 1절. 연구의 필요성

일반적으로 온도가 높을수록 화학반응이 빠르게 일어난다는 것은 널리 알려진 사실임(Arrhenius, 1889). 따라서 얼음이 형성되는 낮은 온도에서는 화학반응이 매우 느리게 일어날 것으로 예상됨. 그러나 이러한 기존의 인식과는 달리 최근의 연구에서는 화학 반응의 매개체로서의 얼음에 대한 중요성이 점차 강조되고 있음(Klán & Holoubek, 2002). 특히 액상에서는 전혀 일어나지 않거나 매우 느리게 일어나는 반면, 얼음에서는 빠르게 일어나는 화학반응들이 보고되고 있음. 이러한 화학반응은 얼음이 서서히 얼 때 수용액 내 용질이 얼음에서부터 밀려나 준액체층으로 모이면서 농도가 수천에서 수십만 배 증가하는 동결농축효과 때문임이 제시됨(Takenaka, 1996).

현재까지 보고된 동결 시 액상에서보다 가속화되는 반응으로는 다음과 같은 연구가 있음. 산성비의 주요 원인으로 꼽히는 질산염이 대기에서 아질산염으로부터 산화되어 형성되는 반응은 얼음에서 액상보다  $10^5$ 배가량 빠르게 일어나는 것으로 보고됨(Takenaka, 1996). 남극 성층권에서의 오존층 파괴 현상에서 또한 얼음이 화학반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 연구됨(Peterson & Honrath, 2001). 극지방 해빙에서는 해조류에 의해 형성되어 해양에 풍부한 요오드화물이 동결 화학반응으로 인해 대기의 구름 형성 및 기후변화에 영향을 미칠 수 있는 활성요오드 형태로 변환될 수 있다는 사실 또한 밝혀진 바 있음(Kim et al., 2019; Kim et al., 2016). 최근 극지연구소에서는 6가크롬, 3가비소 등의 독성물질이 동결 시 일어나는 산화환원 반응을 통해 독성이 적은 형태로 변환될 수 있다는 연구가 보고되어, 오염물질 저감의 방법으로 얼음 화학반응이 활용될 수 있음이 제시됨(Nguyen et al., 2020; Kim et al., 2017).

철은 지구 전체의 35%, 지구 지각의 6%의 무게를 차지하는 매우 풍부한 물질로, 2가 및 3가의 산화수를 가지며 지구에서 일어나는 다양한 화학 반응에 관여함(Schlesinger & Bernhardt, 2013). 지상에서 식물과 미생물은 생물 대사활동에 철을 필수로 필요로 하는데, 이때 2가철은 체내에서 전자 공여체로, 3가철은 전자 수용체로서 작용하며 생물은 주로 2가철을 흡수함(Coyne & Thompson, 2006). 그러나 산소가 있는 대개의 자연환경에서는 철이 3가로 존재하며, 이는 생물이 흡수하기 어려운 형태이므로 이를 이용하기 위한 식물의 유기산 분비, 미생물이 분비하는 siderophore 등 철의 형태 변환과 관련된 연구가 활발히 진행됨(Kraemer, 2004; Bagg & Neilands, 1987).

육상에서만 아니라 남극 해양에서 또한 다른 영양분에 비하여 철이 제한요인으로 작용한다는 것이 알려져 있음(Martin et al., 1990). 또한 철 연구는 과거의 환경을 추정하는 것에도 이용될 수 있음. 퇴적물층에서 발견된 호상철광층(banded iron



formation)은 고환경 연구에서 약 30 억년 전의 광합성이 가능한 식물 또는 철 산화 박테리아 등의 생물 출현 시기 추정과 관련하여 연구된바 있음(Schlesinger & Bernhardt, 2013). 그러나 이러한 철 변환과정 연구의 중요성에도 불구하고 아직까지 초기 단계인 얼음화학 연구에서 동결에 의한 철의 광물 형성은 연구된 바가 없어, 추가적인 연구가 필요한 실정임. 따라서 이 연구에서는 동결에서 일어나는 철 포함 광물의 형성을 연구하며, 이 연구는 철 순환과 육상 및 해양 생물의 철 이용가능성, 고환경 연구의 해석에서 의미를 가질 것으로 기대됨. 또한 점차 밝혀지고 있는 얼음에서의 화학 반응 연구에도 불가하고 활발하게 연구되지 못하고 있는 얼음화학 연구에 일조할 수 있을 것으로 예상됨.



## 제 2장 국내외 기술개발 현황

기존의 광물과 관련된 얼음화학반응 연구로는 과제수행자의 “동결에 의하여 가속화되는 산화철의 용출반응(Kim et al., 2019)”과 “화강암의 동결 용출 반응(Chung et al., 2020)”이 있음. 그러나 최근 밝혀지고 있는 화학반응의 매개로서의 얼음의 중요성에도 불구하고 동결에 의한 광물 형성, 특히 철 이온과 관련된 연구는 전무함. 따라서 이 연구에서는 얼음에서 일어나는 철의 광물 형성을 연구하고 액상 반응과 비교하여 얼음에서 일어나는 특이적 반응을 연구하고자 함.

이 연구는 극지방에서 동결과 관련된 광물의 형성을 이해하고, 광물 형성 시 철의 산화환원 반응에 수반되는 자연환경에서의 산화환원 반응을 이해하며, 철과 관련된 고환경 연구에서의 과거 자연 현상 해석하는 데 활용될 수 있을 것으로 예상됨. 또한 연구를 통해 얼음화학이라는 미답지 연구 분야에 일조할 수 있을 것으로 기대됨. 이 과제에서는 현장 및 실험실을 기반으로 연구된 결과를 발전시켜 과제 종료 전까지 SCI급 학술지에 투고할 데이터를 확보하는 것을 목표로 하였으며, 연구 결과를 발전시켜 과제 종료 이후 SCI급 학술지에 투고하는 것을 목표로 함.



## 제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1절. 연구 수행내용 및 과정

연구 수행 내용은 다음과 같음. Iron(II) sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 수용액과 Sodium dihydrogen phosphate monohydrate ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 수용액을 혼합하여 NaOH 또는  $\text{HClO}_4$ 로 pH를 조절한 뒤 액상/얼음상으로 나누어 반응시킴. 이때 액상은 상온( $25^\circ\text{C}$ )에서 유지하며 얼음상 시료는 에탄올 순환의 저온항온수조를 이용하여  $-20^\circ\text{C}$ 에서 반응시킴. 일정시간 반응 후 샘플을  $0.2 \mu\text{m}$  크기의 시린지 필터를 이용하여 필터링하는 것으로 반응을 종결함. 걸러낸 여과액의 일부는 ferrozine 발색법을 이용하여 분광광도계(UV/Vis spectrophotometer)를 이용하여 562 nm에서 2가철의 농도를 분석함. 여과액의 총 철(total Fe)과 총 인(total P) 농도는 ICP-OES (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)를 이용하여 분석함. 이온크로마토그래피(Ion chromatography)를 이용하여 인산염( $\text{PO}_4^{3-}$ )의 농도를 분석하고자 하였으나, 반응 종결 후에도 이온크로마토그래피로 분석하는 시간 동안 미량이 반응하여 컬럼이 막히는 현상이 발생함. 따라서 인의 농도는 ICP-OES로 분석하여 진행함. 여과액의 반응 전후 철과 인의 농도 분석 및 액상 샘플과의 비교를 통해 동결에서 일어난 화학 반응을 파악함.

앞선 여과액의 분석은 반응 전후 물질의 농도를 비교하여 동결 반응 동안 일어난 화학 반응을 유추할 수 있지만 직접적으로 어떤 광물이 형성되었는지는 알기 어려움. 따라서 형성된 광물을 직접 분석하기 위해 고농도( $[\text{Fe(II)}]_i$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]_i$  각 1 mM)에서 실험을 진행하고 원심분리한 뒤 동결 건조하여 파우더 샘플을 얻어냄. 이 파우더 샘플은 극지연구소 빙화학 실험실에서 보유하고 있는 라만분광기(Raman spectroscopy), FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy)의 장비를 활용하여 분석함. 부산대학교와의 공동연구를 통해 극지연구소에서 보유하고 있지 않은 XRD (X-ray diffraction) 분석기기와 TEM (Transmission electron microscope) 분석기기를 공동 활용하여 동결 반응으로 형성된 광물 관찰을 진행함.

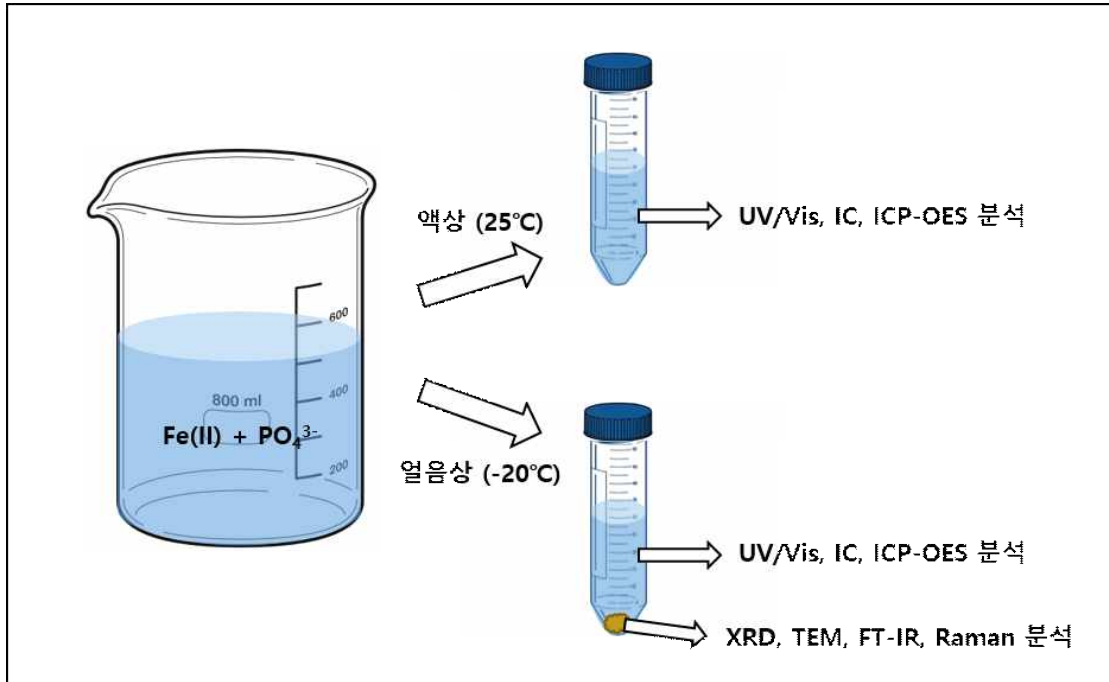


그림 1 실험 절차 모식도

## 2절. 연구 결과

○  $[Fe(II)]_i = 50 \mu M$ ,  $[PO_4^{3-}]_i = 50 \mu M$ 의 초기 실험 농도에 대하여 pH를 다양하게(3 - 6) 조절했을 때, pH 3에서는 액상과 얼음상에서 모두 거의 반응이 진행되지 않았으나 그 이상의 pH에서는 pH가 증가할수록 여과액 내 철과 인의 농도가 초기 농도에 비하여 감소하는 양이 증가함(그림 2). 특히 얼음상과 액상 샘플을 비교했을 때 액상에서는 거의 일어나지 않거나 느리게 일어나는 반응이 얼음상에서 가속화되는 것을 확인함. 초기 농도와 7일 반응 후 여과액의 농도를 비교했을 때 2가철과 인산염은 비슷한 농도만큼 감소하는 것을 확인함(그림 2a,b). 여과액 내 총 철의 농도는 여과액의 2가철 농도와 비슷한 수준으로 유지되었음. 이는 반응 후 여과액으로부터 감소한 2가철이 단순히 수용액 내 3가철로 산화( $Fe^{3+}$ )된 형태로 있는 것이 아니라 필터에 걸리는 고체 형태가 되었음을 의미함(그림 2c).

○ 2가철의 초기 농도를  $50 \mu M$ 로 고정하고 초기 인산염 농도를 0 -  $200 \mu M$ 로 조절했을 때, 인산염의 농도가 증가할수록 많은 양의 여과액에서의 2가철 농도가 감소하는 것을 확인함(그림 3). 이러한 결과는 동결 반응 하는 인산염의 양은 2가철 농도의 영향을 받는 것을 의미함. 반대로 초기 인산염의 농도를  $50 \mu M$ 로 고정했을 때 또한 마찬가지로 2가철의 초기 농도가 증가할수록 수용액으로부터 동결 화학 반응을 통

해 감소하는 인산염의 농도가 증가함을 확인함(그림 4).

○ 상대적으로 고농도(1 mM) 실험 후 원심분리, 동결 건조를 통해 얻은 파우더 샘플을 부산대학교와의 공동연구를 통해 XRD 분석했을 때 뚜렷한 피크가 관찰되지 않

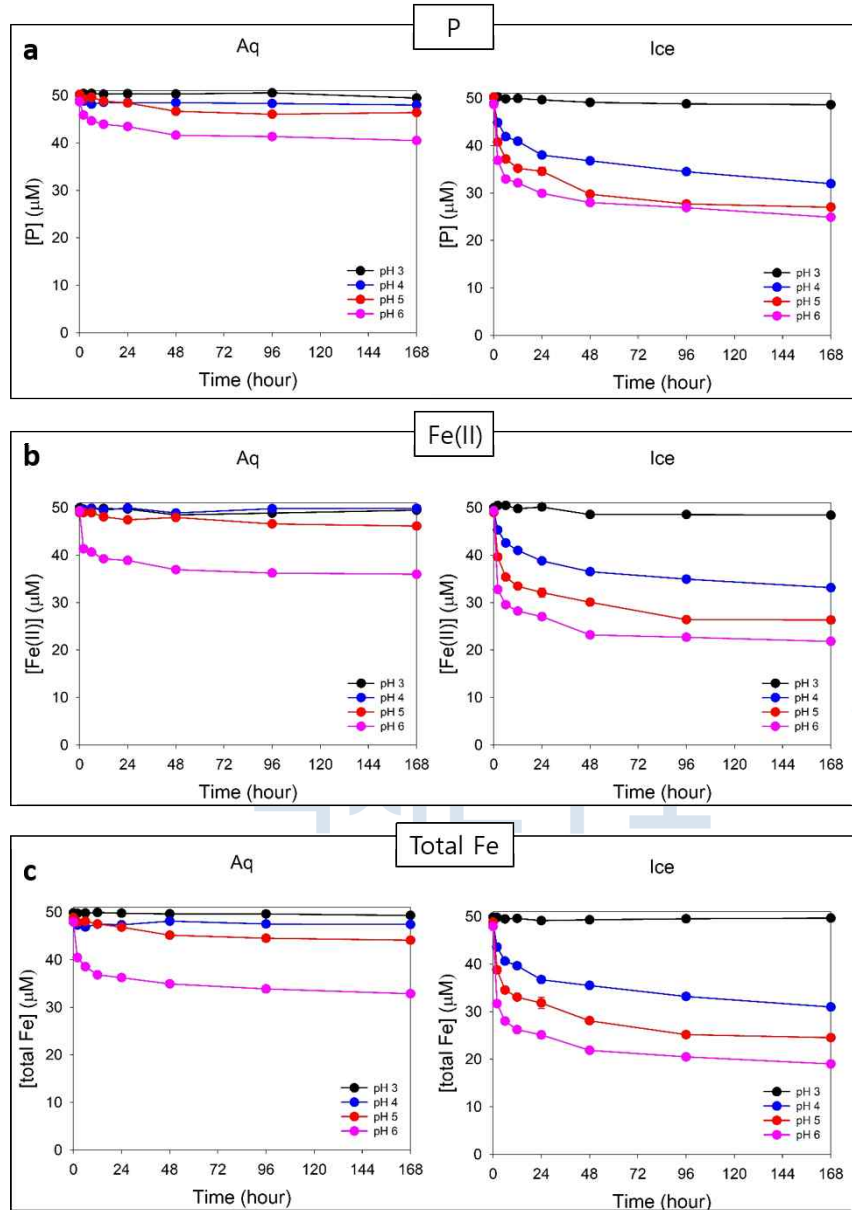


그림 2 다양한 초기 pH(3-6)에 따른 여과액 내 P, Fe(II), total Fe 농도 변화 음(그림 5a). 이를 통해 광물이 뚜렷한 결정구조를 가지지 않은 amorphous 형태임을 유추할 수 있었음. 뚜렷한 피크가 관찰되지 않아 XRD를 통해 광물의 조성을 파악하는 것에는 어려움이 있었음. 기 보유한 FT-IR 장비를 이용해 파우더 샘플을 분석했을 때 해당 샘플은 1050, 1610  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크가 관찰되는  $\text{FePO}_4$ 와 유사한 스펙트럼을

보임(그림 5b).

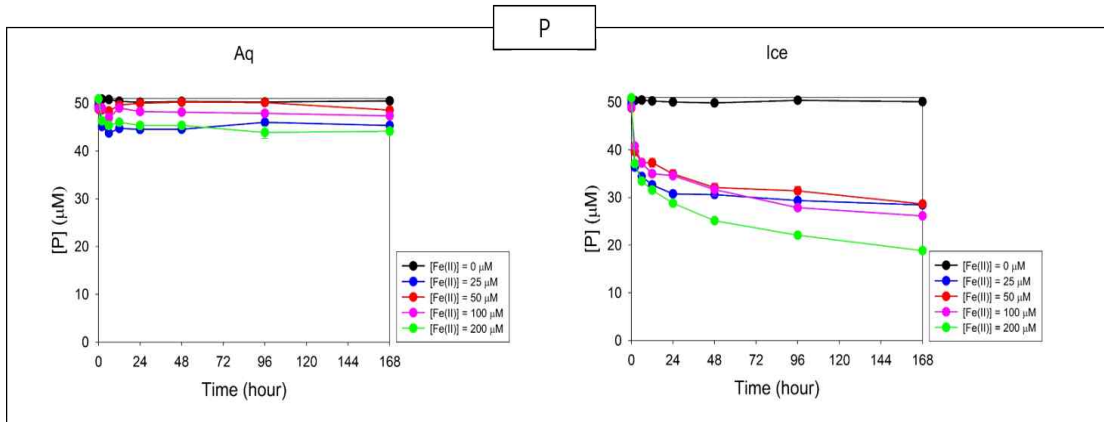


그림 3 다양한 초기 Fe(II) 농도(0 - 200 μM)에 따른 여과액 내 P 농도 변화

○ 부산대학교와의 공동연구를 통해 TEM 분석을 수행한 결과, TEM 이미지로부터 동결 반응을 통해 형성된 광물이 amorphous 형태임을 확인함(그림 6). 이는 XRD 분석에서 뚜렷한 피크가 관찰되지 않은 것과 일치하는 결과임. TEM-EDS 분석 결과, 광물의 원소 조성은 대부분 Fe, O, P로 이루어진 것을 확인함. 그러나 SAED 패턴 분

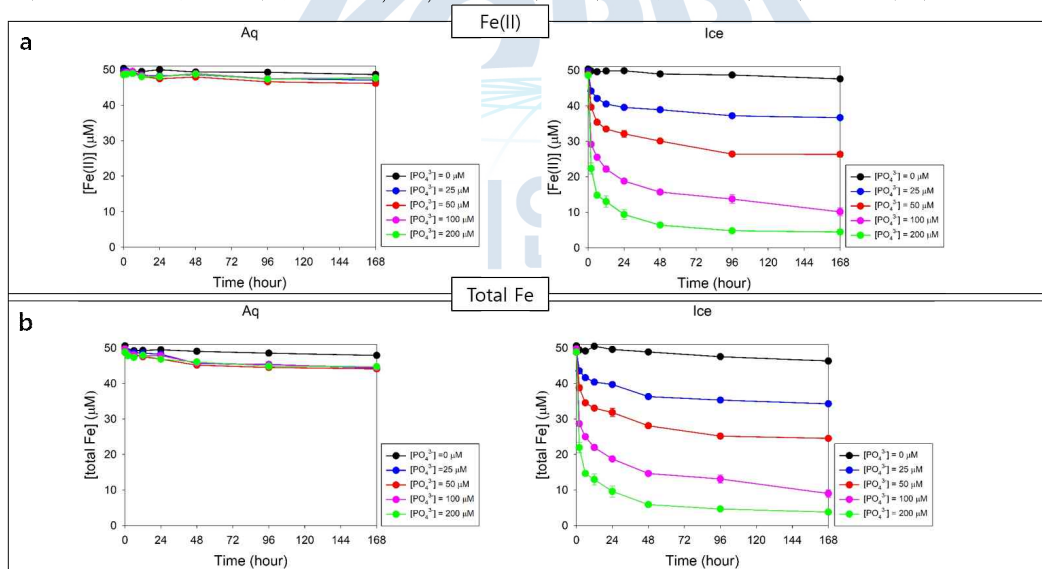


그림 4 다양한 초기 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도(0 - 200 μM)에 따른 여과액 내 Fe(II), total Fe 농도 변화

석 결과, 결정질 구조를 관찰하기는 어려웠음. 이는 XRD 분석을 위해 다량의 시료가 요구되어 동결 반응 시간을 1일로 줄이면서 결정질이 생길 만큼 충분한 시간만큼 반응하지 못했기 때문으로 추정됨.

○ Raman 분광기 분석 결과, 950 cm<sup>-1</sup>에서 확인되는 vivianite (Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)보다는 1003 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 FePO<sub>4</sub>와 유사한 wavenumber인 1006 cm<sup>-1</sup>에서 peak가 확인됨(그림 7). 이는 앞서 분석한 FT-IR 결과와도 일치함. 2가철의 산화가 동결 과

정에서 일어나는 것인지 건조 과정에서 일어나는 것인지 확인하기 위하여, 동결건조하지 않은 wet sample을 자연 건조시키며 관찰했을 때 또한 마찬가지로 vivianite가 아닌 FePO<sub>4</sub> peak가 확인됨. 따라서 건조 과정보다는 동결 과정에서 Fe(II)가 수용액 내 존재하던 산소와 반응하여 산화되며 FePO<sub>4</sub>를 형성하는 것으로 추정됨.

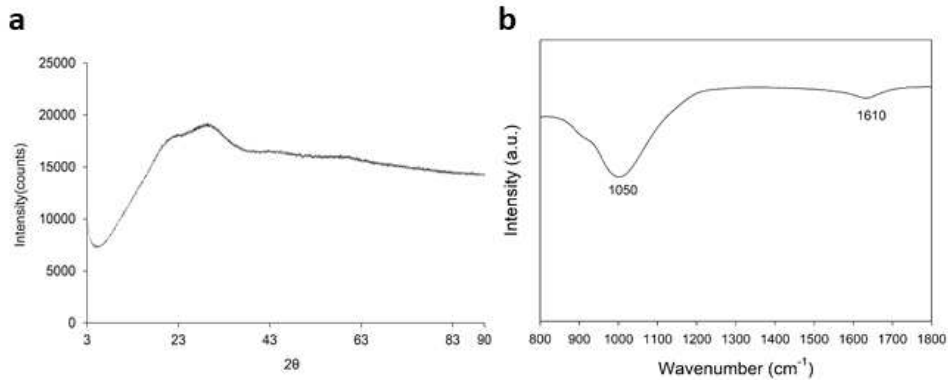


그림 5 파우더 시료의 a) XRD 분석 결과, b) FT-IR 분석 결과

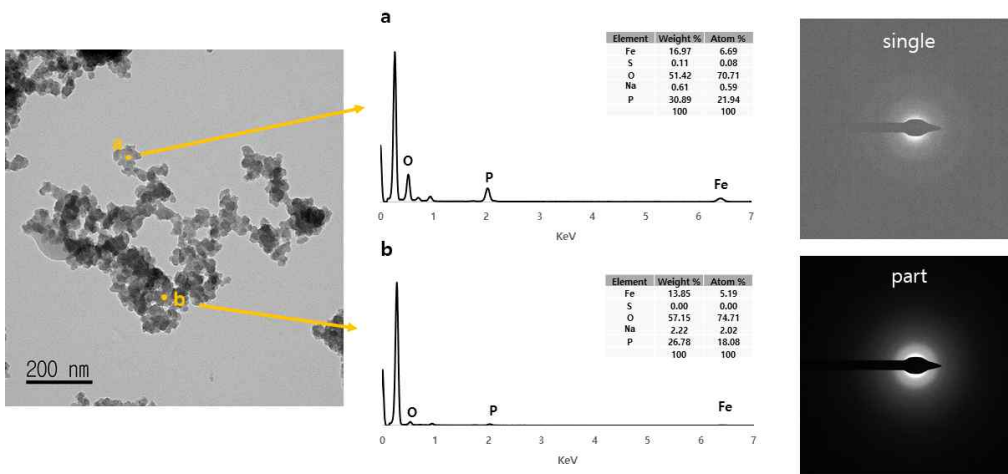


그림 6 파우더 시료의 TEM 분석 결과 (좌: TEM-image, 중: TEM-EDS 분석 결과, 우: SAED 패턴 분석 결과)

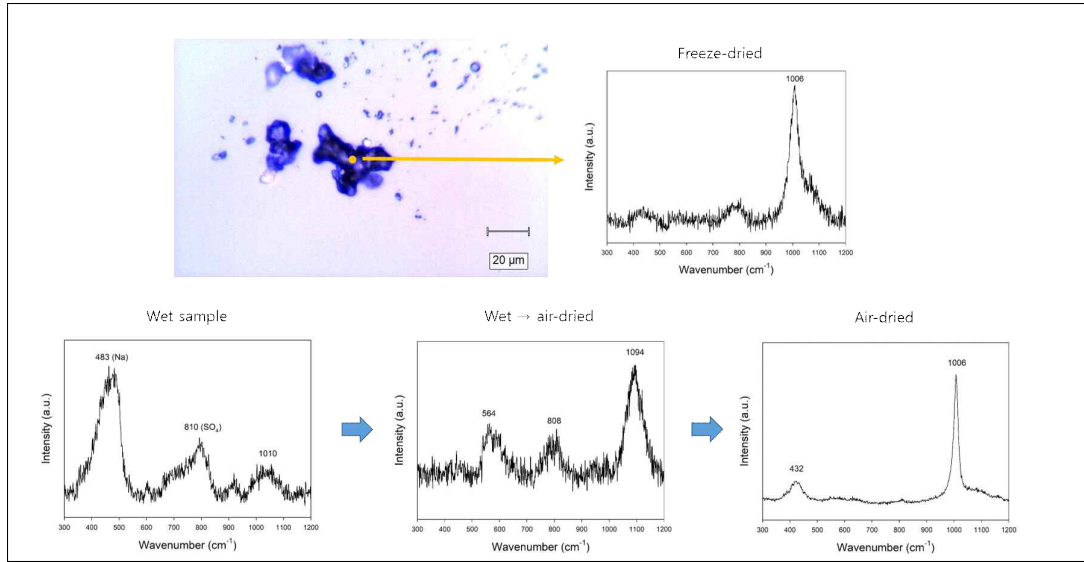


그림 7 파우더 시료의 Raman 분광기 분석 결과





## 제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

### 1절. 목표달성도

구 분	12월	1월	2월	3월	4월	5월	6월	7월	8월	9월	10월	11월
예비 실험 및 최적 실험 조건 선정	푸른색	붉은색	붉은색									
겨울철 현장실험 수행	푸른색	푸른색										
동결 광물 형성 실험 수행 및 수용액 분석		푸른색	푸른색	푸른색	푸른색	푸른색	푸른색					
*형성된 광물의 조성 분석						푸른색	푸른색	푸른색				
실험결과 정리, 학회 초록 작성 및 제출								푸른색	푸른색	푸른색		
학회 발표											푸른색	
과제 마무리 및 보고서 작성												푸른색

푸른색: 목표치  
 붉은색: 달성도

○ 예비 실험 및 최적 실험 조건 선정 수행 결과, 얼음 화학 반응과 관련된 기존 연구에 비하여 상대적으로 긴 시간(~7 days) 동안에도 지속적으로 화학 반응이 일어나는 것으로 확인되었으며, 각 물질의 실험 시작 시 농도, pH 등의 최적 조건을 찾는 것에 예상보다 많은 시간이 소요됨.

○ 당초 실험실 실험과 함께 겨울철 현장 연구가 예정되어 있었으나, 코로나 상황의 악화로 인해 연구소 규정으로 외부 출장이 금지되어 겨울철 현장 연구를 수행하지 못함. 또한 코로나 상황의 지속으로 인해 외부 분석 시료의 택배 전달 하는 등의 방법을 통해 기존의 계획된 출장 일정을 축소함. 따라서 기존에 집행 예정이던 연구활동비의 일부를 재료비로 전환하여 집행하였으며 실험실 실험 및 분석을 보다 집중하여 진행함. XRD 분석을 위해서 필요한 양에 비하여 한 번에 얻어지는 파우더 샘플의 양

이 적어, 반응 튜브, 시린지 필터, 시린지 등의 소모품이 기존 예상보다 많이 소모되었으며 이를 연구활동비로부터 전환한 재료비 예산으로 충당함.

○ 예비 실험을 통한 최적 실험 조건 선정 과정이 늦어지며 실제 실험 수행 및 수용액 분석 과정이 늦춰짐. 중간 보고 이후 다양한 반응 초기 철 농도에 대한 인산염 농도의 변화 실험을 재실험(반응시간 기존 1달 → 1주일)하며 초기 계획보다 해당 목표 달성의 수행 기간이 길어짐.

○ 기존 목표 중 “형성된 광물의 TEM, SEM 분석”은 “형성된 광물의 조성 분석”으로 내용을 변경하고 TEM, XRD, Raman, FT-IR 분석을 수행함. 중간보고까지의 실험 결과를 바탕으로 상대적으로 고농도 동결 반응 후 원심분리를 통해 광물 샘플을 얻어내어 XRD, TEM, FT-IR, Raman 분석을 진행하고 형성된 광물의 특성을 분석함. XRD 분석을 위해 예상보다 많은 양의 파우더 시료가 필요했으며, 이에 따라 파우더 샘플을 준비하는 기간이 길어지면서 목표 달성 수행 기간이 길어짐. 또한 분석 항목이 기존 계획보다 증가함에 따라 수행 기간이 길어짐.

○ 실험 결과를 정리하여 학회에 초록을 계획된 일정에 제출하였으며, 대한지질학회 2021 추계연합학술대회에 참가하여 연구 결과를 포스터 발표함. 11월 동안 과제를 마무리 하고 최종 보고서를 작성함.

## 2절. 연구 성과 및 관련 분야 기여도

○ 기존에 이루어진 얼음 화학 연구는 대부분 동결 과정에서 가속화되는 오염 물질의 독성 저감 반응, 할로겐 물질의 변화 과정, 광물의 용출 반응에 초점을 맞추고 있음. 기존의 얼음에서 형성되는 광물에 대한 연구는 극지 해양의 해빙(sea ice)이 형성되면서 동결 농축 반응에 의해 해수 내 존재하던 이온의 농도가 높아지며 염이 형성되는 것과 관련된 연구가 있으며(Butler and Kennedy., 2015), 육상에서 동결에 의해 광물이 형성되는 것에 관한 연구는 부족한 것으로 파악됨. 이 연구는 기존에 연구되지 않던 겨울철 또는 극지방에서 일어날 수 있는 동결과 관련된 광물 형성 반응 과정을 제시함. 2가철과 인산염은 모두 자연 환경에서 생물의 대사활동에 이용되는 영양분으로, 광물이 형성되면 생물이 이용하기 어려운 형태가 됨. 따라서 이 연구는 동결 반응이 물질의 생지화학적 순환에서 기존에 고려되지 않은 하나의 부분이 될 수 있음을 제시함.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

과제 수행을 통해 얻은 결과물을 10월 26일부터 28일까지 제주도 라마다호텔프라자에서 개최된 대한지질학회 2021추계지질과학연합학술대회에 참가하여 포스터 형식으로 발표함. 과제 수행 기간 중 SCI급 학술지에 투고할 수 있는 수준의 데이터를 확보하였으며 데이터를 활용해 향후 SCI급 학술지에 투고할 예정. 또한 이 연구에서의 성과는 현재 진행 중인 동결 과정에서의 화강암 용출 연구, 점토 광물에서 생물 이용 가능한 철의 동결 용출 연구 등과 더불어 현재 재학 중인 과제수행자의 학위논문을 구성할 계획임.

### 1절. 주요 연구실적

#### 1. 연구실적 요약

학술지 논문	학회논문	특허 출원	특허 등록	대내외 수상
0 건	1 건	0 건	0 건	0 건

#### 2. 학회 논문

No.	논문제목	학회명	저자순	게재연월	국내/국외	발표유형
1	동결 과정 중 철을 포함한 인산염 광물 형성 연구	대한지질학회 2021추계지질과학연합학술대회	정현영, 김기태	2021.10.	국내	Poster

포스터 034

### 동결 과정 중 철을 포함한 인산염 광물 형성 연구

A study of iron containing phosphate mineral formation when solution gets frozen

정현영<sup>1,2,\*</sup>, 김기태<sup>1,2</sup>

Hyun Young Chung<sup>1,2,\*</sup>, Kitae Kim<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>극지연구소 저온신소재연구단, [hychung@kopri.re.kr](mailto:hychung@kopri.re.kr)

<sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 극지과학전공

온도가 높아지면 화학 반응이 빠르게 일어난다는 기존의 인식과 다르게 최근 얼음에서 가속화되는 화학 반응들이 밝혀지고 있다. 철은 지구 전체의 35%를 차지하는 풍부한 물질임에도 불구하고 자연에서 생물의 대사 활동과 관련하여서는 실제로 생물이 이용 가능한 형태의 철이 중요한 것으로 알려져 있다. 그러나 동결에 수반되는 철의 형태 변화, 특히 광물 형성과 관련된 연구는 수행되고 있지 않아, 이 연구에서는 철이 이온 상태로 존재하는 수용액이 동결하는 과정에서 일어나는 광물 형성 반응을 연구하고자 하였다. 인산 이온( $\text{PO}_4^{3-}$ )과 2가 철 이온( $\text{Fe}^{2+}$ )을 포함하고 있는 수용액을 액상과 얼음상(-20℃)으로 나누어 실험을 수행하였으며, 다양한 초기 인산 이온 농도 및 철 이온 농도, pH에 대하여 반응을 진행하였다. 반응 전과 반응 후 필터링 한수용액을 비교 분석한 결과 상온에서 반응한 시료는 인산 이온 및 철 이온 농도가 초기 농도에서 크게 변하지 않은 반면 동결시킨 시료에서는 두 이온의 농도가 감소하는 양상을 보여, 동결 후 초기에 넣어준 두 이온이 다른 형태가 됨을 시사하였다. 이러한 반응은 동일한 2가 철 이온 농도에 대하여 인산 이온의 농도가 높아질수록, 동일한 인산 이온 농도에 대하여 2가 철 이온의 농도가 높아질수록, 또는 초기 pH가 높아질수록 잘 일어나는 것으로 확인되었다. 동결 반응에서 2가 철 이온과 인산 이온이 변하여 형성되는 생성물을 확인하기 위하여 두 이온의 초기 농도를 높여 동결 반응시킨 후 원심분리 하여 얻은 고체를 라만분광기로 분석하였으며, 이에 따라 동결 반응에서 철을 포함한 인산염 광물이 형성되는 것을 확인하였다. 이러한 연구는 동결 반응이 기존에 인식되지 않은 새로운 광물 형성 반응이 될 수 있음을 시사한다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

해당사항 없음.



## 제 7 장 참고문헌

- Arrhenius, Svante. "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte." *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4.1 (1889): 96-116.
- Klán, Petr, and Ivan Holoubek. "Ice (photo) chemistry.: Ice as a medium for long-term (photo) chemical transformations - - environmental implications." *Chemosphere* 46.8 (2002): 1201-1210.
- Peterson, M. C., and R. E. Honrath. "Observations of rapid photochemical destruction of ozone in snowpack interstitial air." *Geophysical Research Letters* 28.3 (2001): 511-514.
- Kim, Kitae, et al. "Nitrite-induced activation of iodate into molecular iodine in frozen solution." *Environmental science & technology* 53.9 (2019): 4892-4900.
- Kim, Kitae, et al. "Production of molecular iodine and tri-iodide in the frozen solution of iodide: implication for polar atmosphere." *Environmental science & technology* 50.3 (2016): 1280-1287.
- Nguyen, Quoc Anh, et al. "Enhanced reduction of hexavalent chromium by hydrogen sulfide in frozen solution." *Separation and Purification Technology* 251 (2020): 117377.
- Kim, Kitae, et al. "Freezing-enhanced reduction of chromate by nitrite." *Science of the Total Environment* 590 (2017): 107-113.
- Schlesinger, W. H., and E. S. Bernhardt. "Biogeochemistry: An analysis of global change. edn 15 - 48." (2013).
- Coyne, Mark S., and James Allen Thompson. *Fundamental soil science*. No. 631.4 COY. 2006.
- Kraemer, Stephan M. "Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores." *Aquatic sciences* 66.1 (2004): 3-18.
- Bagg, Anne, and J. B. Neilands. "Molecular mechanism of regulation of siderophore-mediated iron assimilation." *Microbiological reviews* 51.4 (1987): 509.
- Martin, John H., R. Michael Gordon, and Steve E. Fitzwater. "Iron in Antarctic waters." *Nature* 345.6271 (1990): 156-158.
- Kim, Kitae, et al. "Simultaneous and synergic production of bioavailable iron and reactive iodine species in ice." *Environmental science & technology* 53.13 (2019): 7355-7362.

- Chung, Hyun Young, et al. "Chemical Weathering of Granite in Ice and Its Implication for Weathering in Polar Regions." *Minerals* 10.2 (2020): 185.
- Kooli, W. M., Comensoli, L., Maillard, J., Albin, M., Gelb, A., Junier, P., & Joseph, E. (2018). Bacterial iron reduction and biogenic mineral formation for the stabilisation of corroded iron objects. *Scientific reports*, 8(1), 1-11.
- Butler, B. M., & Kennedy, H. (2015). An investigation of mineral dynamics in frozen seawater brines by direct measurement with synchrotron X ray powder diffraction. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 120(8), 5686-5697.



## 뒷 면

### 주 의

1. 이 보고서는 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 극지연구소에서 수행한 기본연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.