

천안함 및 어뢰 흡착물의 분석결과

양판석

매니토바대학교 지질학과
위니펙, 매니토바, 캐나다

시료: 어뢰 프로펠러 (propeller), 어뢰 모터 (motor), 제어기 (controller), 연돌 (smokestack or stack)에서 채취된 시료 각 1 개.

분석기구: Electron microprobe (EMP), Energy dispersive detector (EDS), Secondary electron microscope (SEM), Backscattered electron detector (BSE), X-ray diffractometer (XRD), Fourier transform Infrared spectrometry (FT-IR)

시료준비: 상온에서 실내 건조 후 전자빔을 이용한 분석에는 (EMP, EDS, BSE) 5-7 톤의 압력으로 결합물질 없이 시료만으로 압착된 디스크를 만든 후 탄소 코팅을 하였고, 엑스선회절분석에 사용된 시료는 미세 분말로 만든 후 아세톤으로 유리판에 고정 시켰고, 엑스선 회절분석에 사용된 시료의 일부는 그대로 KBr 과 섞은 후 10 톤의 압력으로 압축 디스크를 만들었다.

1. 현미경 관찰

압축디스크로 만든 시료의 현미경 사진에서 (그림 1) 바탕의 대부분을 차지하는 것이 분석 대상인 흡착물이고 나머지 다른 명암을 보여주는 것은 주로 소금과 해저퇴적물에서 온 광물들이다. 검은 점으로 보이는 것은 네개의 시료 모두에 나타나지만 프로펠러 흡착물에 더 많이 있다.

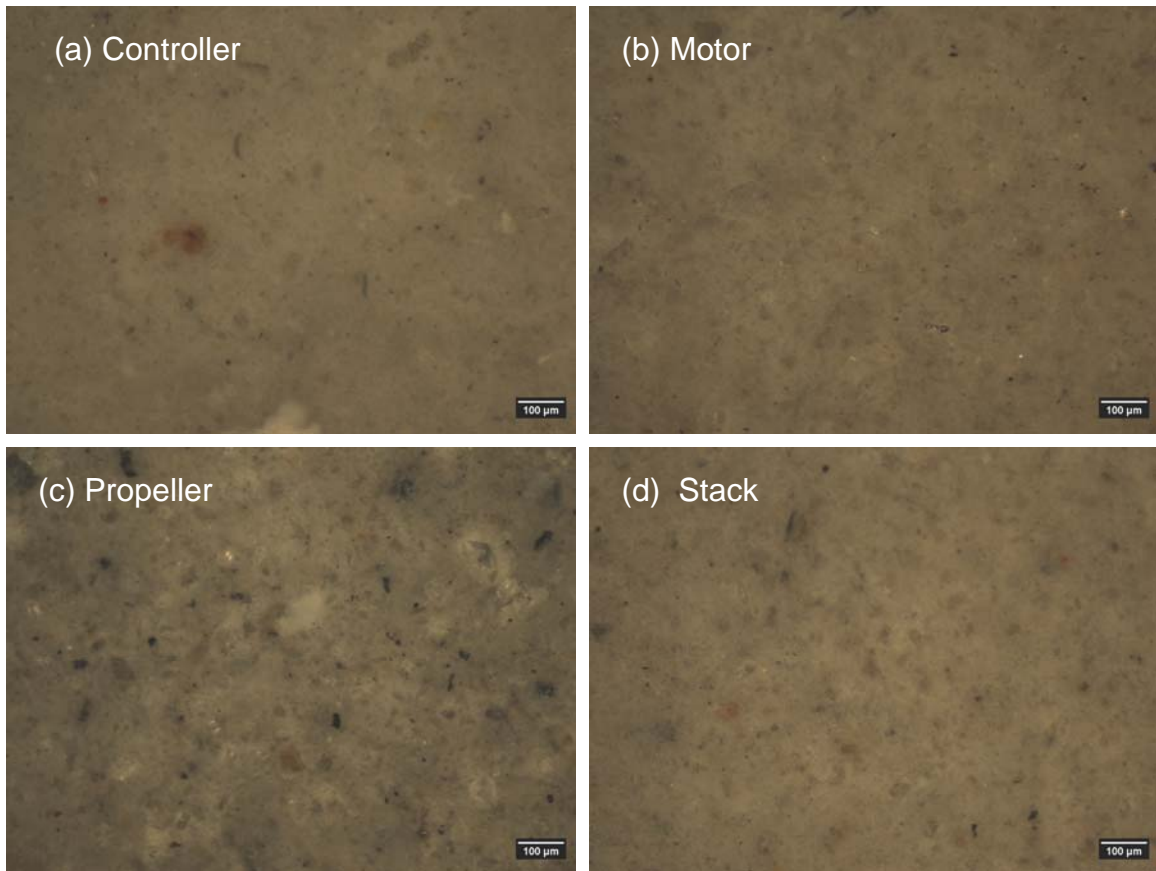


그림 1: 압축디스크의 반사 현미경 사진 (스케일바의 크기는 100 마이크로 미터)

2. 전자현미경 관찰

프로펠러에서 채취한 흡착물의 전자현미경 사진은 흡착물이 덩어리 형태로 존재하며 결정모양이 제대로 형성되어 있지않음을 보여준다. 그러나 전자현미경으로 관찰할수 없는 수십 나노미터 크기의 미세기공이 존재할 가능성을 배제할수는 없다. 이러한 산출양상은 네 시료 모두 유사하다.

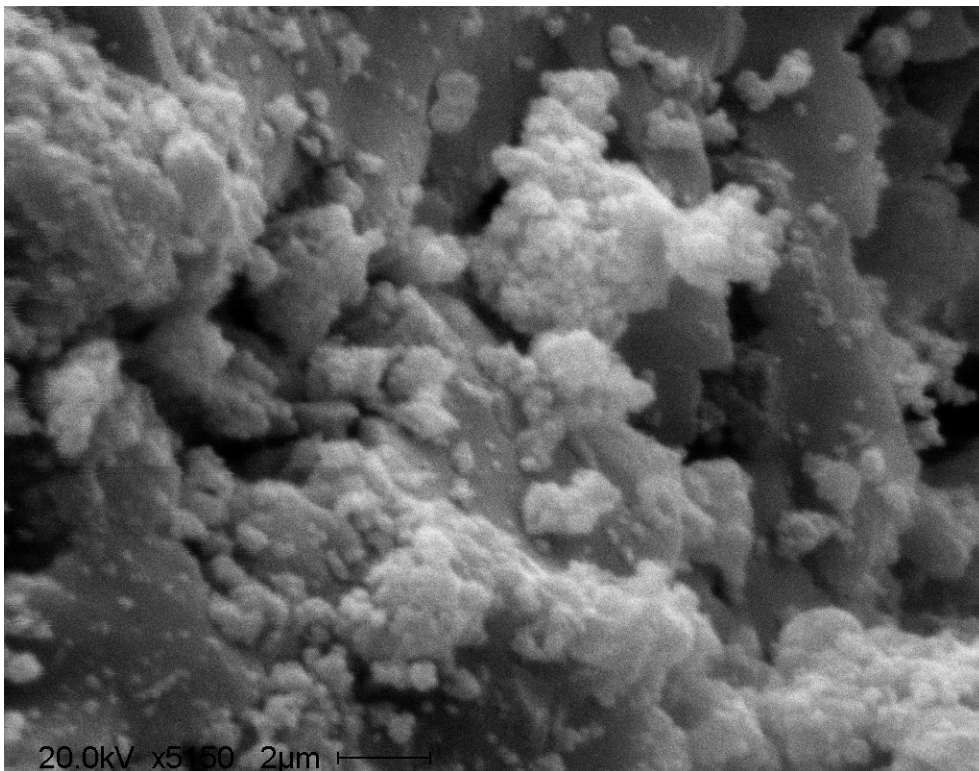
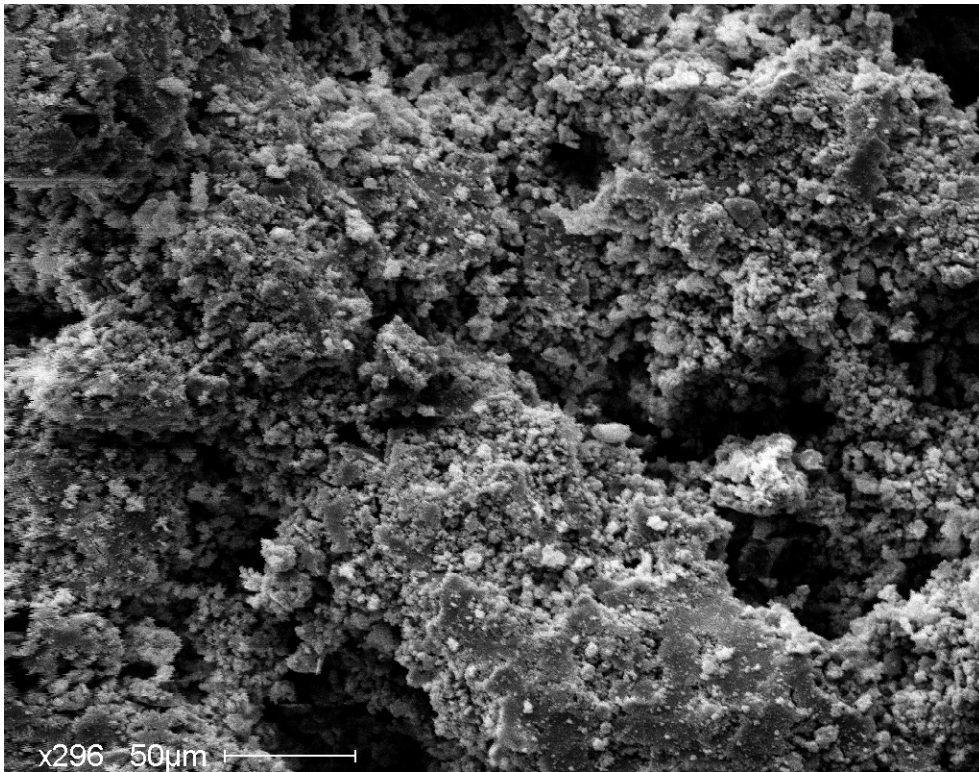


그림 2: 프로펠러 흡착물의 전자현미경 사진.

3. 엑스선 회절분석

엑스선 회절분석 결과는 이물질로 포함된 석영을 제외하면 분석된 흡착물이 모두 비결정질임을 보여준다. 흑연은 엑스선 회절 분석에 뚜렷이 나타나지 않는다.

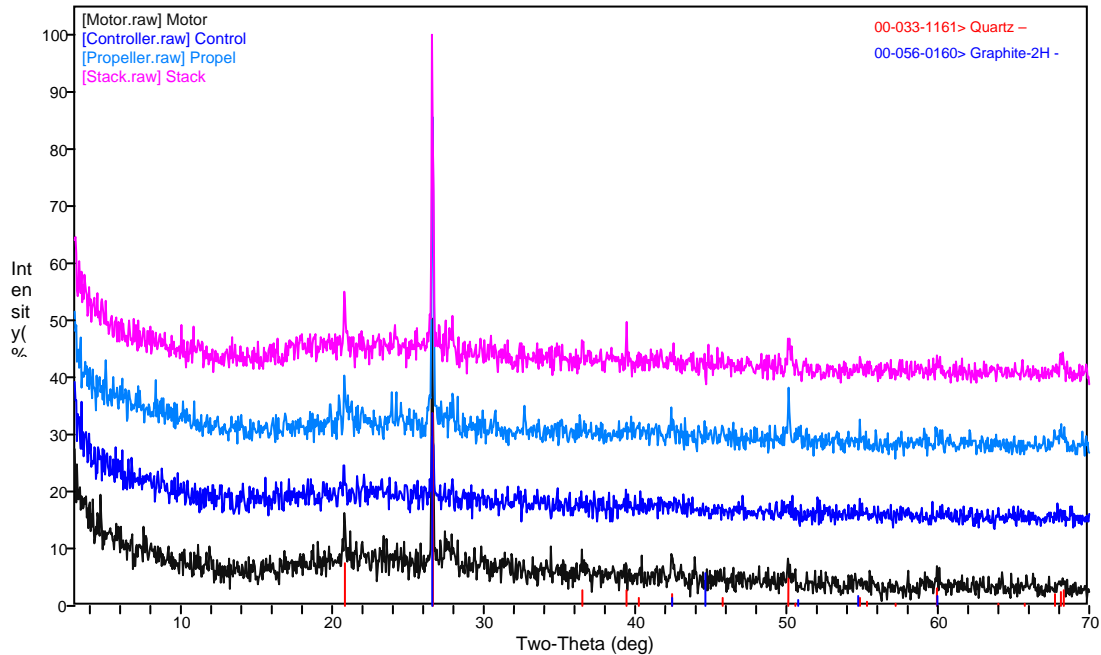


그림 3: 엑스선 회절분석 결과. 석영 피크의 위치는 가로축에 붉은 선으로 표시되어 있다.

4. BSE 와 EDS

제어기와 연돌에서 채취한 흡착물의 BSE 사진의 예가 그림 4에 있다. 바탕의 대부분을 이루고 있는 것은 분석대상인 흡착물이고 나머지 더 밝거나 어두운 물질은 소금과 해저 퇴적물에서 유래한 광물(석영, 장석, 사장석, gypsum, 자철석, 티탄철석, 황화철 등등)들이다. 대표적인 소금의 EDS 결과가 그림 4에 있다. 전자현미 분석에 사용된 전자빔의 크기는 직경 10 마이크로미터이어서 BSE를 이용하여 이물질이 없는 최소 10 마이크로미터 크기의 지역에 전자빔을 주사하였다. 그러나 표면의 이물질 분포로 미루어 표면 밑에 이물질이 존재할 가능성이 매우 크며 이는 분석결과에 영향을 미칠수도 있다. 압착 디스크는 진공에서 이루어진 탄소코팅과 전자현미 분석 동안 건조 수축되어 균열이 심하게 발생했다. 이러한 균열은 시료의 전기적 전도성을 떨어뜨려 이물질과 더불어 분석결과에 영향을 줄것이다. 이런 균열은 점토광물에 흔하다.

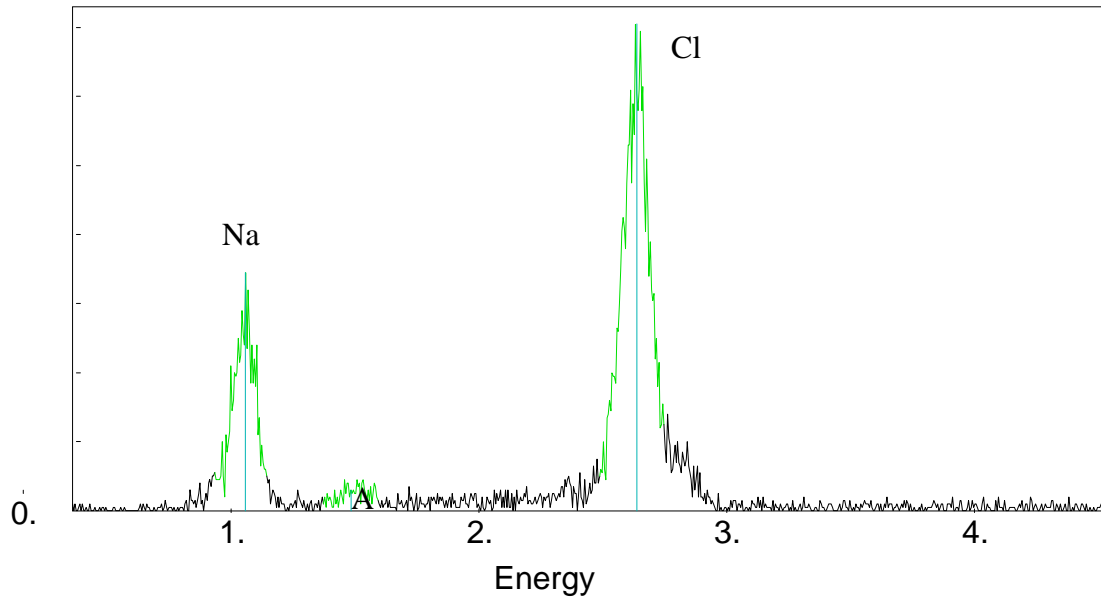


그림 4: 소금의 EDS 결과.

5. 엑스선 지도 (X-ray mapping)

전자빔을 일정 지역에 연속적으로 주사하여 엑스선 지도를 만들었으며 이는 분석지역내 각 원소들의 분포를 보여준다. 측정된 엑스선은 알루미늄, 황, 염소, 그리고 나트륨이다. 매질의 알루미늄과 황의 분포는 비교적 균질하며 염소의 분포는 다소 불균질 하다. 매질이 아닌 곳에 국부적으로 알루미늄과 황이 매우 높게 나타나는 것은 장식 처럼 알루미늄이 흡착물보다 많은 광물과 황화철이나 gypsum 처럼 황이 많은 광물때문이다. 매질의 나트륨 분포는 나트륨의 양이 적어 정확히 알수 없고 나트륨이 높은 지역은 염소가 높은 지역과 일치하지 않으며 이는 소금이 아니라 나트륨이 많은 사장석때문임을 지시한다. 엑스선 지도에서 알루미늄과 황이 서로 균질한 분포양상을 보인다는 것은 이들이 독립적인 물질을 구성하는 것이 아니라 서로 결합되어 하나의 알루미늄 황화합물을 구성함을 지시한다.

6. 전자현미분석결과 (EMP)

일차 분석에서 각 시료별로 10 개의 전자현미분석을 실시하였으며 무게비의 평균값, 최저값, 그리고 최대값이 표 1 에 있다. 제어기는 39.63-43.36 wt%, 연돌은 39.30-43.82 wt%, 모터는 37.41-43.32 wt%, 프로펠러는 42.85-46.41 wt% 의 Al_2O_3 를 보여준다. 황의 경우, 제어기에서 16.28-18.64 wt%, 연돌에서 17.16-19.89 wt%, 모터에서 17.42-20.08 wt%, 프로펠러에서 15.12-20.03 wt%가 검출되었다. 그 다음으로 양이 많은 염소는 제어기에서 평균 3.57 wt%, 연돌에서 평균 4.04 wt%, 모터에서 평균 3.30 wt%, 그리고 프로펠러에서 평균 4.47 wt%가 검출되었다. 이런 변화는 분석오차가 아니라 이물질의 영향 때문이다. 이외 나트륨, 실리콘, 마그네슘, 포타슘, 칼슘 과 철은 대부분 1 wt% 미만으로 검출되며 간혹 비정상적으로 높은 것 역시 이물질의 영향때문이다.

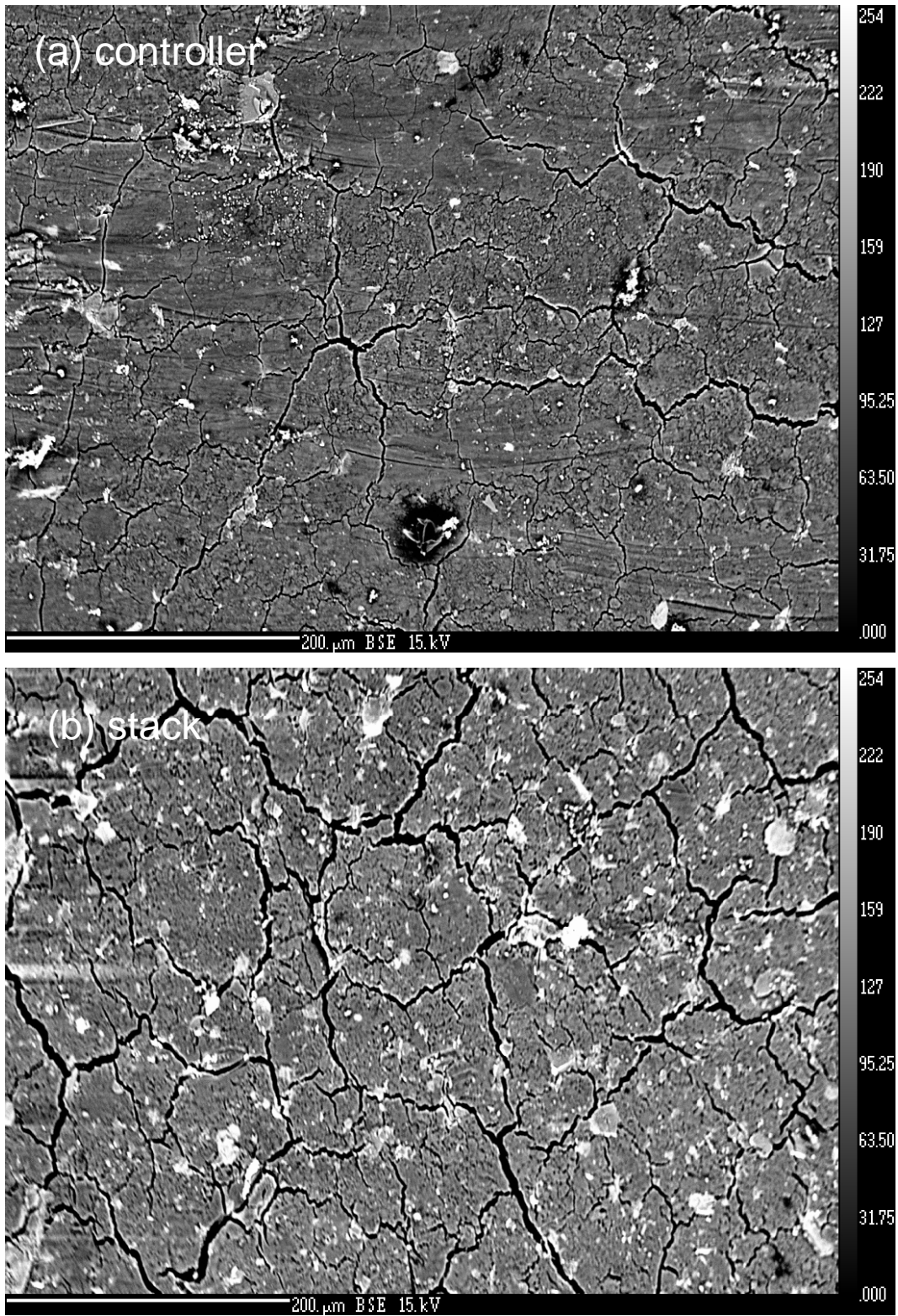


그림 5: 제어기와 (a) 연돌의 (b) BSE 사진. 명암의 차이는 구성 물질의 평균원자번호가 다름을 나타낸다.

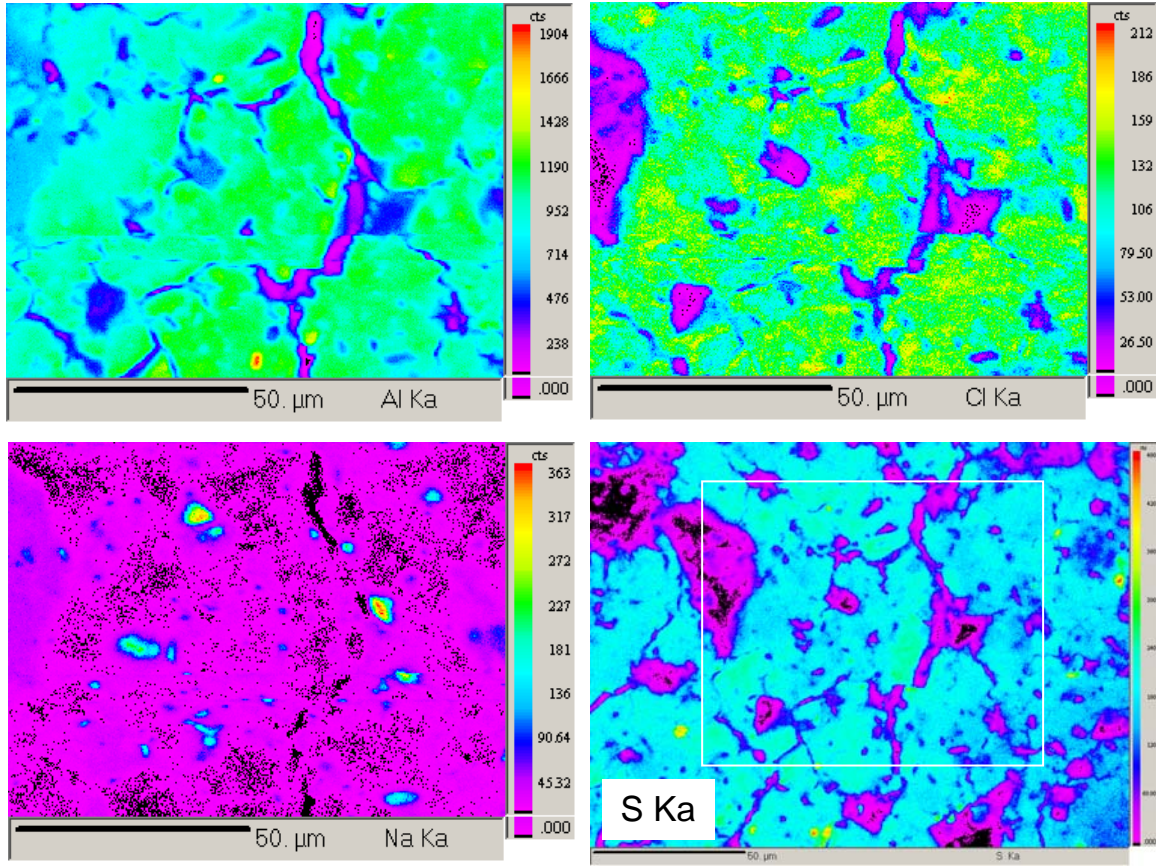


그림 6: 알루미늄, 염소, 나트륨, 황의 엑스선 지도. 엑스선의 세기는 무지개색상으로 표시되어 있으며 붉은 색이 가장 세기가 크다. 황의 엑스선 지도의 크기는 다른 지도에 비해 크며 하얀색 사각형은 비교를 돕기이해 다른 지도의 크기를 표시한 것이다.

검출된 주요성분인 알루미늄과 황의 양은 바스알루미나이트 (Basaluminite or Felsobanyaite, $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 이론적인 알루미늄의 양 (43.94 wt% Al_2O_3)과 황 (17.25 wt% SO_3)의 양과 매우 유사하다. 바스알루미나이트에는 나트륨, 실리콘, 마그네슘, 포타슘, 칼슘이 의미있는 양으로 치환되지 않으므로 이들을 제외하고 9 개의 산소로 재계산 하여 화학식을 구하였다 (표 1 의 오른쪽). 염소는 수산기를 치환하는 것으로 가정하였고 분석총량과의 차이로 물의 양을 추정하였다. 계산된 알루미늄의 화학식당 수는 이상적인 수인 4 보다 조금 작지만 황은 매우 유사하다. 이러한 차이는 이물질과 건조 수축으로 생긴 균열로 인해 발생한 전도성문제로 보인다. 이는 압착 디스크의 두께가 가장 두꺼운 프로펠러 흡착물의 화학식중 일부가 알려진 바스알루미나이트와 유사한것과 일치한다. 이런 영향을 확인하기 위해 연돌에서 채취한 흡착물의 압착디스크를 더 두껍게 만들어 재분석하였다 (표 2).

표 1. 1 차 전자현미분석결과

Oxide wt%												Formula (Al4(OH)10(SO4)4(H2O))				
Samples	Al2O3	Na2O	SiO2	MgO	SO3	Cl*	K2O	CaO	Fe2O3	H2O#	Total	Samples	Al	S	Cl	OH
controller-1	40.21	0.26	1.25	0.38	17.72	3.35	0.12	0.19	0.23	34.09	94.61	controller-1	3.656	1.026	0.437	9.563
controller-2	40.14	0.28	1.61	0.37	16.40	3.30	0.13	0.14	0.22	33.16	92.25	controller-2	3.752	0.976	0.443	9.557
controller-3	40.63	0.27	1.47	0.42	17.24	3.63	0.15	0.09	0.40	34.07	94.75	controller-3	3.690	0.997	0.473	9.527
controller-4	40.13	0.25	1.07	0.34	17.75	3.40	0.14	0.07	0.12	34.09	94.60	controller-4	3.649	1.028	0.444	9.556
controller-5	39.63	0.34	0.15	0.30	17.57	3.53	0.08	0.08	0.12	33.74	93.67	controller-5	3.637	1.027	0.465	9.535
controller-6	41.42	0.51	0.21	0.18	18.64	3.54	0.08	0.02	0.06	35.40	98.18	controller-6	3.626	1.039	0.444	9.556
controller-7	41.10	0.37	0.86	0.10	18.43	3.11	0.11	0.08	0.13	34.99	96.92	controller-7	3.651	1.042	0.396	9.604
controller-8	42.36	0.53	1.86	0.45	17.57	4.57	0.19	0.17	0.20	35.44	98.90	controller-8	3.678	0.971	0.569	9.431
controller-9	40.49	0.42	7.41	0.60	16.28	3.64	0.31	0.15	0.90	33.35	92.93	controller-9	3.755	0.961	0.484	9.516
controller-10	42.15	0.28	0.68	0.28	17.97	3.57	0.15	0.07	0.02	35.35	98.23	controller-10	3.695	1.003	0.449	9.551
Average	40.83	0.35	1.66	0.34	17.56	3.57	0.14	0.11	0.24	34.37	95.50	Average	3.679	1.007	0.460	9.540
Minimum	39.63	0.25	0.15	0.10	16.28	3.11	0.08	0.02	0.02	33.16	92.25	Minimum	3.626	0.961	0.396	9.431
Maximum	42.36	0.53	7.41	0.60	18.64	4.57	0.31	0.19	0.90	35.44	98.90	Maximum	3.755	1.042	0.569	9.604
stack-1	40.03	0.45	1.99	0.51	18.89	4.67	0.15	0.07	0.29	35.12	97.65	stack-1	3.504	1.053	0.586	9.414
stack-2	40.84	0.40	0.85	0.59	19.89	4.45	0.15	0.09	0.32	36.17	100.34	stack-2	3.480	1.079	0.543	9.457
stack-3	42.79	0.45	1.16	0.34	19.35	4.29	0.21	0.08	0.26	36.80	102.25	stack-3	3.589	1.034	0.516	9.484
stack-4	39.84	0.26	4.27	0.28	18.24	3.55	0.31	0.10	0.51	34.30	95.13	stack-4	3.596	1.049	0.460	9.540
stack-5	42.43	0.28	1.74	0.43	17.16	3.96	0.13	0.09	0.22	35.05	97.71	stack-5	3.740	0.963	0.500	9.500
stack-6	39.80	0.21	1.70	0.38	17.90	3.71	0.11	0.03	0.20	34.09	94.66	stack-6	3.610	1.034	0.483	9.517
stack-7	42.48	0.24	0.59	0.38	17.94	3.78	0.13	0.07	0.21	35.56	98.90	stack-7	3.697	0.994	0.472	9.528
stack-8	42.39	0.43	0.56	0.33	18.84	4.25	0.15	0.09	0.25	36.23	100.75	stack-8	3.610	1.022	0.519	9.481
stack-9	42.14	0.39	1.66	0.39	18.21	4.04	0.20	0.08	0.36	35.62	99.08	stack-9	3.655	1.005	0.502	9.498
stack-10	43.82	0.36	2.11	0.41	17.70	3.67	0.42	0.10	0.17	36.07	100.43	stack-10	3.763	0.968	0.451	9.549
Average	41.66	0.35	1.66	0.40	18.41	4.04	0.19	0.08	0.28	35.50	98.69	Average	3.624	1.020	0.503	9.497
Minimum	39.80	0.21	0.56	0.28	17.16	3.55	0.11	0.03	0.17	34.09	94.66	Minimum	3.480	0.963	0.451	9.414
Maximum	43.82	0.45	4.27	0.59	19.89	4.67	0.42	0.10	0.51	36.80	102.25	Maximum	3.763	1.079	0.586	9.549
motor-1	43.32	0.26	0.76	0.36	20.80	3.61	0.08	0.10	0.12	37.89	104.81	motor-1	3.548	1.085	0.424	9.576
motor-2	39.52	0.64	2.26	0.41	19.40	4.05	0.25	0.16	0.28	35.04	97.08	motor-2	3.483	1.088	0.511	9.489
motor-3	40.59	0.57	2.89	0.58	19.26	3.59	0.19	0.28	0.60	35.39	98.00	motor-3	3.553	1.074	0.449	9.551
motor-4	37.21	0.20	2.98	0.25	19.18	3.57	0.13	0.21	0.19	33.55	92.69	motor-4	3.432	1.126	0.472	9.528
motor-5	38.11	0.94	7.09	0.27	17.42	3.18	0.53	0.18	0.34	32.73	90.71	motor-5	3.611	1.051	0.430	9.570
motor-6	38.32	0.30	1.75	0.16	20.09	2.42	0.08	0.15	0.47	34.46	94.74	motor-6	3.472	1.159	0.314	9.686
motor-7	37.55	0.17	1.92	0.30	19.44	2.75	0.13	0.10	0.38	33.69	92.80	motor-7	3.470	1.144	0.364	9.636
motor-8	38.72	0.36	5.14	0.27	18.44	3.11	0.09	0.09	0.24	33.73	93.28	motor-8	3.565	1.081	0.410	9.590
motor-9	39.25	0.15	0.49	0.28	19.63	3.07	0.09	0.11	0.18	34.80	96.06	motor-9	3.506	1.116	0.393	9.607
motor-10	38.28	0.22	0.76	0.37	18.44	3.62	0.11	0.07	0.18	33.63	93.15	motor-10	3.521	1.080	0.478	9.522
Average	39.09	0.38	2.60	0.33	19.21	3.30	0.17	0.15	0.30	34.49	95.33	Average	3.516	1.100	0.425	9.575
Minimum	37.21	0.15	0.49	0.16	17.42	2.42	0.08	0.07	0.12	32.73	90.71	Minimum	3.432	1.051	0.314	9.489
Maximum	43.32	0.94	7.09	0.58	20.80	4.05	0.53	0.28	0.60	37.89	104.81	Maximum	3.611	1.159	0.511	9.686

propeller-1	44.70	0.70	2.49	0.51	18.24	4.57	0.18	0.17	0.24	37.13	103.60	propeller-1	3.710	0.964	0.543	9.457
propeller-2	44.11	0.53	1.97	0.50	20.03	4.75	0.22	0.09	0.30	38.07	105.89	propeller-2	3.569	1.032	0.551	9.449
propeller-3	42.85	0.57	5.51	0.50	18.12	4.58	0.42	0.25	0.47	36.07	100.58	propeller-3	3.657	0.985	0.560	9.440
propeller-4	45.62	0.29	0.35	0.71	18.45	5.30	0.07	0.07	0.10	37.95	106.11	propeller-4	3.689	0.950	0.615	9.385
propeller-5	44.34	0.42	1.82	0.75	15.63	4.50	0.11	0.34	0.43	35.16	98.61	propeller-5	3.881	0.871	0.564	9.436
propeller-6	45.47	0.33	0.54	0.46	16.54	4.33	0.09	0.14	0.14	36.33	101.68	propeller-6	3.861	0.894	0.527	9.473
propeller-7	45.51	0.69	5.16	0.64	16.31	3.56	0.33	0.08	0.58	36.00	100.56	propeller-7	3.919	0.895	0.438	9.562
propeller-8	46.41	0.49	1.50	0.59	16.02	4.20	0.10	0.14	0.52	36.45	102.13	propeller-8	3.931	0.864	0.510	9.490
propeller-9	43.30	0.33	1.76	0.35	15.12	4.83	0.13	0.09	0.40	34.35	96.51	propeller-9	3.867	0.860	0.619	9.381
propeller-10	43.34	0.09	0.36	0.82	15.21	4.09	0.04	0.06	0.23	34.25	95.97	propeller-10	3.903	0.872	0.529	9.471
Average	44.56	0.44	2.15	0.58	16.97	4.47	0.17	0.14	0.34	36.18	101.16	Average	3.799	0.919	0.546	9.454
Minimum	42.85	0.09	0.35	0.35	15.12	3.56	0.04	0.06	0.10	34.25	95.97	Minimum	3.569	0.860	0.438	9.381
Maximum	46.41	0.70	5.51	0.82	20.03	5.30	0.42	0.34	0.58	38.07	106.11	Maximum	3.931	1.032	0.619	9.562

표 2. 연돌 흡착물에 대한 2 차 전자현미 분석결과

Oxide	Formula (Al4(OH)10(SO4)4(H2O))														
Samples	Al2O3	Na2O	SiO2	MgO	SO3	Fe2O3	Cr2O3	Cl*	H2O#	Total	Samples	Al	S	Cl	OH
stack2-1	44.25	1.25	0.41	0.35	19.76	0.15	0.22	3.96	32.80	101.09	stack2-1	4.056	0.961	0.516	9.484
stack2-2	43.48	1.12	0.18	0.34	19.53	0.22	0.20	4.05	32.23	99.66	stack2-2	4.046	0.964	0.537	9.463
stack2-3	43.54	1.81	0.12	0.42	19.60	0.34	0.28	3.88	32.46	100.03	stack2-3	4.035	0.964	0.509	9.491
stack2-4	43.65	7.79	0.07	0.44	17.86	0.09	0.17	4.57	31.18	97.26	stack2-4	4.172	0.906	0.594	9.406
stack2-5	45.28	2.21	0.08	0.41	18.38	0.15	0.16	4.07	32.51	100.47	stack2-5	4.180	0.901	0.531	9.469
stack2-6	46.39	1.63	0.29	0.57	17.28	0.05	0.12	5.23	31.86	100.88	stack2-6	4.293	0.848	0.689	9.311
stack2-7	44.92	1.18	3.61	0.62	20.72	0.56	0.19	3.27	34.14	103.76	stack2-7	3.999	0.979	0.414	9.586
stack2-8	44.21	0.98	0.73	0.48	21.60	0.31	0.12	3.32	34.13	103.65	stack2-8	3.935	1.020	0.421	9.579
stack2-9	46.18	0.96	0.20	0.57	18.88	0.33	0.10	3.32	33.64	102.43	stack2-9	4.167	0.904	0.427	9.573
stack2-10	44.63	0.79	0.45	0.47	21.18	0.17	0.11	3.68	33.89	103.63	stack2-10	3.979	1.002	0.468	9.532
Average	44.65	1.97	0.61	0.47	19.48	0.24	0.17	3.93	32.88	101.29	Average	4.086	0.945	0.511	9.489
Minimum	43.48	0.79	0.07	0.34	17.28	0.05	0.10	3.27	31.18	97.26	Minimum	3.935	0.848	0.414	9.311
Maximum	46.39	7.79	3.61	0.62	21.60	0.56	0.28	5.23	34.14	103.76	Maximum	4.293	1.020	0.689	9.586

그 결과 대부분의 전자현미 분석결과가 알려진 바스알루미나이트의 화학식과 매우 유사하여 나머지 3 시료에 대해서도 같은 방법으로 시료를 준비하여 추후 재분석할 계획이다. 흡착물에 대한 전자현미분석 결과는 4 개 시료 모두 **basaluminte** 이며 이상적인 **basaluminite** 와는 달리 염소가 일부 수산기를 치환하고 있다는 것이 특이하다.

7. FT-IR

4 개 흡착물에 대한 FT-IR 분광분석 결과는 H₂O, SO₄, Al₂O₃ 의 존재를 지시하며 (그림 7) 이물질이 다소 포함되어 있음에도 불구하고 알려진 순수 **basaluminite** 의 FT-IR 결과와 일치한다. 특이한 점은 제어기의 흡착물에 CH₂ 가 나타나며 나머지 3 개 흡착물에도 양은 더 작지만 CH₂ 가 검출된다. 감마 알루미나의 경우 파장번호 약 1250 부터 400 cm⁻¹ 까지 두꺼운 피크를 보이는 것이 특징이지만 조사된 흡착물에 나타나지 않으며 이는 상당량의 감마알루미나가 존재할 가능성이 없음을 지시한다.

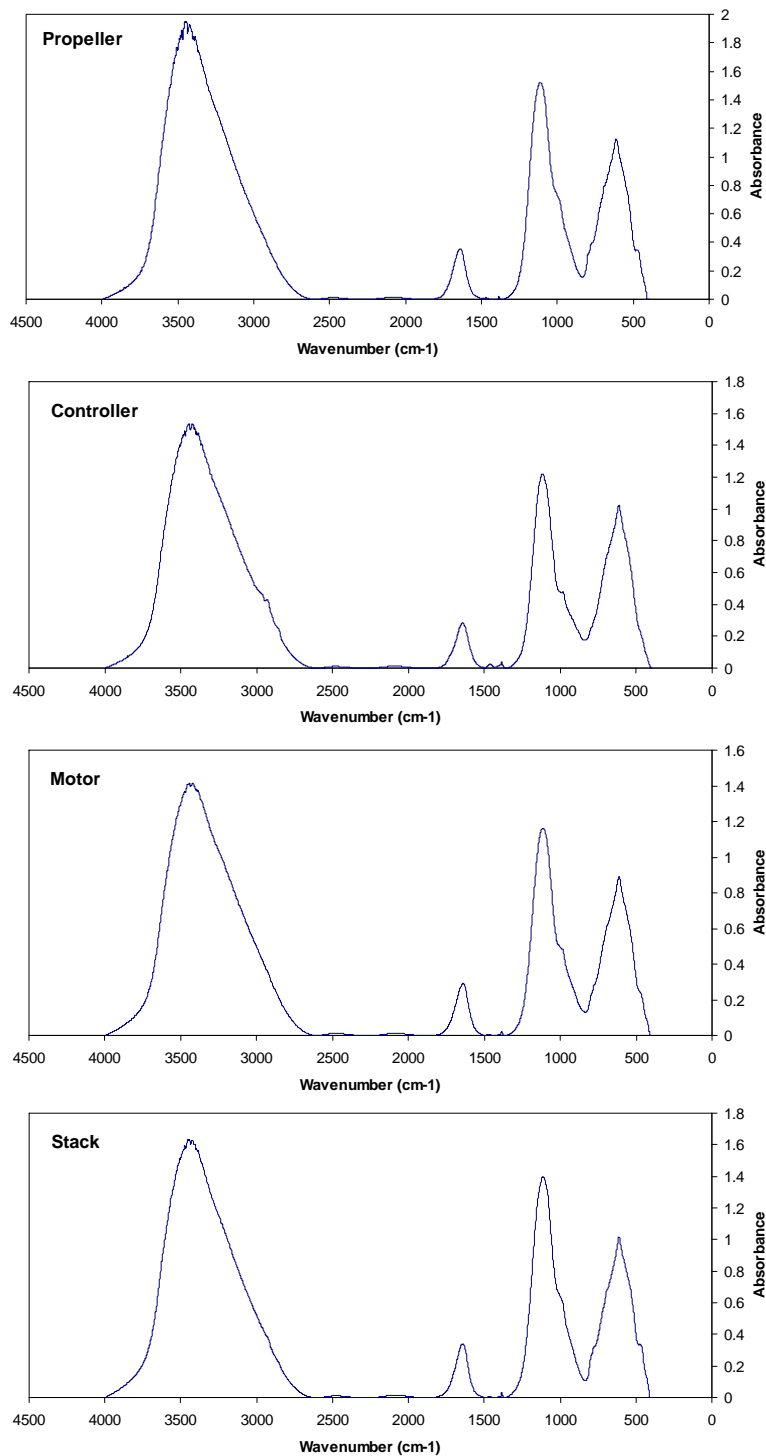


그림 7. FT-IR 분광분석결과 (왼쪽부터 O-H stretching, O-H bending, SO₄ stretching, Al-O stretching vibration). Controller 에 작지만 명백한 CH₂ 가 나타난다.

8. 기존자료들과 비교

Tien (1968)과 Sunderman (1969)이 보고한 basaluminite 는 전자의 경우 43.8-44.8 wt% Al_2O_3 , 17 wt% SO_3 , 32.8-34.2 wt% H_2O (추정치), 후자의 경우 43.77-44.08 wt% Al_2O_3 , 15.27-16.72 wt% SO_3 , 36.27-38.58 wt% H_2O (추정치)를 가지며 이는 천안함과 어뢰에서 채취한 흡착물과 유사하다. 이 두 참고문헌에 보고된 basaluminite 의 경우 자연적으로 형성된 것이며 결정질이다. Tien (1968)의 열처리 하지 않은 basaluminite 의 IR 분석결과와 천안함 및 어뢰 흡착물의 IR 결과도 서로 일치한다. Tien (1968)의 차등열분석 결과도 합동조사단의 열처리 실험과 유사한 양상을보이나 변곡점의 온도가 천안함 흡착물의 경우 더 낮게 나오며 이는 흡착물이 비결정질 basaluminite 이기 때문인것으로 보인다.

9. Basaluminite 의 산출 의미

화학식으로 보듯이 basaluminite 의 형성은 알루미늄과 황산 그리고 소량의 염소를 필요로 한다. 이런 화학환경은 어뢰 폭발물에 황과 염소가 없었다면 천안함 내부에 적재되어 있던 알루미늄 황산염같이 알루미늄과 황을 포함하고 있는 여러 화공약품이나 천안함의 무기의 추진제에 있던 염소가 유출되어 알루미늄 합금 및 해수와 반응한 결과 형성될수 있다. 황과 염소의 기원에 대한 보다 자세한 조사가 필요하다.

References

- Pei-Lin Tien, 1968. Hydrobasaluminite and basaluminite in cabaniss formation (middle Pennsylvanian), Southeastern Kansaa. The American Mineralogist, Volume 53, 723-732.
- Jack A. Sunderman, 1969. Hydrobasaluminite from Shoals, Indiana. The American Mineralogist, Volume 54, 1363-13

