

# 합성 페리하이드라이트 및 슈워트마나이트의 용해도와 상대적 안정성

박미선<sup>1</sup>, 유재영<sup>2</sup>

강원대학교 지질학과 ( <sup>1</sup>pms@geology.kangwon.ac.kr, <sup>2</sup>jyu@geo-korea.net )

## 1. 서론

철 광물은 지표 환경에서 가장 흔히 침전되는 광물중의 하나이다. 철 광물은 매우 다양한 지표 환경 시스템에서 침전되는데 (Schwertmann, and Taylor, 1989), 이 중 산성 배수에 의해 오염된 토양, 하천 및 지하수 시스템 등 폐광 지역의 환경 문제와 연관된 시스템들이 최근 주목받고 있다 (Singh et al., 1997). 이들 시스템의 환경 지구화학적 성격은 산성 배수에 의한 오염 정도와 오염물의 행동 양식에 따라 결정되며, 이 때 오염물의 행동 양식은 침전되는 철 화합물의 종류와 양에 따라 크게 좌우된다 (Yu, 1996). 따라서, 이들 시스템의 수질 및 생태계 보호를 위해서는 산성 배수의 화학 조성에 대한 자세한 정보뿐만 아니라, 침전되는 철 광물의 정확한 감정 그리고 이들 광물의 용해도 및 안정성에 대한 충분한 자료를 확보하여야 한다. 그러나, 많은 연구자들의 노력에도 불구하고 산성광산 배수에 의해 오염된 시스템에서 가장 흔히 관찰되는 침전물들인 페리하이드라이트 (ferrihydrite), 슈워트마나이트 (schwertmannite)의 용해도 및 상대적 안정성은 정확히 밝혀지지 않고 있다. 이러한 이유로 산성 배수에 의해 오염된 시스템의 기술, 해석 및 변화 예측과 이 결과를 이용한 시스템의 수질 및 생태계 보존 대책은 많은 문제점을 내포하게 되었다. 이와 같은 문제점들을 극복하기 위해서는 필연적으로 이들 광물들의 용해도와 상대적 안정성을 보다 정확히 평가하여야 한다. 따라서, 이 연구에서는 1) 페리하이드라이트와 슈워트마나이트의 합성을 통해 좀 더 정확하고 신뢰성 있는 용해도 상수를 구하고, 2) 이들간의 상대적 안정성을 기술하는데 목적을 두고 있다.

## 2. 연구 및 실험방법

슈워트마나이트는 Bigham et al. (1990)의 방법을 변형하여 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.02M FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 섞은 후 60°C에서 12분간 반응시켜 25°C의 항온 수조에서 보관하였다. 이 때 비커에 같은 농도, 같은 부피의 상기 용액을 넣고 일정한 시간이 경과한 후 용액과 침전물 시료를 함께 채취하였다. 채취된 용액 시료는 0.1μm의 미세 공극 여과기를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액의 일부는 목적에 따라 HCl을 이용하여 산 처리를 하였으며, 여과만을 한 용액과 여과 및 산 처리한 용액은 각각 산 세척한 60ml 날젠 (Nalgene)병에 담아 보관하였다.

2-회절선 및 6-회절선 페리하이드라이트는 Eggleton and Fitzpatrick (1988)의 방법을 변형하여 합성하였다. 2-회절선 페리하이드라이트는 0.025M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 0.375M NaOH를 5:1의 비율로 잘 섞어 합성하였고, 6-회절선 페리하이드라이트는 75°C 증류수에 용해시켜 만든 0.025M Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O를 실온에서 13분 동안 방치시킨 후 얼음물로 급랭시킨다. 이 용액을 25°C로 유지시키면서 침전이 일어날 때까지 기다린 후 침전이 일어나지 않으면 0.375M NaOH를 첨가하여 pH를 조절하였다. 2-회절선, 6-회절선 페리하이드라이트로부터 얻은 시료는 각 분석 목적에 따라 슈워트마나이트와 같은 방법으로 처리·보관하였고, 모든 침전물들은 50°C에서 건조시켰다.

합성 용액 및 침전물 용액 시료의 화학조성은 IC, ICP-AES, AAS를 이용하여 분석하였고, 침전물 시료는 열분석, X-선 회절 분석을 실시하였다. 분석된 합성 용액의 화학조성으로부터 침전물과 공존하는 용액 내 각 화학 종의 분포와 활동도를 계산하고 이를 바탕으로 해당 침전물들의 용해도와 안정성을 계산하기 위해 MINTEQA2 (Allison et al., 1991)를 이용하여 평형 모델링을 실시하였다.

### 3. 결과 및 토의

합성 실험으로부터 얻은 침전물들의 광물 감정은 X-선 회절 분석을 통해 확인하였다. 그 결과 P2F-4h 시료를 제외하고는 모두 순수한 페리하이드라이트 또는 슈워트마나이트로만 구성되어 있음이 확인되었다.

시료 내 포함되어있는 물의 종류와 그 양을 알아보기 위해 시차열분석을 실시하였다. 6-회절선 페리하이드라이트 (시료번호: P6F-#h)는 62~66°C에서 흡착수의 방출로 인한 흡열 반응을 하며 전체 무게 중 19.5~24.5%의 무게 감소를 보인다. 일반적으로 순수한 페리하이드라이트는 적철석으로 전이되면서 뚜렷한 발열 피크를 보이는 것으로 알려져 있다 (Chukhrov et al., 1973; Schwertmann, 1979, Carlson and Schwertmann, 1981). 침철석이 관찰되는 P2F-4h 시료를 제외한 2-회절선 페리하이드라이트 침전물들은 전체 25.6~28%의 무게 감소를 보이고, 66~69°C에서 흡착수의 기화로 인한 흡열 반응을 보이며, 354~365°C에서 적철석으로 전이되는 발열 반응을 나타낸다. 6-회절선 페리하이드라이트와 2-회절선 페리하이드라이트의 TG 곡선을 보면 흡착수로 인한 무게 감소가 연속적으로 일어나기보다 두 단계에 걸쳐 일어나는 것으로 보이는데, 이는 페리하이드라이트내 적은 양의 구조수 OH<sup>-</sup>가 포함되어 있음을 나타내는 것으로 생각되어진다. OH<sup>-</sup>가 포함되어져 있는 광물을 DTA상에서 구별, 감정하기는 어려우나 X-선 회절 분석 결과와 결부시켜 보면 침철석내 OH<sup>-</sup>의 방출로 인한 peak가 아니라는 것을 알 수 있다. 슈워트마나이트 침전물은 전체적으로 21.8~23.5%의 무게 감소를 보이고, 91~163°C에 걸쳐 넓은 흡열 피크를 보이며, 또한 SO<sub>3</sub> 가스의 방출로 인한 흡열 반응은 612~617°C에서 일어난다.

침전물의 화학 분석치와 H<sub>2</sub>O(+) 중량 % (시차 열분석 결과 TG 곡선으로부터 120°C 이상에서 감량되는 양)를 가지고 화학식을 계산하였다. 그 결과 6-회절선 페리하이드라이트는 P6F-4h에서부터 P6F-48h까지 순서대로 Fe<sub>2</sub>O<sub>2.71</sub>(OH)<sub>0.59</sub> · 1.19H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2.7</sub>(OH)<sub>0.60</sub> · 1.24H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2.74</sub>(OH)<sub>0.52</sub> · 1.07H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2.73</sub>(OH)<sub>0.55</sub> · 1.07H<sub>2</sub>O로 계산되었고, 2-회절선 페리하이드라이트는 P2F-12h ~ 48h에 대해 각각 Fe<sub>2</sub>O<sub>2.62</sub>(OH)<sub>0.77</sub> · 1.48H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2.48</sub>(OH)<sub>1.04</sub> · 1.54H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>2.25</sub>(OH)<sub>0.90</sub> · 1.37H<sub>2</sub>O로 계산되었다. 이 둘을 평균적으로 계산하면 Fe<sub>4</sub>(O, OH, H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>으로 Eggleton and Fitzpatrick(1988)이 결정한 Fe<sub>4.5</sub>(O, OH, H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>와 크게 다르지 않음을 알 수 있다. 이 연구에서 침전된 슈워트마나이트의 화학식은 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4.16</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.92</sub> · 6.74H<sub>2</sub>O, Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4.18</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.91</sub> · 6.89H<sub>2</sub>O로 나타낼 수 있으며, Bigham et al.(1996)이 발표한 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8-2x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 1.75)와 Yu(1997)가 발표한 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4.5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.75</sub> · 17.3H<sub>2</sub>O, Yu et al.(1999)에 의해 제시된 화학식 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8-2x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> · nH<sub>2</sub>O (1.74 ≤ x ≤ 1.86, 8.17 ≤ n ≤ 8.62)로부터 상당히 다른 값을 보인다.

합성 실험으로부터 채취된 용액의 화학조성으로부터 반응에 참여하는 성분들의 농도를 시간에 따라 살펴보면 다음과 같다. 모든 페리하이드라이트는 침전 직후 침전물과 용액이 평형 상태에 도달했음을 보이고, 슈워트마나이트의 합성 실험은 침전 후 72시간이 경과한 다음에 슈워트마나이트와 합성 용액이 평형에 도달했음을 보인다. 따라서 평형이 확인된 시료를 대상으로 각 광물의 정확한 용해도를 구할 수 있다. 페리하이드라이트와 슈워트마나

이트에 대한 용해도 상수식을 각각 정리하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$pFe = 3 pH + pK_f \quad (1)$$

$$pFe = \frac{(12-x)}{4} pH - \frac{x}{8} pSO_4 + \frac{pK_s}{8} \quad (2)$$

Figure 1은 계산된 합성 용액의 pH와 pFe, 그리고 식 (1) 및 (2)가 나타내는 용해도선들을 도시한 것이다. 이 때  $pSO_4$ 는 일정한 값을 갖는다 가정하였고 그 값을 슈워트마나이트 실험 용액에 대한 평균값으로 결정하였다. Figure 1에서 식 (1) 및 (2)에 의한 용해도선이 모든 합성 실험 용액을 포화 내지 과포화하기 위해서는 슈워트마나이트의 용해도 상수,  $pK_s$ 가 -6.88 이어야 하고, 6-회절선과 2-회절선 페리하이드라이트는 각각 -4.98 ( $pK_{6f}$ )과 -4.56 ( $pK_{2f}$ )이 되어야 함을 나타낸다. 슈워트마나이트의 용해도 상수에 대해서는 Bigham et al. (1990)이  $pK_s = -18.0 \pm 2.5$ 를, Yu (1997), Yu et al. (1999)이  $pK_s = -10.5 \pm 2.5$ 의 값을 제시하였다. 그러나 이들은 모두 자연수 시료로부터 얻은 값이기 때문에 슈워트마나이트 고유의 용해도 값이라 볼 수 없고, 이번 합성 실험 결과 얻어진  $pK_s = -6.88$ 이 보다 정확한 값을 나타내는 것이라 볼 수 있을 것이다. 한편, 계산된 페리하이드라이트의 용해도 상수는 Nordstrom et al. (1990)이 제시한  $pK_f = -3 \sim -5$  범위 내에 포함됨을 알 수 있을 뿐만 아니라, Yu et al. (1999)이 제시한  $-4.3 \pm 0.5$ 와 매우 유사함을 알 수 있다. 이렇게 구한 용해도 상수에 따라 두 광물은 pH 6.75 이하에서 슈워트마나이트가, pH 6.75 이상에서 페리하이드라이트가 안정함을 알 수 있다.

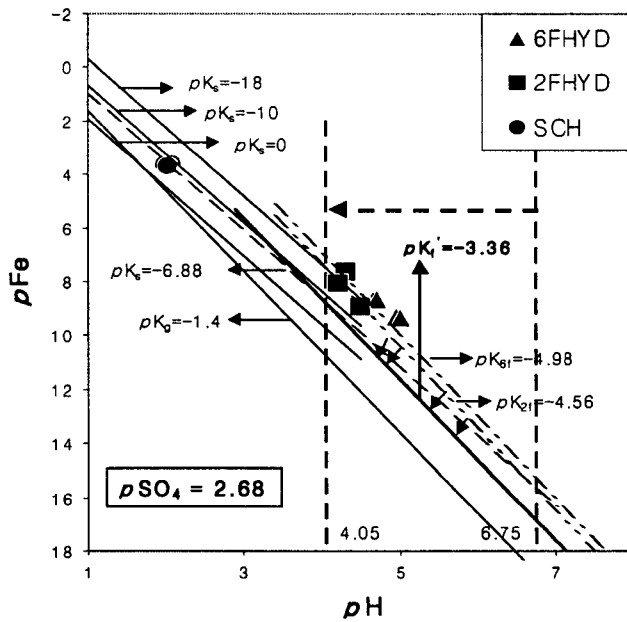


Figure 1. The solubility line and stability boundaries between schwertmannite and ferrihydrite on pH-pFe diagram (6FHYD = 6-line ferrihydrite, 2FHYD = 2-line ferrihydrite, SCH = schwertmannite).

그러나, 평형 상태에서 침전된 순수한 페리하이드라이트의 pH는 4.13에서 5.20의 범위에 걸쳐 나타난다. 이 범위에서 페리하이드라이트가 침전하려면 두 광물의 안정 영역 기준이 pH 6.75에서 4.05로 낮아져야 한다.

따라서, pH가 4.05일 때 두 광물의 안정 경계가 유지되기 위해서는 페리하이드라이트의 용해도 상수가 좀 더 낮은 -3.36의 값을 가져야 한다.

#### 4. 결론

페리하이드라이트는 결정도에 상관없이 합성 직후 침전과 동시에 평형을 이루는 반면, 슈워트마나이트는 합성 후 72시간이 경과한 뒤 평형에 도달함을 보인다. X-선 회절 분석과 광물 시차 열 분석 결과 침철석이 관찰되었다. 이는 용액의 pH와 그 밖의 다른 요인들의

영향으로 페리하이드라이트나 슈워트마나이트가 침철석으로 전이된 것으로 보인다.

침전물의 화학분석 결과 6-회절선 페리하이드라이트의 화학식은  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.71}(\text{OH})_{0.59} \cdot 1.19\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.7}(\text{OH})_{0.60} \cdot 1.24\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.74}(\text{OH})_{0.52} \cdot 1.07\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.73}(\text{OH})_{0.55} \cdot 1.07\text{H}_2\text{O}$ 로 나타내었고, 2-회절선 페리하이드라이트는  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.62}(\text{OH})_{0.77} \cdot 1.48\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.48}(\text{OH})_{1.04} \cdot 1.54\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_{2.25}(\text{OH})_{0.90} \cdot 1.37\text{H}_2\text{O}$ 로 계산되었으며 슈워트마나이트는  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.16}(\text{SO}_4)_{1.92} \cdot 6.74\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{4.18}(\text{SO}_4)_{1.91} \cdot 6.89\text{H}_2\text{O}$ 로 결정되었다.

평형상태일 때 침전한 단일 광물로부터 용해도 상수를 계산하였다. 6-회절선 페리하이드라이트와 2-회절선 페리하이드라이트는 각각  $-4.98$  ( $pK_{6f}$ )과  $-4.56$  ( $pK_{2f}$ )의 용해도 상수 값을 보이고, 슈워트마나이트는  $-6.88$  ( $pK_s$ )의 값을 보인다. 페리하이드라이트와 슈워트마나이트의 상대적 안정 경계는 pH 4.10이하가 기준이 되며, 이에 따른 페리하이드라이트의 용해도 상수,  $pK_f'$ 는  $-3.36$ 으로 낮아질 것으로 보인다.

## 5. 참고문헌

- Allison, J. D., Brown, D. S. and Movo-Gradac, K. J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual, EPA/600/3-91/021.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E., (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 2743-2758.
- Carlson, L. and Schwertmann, U., (1981) Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 421-429.
- Chukrov, F. V., Zvyagin, B. B., Gorshkov, A. I., Ermilova, L. P., and Balashova, V. V., (1973) Ferrihydrite, *Izvestiya. Akad. Nauk. SSR, Ser Geology*, 4, 23-33.
- 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.
- Nordstrom, D. K. et al., (1990) Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems II*; ACS Symposium Series, 416, 398-413.
- Schwertmann, U., (1979) Is there amorphous Fe-oxide in soils?, *Agron. Abstr. Am. Soc. Agron.*, 228-229.
- Schwertmann, U. and Taylor, R. M., (1989) Iron Oxides, *Minerals in Soil Environments*, 1, 379-438.
- Singh B., Harris P. J. and Wilson M. J., (1997) Geochemistry of Acid Mine Waters and the Role of Micro-Organisms in Such Environments: A Review *Advances in GeoEcology*, 30, 159-92.
- Yu, J.-Y., (1996) Pollution of Osheepcheon creek by abandoned coal mine drainage in Dogyae area, eastern part of the Samcheok coal field, Kangwon-Do, Korea., *Environmental Geology*, 20, 286-299.
- Yu, J.-Y., (1997) Iron Hydroxide Minerals Precipitating from Acid Mine Drainage *Environmental Mineralogy*.
- Yu, J.-Y., Heo, B., Choi, I.-K., Cho, J.-P. and Chang, H.-W., (1999) Apparent solubilities

of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20), 3407-3416.