

코핀石(Coffinite)의 化學組成에 關한 研究

—美國 뉴멕시코州 우드로鑛山產 코핀石을 中心으로—

金 洙 鎮

Chemical composition of the Coffinite from the Woodrow Mine, New Mexico, U. S. A.

Soo Jin Kim

Abstract : Chemical analyses by electron microprobe indicate that the well-crystallized botryoidal coffinite with radial fibrous structure from the Woodrow Mine, New Mexico, U. S. A. has the formula $(U_{0.85}Ca_{0.14})(Si_{0.86}P_{0.11}Al_{0.06}V_{0.02})O_2(OH)_4$, or ideally $(U, Ca)(Si, P)O_2(OH)_4$. It can be more simply designated as ideal formula $USiO_2(OH)_4$. This new formula is proposed for the coffinite.

1. 序 論

코핀石 (Coffinite)은 1956년에 Stieff, Stern 및 Sherwood에 의하여 colorado州 Mesa郡의 La Sal No. 2 鑛山에서 發見 命名된 以來 다른 여러곳에서도 이 鑛物의 產出이 報告되었다.

코핀石은 熱水鑛床, 堆積鑛床, 表成鑛床, 堆積變成鑛床 및 火山噴氣性鑛床 등에서 產出된다. 코핀石을 함유하고 있는 熱水鑛床에서는 우라니나이트, 黃鐵石, 閃亞鉛石, 黃銅石, 白鐵石, 부르자이트, 코발타이트, 유비철석, 白鐵石, 方鉛石, 炭酸鹽鑛物, 카리長石, 重晶石, 티에마나이트, 클라우스탈라이트, 辰砂, 사프롤라이트, 퓌링사이트, 밀러라이트, 폴리다이나마이트, 自然銀, 엠플렉라이트, 램멜스버가이트, 테트라헤드라이트, 스말타이트, 스트로마니아라이트, 토라이트, 우라노라이트, 自然蒼鉛, 비스머시나이트, 赤鐵石, 데난타이트 등과 같은 鑛物들이 隨伴되고 있으며, 堆積鑛床에서는 코핀石이 硫砒鐵石, 閃亞鉛石, 磁硫鐵石, 白鐵石, 아나타제, 黑鉛, 針鐵石, 우라니나이트, 自然銅, 自然銀, 알코도나이트, 斑銅石, 硫銅石, 마우커라이트, 모더나이트, 니콜라이트, 램멜스버가이트, 孔雀石, 아다마이트 아나버자이트, 안트리라이트, 홀란다이드 등의 鑛物에 隨伴된다. 表成鑛床에서는 黃鐵石, 重晶石, 우라니나이트, 粘土鑛物 등이 코핀石에 隨伴된다.

코핀石은 저어콘과 同一한 結晶構造를 가지고 있다 (Ramdohr, 1961). 이 코핀石의 結晶構造는 아직 자세히 밝혀 지지는 않았지만 저어콘의 X線廻折像과 類似

한 X線廻折像을 보여준다는 事實로서 이를 알 수 있다. 코핀石은 대체로 膠質狀의 組織을 보여준다. 그러나 熱水鑛床에서는 때때로 微細한 結晶으로 產出되기도 한다. 이와 같은 예는 西獨 Schmieberg와 Hüttenberg (Ramdohr, 1961), 및 美國 Woodrow 鑛山에서 볼 수 있다.

코핀石의 化學式은 원래 $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ 로 表示되었으나 (Stieff等, 1956) 간략하게 $USiO_4$ 로 表示해 오고 있다 (Ramdohr, 1961) 그러나 코핀石 自體가 普通 너무 細粒質일 뿐만 아니라 大體로 不純物을 많이 함유하고 있어서 코핀石의 化學分析値는 상당한 多樣性을 보여주고 있다. 筆者가 美國 Utah州 Temple Mt. Colorado 의 Copper King 鑛山 및 La Sal NO. 2 鑛山, New Mexico州의 Woodrow 鑛山 等地에서 產出되는 코핀石을 電子顯微分析機를 使用하여 多數의 試料를 對象으로 分析한 바도 마찬가지였다.

이와 같은 化學組成의 變化的 主原因은 顯微鏡的 및 超顯微鏡的인 不純物 特히 炭質物에 起因한다는 것을 알아냈다. 그러나 한편 많은 分析 試料中 結晶度가 가장 높고 不純物의 含有가 적은 Woodrow 鑛山產 코핀石은 상당히 一定한 化學組成을 보여 주었다. 그래서 Woodrow 產코핀石에 對한 化學分析値로 부터 化學式을 誘導하여 본 結果 새로운 化學式을 確立하게 되었다.

2. 코핀石의 產出狀態

Woodrow 우라늄鑛山은 南 San Juan Basin 鑛化帶 東部の Laguna 우라늄 鑛山地帶 中央部에 位置하여 New Mexico Albuquerque 西쪽 約 45mile에 位置한다.

* 서울大學校 自然科學大學 地質學科

Hilpest와 Moench (1960)에 依하면 本 鑛床의 産出狀態는 다음과 같다. Woodrow 鑛床은 侏羅紀의 Morrison 層中에 發達된 거의 垂直의 主로 砂岩으로 構成된 鑛筒鑛床이다. 이 鑛筒의 深度는 約 230피트이고 最長直徑은 35피트이다. Morrison層의 Jackspile 砂岩으로 부터 Brushy Basin 세일 엠바까지도 鑛筒이 發達되어 있다.

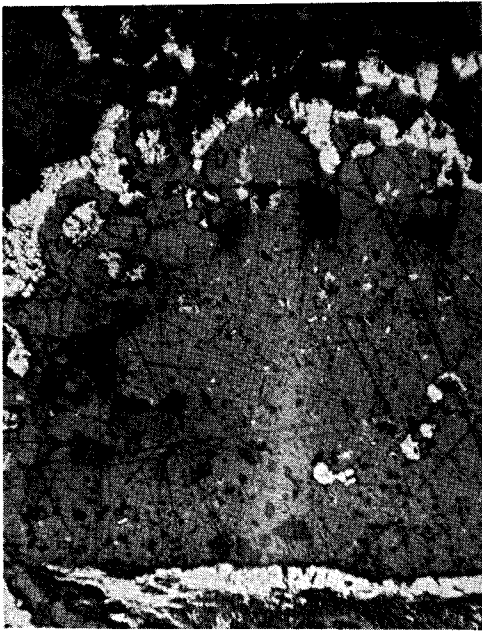
本 鑛床의 鑛石의 品位는 U_3O_8 1% 以上이며 이 地域의 다른 鑛床과는 달리 燐나늄의 含量이 낮다. 商品位 鑛石은 緣邊環狀部의 斷層에 따라 塊狀硫化 鑛物과 우라늄 鑛物이 發達되어 있는 鑛筒上部에서 産出된다. 그러나 鑛筒의 中心部는 貧鑛帶이다. 商品位鑛石이 局部的으로 鑛筒으로 부터 바깥 母岩속으로 수피트 延長 發達되기도 한다. 鑛筒 下部의 鑛石은 低品位이지만 그 中心部에도 鑛石이 存在한다. 環狀 斷層에 依하여 發達되어 있는 富鑛體는 裂隙充填에 依한 것이라기 보

다는 交代作用에 依하여 形成되었으며, 塊狀 硫化鑛體는 地층의 殘留構造를 保存하고 있으며 高品位 鑛石은 地층과 裂隙의 交叉 構造에 支配되어 形成된 boxwork 구조를 보여 주기도 한다(Moench, 1962).

3. 鑛石顯微鏡觀察

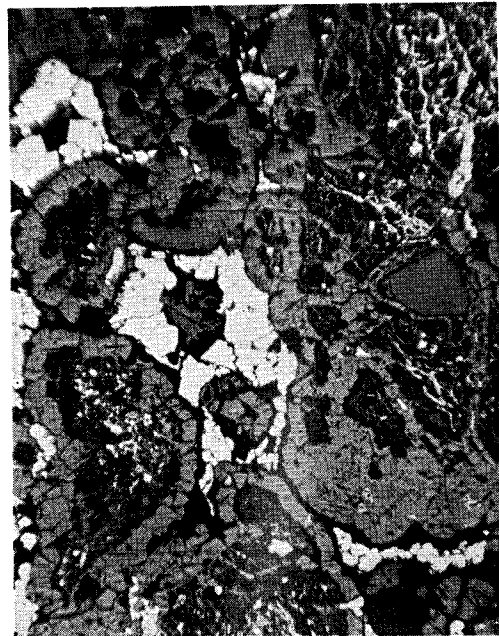
本 Woodrow 鑛山 우라늄鑛石은 50피트 깊이까지 部分的으로 酸化되어 있다(Moench, 1962). 그러나 本 研究에 使用된 鑛石은 酸化되지 않은 試料였으며 主로 우라니나이트, 코핀石, 코발타이트, 黃鐵石, 黃銅石, 白鐵石, 閃亞鉛石, 方鉛石, 부르자이트, 重晶石, 炭酸鹽鑛物 및 炭質物로 構成되어 있었다.

코핀石과 우라니나이트는 대체로 膠質狀 組織을 보여준다. 腎臟狀의 外形을 가진 鑛物의 가장 外廓部에서는 코핀石이 直交 니콜下에서 뚜렷한 異方性을 보여 주며 둥근 표면에 對하여 垂直方向으로 纖維狀의 結晶



0 1cm(×70)

Fig. 1. Photomicrograph of the uranium ore from the Woodrow Mine, New Mexico, U.S.A. Note the colloform homogenous coffinite (grey) on the margin and impurity-rich coffinite (dirty grey) in the central part. White: cobaltite; dark grey (upper left corner): barite. Polished section.



0 1cm(×70)

Fig. 2. Photomicrograph of the uranium ore from the Woodrow Mine, New Mexico, U.S.A. Note the colloform coffinite (grey). Dark grey: mudstone fragment. White large grains: pyrite; Veinlets (upper right): cobaltite and pyrite. Homogeneous triangular grain (grey): quartz. Polished section.

들이 放射狀으로 發達되어 있다.

이 部分은 顯微鏡下에서의 觀察에 依하면 不純物이 含有되어 있지 않다. 그러나 이 部分을 除外한 다른 部分에서는 大體로 炭質物 硫化鹽 및 珪酸鹽鑛物들이

微粒으로 含有되어 있다(그림 1, 2).

코발타이트와 黃鐵石은 普通 코핀石 사이의 空間에서 産出되고 있으나 때로는 코핀石 内部에도 含有되어 있다. 부르자이트는 코핀石 內에 含有되어 産出된다.

黃銅石은 炭質物內에 鑛染되어 있다. 重晶石은 高品位 우라늄 鑛石에 主로 많이 含有되어 있는데 다른 鑛物들이 生成되고 난 후에 空間을 充填하면서 晶出된 組織을 보여 준다.

不純物을 많이 含有하고 있는 코핀石은 主로 既存鑛物들을 交代하면서 生成되었으며 本 研究에서 主로 分析한 結晶度가 높은 코핀石은 그 組織으로 보아 코핀石 生成 末期에 溶液으로 부터 直接沈澱하여 生成된 것으로 보인다. 그러나 이 코핀石이 膠質狀組織을 보여 주는 것으로 보아 콜로이드 狀態로 沈澱된 후 二次的으로 再結晶作用을 받아 部分的으로 結晶度가 높게

되었을 可能性도 있다. 그러나 比較的 큰 柱狀乃至 纖維狀 코핀石은 溶液으로 부터 直接 晶出된 것으로 보인다.

3. 化學組成

顯微鏡下에서 觀察되는 여러 코핀石 中에서 위에서 言及한 바와 같이 不純物이 含有되지 않은 것으로 보이는 膠質狀 組織을 보여주는 部分에 對하여 電子顯微 分析機를 利用하여 化學分析을 實施하였다.

總 10個 試料에 對하여 各各 3個의 分析值를 平均하여 取한 分析結果는 table. 1과 같다.

Tab. 1. Chemical analyses of coffinite from the Woodrow Mine, New Mexico, U. S. A.

Sample	UO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	CaO	FeO	PbO	H ₂ O	Totale
1	66.16	16.14	1.45	1.93	0.66	2.27	0.58	0.39	10.41	100.00
2	68.05	14.30	0.82	3.18	0.84	2.46	0.22	1.05	9.07	100.00
3	69.98	14.14	0.98	2.01	0.55	2.25	0.31	0.48	9.60	100.00
4	67.65	16.21	0.79	1.85	0.57	2.25	0.40	0.26	10.02	100.00
5	68.50	12.90	0.57	2.07	0.55	2.28	0.26	0.27	12.61	100.00
6	66.17	15.93	0.77	2.08	0.62	2.40	0.27	0.31	11.45	100.00
7	66.89	14.94	0.81	2.56	0.67	2.47	0.16	0.33	11.18	100.00
8	66.72	16.15	0.68	2.55	0.73	2.57	0.19	0.26	10.14	100.00
9	68.43	15.41	0.64	1.45	0.54	2.05	0.23	0.21	11.03	100.00
10	66.32	16.30	0.71	2.09	0.69	2.35	0.34	0.20	11.00	100.00
Average	67.49	15.24	0.79	2.18	0.64	2.34	0.30	0.38	10.65	100.00

以上的 分析值들을 比較해 보면 大體로 서로 비슷한 化學組成을 보여 주고 있다. H₂O의 값은 金屬元素들의 酸化鹽 값과 總合計와의 差異가 있다. 코핀石에 含有되어 있는 H₂O는 Stieff等 (1956)의 赤外線分光研究에 依하면 (OH)群으로 存在한다. Ca, Pb는 U를 置換하고

있고 P, Al, V은 Si를 置換하고 있는 것으로 解釋된다. 이와 같은 理論의 根據 위에 본 코핀石의 分析值로 부터 化學式을 誘導하면 다음과 같이 된다(Tab. 2 참조). (U_{0.85}Ca_{0.14}Pb_{0.01})_{1.00} (Si_{0.86}P_{0.11}Al_{0.06}V_{0.02})_{1.05}O₂ (OH)₄, 理想的으로는 (U, Ca) (Si, P)O₂(OH)₄로 되고

Tab. 2. Number of atoms on the basis of 0=6.00 in the coffinite from the Woodrow Mine, New Mexico, U. S. A.

	wt. %	mol. prop.		atom. prop.	when 0=6.00
UO ₂	67.49	0.2499	U ⁴⁺	0.2499	0.848
SiO ₂	15.24	0.2986	Si ⁴⁺	0.2536	0.861
Al ₂ O ₃	0.79	0.0092	Al ³⁺	0.0184	0.062
P ₂ O ₅	2.18	0.154	P ⁵⁺	0.0308	0.105
V ₂ O ₅	0.64	0.0035	V ⁵⁺	0.0070	0.024
CaO	2.34	0.0417	Ca ²⁺	0.0417	0.141
FeO	0.30	0.0042	Fe ²⁺	0.0042	0.014
PbO	0.38	0.0017	Pb ²⁺	0.0017	0.006
H ₂ O	10.65	0.5917	H ⁺	1.1834	4.015
total	100.00		O ²⁺	1.7684	6.000

簡單히 表示하면 $USiO_2(OH)_4$ 로 된다.

5. 討 議

本 Woodrow 鑛山産 코핀石은 지금까지 알려진 코핀石 中에서 가장 結晶度가 높은 것 中의 하나이기 때문에 이의 化學組成에 對한 本研究로 부터 얻어진 以上의 化學式은 코핀石의 化學式으로 代表될 수 있을 것으로 생각된다. 過去의 다른 研究者들에 의한 分析值를 檢討해 보면 대개 不純物을 많이 含有하고 있는 試料를 使用하여 濕式分析法에 의하여 分析하였기 때문에 그 分析值 自體도 상당히 不定確하다. 大部分의 코핀石이 膠質溶液으로 부터 沈澱하여 生成되었고 또 一般적으로 炭質物 등 不純物을 많이 含有하고 있어서 本筆者가 여기서 다른 試料 以外의 다른 코핀石 試料에 對해서도 廣範한 分析을 해본 結果 亦是 多樣한 分析 結果를 보여 주고 있었다. 따라서 적어도 化學式을 誘導하기 爲한 化學分析에 使用되어도 좋은 試料는 가장 結晶度가 높고 不純物이 가장 적게 含有되어 있어야 할 것이다. 또한 地質時代가 오래된 코핀石은 대체로 메타믹트 狀態로 化해 있거나 또는 우라니아이트에 의하여 交代되어 있다. 이러한 觀點에서 볼때 研究에 使用된 Woodrow 鑛山産 코핀石은 이에 必要한 條件을 상당히 갖추고 있다고 생각된다. 따라서 筆者는 本研究로 부터 誘導한 化學式을 코핀石의 化學式으로 使用해도 좋다고 생각하는 바이다.

한편 코핀石은 저어콘의 構造와 유사한 構造를 가지고 있지만 化學組成으로 보아 저어콘($ZrSiO_4$)에 있어서 Zr이 U로 置換된 鑛物種 (Ramdohr, 1961) 또는 쏘로구마이트 (Thorogumite) ($(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$)에서

Si가 U에 의하여 置換된 鑛物種 (Stieff 등 1956)으로 생각할 수 없으며 새로운 化學式에서 보는 바와 같이 저어콘의 結晶構造에 있어서 Zr이 U로 置換되고 $\frac{1}{2}O$ 가 (OH)에 의하여 置換된 形式의 化學組成을 갖고 있다. 그러나 正確한 結晶構造는 單一結晶에 發見되어 이에 對한 X線 研究로서만이 밝혀질 것이다.

6. 結 論

지금까지 코핀石은 結晶度가 높고 純粹한 標本을 얻기 어려워서 그 化學組成이 不確實하게 알려져 와서 그 化學式도 不正確하게 表示되어 왔다. 그래서 지금까지 알려진 코핀石 中 가장 結晶度가 높은 標本中의 하나인 Woodrow 鑛山産 코핀石에 對하여 電子顯微分析機를 使用하여 化學組成에 關하여 研究한 結果 本코핀石은 化學式이 $(U, Ca)(SiP)O_2(OH)_4$, 簡單히는 $USiO_2(OH)_4$ 로 表示됨이 밝혀졌다. 本研究에 使用된 코핀石 試料는 상당히 純粹한 標本이기 때문에 이 새로운 化學式을 코핀石의 化學式으로 代表해도 좋을 것이다.

7. 謝 禮

本研究는 筆者가 "AID-SNU 大學院基礎科學計劃"에 의하여 1978年 3月부터 8월까지 美國 Harvard 大學校 地質科學科에서 滯留할 동안 이루어 졌다. 本研究에 使用한 鑛石 試料는 Harvard 大學校 C. Frondel 교수로부터 提供받았다. 本研究를 爲하여 資料와 함께 助言을 하여 준 C. Frondel 教授, H. D. Holland 教授, U. Petesen 教授에게 感謝하는 바이다. 또한 電子顯微分析에 있어서 技術的인 協力을 하여 준 D. Walker 博士에게도 感謝한다.

Reference

- FrondeL, C. (1958) Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. U. S. Geol. Surv. Bull. 1064.
 Moench, R. H. (1962) Properties and paragenesis of cooffinite from the Woodrow Mine, New Mexico. Am. Mineral. 47. 26-33.
 Ramdohr, P. (1961) Das Vorkommen von Coffinit in hydrothermalen Uranerzängen, besonders vom Co-Ni-Bi Typ. N. Jb. Miner.-Abh. 95, 313-324.
 Stieff, L. R., Stern, T. W and Sherwood, A. M. (1956) Coffinite, a uranous silicate with hydroxyl substitution: a new mineral. Am. Mineral. 41, 675-688.