

동남광산에서 발견된 신종광물 Zn-란시아이트(치무석)

Chimooite, a New Mineral from Dongnam Mine, Korea

최 현 수 (Hunsoo Choi)^{1*} · 김 수 진 (Soo Jin Kim)²

¹한국지질자원연구원 석유해저자원연구부

(Petroleum and Marine Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources,
Daejeon 305-350, Korea)

²서울대학교 지구환경과학부

(Division of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 151-740, Korea)

요약: 강원도 정선군의 동남광산에서 란시아이트(rancieite)의 Zn-단종인 신종광물이 발견되어 이 광물에 대하여 '치무석'(致武石, Chimooite)으로 명명하고 그 광물학적 특성을 보고하고자 한다. 치무석은 캄브리아기의 풍흔석회암층을 남북 내지는 북동 방향으로 관입한 능망간석과 황화광물로 형성된 열수광맥의 표층산화대의 산화망간 광물 중에서 발견되었다. 주로 미립의 판상 또는 침상 결정의 집합체로 산출되며, 큰 것은 약 0.2 mm까지 달하나 대부분 0.05 mm이하의 미세 결정체로 산출된다. 한 입자 내에서 중심부의 치무석에서 외각부의 란시아이트로 화학조성이 점이적으로 변한다. 치무석은 푸른빛을 띠는 흑색의 구상 또는 괴상의 집합체로 무광이며 흑갈색의 조흔색을 보인다. 한 방향의 뚜렷한 벽개를 가지며, 경도는 2.5~4이다. 반사현미경 하에서 치무석은 이방성이며 복굴절을 보여 적갈색의 내부반사색을 보인다. 치무석의 전자현미분석 시 분석위치에 따라 다양한 CaO와 ZnO의 분석값을 보이는데 이로 미루어 치무석과 란시아이트는 양이온 치환에 의한 완전고용체임을 알 수 있다. 치무석의 실험식은 7 Å 층상구조형 산화망간광물의 일반식인 $R_{2x}Mn^{4+}_{9-x}O_{18} \cdot nH_2O$ ($x = 0.81 \sim 1.28$, 평균 1.0)에 따라 계산하면 $(Zn_{0.78}Na_{0.15}Ca_{0.08}Mg_{0.01}K_{0.01})(Mn^{4+}_{3.98}Fe^{3+}_{0.02})_{4.00}O_9 \cdot 3.85H_2O$ 가 되며, 이상적으로는 $(Zn,Ca)Mn^{4+}_4O_9 \cdot 3.85H_2O$ 로 나타낼 수 있다. 이는 통상적인 스토이키오메트리 조성적인 $RMn_4^{4+}O_9 \cdot 4H_2O$ 와 잘 일치함을 알 수 있다. 치무석은 육방정계이고 단위포는 $a = 2.840 \text{ \AA}$, $c = 7.486 \text{ \AA}$ 이며 $a:c = 1:2.636$ 이다. 시차열분석에 의하면 65, 180, 690 and 1020°C에서 흡열반응을 보인다. 적외선 흡수분광분석에 의하면 445, 500, 1630 and 3400 cm^{-1} 의 파장에서 흡수대가 나타난다.

주요어: 신종광물, 치무석, 란시아이트, 완전고용체, 산화망간광물

ABSTRACT: A new mineral, Zn analogue of rancieite (Chimooite), has been discovered at the Dongnam mine, Korea. It occurs as compact subparallel fine-grained flaky or acicular aggregates in the massive manganese oxide ores which were formed by supergene oxidation of rhodochrosite-sulfide ores in the hydrothermal veins trending NS-N25E and cutting the Pungchon limestone of the Cambrian age. The flakes of chimooite are 0.2 mm for the largest one, but usually less than 0.05 mm. The acicular crystals are elongated parallel to and flattened on (001). This mineral shows gradation to rancieite constituting its marginal part, thus both minerals are found in one and the same flake. Color is bluish

*교신저자: hunsoo@kigam.re.kr

black, with dull luster and brown streak in globular or massive aggregates. Cleavage is perfect in one direction. The hardness ranges from 2.5 to 4. Under reflected light it is anisotropic and birefractant. It shows reddish brown internal reflection. Chemical analyses of different parts of both minerals suggest that rancieite and chimooite constitute a continuous solid solution series by cationic substitution. The empirical chemical formula for chimooite has been calculated following the general formula, $R_{2x}Mn^{4+}_{9-x}O_{18} \cdot nH_2O$ for the 7 Å phyllosilicate minerals, where x varies from 0.81 to 1.28 in so far studied samples, thus averaging to 1.0. Therefore, the formula of Zn-rancieite is close to the well-known stoichiometric formula $RMn_4^{4+}O_9 \cdot 4H_2O$. The mineral has the formula $(Zn_{0.78}Na_{0.15}Ca_{0.08}Mg_{0.01}K_{0.01})(Mn^{4+}_{3.98}Fe^{3+}_{0.02})_4O_9 \cdot 3.85H_2O$, thus the ideal formula is $(Zn,Ca)Mn_4^{4+}O_9 \cdot 3.85H_2O$. The mineral has a hexagonal unit cell with $a = 2.840$ Å, $c = 7.486$ Å and $a : c = 1 : 2.636$. The DTA curve shows endothermic peaks at 65, 180, 690 and 1020°C. The IR absorption spectrum shows absorption bands at 445, 500, 1630 and 3400 cm^{-1} . The mineral name Chimooite has been named in honour of late Prof. Chi Moo Son of Seoul National University.

Key words : new mineral, Chimooite, rancieite, complete solid solution, phyllosilicate

서 언

층상구조형 산화망간광물의 연구를 위하여 다양한 산상의 란시아이트(rancieite), 버네사이트(burnessite) 및 타카넬라이트(takanelite)의 시료를 채취하였다. 이들 중에서 부채상의 침상 결정체의 집합체로 산출되는 비교적 결정도가 좋은 시료에 대한 X-선 회절분석, 화학분석, 열분석 및 적외선분광분석 결과 이 광물이 ZnO 함량이 13%에 달하는 란시아이트의 Zn-단종임을 알 수 있었다. 이에 우리는 이 광물을 고 손치무(孫致武)교수님의 존함을 따서 '치무석'(致武石, Chimooite)으로 명명하고 국제광물학회연합(IMA)의 공인을 받기 위하여 준비 중이다.

산출 상태

치무석이 발견된 동남광산지역의 지질은 캄브리아기의 묘봉층, 오르도비스기의 풍촌층, 화절층과 제3기에 관입한 화강섬록암과 석영반암으로 이루어져 있다(Chang, 1982, Choi, 1994). 치무석은 풍촌층을 NS-N25E 방향으로 관입한 열수기원의 망간탄산광물(능망간석) 맥의 산화대에서 발견된다. 산화망간광맥은 풍촌층의 석회암과 화강섬록암의 접촉부의 열수 자철석광상 주변에 주로 배태되어 있다.

치무석은 괴상 산화망간광석에 미립의 엽상 또는 침상의 결정 집합체로 산출된다. 일부 치무석은 미립이지만 비교적 결정도가 좋아 육안으로도 엽상이나 침상의 결정을 관찰할 수 있

다. 이들 결정체들은 일부 구상을 형성하기도 하고 괴상으로 산출되기도 한다. 구상 또는 괴상 집합체를 이루는 치무석은 푸른색을 띠는 흑색으로 보인다.

반사현미경 하에서 치무석은 엽상 또는 침상의 결정들이 방사상 또는 평행하게 배열된 집합체로 보이거나 괴상의 집합체로 보인다. 엽상 혹은 침상 결정은 최대 길이 0.2 mm까지의 큰 것이 산출되기도 하나 대부분은 0.05 mm 이하이다. 치무석의 결정은 (001)면에 평행한 벽개를 따라 신장되어 침상결정으로 산출된다(Fig. 1). 엽상 또는 침상 집합체를 이루는 치무석은 그 바깥 부분에서는 점이적으로 란시아이트로 변해나가는 양상을 보인다.

치무석의 물리적 특성을 란시아이트와 비교하면 Table 1과 같다. 란시아이트나 버네사이트의 결정도가 낮는데 비하여 치무석은 비교적 결정도가 높은 특징을 보인다. 이로 인하여 저 결정질인 란시아이트나 버네사이트와는 어느 정도 다른 광학적 특성을 보인다.

7 Å 층상구조형 산화망간광물의 결정화학적 관계

란시아이트, 타카넬라이트 및 버네사이트와 같은 7 Å 층상구조형 산화망간광물의 결정화학적 관계를 종합하면(Kim, 1991, 1993), 이들 광물은 능을 공유하는 $[MnO_6]$ 팔면체의 층과 H_2O 분자의 층이 서로 교호하는 층상구조를 가지고 있다. 또한 Giovanoli *et al.* (1970a,



Fig. 1. Photomicrograph of Chimooite aggregates from the Dongnam mine Korea.

Table 1. Comparison of Chimooite and rancieite

	Chimooite*	Rancieite**
Formula	$(Zn,Na)Mn_4O_9 \cdot 3.9H_2O$	$(Ca,Mn)Mn_4O_9 \cdot 4.4H_2O$
Symmetry	hexagonal	hexagonal
$a(\text{\AA})$	2.840	2.841
$c(\text{\AA})$	7.486	7.540
Habit	platy, acicular, massive	massive, very fine-grained, scaly
Color	bluish black	silver grey, brown, brownish black
Streak	brown	purplish dark brown
Luster	dull	dull
Mohs hardness		2.5-3
D_{measured}		3.0-3.2
D_{calc}		3.078
Microscopic appearance on polished section		
Color	white to grey	light grey
Reflection pleochroism		none
Anisotropism	distinct	distinct(yellowish white grey)
Extinction		wavy
Internal reflection	reddish brown	none
Reflectance		low

* From the Dongnam mine, Korea (this work)

** Data from Richmond *et al.* (1969)

1970b), Chukhrov *et al.* (1978, 1979)과 Burns and Burns (1979)에 의하면 1가 또는 2가 양이온이 팔면체층의 Mn^{4+} 이온의 빈 위치의 상하에 배치되어 있다. Chukhrov *et al.* (1978, 1979)은

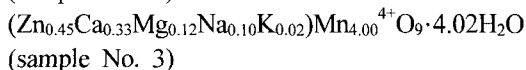
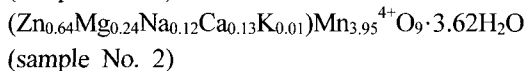
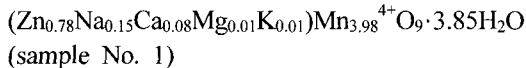
팔면체의 빈 자리가 불규칙하게 분포하고 있다고 하였다. Kim (1991, 1993)에 의하면 이들 광물의 화학조성을 이용한 통계분석에 따르면 9개의 팔면체마다 하나의 양이온이 빈 것으로

사료된다. 이러한 구조 모델에 따르면 7Å 층상 구조형 산화망간광물의 일반식은 $R_{2x}Mn^{4+}_{9-x}O_{18} \cdot nH_2O$ 와 같이 표시된다. 여기서 R은 Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ 혹은 K^+ 이온이며, x는 산소원자 18개당 빈 위치의 팔면체 개수를 의미한다. x 값은 0.81에서 1.28의 범위를 보이며, 평균적으로 1.0의 값을 보여 $R^{2+}Mn^{4+}_4O_9 \cdot nH_2O$ 의 조성식을 보인다. 이는 기존의 Fleischer and Richmond (1943)와 Perseil (1967)에 의한 $CaMn_4O_9 \cdot 3H_2O$, Bardóssy and Brindley (1978)와 Barrese 등 (1986)에 의한 $CaMn_4O_9 \cdot 4H_2O$ 와 잘 일치하고 있다.

화학조성

화학분석은 서울대학교의 JEOL Superprobe 733에 의해 수행되었으며, 가속전압 20 kV, 전류 10 nA 및 조사빔 직경 1 μm의 조건으로 분석하고 Link automation system의 ZAF 보정법에 의해 보정되었다.

전자현미분석에 의한 분석으로는 Mn^{4+} 와 Mn^{2+} 의 구분이 불가능하므로, 총 Mn의 양으로부터 7 Å 층상구조형 산화망간광물의 일반식인 $R_{2x}Mn^{4+}_{9-x}O_{18} \cdot nH_2O$ 을 이용한 계산으로 구분하였다. H₂O의 함량은 총합이 100%가 되도록 차이를 이용하여 산출하였다. 치무석의 전자현미분석 결과는 Table 2와 같다. 그중 세 분석치에 대한 실험식은 다음과 같다.



위의 결과로 이상적인 치무석의 화학식은 $ZnMn_4O_9 \cdot 4H_2O$ 로 나타낼 수 있다.

화학조성에 있어서 특이한 사항은 치무석의 Zn과 Ca의 상대함량비가 엽상결정 집합체내의 중심부와 주변부에서 변화를 보인다는 것이다. 엽상 집합체 또는 한 입자에서도 중심부에는 Zn이 Ca에 비해 많은 반면, 주변부에는 Ca가 상대적으로 많다. 이는 X-선 영상에서 확실히 볼 수 있다(Fig. 2). 이는 치무석이 결정화되는

Table 2. Electron-microprobe analyses of Chimooite (1-3) and rancieite (4-6) from the Dongnam mine, Korea

wt.%	1	2	3	4	5	6
MnO ₂	70.08	71.13	71.01	66.78	67.66	70.86
MnO	0.00	0.00	0.51	0.07	1.45	1.95
CaO	0.86	1.51	3.85	4.59	6.71	8.56
MgO	0.78	2.00	1.00	0.81	0.61	0.40
ZnO	12.87	10.75	7.44	6.29	2.75	1.00
K ₂ O	0.13	0.12	0.28	0.23	0.11	0.12
Na ₂ O	0.93	0.79	0.62	0.58	0.28	0.01
H ₂ O	14.35	13.70	15.27	20.64	20.37	17.08
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Cation numbers on basis of 9 oxygens						
Mn ⁴⁺	3.983	3.961	4.000	4.000	4.000	4.000
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.035	0.005	0.105	0.135
Ca	0.076	0.131	0.336	0.426	0.615	0.749
Mg	0.096	0.241	0.122	0.105	0.077	0.049
Zn	0.782	0.639	0.448	0.403	0.174	0.060
K	0.013	0.012	0.019	0.025	0.012	0.012
Na	0.149	0.124	0.098	0.098	0.046	0.002
H ₂ O	3.934	3.681	4.182	5.969	5.833	4.657
Ca/R %	6.8	11.4	31.8	40.2	59.8	74.3
Mg/R %	8.6	21.0	11.5	9.9	7.5	4.8
Zn/R %	70.1	55.8	42.3	37.9	16.9	6.0

과정에서 용액의 화학조성의 변화가 있었음을 시사한다. 이들 결정체에 대한 많은 분석결과를 Ca-Zn-Mg 삼각도에 도시해보면(Fig. 3), 치무석과 란시아이트는 완전고용체를 이룸을 알 수 있다. 그러므로 치무석의 일반식은 (Zn,Ca)Mn₄O₉ · 4H₂O로 쓸 수 있다.

X-선 회절 분석

치무석의 X-선 회절상은 Mn 필터를 사용한 FeK_α선으로 57.3 mm Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 획득하였다. 그 결과는 Table 3에 제시하였다. 치무석의 X-선 분말회절결과로부터 육방정계의 단위포를 계산하면, a = 2.840 Å, c = 7.486 Å이며, 축비는 a : c = 1 : 2.636이다. 치무석의 X-선회절상은 저면 반사값만 약간의 차이를 보일뿐 란시아이트의 X-선회절상과 거의 같다. 이는 두 광물의 같은 결정구조를 가짐을 의미하며, 저면 반사값의 차이는 Ca²⁺ (0.99 Å)와 Zn²⁺ (0.74 Å)의 이온반경의 차이에 의한 것으로 사료된다.

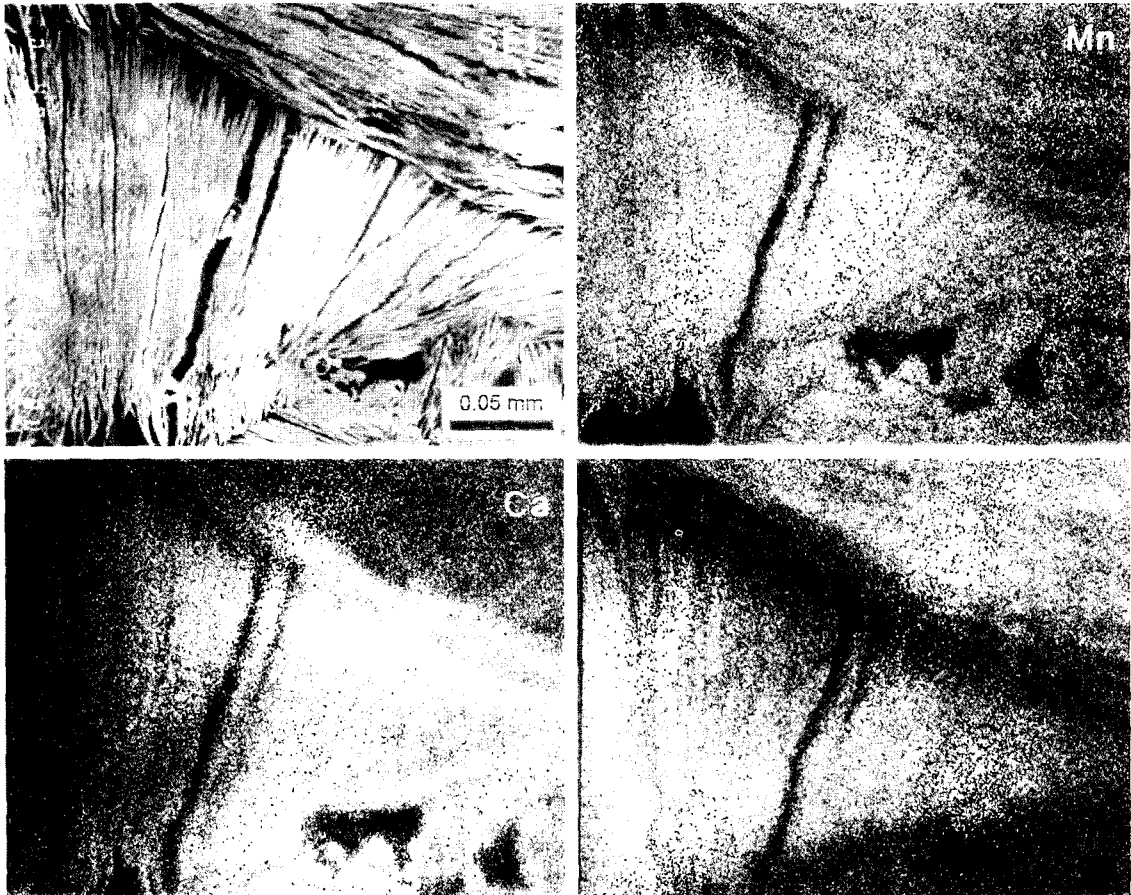


Fig. 2. Secondary electron image (SEI) and wave dispersive X-ray images of Chimooite aggregates from the Dongnam mine, Korea.

열적 성질 및 적외선 흡수분광분석

시차열분석에 의하면 치무석은 4번의 흡열반응이 약 65, 180, 690 및 1020°C에서 각각 일어남을 알 수 있다(Fig. 4). 65°C의 첫 번째 흡열반응은 매우 약한 결합을 하고 있는 물분자를 잃는 반응이며, 180°C에서의 두 번째 흡열반응은 약한 결합을 하고 있는 물분자를 잃는 반응이다. 690°C의 세 번째 흡열반응은 강한 결합을 하고 있는 결정수를 잃는 반응에 의한 것이다. 마지막 1020°C의 피크는 일부 산소를 잃으며 기존 결정구조가 파괴되며, 하우스마나이트(Mn₂O₃)형의 결정구조로 변하는 반응에 의한 것이다.

적외선 흡수분광분석은 KBr 펠렛 방법을 이용하여 실시하였다. 300 배쉬 이하의 시료 2

Table 3. Comparison of X-ray powder diffraction data of rancieite and Chimooite

Chimooite (Dongnam mine, Korea)			Rancieite (Richmond <i>et al.</i> , 1969)	
I*	d(A)	hkl	I	d(A)5
vs	7.48	001	vs	7.57
s	3.74	002	m	3.77
m	2.45	100	mw	2.46
m	2.34	101	m	2.34
vw	2.06	102	m	2.06
vw	1.76	103	m	1.76
m	1.42	110	m	1.423

* vs: very strong, s: strong, m: medium, vw: very weak

mg을 KBr 600 mg과 섞어 진공하에서 1200 kg/cm²의 압력으로 압착하여 펠렛을 만들어 적외선을 통과시켜 흡수곡선을 얻었다. 치무석의

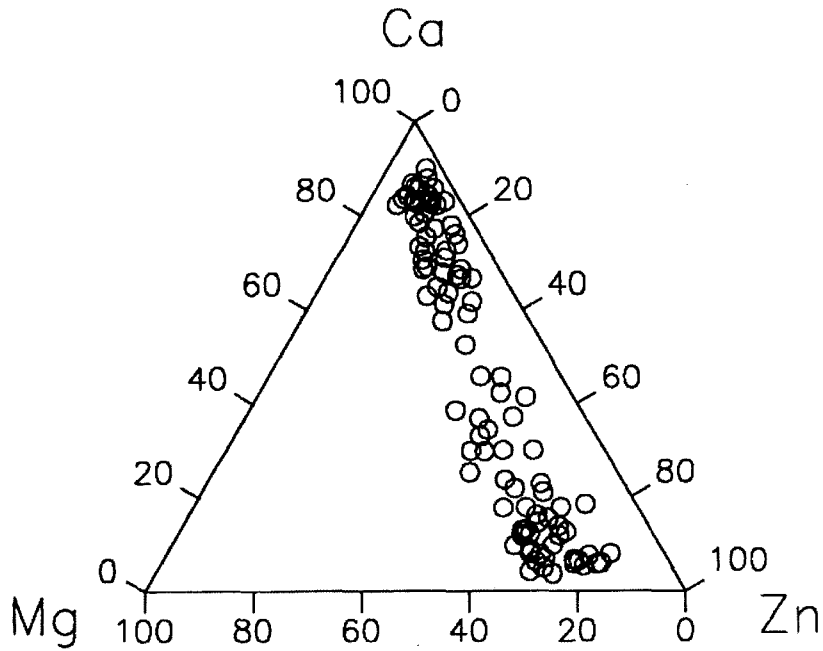


Fig. 3. Chemical distribution of rancieite and Chimooite on the Ca-Zn-Mg triangular diagram. Plots suggest a continuous solid solution series between rancieite (Ca end-member) and chimooite (Zn end-member).

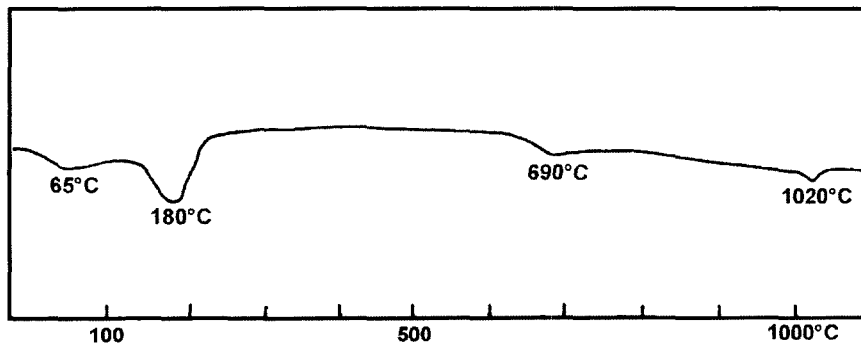


Fig. 4. DTA curve of Chimooite from the Dongnam miner, Korea.

적외선 흡수 스펙트럼(Fig. 5)은 4개의 흡수밴드를 보인다. 445 cm^{-1} 과 500 cm^{-1} 의 두 흡수밴드는 Mn-O의 스트레칭 진동에 의한 것이며, 1630 cm^{-1} 과 3400 cm^{-1} 의 두 흡수밴드는 물분자의 구조에 의한 것이다. 이러한 적외선분광 스펙트럼은 치무석의 물분자는 란시아이트의 물분자와 같은 구조를 갖는 것으로 지시한다.

치무석의 생성

치무석은 열수기원의 맥상 능망간석-아연광의 집합체의 산화에 의해 형성된 산화망간 광석내에서 토도로카이트(todorokite), 란시아이트, 버네사이트, 엔수타이트(nsutite), 연망간석, 버나다이트, 하이드로헬로라이트, 침철석 및 석회석과 공존하여 산출된다. 치무석의 열상 또는 침상의 결정들이 방사상 또는 부채상의 집합체를

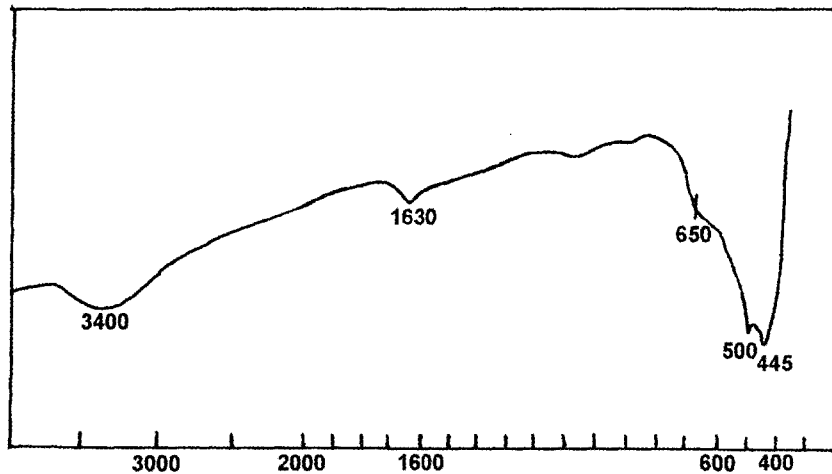


Fig. 5. Infrared absorption spectrum of Chimooite from the Dongnam mine, Korea.

이루는 것으로 보아 치무석은 용액으로부터 결정화되었음을 알 수 있다. 그러나 때로는 미립의 괴상으로 산출되어 교질 표면조직을 보이기도 한다. 일부 치무석은 석회석이나 산화망간광체 내의 공극에 산출되기도 하는데 이는 표성환경(supergene environment)의 가장 높은 산화조건 상태인 산화광물 생성의 마지막 단계에 치무석이 형성되었음을 시사한다.

참 고 문 헌

- Bardóssy, G. and Brindley, G.H. (1978) Rancieite associated with a karstic bauzite deposit. *Amer. Miner.*, 63, 761-767
- Barrese, E., Giampalo, C., Griggi, O., and Mottana, A. (1986) Rancieite from Mazzano Romano (Latium, Italy). *Mineral. Mag.*, 50, 111-118.
- Burns, R.G. and Burnes, V.M. (1979) Manganese oxides. In: R.G. Burns (ed.) *Marine Minerals. Review in Mineralogy* vol. 6, 1-46.
- Chang, S. (1982) Mineralogy of rancieite and associated minerals in the Dongnam mine, Korea. M.S. thesis, Seoul National University.
- Choi, H. (1994) Mineralogical study on the interlayer water in 10 Å phyllo-manganates. P.D. thesis, Seoul National University.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Rudnitskaya, E.S., and Sivtosov, A.V. (1978) The characteristics of birnessite. *Izvest. Akad. Nuk. SSSR, Ser. Geol.*, 67-76.
- Chukhrov, F.V., Gorshkov, A.I., Sivtosov, A.V., Berezovskaya, V.V., and Rudnitskaya, E.S. (1979) The nature of rancieite. *Izvest. Akad. Nuk.SSSR., Ser. Geol.*, 71-81.
- Fleischer, M. and Richond, W.E. (1943) The manganese oxide minerals. A preliminary report. *Econ. Geol.*, 38, 269-286.
- Giovanoli, R., Stähli, E., and Feitknecht, W. (1970a) Über Oxihydroxide des vierwertigen Mangans mit Schicktegitter. 1. Natrium-Mangan(II, III)-Manganat(IV). *Helv. Chim. Acta*, 53, 209-220.
- Giovanoli, R., Stähli, E., and Feitknecht, W. (1970b) Über Oxihydroxide des vierwertigen Mangans mit Schicktegitter. 2. Mangan(III)-Manganat(IV). *Helv. Chim. Acta*, 53, 453-464.
- Kim, S.J. (1991) New characterization of takanelite. *Amer. Miner.*, 76, 1426-1430.
- Kim, S.J. (1993) Chemical and structural variations in rancieite-takanelite solid solution series. *N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1993, H.5*, 233-240.
- Perseil, E.A. (1967) Nouvelles données sur la ranciéite du Rancié. *Comp. Ren. Acad. Sci. Paris, Ser. D* 264, 1241-1242.
- Richmond, W.E., Fleischer, M., and Mrose, M.E. (1969) Studies on manganese oxide minerals. IX. Rancieite. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 92, 191-195.

2003년 11월 20일 원고접수, 2003년 12월 8일 게재승인.