

## 금산군 마전리층 열수 광화대의 표성 함비소 Schwertmannite

### Supergene Arsenic-bearing Schwertmannite in Hydrothermal Mineralization Zone of the Majeonri Formation, Geumsan, Korea

정 기 영(Gi Young Jeong)<sup>1,\*</sup> · 김 강 주(Kangjoo Kim)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>안동대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Andong National University, Andong 760-749, Korea)

<sup>2</sup>군산대학교 환경공학과

(Department of Environmental Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea)

Schwertmannite는 각종 광산활동 및 천연 황화광물 풍화작용으로 유출되는 산성 황산염 지표수의 주요 침전물임에도 1994년에서야 광물종으로 명명되었다(Bigham and Nordstrom, 2000). 이는 schwertmannite의 X선 회절선들의 강도가 매우 미약하고 넓을 뿐만 아니라, 극미립이고 흔히 다른 산화철 침전물과 혼합되어 발견되기 때문이다. 국내에서의 schwertmannite의 산출은 주로 폐석탄 또는 폐금속 광산의 산성배수를 중심으로 보고되고 있다(Yu and Heo, 2001; Choo and Lee, 2002; Kim *et al.*, 2002; Lee and Kim, 2008). 충청남도 금산군 복수면 일대의 지하수 및 토양 비소오염 조사과정에서 옥천대 마전리층의 열수광화대 황화광물의 풍화작용으로 생성된 황갈색 침전물들이 발견되었고, 광물학적 분석결과, 비소가 함유된 schwertmannite로 확인되었다. 본 단보에서는 함비소 schwertmannite의 광물학적 특성과 비소의 거동에 대하여 보고한다.

#### 마전리층 광화대

금산군 복수면은 옥천대의 남서부에 위치하고 있으며, 하부의 시대미상 옥천층군 변성퇴적암류와 이를 관입하는 중생대 및 신생대의 관입암류로 구성되어 있다(그림 1). 대전도폭(이상만 외, 1980)과 금산도폭(홍승호와 최위찬, 1978)에서는 이 지역의

옥천층군 변성퇴적암류를 마전리층, 창리층, 대덕리층으로 구분하고 있다. 관입암류는 중생대 쥐라기의 흑운모 화강암과 이를 관입한 백악기 석영 반암류로 구성되어 있다. 마전리층은 회백색의 결정질 석회암, 흑색사질 석회암, 석회질 사암 등으로 구성되어 있다. 탄질물의 함유량이 높을수록 어두운 색을 띠며, 황철석이 흔히 산포되어 있다.

목소리 일대의 마전리층은 변형 작용에 의하여 수 cm 간격으로 많은 소규모 열극들이 발달되어 있으며, 이 열극들은 방해석 및 석영 세맥으로 충전되어 있다. 이들 열극들은 동일한 시기에 형성된 것 같지는 않으며, 옥천변성대의 마전리층이 수차례의 변형작용을 받는 과정에서 순차적으로 생성된 여러 개의 열극계를 형성하는 것으로 보인다. 이 중의 일부 열극들에 금속황화물들이 함유되어 있다. 마전리층의 광화작용에 대해서는 상세한 자료가 없으며, 석영반암과 접촉하는 마전리층 사질 석회암에 무수한 황철석들이 생성되어 있어, 열수광화작용이 석영반암의 관입과 관련있는 것으로 보인다. 석영반암에도 황철석, 침아연석 등의 황화광물들이 산점상으로 함유되어 있다.

#### 시료의 산출상태 및 분석방법

시료를 채취한 노두의 좌표는 36° 10' 36.4"N와

\*교신저자: jearth@andong.ac.kr

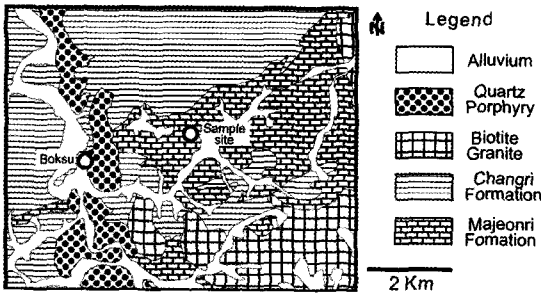


Fig. 1. Outcrop of yellow-brown precipitates in the Majeonri Formation of the Okcheon Belt, Boksu, Geumsan.

127° 25' 23.2"이며, 목소리와 용진리를 연결하는 도로의 고개마루이다. 도로 절개지에 노출된 마진리층 암반의 일부가 짙은 황갈색 침전물로 피복되어 있다(그림 2). 식물이나 토양 피복상태, 암석표면의 신선도로 보아 절개지의 공사 연대는 수년 이내일 것으로 추정된다. 침전물은 약 30도의 경사를 갖는 황화광물맥으로부터 흘러내렸으며, 열극을 충전한 황화광물맥을 따라 생긴 균열이 토양수 또는 지하수의 유출 통로인 것으로 보인다. 현장에서 황화광물맥 1점, 마진리층 석회질 사암 및 사질 석회암 3점, 풍화된 황화광물맥 2점, 암석표면을 피복하는 황갈색 침전물 시료 2점을 채취하였다. 풍화된 황화광물맥과 황갈색 침전물은 쉽게 부서지는 상태여서, 박편 제작전에 예폭시를 주입하여 경화 처리하였다.

채취된 시료는 박편을 제작하여 안동대학교 JEOL JSM 6300 주사전자현미경(SEM)으로 광물의 산출 조직과 입자형태, 그리고 에너지분산분광(EDS)분석기로 정성적 화학조성 분석을 실시하였다. 황갈색 침전물의 화학조성은 안동대학교 Shimadzu EPMA 1600 기종으로 연마박편에 대하여 분석하였고, X선 회절분석(XRD)은 안동대학교 Rigaku D/MAX 2000 기종으로 실시하였으며, TEM 분석은 안동대학교 JEOL JEM 2010 기종으로 실시하였다.

### 결과 및 토의

본 연구지역에서 지표수와 반응하여 풍화중인 황화광물맥의 주요 광물성분은 황철석과 석영이다(그림 3a). 세맥의 황철석이 용해되고 생긴 빈 공간에 산화철이 침전되거나, 암석 표면에 황갈색 침전물이 피복되었다. 용해중인 황철석 입자 사이에 산화철이

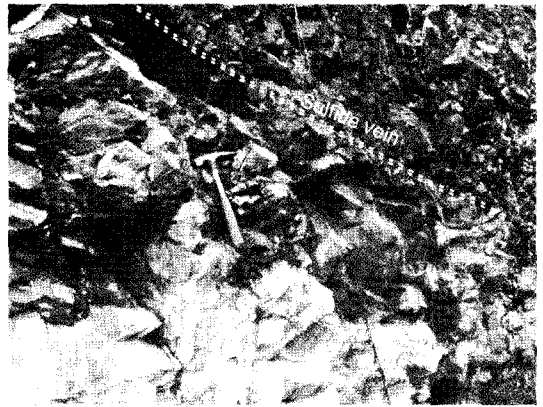
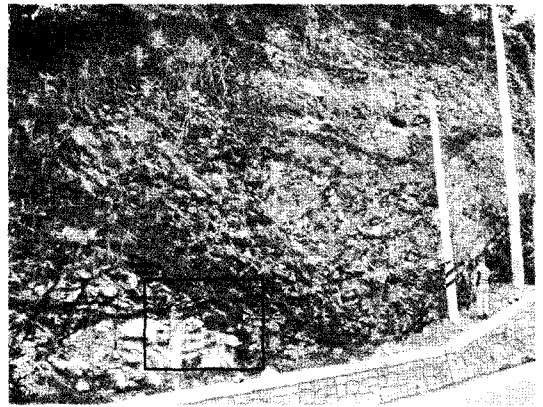
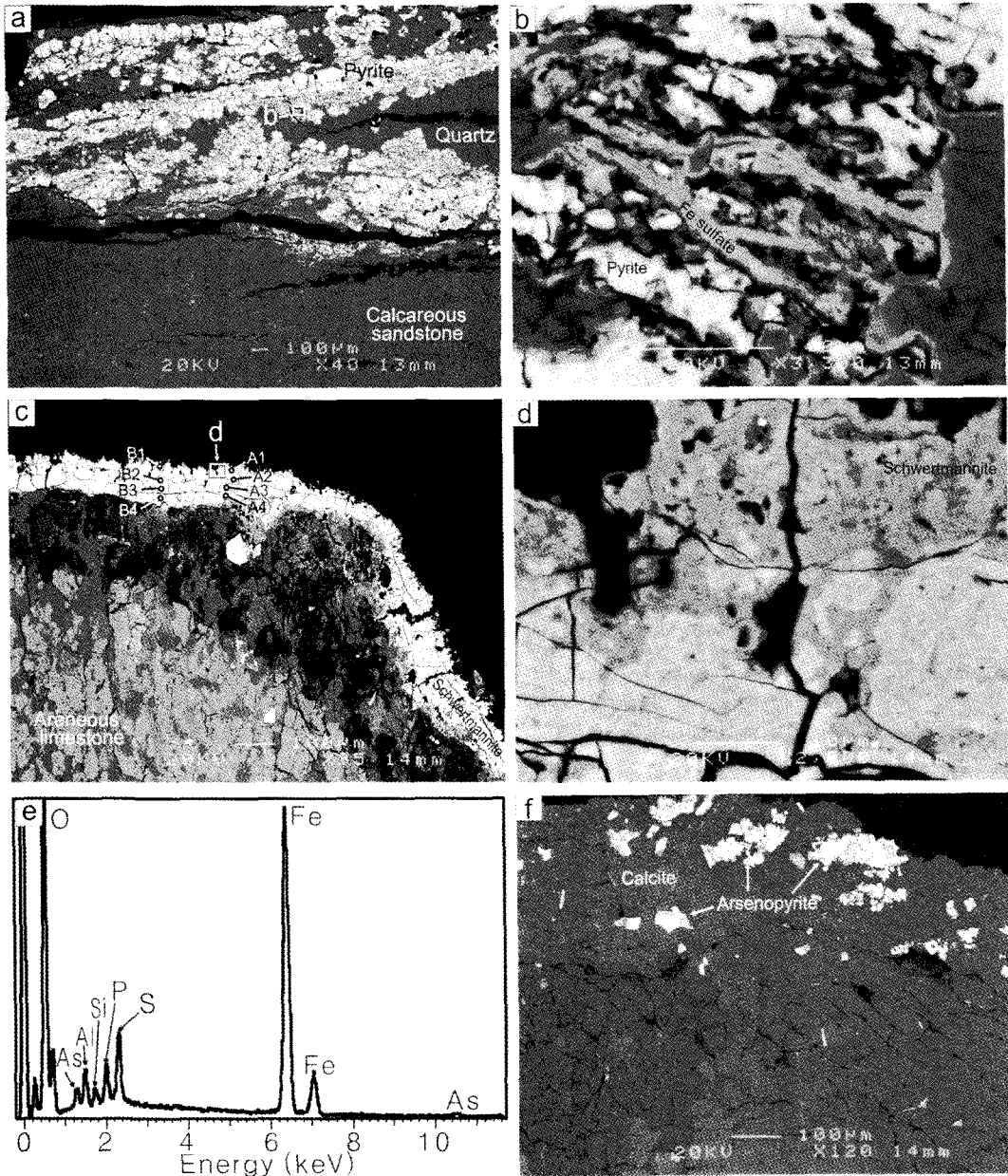


Fig. 2. Yellow-brown precipitates from the acid effluent from the weathering sulfide veins in the arenous limestone of Majeonri Formations, Moksori, Boksu, Geumsan.

침전되었는데(그림 3b), EDS 분석에 의하면 Fe외에 As와 S가 함유되어 있어서, 이 산화철 광물은 schwertmannite로 추정된다. Jeong and Lee (2003)는 경북 다덕 폐광산 폐석더미의 풍화작용에 대한 광물학적 분석에서 풍화된 황철석 내외에서 schwertmannite의 생성을 관찰한 바 있다. 황철석의 용해작용으로 절개지 표면으로 흘러내린 산성 용액은 사질 석회암의 방해석을 선택적으로 용해하여 암석의 표면부에 다공성 구조가 형성되고, 표면은 산화철 피각으로 피복되었다(그림 3c, d). EDS 분석에 의하면, 산화철 피각에는 Fe외에 P, S, Si, Al, As가 상당히 함유되어 있다(그림 3e). 산화철 피각에 대한 전자현미분석 결과(표 1), Fe/S 원자비가 8.5~23.4 사이의 범위로 일반적으로 알려진 schwertmannite  $[\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{16-2z}(\text{SO}_4)_z]$ ,  $z=2.0\sim3.5$ 의 Fe/S 값(8~4.6)보다 높다(Cornell and Schwertmann, 2000). 그러나 S 대신에 As가 치환할



**Fig. 3.** Weathering of sulfides to Fe sulfates. Back-scattered electron image of thin section. (a) quartz-pyrite vein. (b) Pyrite dissolution and Fe-sulfate precipitation. (c) Schwertmannite coatings and selective dissolution of calcite in the underlying rock. Labels indicate the positions of electron microprobe chemical analyses in Table 1. (d) As-bearing schwertmannite. Image magnified from c. (e) EDS pattern of As-bearing schwertmannite in d. (f) Calcite-arsenopyrite vein.

수 있는 것으로 알려져 있으므로,  $Fe/(S+As)$  원자비를 계산해 보면 6.8~11.0 사이의 범위여서 알려진 값에 근접한다. 표 1에서 A1-A4와 B1-B4는 각각 산

화철 피각의 두 개의 횡단면을 분석한 것으로서, A1과 B1은 가장 바깥쪽 표면, A4와 B4는 암석과 접하는 가장 안쪽 분석값이다. 비소의 함량이 바깥쪽에

**Table 1.** Electron microprobe analysis of yellow-brown precipitates

Oxide	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.63	69.32	63.59	67.91	61.23	68.95	68.49	67.35
SO <sub>3</sub>	5.48	6.59	7.47	5.27	2.63	6.35	6.76	6.57
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.72	1.74	1.45	2.67	4.23	1.43	1.32	1.71
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.20	2.02	1.90	3.62	4.88	1.77	1.80	2.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.44	3.48	4.96	5.16	5.28	4.77	5.11	6.17
SiO <sub>2</sub>	3.60	0.72	0.69	0.82	3.56	0.89	0.85	0.86
K <sub>2</sub> O	0.52	0.03	0.01	0.02	0.38	0.02	0.01	0.03
CaO	0.14	0.14	0.12	0.20	0.13	0.13	0.11	0.11
Total	82.72	84.04	80.19	85.66	82.32	84.32	84.46	85.34
Cation numbers per 60 anion charges (30 oxygens)								
Fe	12.29	14.57	13.70	13.86	12.83	14.40	14.19	13.67
S	1.13	1.38	1.60	1.07	0.55	1.32	1.40	1.33
As	0.68	0.25	0.22	0.38	0.62	0.21	0.19	0.24
P	0.51	0.48	0.46	0.83	1.15	0.42	0.42	0.58
Al	2.12	1.17	1.70	1.68	1.76	1.59	1.69	2.00
Si	0.99	0.20	0.20	0.22	0.99	0.25	0.23	0.23
K	0.18	0.01	0.00	0.01	0.14	0.01	0.00	0.01
Ca	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03
Fe/S	10.9	10.6	8.5	12.9	23.4	10.9	10.2	10.3
Fe/(S+As)	6.8	8.9	7.5	9.6	11.0	9.4	8.9	8.7

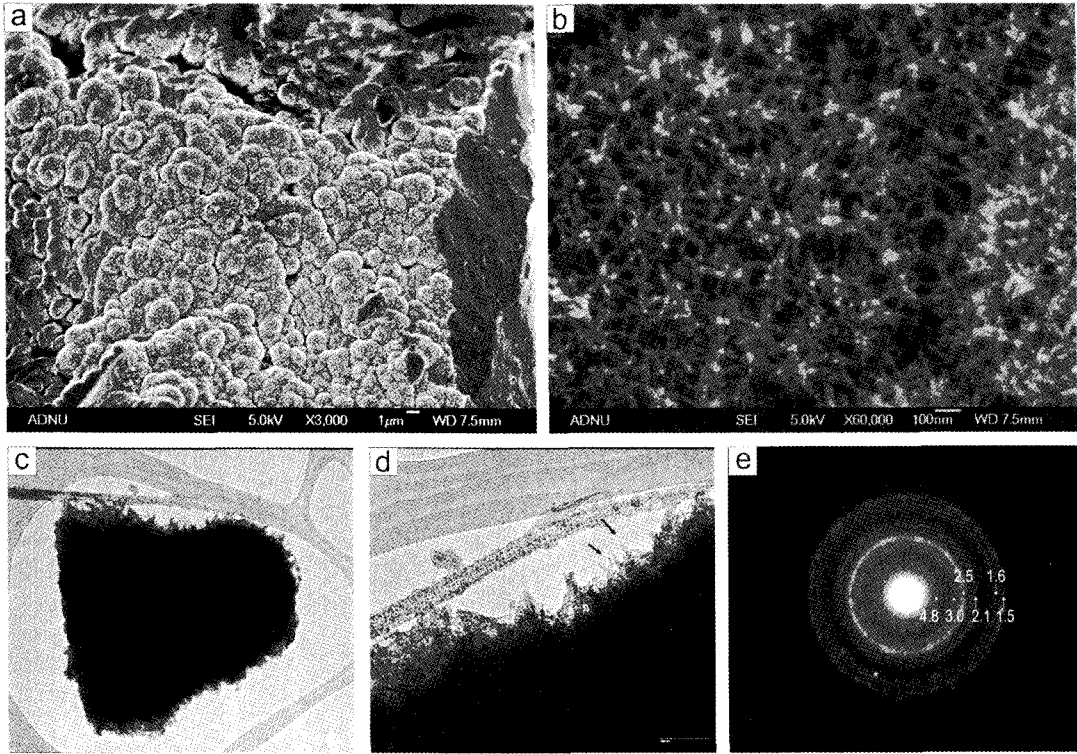
서 높고, 안쪽에서 낮으며, S와 As 함량은 상보적으로 변하여 상호 치환 관계를 반영한다. 피각 외각부의 K와 Si는 극미립 규산염광물 불순물에 함유되어 있을 가능성이 있으며, Al과 P는 산화철 침전물에 흡착되어 있는 것으로 보인다. 황갈색 침전물의 표면은 전체적으로 포도상(botryoidal) 구조를 보이며(그림 4a), 너비 20 nm 이하의 극미립 섬유상 입자들로 구성되어 있다(그림 4b).

황갈색 침전물의 XRD 분석 결과, schwertmannite에 해당하는 폭이 매우 넓은 회절띠들이 2.56 Å, 1.66 Å, 1.50 Å 위치에서 관찰되었다(그림 5). 침철석이나 jarosite류의 황산염 광물의 회절선은 검출되지 않았다. 황갈색 침전물의 TEM 관찰에서 구과상 섬유입자 덩어리들이 관찰되었고(그림 4c), 섬유입자들의 너비는 20 nm 내외였다(그림 4d). 섬유집합체의 제한시야 전자회절분석에서 4.8 Å, 3.0 Å, 2.5 Å, 2.1 Å, 1.6 Å, 1.5 Å에서 회절환들이 관찰되어 schwertmannite의 X선 회절선들의 위치와 거의 일치하였다(그림 4e). 조사된 노두의 사질 석회암에서

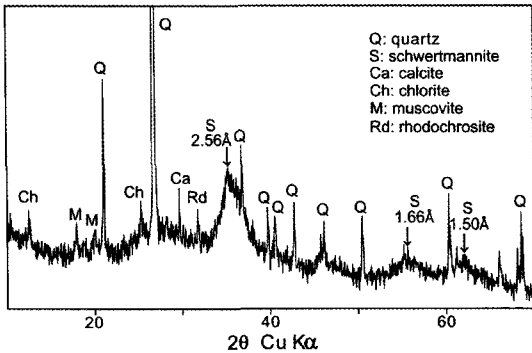
는 석영-황철석 세맥 외에도 유비철석, 섬아연석, 방연석, Pb-Sb-S 광물도 확인되었다. 특히 유비철석은 황철석과 함께 석영-황철석 맥에서 산출하기도 하지만, 방해석-유비철석 맥을 형성하기도 한다(그림 3f).

SEM-BSE-EDS, XRD, TEM 등의 분석자료를 종합하면, 황갈색 침전물의 주요 구성광물은 schwertmannite이다. Schwertmannite의 구조는 hollandite 구조를 가지는 akaganéite의 tunnel에 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 치환된 형태로 알려져 있다(Cornell and Schwertmann, 2003). 그러나 Loan *et al.* (2004)은 schwertmannite의 나노전자회절 연구에서 2-line ferrihydrite에서 관찰된 바 있는 maghemite 유사 구조를 확인하였다. 최근 Hockridge *et al.* (2009)은 schwertmannite가 침철석과 ferrihydrite의 혼합물일 가능성을 제시하였다.

Schwertmannite에는 음이온으로서 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 외에 SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F 등도 함유될 수 있는 것으로 알려져 있어서(Fukushi *et al.*, 2003a, 2003b; Rogenspurg and Peiffer, 2005; Eskandarpour *et al.*, 2008), 산성 광산배수에서 비소를 비롯한 각종 복합음이온 형태



**Fig. 4.** Morphology of schwertmannite. (a) Globular aggregates of schwertmannite. SEM. (b) Short nanofibers of schwertmannite of the globules magnified from a.(c), (d) TEM image of the aggregates of schwertmannite nanofibers. (e) Selected area electron diffraction pattern of the fibrous aggregates in d showing ring patterns of schwertmannite. Unit in Å.



**Fig. 5.** X-ray powder diffraction pattern of yellow-brown precipitates.

로 존재하는 중금속의 자연적 저감의 주요 원인 광물로 부각되고 있다(Fukushi *et al.*, 2003b). 목소리 노두의 schwertmannite에도 비소가 상당히 함유되어 있다. 주변에 유비철석의 맥들이 발견되고 있어서 유비철석이 비소의 주요 기원물질일 것으로 추정된

다. 본 연구에서 유비철석의 풍화작용을 관찰할 시료를 찾지는 못하였으나, 유비철석의 일차 풍화산물은 흔히 scorodite로 보고되어 있다(Jeong and Lee, 2003). 유비철석의 풍화과정에서 비소는 대부분은 일차적으로 scorodite 가상으로 침전되었을 것이나, 유출된 비소는 schwertmannite에 포획된 것으로 생각되며 schwertmannite는 비소의 자연 저감에 중요한 역할을 하고 있는 것으로 판단된다.

## 결론

도로 개설로 노출된 금산 목소리 금속광화대의 황화물 세맥이 빠르게 풍화되어 황갈색 침전물이 생성되었다. 입자형태, 화학조성, X선 및 전자회절에 의한 광물학적 분석결과, 황갈색 침전물의 주구성 광물은 schwertmannite로 확인되었다. 특징적으로 1~5% ( $As_2O_5$ )의 비소가 schwertmannite에 함유되어 있는데, 황철석과 유비철석이 지표수와 반응

하여 분해되어 비소( $\text{AsO}_4^{3-}$ )가 방출되고  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 함께 공침된 것으로 보인다. Schwertmannite의 생성과 분해는 인위적으로 훼손된 지표환경에서 독성 중금속인 비소의 고정과 확산에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

## 사 사

원고를 세심하게 읽고 잘못된 사항을 지적하여 주시고, 개선방향을 제시하여 주신 익명의 심사위원과 김건영 박사께 깊은 감사를 포함합니다. Schwertmannite에 관한 중요한 참고문헌 사본들을 보내 주신 김영규 교수께도 감사를 드립니다.

## 참고문헌

- 이상만, 김형식, 나기창 (1980) 한국지질도 1:50,000 대전도폭(sheet 6622-I). 자원개발연구소.
- 홍승호, 최위찬 (1978) 한국지질도 1:50,000 금산도폭(sheet 6622-II). 자원개발연구소.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Reviews in Mineralogy and Geology*, 40, 351-403.
- Choo, C.O. and Lee, J.K. (2002) Mineralogical and geochemical controls on the formation of schwertmannite and goethite in the wetland at Dalseong tungsten mine, Korea. *Geosciences Journal*, 6, 281-287.
- Cornell, R.M. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides*. Wiley-Vch. 664p.
- Eskandarpour, A., Onyago, M.S., Ochieng, A., and Asai, S. (2008) Removal of fluoride ions from aqueous solution at low pH using schwertmannite. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 571-579.
- Fukushi, K., Sato, T., and Yanase, N. (2003a) Solid-Solution Reactions in As(V) Sorption by Schwertmannite. *Environmental Science and Technology*, 37, 3581-3586.
- Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., and Ikeda, H. (2003b) A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Applied Geochemistry*, 18, 1267-1278.
- Hockridge, J.G., Jones, F., Loan, M., and Richmond, W.R. (2009) An electron microscopy study of the crystal growth of schwertmannite needles through oriented aggregation of goethite nanocrystals. *Journal of Crystal Growth*, 311, 3876-3882.
- Jeong, G.Y. and Lee, B.Y. (2003) Secondary mineralogy and microtextures of weathered sulfides and manganese carbonates in mine waste-rock dumps, with implications for heavy-metal fixation. *American Mineralogist*, 88, 1933-1942.
- Kim, J.J., Kim, S.J., and Tazaki, K. (2002) Mineralogical characterization of microbial ferrihydrite and schwertmannite, and no-biogenic Al-sulfate precipitates from acid mine drainage in the Donghae mine area, Korea. *Environmental Geology*, 42, 19-31.
- Lee, J.-E. and Kim, Y. (2008) A quantitative estimation of the factors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage. *Environmental Geology*, 55, 65-75.
- Loan, M., Cowley, J.M., Hart, R., and Parkinson, G.M. (2004) Evidence on the structure of synthetic schwertmannite. *American Mineralogist*, 89, 1735-1742.
- Rogenspurg, S. and Peiffer, S. (2005) Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry*, 20, 1226-1239.
- Yu, J.Y. and Heo, B. (2001) Dilution and removal of dissolved metals from acid mine drainage along Imgok Creek, Korea. *Applied Geochemistry*, 16, 1041-1053.

---

접수일(2010년 3월 12일), 수정일(1차 : 2010년 3월 22일), 게재확정일(2010년 3월 22일)