

## 남동 황해 대륙붕의 준표층 니질퇴적물에서 산출되는 그레자이트

### Greigite in Near-surface Mud on the Continental Shelf in the SE Yellow Sea

이찬희(Chan Hee Lee) · 진재화(Jae-Hwa Jin) · 장세원(Se-Won Chang)  
이성록(Sung-Rock Lee) · 이치원(Chi-Won Lee)

한국자원연구소 석유·해저자원연구부  
(Petroleum and Marine Resources Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials,  
Taedok Science Town, P.O. Box 111, Taejon 305-350, Korea)

**요약** : 그레자이트가 한국에서는 최초로 남동 황해 대륙붕의 준표층 니질퇴적물에서 발견되었다. 이 지역의 수심은 70~80m이며, 표층 퇴적물은 수십cm 두께의 사질과 니질퇴적물이 교호하는 것으로 보아 조류의 영향을 받은 홀로세의 해침에 의하여 형성된 것으로 보인다. 그레자이트 입자는 0.1~2mm의 크기에 구상의 형태로 산출되며 니질퇴적물 내에 산점상으로 산포되어 있거나 0.5cm 정도의 엽리를 형성하고 있다. 이 광물은 강한 자성을 가지고 있으며 육안으로는 검은색을 띠나, 반사현미경하에서는 황백색을 띠며 등방성을 보인다. 그레자이트의 화학 조성은  $Fe=54.36$ ,  $S=42.37$ ,  $As=0.14$ ,  $Si=2.25$  wt.%로서 S=4일 때의 화학식은  $Fe_{2.9}S_4$ 이다. X-선 회절분석에 의한 단위포의 크기는  $a=9.8635\text{\AA}$ ,  $V=959.6\text{\AA}^3$ 이며 밀도는  $4.094\text{ gm/cc}$ 이다. 이 광물은 산출상태, 조직적 특징 및 수반광물의 종류로 보아 생물의 활동에 의한 환원조건하의 니질퇴적물 내에서 자생한 것으로 추정된다.

**ABSTRACT** : Greigite, first reported in Korea, is found in semiconsolidated near-surface mud on the continental shelf of the southeastern Yellow Sea. The seafloor (70 to 80m deep) is partly covered with decimeters thick of alternating massive sand and homogeneous mud. The alternating sediments are presumably a part of the Holocene transgressive systems tract. Greigite grains of coarse to medium sand grade are scattered or form a single lamina in the mud. These are strongly magnetic and black color with submetallic luster, but some grains have a reddish brown tarnished by oxidation. In reflected light, greigite occurs as globular aggregates with yellowish white color to pale creamy tint and has isotropism. The mineral greigite has a chemical composition of  $Fe=54.36$ ,  $S=42.37$ ,  $As=0.14$ ,  $Si=2.25$  wt.%, and the corresponding empirical formula on the basis of S=4 is calculated as  $Fe_{2.9}S_4$ . Cell dimensions (cubic,  $Fd\bar{3}m$ ) are measured as  $a=9.8635\text{\AA}$ ,  $V=959.6\text{\AA}^3$ , and the density is  $4.094\text{ gm/cc}$ . Occurrences, textural features and mineral assemblages indicate that greigite was formed in authigenic growth of reducing condition results in decaying organic matter in mud.

서 언  
그레자이트(greigite)는  $Fe_3S_4$ 의 조성 과 등축정계

의 구조를 가지며 강한 자성이 있는 광물로서 국내에서는 처음으로 보고되는 것이다. Skinner et al. (1964)은 캘리포니아 산 베르날디노(San Ber-

(varved clay)에서 이를 발견하고 산출상태와 광물학적 연구를 통하여 신종광물로 보고하였다. 이 광물은 황철석의 변종인 멜니코바이트(melnikovite)로 기재되었던 광물(Polushkin and Sidorenko, 1963)과 같은 것으로 밝혀졌지만 이후의 연구자들에 의하여 계속 그레자이트로 불리고 있다.

Dell(1972)은 수페리오(Superior) 호수의 빙하 퇴적물에서도 이 광물을 보고한 바 있으며, 천열수형 크롬광상에서 산출되는 휘안석을 교대하여 산출되는 경우와 (Radusinovic, 1966), 연-아연 광석에 수반되는 자류철석내에 용리형태로 산출되는 것도 있다 (Williams, 1968). 최근에 Stanjek and Murad (1994)는 토양에서 자생하는 그레자이트도 보고하였으며, X-선 회절분석과 Mössbauer 분광분석에 의하여 퇴적물에서 산출되는 것과 비교하여 연구하였다. 또한 제4기 퇴적물에서 자생하는 이 광물의 자성을 이용하여 고지자기를 측정하는 경우도 있다 (Hallam and Maher, 1994).

Fe-S계의 고온 및 합성실험 결과, 그레자이트는 238~282°C에서 순간적으로 자류철석과 황으로 분리된다고 한다 (Skinner et al., 1964). Uda(1967)는 180~190°C의 비평형상태에서 그레자이트-마키나와이트(mackinawite)-황이 조합을 이룬다고 보고하였으나, Scott and Kissin (1973)은 115~350°C에서 그레자이트는 존재하지 않는다고 하였다. Berner(1967)는 25°C에서 황철석과 자류철석의 중간조성을 가지는 준안정상으로 그레자이트가 존재한다고 하며, Scott and Kissin(1973)도 이를 인정하였다.

그레자이트의 생성 환경에는 몇 가지 문제점이 있으나, 낮은 온도에서 안정하며 퇴적물 내에서 자생하는 것이 일반적이다. 이 연구는 전북 고창군과 전남 영광군 서쪽의 소위 범성포 해역에 해당하는 남동 황해 대륙붕의 니질퇴적물에서 산출되는 그레자이트에 대하여 광물의 산출상태, 물리적 특징, 화학조성, 결정구조에 관하여 설명하고 이 광물의 생성환경에 대하여 고찰하여 본 것이다.

### 산출상태와 물리적 성질

그레자이트를 함유한 퇴적물 시료는 남동 황해의

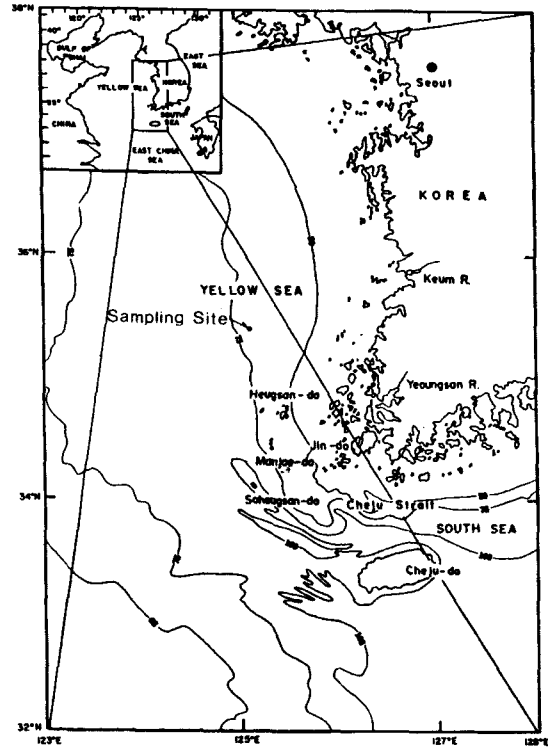


Fig. 1. Location map and bathymetry (contours in meters) in the continental shelf of the SE Yellow Sea.

대륙붕에서 벤토스(Benthos)형 피스톤 시추기로 얻었다. 시료채취점의 수심은 70~80m 정도이며, 지리적 위치는 35°23.933' N, 125°19.135' E이다 (Fig. 1). 시료는 표층에서 160cm까지로서 수십 cm의 층후를 가지고 교호하는 니질 및 사질 퇴적물로 구성되며, 이들은 각각 뚜렷한 하부 경계면을 보이는 것으로 보아 (Fig. 2, A) 이 지역은 조류의 영향을 받은 홀로세의 해침에 의하여 형성된 것으로 보인다 (이치원외, 1994). 그레자이트를 함유한 니질 퇴적층은 표층에서부터 50~76cm 구간과 114~125cm 구간이다. 니질 퇴적층은 대체로 균질하나 수cm 층후의 퇴적단위들로 세분할 수 있다. 그레자이트는 점이적인 하부 경계면을 보이는 니질 퇴적단위 속에 수mm 두께의 엽리를 형성하며 협재되어 있거나 (Fig. 2, B) 중립 또는 조립사 크기의 입자로 산포되어 있다 (Fig. 2, C).

이 광물은 0.1~2mm의 크기이나 0.3mm 정도의

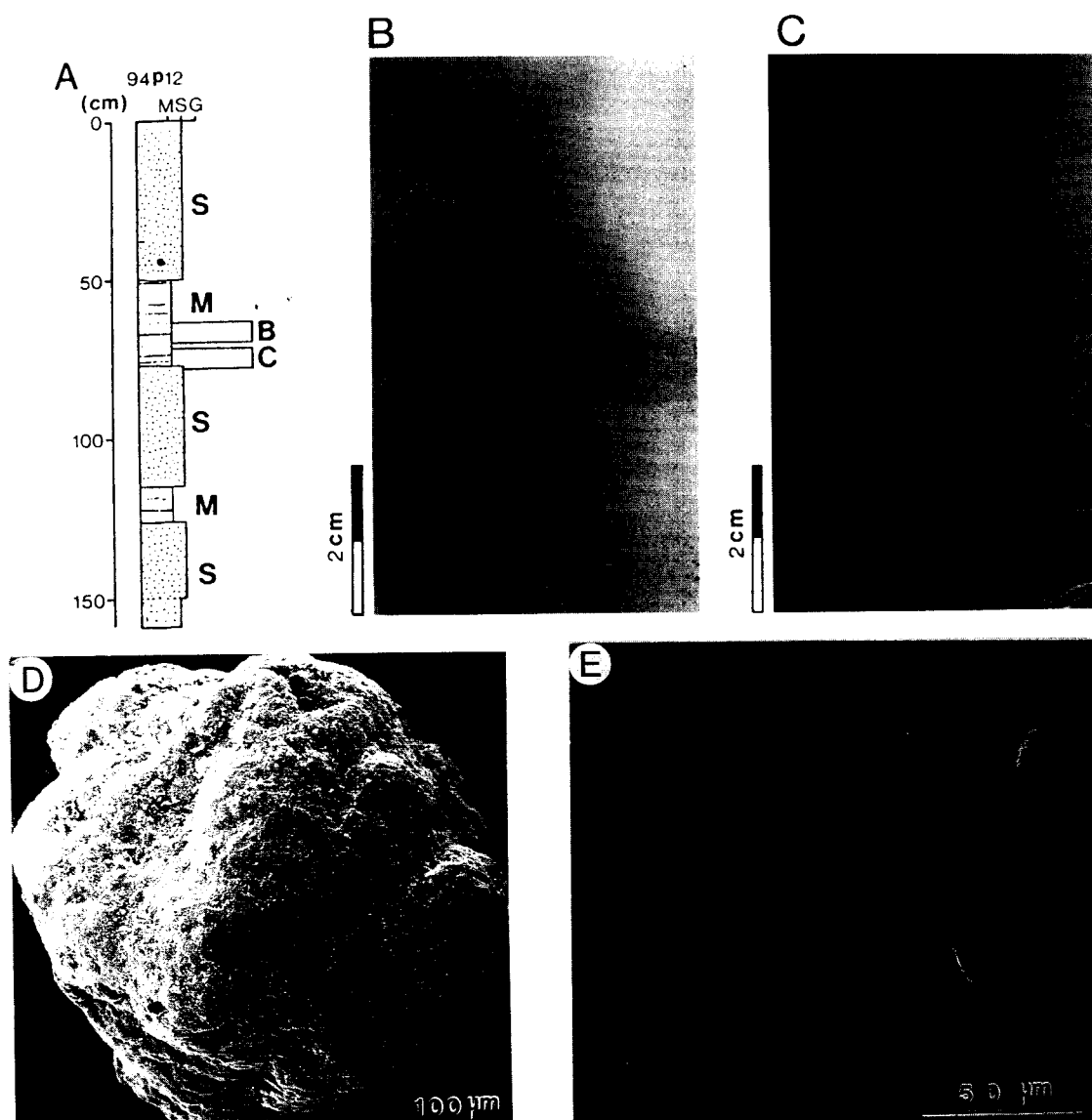


Fig. 2. Photographs of greigite in near-surface mud on the continental shelf in the SE Yellow Sea. A. Sediment core schematically drawn by using realistic symbols, S; massive sand, M; greigite-bearing mud and example of X-radiographs B & C, B. X-radiograph of greigite distributed a single lamina in mud, C. X-radiograph showing sparsely scattered greigite grains, D. SEM microphotograph of greigite in a single grain showing as globular shape, E. Microphotograph of greigite formed concentric framboidal aggregates in quartz and organic matrix.

것이 대부분이며, 보통 암흑색을 띠나 일부 광물의 표면은 산화되어 갈색 내지 황갈색을 띠고 있는 것도 있다. 또한 금속광택을 가지고 있으며 자철석과 비슷한 정도의 자성도 있다. 외형은 구형,

타원체형, 불규칙형 등으로 다양하나 대부분은 양호한 원마도를 가지는 구형과 타원체형이며 표면은 아주 매끈한 조직을 보여준다 (Fig. 2, D). 이를 현미경 하에서 관찰하면 구형의 가상조직 내에

**Table 1.** Chemical compositions of greigites in near-surface mud on the continental shelf in the SE Yellow Sea.

No.	Weight %								Atomic %		Chemical Formula
	Fe	As	Co	Ni	Zn	Si	S	Total	Fe	S	
1.	56.64	—	—	—	—	—	43.36	100.00	42.86	57.14	Fe <sub>3.0</sub> S <sub>4</sub>
2.	56.50	0.38	—	0.10	0.01	—	42.20	99.19	43.46	56.54	Fe <sub>3.0</sub> S <sub>4</sub>
3.	54.29	0.13	0.15	0.05	0.01	2.10	42.25	98.98	42.45	57.55	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
4.	54.34	0.14	0.07	0.04	0.02	3.04	42.15	99.80	42.53	57.47	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
5.	54.56	0.15	0.08	0.07	0.01	0.98	42.67	98.52	42.33	57.67	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
6.	54.40	0.15	0.11	0.10	0.02	2.72	42.04	99.54	42.64	57.36	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
7.	54.40	0.14	0.10	0.11	0.02	2.34	42.28	99.37	42.48	57.52	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
8.	54.01	0.12	0.12	0.09	0.01	2.60	42.30	98.25	42.31	57.69	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
9.	54.49	0.16	0.09	0.06	0.01	2.00	42.90	99.71	42.17	57.83	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>
10.	54.36	0.14	0.10	0.07	0.01	2.25	42.37	99.30	42.43	57.57	Fe <sub>2.9</sub> S <sub>4</sub>

1. stoichiometric composition, 2. from Williams (1968), 3~9. this study, 10. mean value from No. 3 to No. 9.

점토광물과 석영이 함께 집합체를 이루고 있어 전체적으로 동심원상의 반점상조직을 보여준다 (Fig. 2, E). 비교적 큰 입자를 확대하여 전자현미경의 후산란 이미지 (BEI, Back-scattered Electron Image)로 관찰하면 광물의 내부는 작은 입자들로 구성된 반자형의 가상조직을 보인다. 기질은 주로 석영과 유기질 물질로 구성되어 있으며 입자의 가장자리는 침철석화되어 있는 경우도 있다. 반사현미경하에서의 광학적 성질은 황백색에 연한 분홍색조를 보이거나 자류철석보다는 밝은 황색을 띠고, 백철석보다는 약간 분홍색을 띤다. 반사도는 황철석과 자류철석의 중간정도이나 이방성과 내부반사는 거의 없으며 연마경도는 백철석과 비슷하나 자류철석보다는 낮다.

### 화학조성과 결정구조

이 광물의 이상적인 화학식은 Fe<sup>2+</sup>Fe<sub>3</sub><sup>3+</sup>S<sub>4</sub>로서 Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup>=1:2로 공존하는 것으로 생각되고 있으나 (Fleischer, 1987) 이들의 정확한 함량은 밝혀져 있지 않다. 전자현미분석(EPMA)에 의한 이 광물의 화학조성은 Table 1과 같이 Fe=54.01-54.56 wt.%, S=42.04-42.90 wt.%로서 이상화학식에 비하여 1~2 wt.% 정도 낮은 값이다. 이 광물에는 2.25 wt.% 정도의 Si가 포함되어 있으나, 이는 불순물의 영향으로 보인다. 또한 As=0.14 wt.%, Co=0.10 wt.% 정도 포함되어 있지만 Ni, Zn, Cu, Mn 등은 극미량 포함되어 있거나 검출한계 미만이다.

S=4를 기준으로 구한 그레자이트의 화학식은 (Fe<sub>2.9</sub>-Fe<sub>2.7</sub>)S<sub>4</sub>로서 이상화학식과 잘 일치한다.

그레자이트는 등축정계중에서도 독특한 성질을 보이는 티오-스피넬(thio-spinel) 형태의 구조를 갖는 광물로서 공간군은 자철석군의 광물과 유사한 *Fd3m*이다 (Skinner et al., 1964). 이 광물의 X-선 회절분석 결과를 JCPDS 16-713의 자료와 비교하면 Table 2와 같이 아주 잘 일치하고 있다. 이를 단위포 크기의 지수결정법(Appleman and Evans, 1973)에 따라 계산하여 보면 a=9.8635Å, V=959.6Å<sup>3</sup>이며, 이 자료로부터 구한 비중은 4.094 gm/cc이다. 이 a값은 Skinner et al.(1964), Williams (1968), Radusinovic (1966) 등이 보고한 값 (9.876Å, 9.875Å, 9.878Å)에 비하여 약간 작다. 이는 기존의 자료에 비하여 Fe와 S의 값이 약간 적기 때문으로 보인다. 이 연구에서 얻은 그레자이트의 특징적인 회절선은 3.488Å (220), 2.977Å (311), 2.474Å (400), 1.910Å (333,511), 1.744Å (440), 1.104Å (840), 1.009Å (844)이다.

### 생성환경에 관한 고찰

그레자이트는 빙하기원의 미고화된 호수 퇴적물에서 처음 보고된 것으로서 이 광물은 박테리아의 유기물 분해에 따른 환원환경하에서 자생한 것으로 알려져 있다 (Skinner et al., 1964). Freke and Tate (1961)도 계절에 따라 조성 및 물리적 환경이 쉽게 변하며 산소가 적은 빙하퇴적물, 또

**Table 2.** Powder X-ray diffraction data of greigites in near-surface mud on the continental shelf in the SE Yellow Sea.

This study			JCPDS 16-713*		
d Å <sub>calc</sub>	d Å <sub>obs</sub>	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	hkl
5.695	5.711	12	5.72	8	111
3.487	3.488	27	3.50	30	220
2.974	2.977	100	2.980	100	311
2.847	2.846	5	2.855	4	222
2.466	2.474	52	2.470	55	400
2.263			2.260	2	331
2.016	2.015	10	2.017	10	442
1.898	1.901	30	1.901	30	333, 511
1.744	1.744	70	1.746	75	440
1.560	1.562	5	1.563	4	620
1.504	1.506	12	1.506	10	533
1.487			1.488	2	622
1.424	1.423	10	1.425	8	444
1.318	1.322	5	1.320	4	642
1.284	1.284	10	1.286	12	731, 553
1.233	1.233	8	1.235	10	800
1.139	1.139	5	1.140	2	751, 555
1.103	1.104	10	1.105	16	840
1.051			1.054	2	664
1.034	1.034	5	1.035	8	931
1.007	1.009	15	1.008	30	844

\* after Skinner et al. (1964)

는 알칼리가 풍부한 호수의 퇴적물 내에서 자생하는 자성을 갖는 유화철 광물을 보고하였으며, Oppenheimer (1960)는 천해저 퇴적물에서도 혐기성 박테리아의 활동에 의하여 위와 같은 광물이 생성됨을 보고하였다.

Scott and Kissin (1973)은 그레자이트를 포함한 Fe-S계 광물의 합성실험을 통하여 75°C 이상에서 트로이라이트(troilite)-마키나와이트-육방자류철석-단사자류철석-황철석의 범위를 설정하였으나, 50°C 미만에서의 안정범위는 잘 밝혀져 있지 않을 뿐 아니라 자연상과 합성상에는 많은 차이가 있다. Yamaguchi and Wada (1973)는 60°C에서 그레자이트와 고용체를 이루며 결정구조도 유사한  $\gamma$ -phase Fe<sub>3</sub>S<sub>3</sub> 광물상을 합성한 바 있으나, 천연에서는 보고된 바 없다. 그레자이트와 스미사이트(smythite)는 동질이상으로 보고된 바 있으나 (Erd et al., 1957), Taylor and Williams (1972)는 스

미사이트의 조성구 구조를 연구하여 그레자이트의 동질상이 아닌 Fe<sub>9</sub>S<sub>11</sub>의 조성구 능면체 구조를 가지는 독립된 광물상이라 하였다. 또한 그레자이트와 스미사이트는 상호 공생하는 경우가 대부분이며 이들은 25~45°C의 온도에서 안정하다고 한다(Bennet et al., 1972).

이와 같이 그레자이트의 열역학적 안정범위는 몇가지 문제점이 제기되어 있으나 주로 50°C 미만의 낮은 온도에서 안정하며, 유기물과 철, 황 등이 풍부한 퇴적물 내에서 혐기성 박테리아의 환원작용에 의하여 자생하는 광물로 잘 알려져 있다. 전술한 바와 같이 남동 황해 대륙붕의 퇴적물은 조류의 영향을 받은 홀로세의 해침에 의하여 퇴적된 것으로 보이며, 그레자이트가 산출되는 시료에는 탄화된 식물체의 파편, 유공충 또는 방산충 등의 미화석이 산출된다. 또한 그레자이트 입자는 미화석의 파편, 점토광물, 석영 등과 공존하고 있으며, 전형적인 동심원상의 반점상 조직을 갖는 것으로 보아 퇴적물 내에서 자생한 것으로 보인다. 그러나 생성환경에 관한 심도있는 연구가 필요한 실정이며, 저온상의 Fe-S계에 관한 체계적인 실험 등을 통하여 천연상과 합성상 사이의 생성조건이 규명되어야 할 것이다.

## 사 사

이 연구는 통상산업부의 출연사업인 해저지질 연구(KR-94(C)-4-4)의 일환으로 수행된 것이다. 해역탐사와 시료채취에 도움을 주신 한국자원연구소의 해저지질연구원 여러분께 감사드린다. 또한 원고의 미비점을 상세히 지적하여 주신 경상대학교 지질학과의 조현구 교수께도 깊이 감사드린다.

## 참고문헌

- 이치원의 16 (1994) 범성포해역 해저지질연구. 한국자원연구소, KR-94(C)-4-4, 409.
- Appleman, D. E. and Evans, H. T. Jr. (1973) Job 9214: Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. U.S. Dept. Commerce,

- NTIS Doc., PB-216158, 26.
- Bennett, C. E., Graham, G. J. and Thornber, M. R. (1972) New observations on natural pyrrhotites. Part I, Mineralographic techniques. *Am. Min.*, 57, 445-462.
- Berner, R. A. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Am. Jour. Sci.*, 265, 773-785.
- Dell, C. I. (1972) An occurrence of greigite in lake Superior sediments. *Am. Min.*, 57, 1303-1304.
- Erd, R. C., Evans, H. T. Jr. and Richter, D. H. (1957) Smythite, a new iron sulfide and associated pyrrhotite from Indiana. *Am. Min.*, 42, 309-333.
- Fleischer, M. (1987) Glossary of mineral species. 5th ed., The Mineralogical Record Inc., Tucson, 227.
- Freke, A. M. and Tate, D. (1961) The formation of magnetic iron sulfide by bacterial reduction of iron solution. *Jour. Biochem. and Microbiol. Techn. and Eng.*, 3, 29-39.
- Hallam, D. F. and Maher, B. A. (1994) A record of reserved polarity carried by the iron sulphide greigite in British early Pleistocene sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121, 71-80.
- Oppenheimer, C. H. (1960) Bacterial activity in sediments of shallow marine bays. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19, 244-260.
- Polushkin, A. P. and Sidorenko, G. A. (1963) Melnikovite as a mineral species (in Russian). *Zapiski Vses. Mineralog. Obshch.*, 92, 547-554.
- Radusinovic, D. R. (1966) Greigite from the Lojane Chromium deposits, Macedonia. *Am. Min.*, 51, 209-215.
- Scott, S. D. and Kissin, S. A. (1973) Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C. *Econ. Geol.*, 68, 475-479.
- Skinner, B. J., Erd, R. C. and Grimaldi, F. S. (1964) Greigite, the thio-spinel of iron; a new mineral. *Am. Min.*, 49, 543-555.
- Stanjek, H. and Murad, E. (1994) Comparison of pedogenic and sedimentary greigite by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 42, 451-454.
- Taylor, L. A. and Williams, K. L. (1972) Smythite,  $(\text{Fe, Ni})_2\text{S}_{11}$ -a redefinition. *Am. Min.*, 57, 1571-1577.
- Uda, M. (1967) The structure of synthetic  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  and the nature of transition to  $\text{FeS}$ . *Zeitschr. Anorg. Allg. Chem.*, 350, 105-109.
- Williams, S. A. (1968) More data on greigite. *Am. Min.*, 53, 2087-2088.
- Yamaguchi, S. and Wada, H. (1973)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  of the spinel type structure with lattice defect. *Kristall und Technik*, 8, 1071-1019.