

## 합성 슈워트마나이트의 용해도

### The Solubility of Synthetic Schwertmannite

박미선 (Mi Sun Park) · 유재영 (Jae-Young Yu)

강원대학교 지구과학부 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea, E-mail: mspark@geology.kangwon.ac.kr)

요약 : 투석을 이용한 투석법과 투석을 이용하지 않은 평형 실험을 통해 슈워트마나이트를 합성하였다. 이 합성실험 동안 일정시간 간격을 두고 합성 용액 시료와 합성된 침전물 시료를 채취하였으며, 이러한 시료들에 대해 X-선 회절 분석(XRD), 시차열분석(DTA), 원자흡수분광분석(AA), 유도결합 플라즈마 원자방출분광분석(ICP-AES), 이온크로마토그래피(IC) 분석 등을 실시하였다. 컴퓨터 프로그램 MINTEQA2를 이용하여 분석된 합성 용액의 화학조성으로부터 침전물과 공존하는 용액 내 각 화학종의 분포와 활동도를 계산하였다. 연구 결과 투석법을 이용하여 합성을 하면 비평형 상태를 유지하게 되므로 순수한 슈워트마나이트의 용해도를 얻고자 할 때는 투석을 이용하지 않은 합성법을 수행하여야 하는 것이 밝혀졌다. 투석을 이용하지 않은 합성 실험 결과 슈워트마나이트는 침전 후 72시간이 경과한 후에 평형상태에 도달함이 확인되었다. 평형상태일 때 순수하게 합성된 슈워트마나이트의 용해도 상수  $pK_s$ 는  $-6.11 \pm 1.16$ 의 값을 갖는 것으로 나타났다. 순수한 슈워트마나이트의 분석된 화학조성으로 계산된 화학식은  $Fe_8O_8(OH)_{4.16}(SO_4)_{1.92} \cdot 6.74H_2O$ ,  $Fe_8O_8(OH)_{4.18}(SO_4)_{1.91} \cdot 6.89H_2O$ 이다.

주요어 : 슈워트마나이트, 합성, 용해도 상수.

**ABSTRACT** : Schwertmannite was synthesized in the laboratory to accurately estimate its solubility. The syntheses were conducted with dialysis and without dialysis. Samples of the synthesis solution and precipitate were repeatedly collected at a regular time interval. The precipitate and solution samples were analyzed with XRD, TG/DTA, AAS, ICP-AES and IC. Activities and speciation of the dissolved species in solution in equilibrium with the precipitates were calculated from the chemical compositions of synthesis solutions with the computer program MINTEQA2. Results showed that synthesis without dialysis should be used in the solubility estimation, because the solution of dialysis remains under non-equilibrium state. The experimental results showed that synthesized schwertmannite and synthesis solution reached an equilibrium state after 72 hours of synthesis. A solubility product of schwertmannite,  $pK_s$ , was determined to be  $-6.11 \pm 1.16$ . The formula of schwertmannite based on chemical analyses was  $Fe_8O_8(OH)_{4.16}(SO_4)_{1.92} \cdot 6.74H_2O$ ,  $Fe_8O_8(OH)_{4.18}(SO_4)_{1.91} \cdot 6.89H_2O$ .

**Keywords** : Schwertmannite, Synthesis, Solubility Product.

## 서 론

슈워트마나이트(schwertmannite)에 관한 연구는 최근 10년 동안 활발히 진행되어 왔다. 슈워트마나이트는 pH = 2.5~4.0인 황산이온이 풍부한 광산수로부터 침전된 황토색 화합물로 최

초 기재되었으며, 이때는 아직 그 이름이 정해지지 않았다(Bigham *et al.*, 1990). 그 후, Bigham *et al.* (1994)이 이 침전물을 슈워트마나이트로 부르기 시작하였다. Brady *et al.* (1986)은 사실 그들의 실험에서 Bigham *et al.*(1990)에 앞서 슈워트마나이트에 대해 기재하였는데, 불행하게도 이들은 이 광물을 다른 광물로 오인하였다. 슈워트마나이트는 주변 여건에 따라 다른 황산이온(sulfate) 함량을 갖으며 일반적인 화학식은  $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x \cdot nH_2O$  ( $1 \leq x \leq 1.75$ )을 갖는 것으로 알려졌다(Bigham *et al.*, 1990).

몇몇 지구화학자, 특히 광산 배수 연구자들은 슈워트마나이트란 광물의 존재 가능성에 대해 의심하기도 하였다. 그러나 그 동안, 슈워트마나이트는 산성 광산 배수뿐만 아니라 (Bigham *et al.*, 1996), 산성 광산 배수에 의해 오염된 하천 및 호수(Schwertmann *et al.*, 1995; Childs *et al.*, 1998) 그리고 산성 토양 용액(Fitzpatrick *et al.*, 1996) 등으로부터 광범위하게 침전되는 것으로 보고되었으며, 이로 인해 지금은 대부분의 연구자들이 슈워트마나이트의 존재를 인정하고 있다.

전술한대로 슈워트마나이트는 산성 배수에 의해 오염된 시스템에서 흔히 관찰되는 침전물이다. 따라서, 산성 배수에 의해 오염된 시스템의 정확한 해석을 위해서는 이 광물의 용해도를 정확히 알아야 한다. 철 1몰당 슈워트마나이트의 용해 반응에 대한 평형 상수  $K_{sp}$ 는  $10^{2.25}$  내지  $10^{1.25}$  정도 범위의 값을 갖는 것으로 보고되었다 (Bigham *et al.*, 1996; Yu, 1997; Yu *et al.*, 1999). 이와 같은 슈워트마나이트의 부정확한 용해도는 낮은 결정도와 침철석에 대한 준안정성 때문이며 또한 일정치 않은 황산기의 양 및 구조적 위치 때문이다.

슈워트마나이트의 용해도에 관한 연구는 Bigham *et al.*(1996)과 Yu *et al.*(1999)에 의한 연구가 전부이며 아직 확실한 값이 밝혀지지 않은 상태이다. Bigham *et al.*(1996)은 합성한 자료와 야외에서 채취한 자료를 이용하여 슈워트마나이트의  $\text{Log}K_s = 18.0 \pm 2.5$ 의 값을 보고한 반면 Yu *et al.*(1999)은 국내 강릉시 임곡 지역에서 수집한 자료(Yu *et al.*, 1996, 1999)와 Bigham *et al.*(1996)이 미국 Ohio 지역으로부터 얻은 자료를 토대로  $\text{Log}K_s = 10.5 \pm 2.5$ 의 값을 보고하여 선행된 연구 결과와 다른 값을 제시하였다.

이 연구는 상기한 바와 같이 부정확하게 보고된 슈워트마나이트의 용해도를 보다 정확히 구함으로써 실험실 및 자연계에서 관찰되는 이들의 침전 및 용해와 그에 따른 시스템의 지구화학적 성격 변화를 예측할 수 있도록 하는 데 목적이 있다. 이러한 연구는 일차적으로 산성 배수에 의해 오염된 시스템의 수질 변화 및 생태계가 경험하는 충격을 이해하고 이에 대한 대책을 마련하는데 도움이 될 것이다.

## 연구방법

### 합성

Bigham *et al.* (1990)의 방법을 변형하여 슈워트마나이트를 합성하였다. 합성 용액은 0.02 M  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 와  $Na_2SO_4$ 를 섞어 60°C에서 12분간 반응시킨 후 25°C의 항온수조에서 보관하였다. 이때 합성 용액은 셀룰로스막(2.4 nm 공극 반경)을 이용한 투석 시료와 그렇지 않은 시료 두 가지 방법으로 합성하였다. 투석시료는 평균 2 nm의 공극 반경 투과율을 가지는 셀룰로스 막을 이용하여 3차 증류수로 31일 동안 투석한 시료이다. 투석 여부에 상관없이 두 가지 방법 모두에 대해  $SO_4$ 의 함량을 달리하여 (2000 ppm, 250 ppm) 각각 두 가지 유형으로 분류하였다. 합성 실험동안 형성된 침전물들은 냉동실에서 냉동·건조시켰다(Bigham *et al.*, 1990). 이들이 침전되는 동안 일정시간 간격으로 용액 시료와 침전물 시료를 채취하였다. 채취된 용액은 0.1  $\mu m$ 의 미세 공극 여과기를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액의 일부는 분석 목적에 따라 원액 HCl을 이용하여 산처리(HCl 0.1 mL/60 mL)하였으며, 여과만을 한 용액과 여과 및 산처리한 용액은 각각 산세척한 병에 담아 보관하였다.

### 측정 및 분석

모든 용액 시료에 대해서는 채취할 때 온도, pH, Eh 및 전도도를 측정하였다. 또한, 여과 처리한 용액 시료 중 pH 4.5 이상인 시료에 대해 그랜법(Gran method; Wetzel and Linkens, 1991)을 이용하여 알칼리도를 측정하였다.

합성으로부터 얻은 침전물 시료는 3차 증류

**Table 1.** The characteristic X-ray diffraction lines of schwertmannite and goethite.

Schwertmannite			Goethite		
hkl	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
200, 111	4.804	22	020	4.955	19
310	3.343	44	110	4.183	100
212	2.564	100	130	2.7	45
302	2.293	35	111	2.453	93
412	1.954	17	121	2.253	46
522	1.687	30	140	2.195	30
004	1.519	33	221	1.716	39
204, 542	1.452	19	151	1.568	22
			002	1.509	22

수로 세척한 후 냉동건조시켜 보관하였다. 이 침전물의 광물상을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였다. 침전물에 존재하는 물의 종류와 그 양을 알아보기 위해 60°C에서 2시간 동안 건조시킨 시료에 DTA분석을 실시하였다. 침전물의 화학 분석을 위해 3차 증류수로 세척하여 냉동 건조시킨 시료 0.1 g을 5N HCl 용액 20 mL에 용해시키고, 남은 것은 여과지를 이용하여 여과시켰다. 여과액은 증류수로 500 mL까지 희석한 후 ICP-AES, AAS, IC를 이용하여 분석하였다.

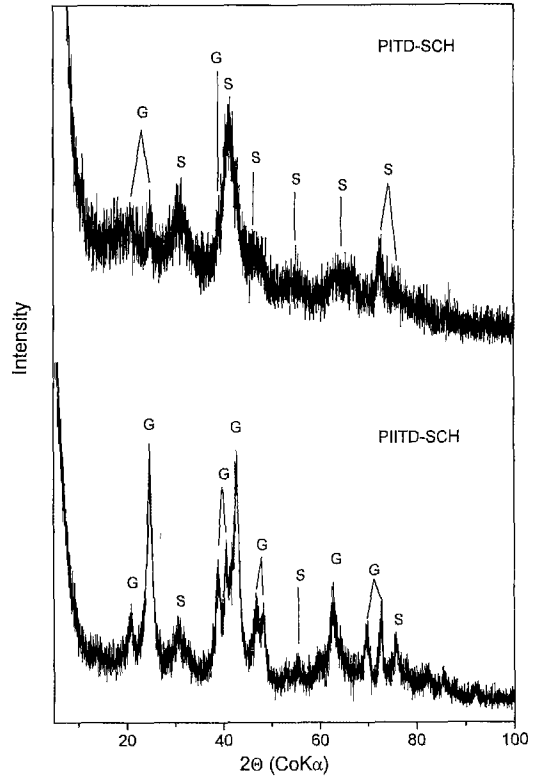
평형 모델링 및 용해도

평형 모델링은 분석된 합성 용액의 화학조성으로부터 침전물과 공존하는 용액 내 각 화학종의 분포와 활동도를 계산하여 침전물들의 용해도를 계산하기 위해 실시하였다. 평형 모델링을 위해 사용한 컴퓨터 프로그램은 MINTEQA2 (Allison *et al*, 1991)이다. 모델링을 진행시키는 동안 각 용존 화학종의 활동도 계수는 Davies equation (Davies, 1962)을 이용하여 계산하였고, 계산이 진행되는 동안 어떠한 고상도 침전하지 못하도록 조건을 설정하였다.

결과 및 토의

침전물 분석 결과

XRD 분석 : Table 1은 슈워트마나이트와 침철석의 특징적인 XRD 회절도를 정리한 것으로 Yu (1997)의 결과를 참조하였다. Fig. 1은 투석



**Fig. 1.** XRD profiles of the precipitates synthesized with dialysis. S=schwertmannite and G=goethite.

을 이용하여 합성한 슈워트마나이트의 XRD 분석결과로, PITD-SCH는 SO<sub>4</sub>의 초기 함량이 2000 ppm인 시료이고 PIITD-SCH는 SO<sub>4</sub>의 초기 함량이 250 ppm인 시료이다. XRD 분석 결과 양적인 차이는 있지만 모든 시료에서 침철석이 함께 생성되었음을 관찰할 수 있다. 따라서, 투석을 이용하여 합성한 경우 불순물인 침철석이 생성됨으로써 순수한 슈워트마나이트의 용해도를 구할 수 없음이 판명되었다.

투석을 이용하지 않고 합성한 슈워트마나이트의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석 결과, 투석을 이용하지 않은 합성으로부터 얻은 침전물들은 모두 순수한 슈워트마나이트로 구성되어 있음을 나타낸다.

**DTA 분석 :** 합성한 침전물 내 포함되어 있는 물의 종류와 그 양을 알아보기 위해 시차 열분석을 실시하였다. Fig. 3과 4는 각각 투석을 이용하여 합성한 침전물과 이용하지 않은 합성법

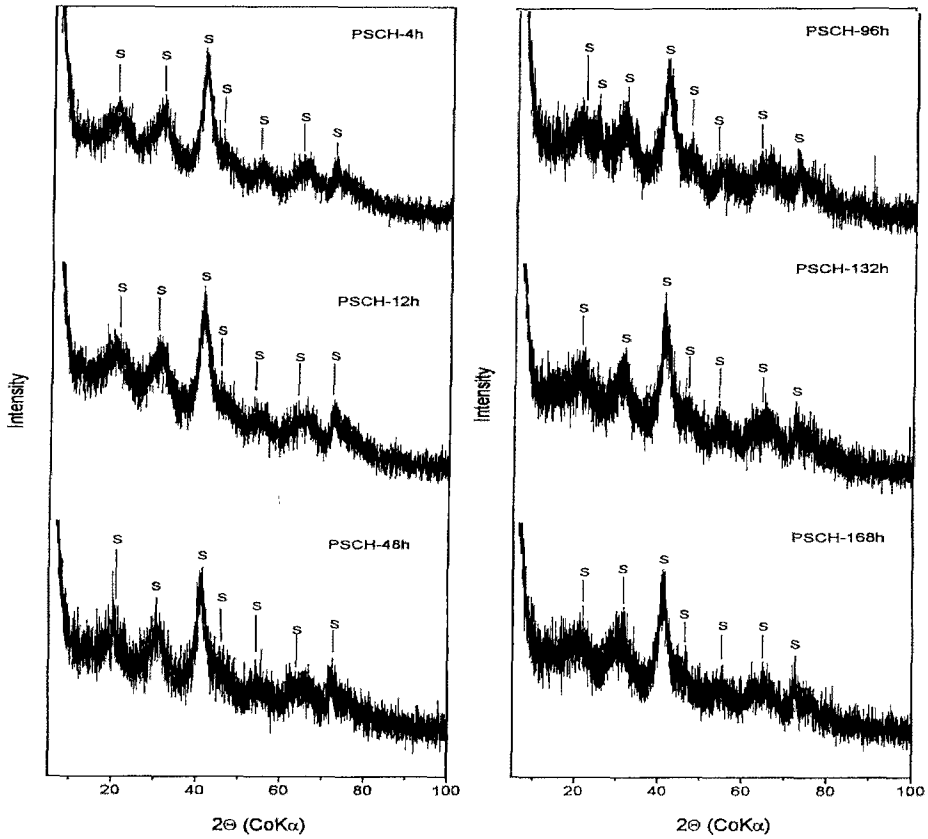


Fig. 2. XRD profiles of the precipitates of pure schwertmannite obtained from the synthesis without dialysis.

으로부터 얻은 침전물의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 투석을 이용하여 얻은 침전물의 경우 Fig. 3을 보면 세 개의 흡열피크를 보인다. 이 중 두 개의 피크는 300°C 이하에서 나타나는데, 이는 시료 내 존재하는 물의 방출로 인한 것이다. 이 두 흡열 피크 중, 200°C 이하에서 보이는 첫 번째 흡열 피크는 흡착수가 빠져나감으로 인해 형성된 것이고, 200~300°C의 흡열 피크는 구조수(structural OH)가 방출되면서 형성된 것으로 보인다. 이와 같이 뚜렷한 구조수로 인한 흡열 피크는 침철석이 모든 침전물 내 모두 존재하고 있음을 지시하는 것으로, 이는 XRD 분석 결과와 잘 일치하는 것이다. 특히 IITD-SCH 시료의 열분석 곡선에서 두 번째 흡열 피크의 강도가 다른 시료들에 비해 큰데, 이는 시료 내 결정도가 좋은 침철석이 다량 함유되어 있음을 나타내는 것으로, 이러한 사실은 XRD 분석 결과에서도 관찰할 수 있다(Fig. 1). 슈워트마나이

트 합성 실험 결과 얻어진 침전물에 대한 열분석 곡선의 세 번째 흡열 피크는 600°C 근처에서 나타나며, 이는 슈워트마나이트 구조 구성 성분인 SO<sub>4</sub>(structural SO<sub>4</sub>)로부터 SO<sub>3</sub> 가스가 방출되며 나타난 것이다 (Bigham *et al.*, 1990; Todor, 1976; Werner, 1974; Yu, 1996, 1997).

Fig. 4는 투석을 이용하지 않은 합성 실험으로부터 얻은 침전물들의 열곡선을 표시한 것이다. 이들은 모두 순수한 단일 광물로 구성되어 있어, 제시된 열분석 곡선들을 통해 각 광물의 열적 특성을 자세히 관찰할 수 있다. 물의 방출로 인해서 전체적으로 21.8~23.5%의 무게 감소를 보이고 91~163°C에 걸쳐 넓은 흡열 피크를 보인다. 또한 SO<sub>3</sub> 가스의 방출로 인한 흡열 반응은 612~617°C에서 일어남을 알 수 있다.

화학 분석 : Table 2는 투석을 이용하지 않은 합성 실험으로부터 얻은 침전물의 화학 분석

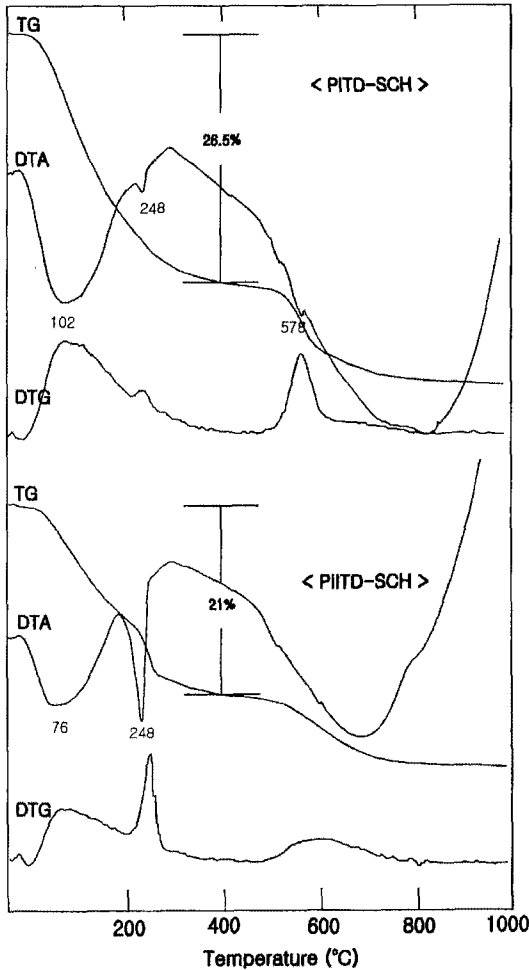


Fig. 3. Thermal curves of the precipitates obtained from synthesis with dialysis.

결과를 정리한 것이다. 이들 분석치 중 H<sub>2</sub>O(+)의 중량 %는 각각 시차 열 분석 결과 TG 곡선으로부터 120°C 이상 및 이하에서 감량되는 양으로 계산하였다.

Bigham *et al.*(1990)은 슈위트마나이트의 이상적인 화학식을 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>로 표현하였고, SO<sub>4</sub>의 함량에 따라 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4.5</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.75</sub>까지도 나타낼 수 있다고 제시하였다(Bigham, 1984). 이외에, 슈위트마나이트의 화학식은 Karathanasis and Thompson(1995)에 의해 Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>8</sub>SO<sub>4</sub>와 Fe<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>5</sub>로; Yu *et al.*(1999)에 의해 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, 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)로

제시된 바 있다. 이들을 일반화하면 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>8-2x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (1 ≤ x ≤ 1.75)로 정리할 수 있다. 슈위트마나이트의 화학식은 투석을 이용하지 않은 합성 실험에서 72시간이 경과한 후 채취한 침전물(PSCH-96h, PSCH-132h, PSCH-168h)의 화학조성으로부터 계산하였다(Table 4). 그 결과 이 연구에서 침전된 슈위트마나이트의 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 그리고 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)과는 상당히 다른 값을 보인다.

#### 합성 용액 분석 결과

Table 3은 투석을 이용하지 않은 합성 실험 중 채취된 용액에 대해 측정한 온도, pH, Eh 및 전도도와 이와 함께 채취된 침전물의 광물조성을 정리한 것이다. 이 결과를 살펴보면, 슈위트마나이트는 pH 1.96~2.08, Eh 621~641 mv, 전도도 4860~5310 μS/cm의 범위에서 합성되었음을 알 수 있다. Table 4는 투석을 이용하지 않은 합성 실험으로부터 얻은 용액의 화학 분석 결과이다. 이들로부터 평형상태를 확인하기 위하여 반응에 참여하는 성분(Fe, SO<sub>4</sub>)을 시간의 함수로 도시하였다(Fig. 5). 그 결과 Fe와 SO<sub>4</sub> 모두 침전 직후 농도의 감소를 보이며 72시간이 경과한 후 일정해지는 경향을 보인다. 결과적으로 슈위트마나이트는 침전 후 72시간이 경과한 다음에야 합성 용액과 평형 상태를 이루는 것으로 판단된다.

#### 용해도 상수

산성광산배수로부터 오염된 하천수의 수질은 슈위트마나이트의 용해도에 의해 결정되게 된다. 따라서 오염된 수질을 정확히 이해하고 이를 개선하기 위해서는 이 광물의 정확한 용해도를 알아야한다. 그러나 선행된 세 편의 연구(Bigham *et al.*, 1996; Yu, 1997, Yu *et al.*, 1999)는 자연상태에 존재하는 용액을 채취하여 용해도 상수를 결정하였기 때문에 정확한 용해도 상수라 단언할 수 없다(Yu *et al.*, 1999). 그

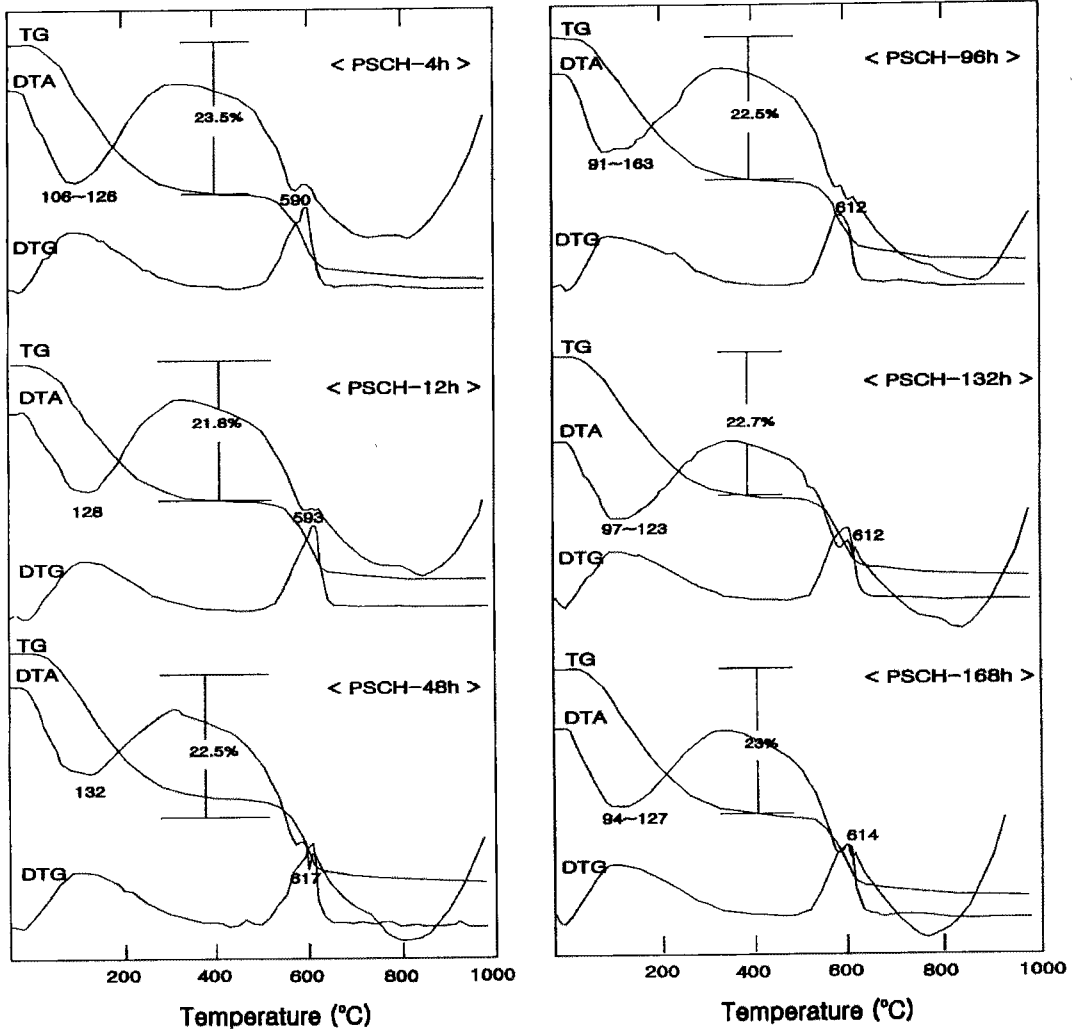
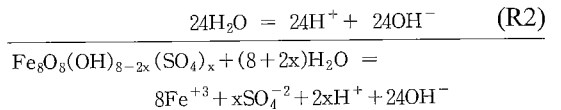
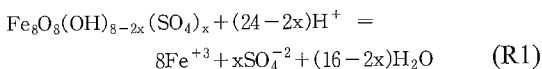


Fig. 4. Thermal curves of the precipitates of schwertmannite synthesized without dialysis.

이유는 자연수가 고상에 대하여 여러 단계에 걸쳐 비평형 상태에 있을 가능성이 크기 때문이다(Nordstrom *et al.*, 1979).

이에 반해, 이 연구는 침전물과 용액간의 평형 도달 여부를 확인했기 때문에 슈워트마나이트의 정확한 용해도를 구할 수 있을 것으로 생각된다. 슈워트마나이트의 용해도 상수식은 반응 (R1)과 물의 해리 반응 (R2)를 이용하여 식 (1)과 같이 정리할 수 있다.



$$\begin{aligned} a_{\text{Fe}^{+3}}^8 \cdot a_{\text{SO}_4}^x \cdot a_{\text{H}^+}^{2x} \cdot a_{\text{OH}^-}^{24} &= K_s \cdot K_w^{24} \\ (\text{pFe} + 3 \text{pOH}) &= -\frac{x}{8}(\text{pSO}_4 + 2 \text{pH}) + \frac{1}{8}(\text{pK}_s + 24 \text{pK}_w) \quad (1) \end{aligned}$$

여기서 p는  $-\log_{10}$ 을 나타내는 것이고, Fe와  $\text{SO}_4$ 는  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{SO}_4^{-2}$ 의 활동도를 나타내는 것으로  $\text{pFe} = -\log_{10} a_{\text{Fe}^{3+}}$  를,  $\text{pSO}_4 = -\log_{10} a_{\text{SO}_4^{-2}}$  를

**Table 2.** Chemical compositions of the precipitates obtained from the synthesis without dialysis (unit: weight %).

Sample No.	PSCH-12h	PSCH-48h	PSCH-96h	PSCH-132h	PSCH-168h
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.3	56.9	61.1	60.0	56.9
Na <sub>2</sub> O	0.028	0.282	0.091	0.296	0.204
K <sub>2</sub> O	0.371	0.080	0.161	0.182	0.084
SO <sub>3</sub>	17.1	15.8	14.8	14.4	15.5
H <sub>2</sub> O(-)	6.0	6.7	7.3	7.5	7.0
H <sub>2</sub> O(+)	15.8	15.8	15.2	10.2	16.0
Total	101.6	95.5	98.7	97.6	95.7
<u>Mole ratio</u>					
Fe/S	3.64	3.62	4.15	4.18	3.67
H <sub>2</sub> O(+)/Fe	1.12	1.23	1.10	1.12	1.25

**Table 3.** Temperature, pH, Eh and conductivity of the solutions and the mineralogy of the coexisting precipitates sampled during the synthesis without dialysis.

Sample No.	T(°C)	pH	Eh (mv)	Conductivity ( $\mu$ S/cm)	Mineralogy
Sch-4h	25.2	2.01	633	4900	S*
Sch-12h	25.4	2.07	641	4860	S
Sch-48h	25.2	2.01	639	5070	S
Sch-96h	25.0	1.99	621	5190	S
Sch-132h	25.5	2.03	632	5180	S
Sch-168h	25.3	2.02	628	5100	S
Sch-All (1)	25.9	2.00	628	4800	S
Sch-All (4)	25.3	2.03	631	4860	S
Sch-All (8)	25.2	2.02	630	4840	S
Sch-All (12)	25.4	2.08	635	4880	S
Sch-All (18)	25.2	2.02	624	4890	S
Sch-All (24)	25.1	2.01	629	5020	S
Sch-All (30)	25.4	2.04	629	5060	S
Sch-All (36)	25.2	2.01	636	5070	S
Sch-All (48)	25.4	2.05	637	5100	S
Sch-All (60)	25.0	2.03	633	5300	S
Sch-All (72)	25.3	2.00	634	5200	S
Sch-All (84)	25.2	2.03	632	5130	S
Sch-All (96)	24.9	2.01	637	5210	S
Sch-All (108)	25.5	2.01	632	5280	S
Sch-All (120)	24.8	1.96	633	5240	S
Sch-All (132)	25.1	2.06	635	5270	S
Sch-All (144)	25.4	1.99	632	5190	S
Sch-All (156)	26.0	2.01	633	5310	S
Sch-All (168)	25.2	2.05	631	5260	S

\* S; schwertmannite

**Table 4.** Chemical compositions of the solution samples collected during the synthesis without dialysis (unit: mg/l).

SampleNo.	Fe	Si	Mn	Mg	Ca	Al	K	Na	SO <sub>4</sub>	Cl	SO <sub>4</sub> /Fe
Sch-4h	397.1	0.143	0.165	0.01	n.d.	0.253	0.73	505	1161	1000.69	1.70
Sch-12h	396.0	n.d.	0.517	0.01	n.d.	0.264	0.32	439	1184	949.51	1.74
Sch-48h	375.1	n.d.	0.616	0.01	n.d.	0.396	1.14	593	1209	1190.02	1.87
Sch-96h	366.3	n.d.	0.484	0.01	n.d.	0.814	0.8	556	1225	1033.11	1.94
Sch-132h	365.2	n.d.	0.484	0.01	n.d.	0.473	0.5	430	1252	999.37	1.99
Sch-168h	367.4	n.d.	0.132	0.01	n.d.	0.319	0.82	494	1287	994.53	2.04
Sch-All(1)	422.4	n.d.	0.418	0.01	n.d.	0.495	0.49	565	1311	980.81	1.80
Sch-All(4)	404.8	n.d.	0.330	0.01	n.d.	0.638	0.55	527	1331	985.97	1.91
Sch-All(8)	445.5	n.d.	0.638	0.02	n.d.	0.594	0.56	452	1340	985.84	1.75
Sch-All(12)	434.5	n.d.	0.594	0.01	n.d.	0.704	0.5	494	1315	961.66	1.76
Sch-All(18)	434.5	n.d.	0.869	0.01	n.d.	3.322	0.46	483	1295	960.61	1.73
Sch-All(24)	383.9	0.022	0.451	0.01	n.d.	0.440	0.47	561	1284	952.59	1.95
Sch-All(30)	380.6	n.d.	0.484	0.01	n.d.	0.572	0.51	529	1263	968.48	1.93
Sch-All(36)	375.1	n.d.	0.330	0.01	n.d.	0.396	0.47	533	1249	980.37	1.94
Sch-All(48)	418.0	n.d.	0.561	0.02	n.d.	0.693	0.49	489	1229	978.64	1.71
Sch-All(60)	371.8	0.539	0.627	0.01	n.d.	0.429	0.52	475	1217	957.47	1.90
Sch-All(72)	367.4	n.d.	0.418	0.02	n.d.	0.517	0.78	477	1195	961.82	1.89
Sch-All(84)	364.1	n.d.	0.484	0.01	n.d.	0.506	0.5	476	1197	1004.74	1.91
Sch-All(96)	378.4	n.d.	0.517	0.02	n.d.	0.528	0.5	498	1204	972.08	1.85
Sch-All(108)	364.1	n.d.	0.638	0.02	n.d.	0.506	0.52	469	1214	978.14	1.94
Sch-All(120)	352.0	0.092	0.748	0.02	n.d.	0.330	0.52	466	1221	1007.53	2.02
Sch-All(132)	346.5	0.176	1.012	0.02	n.d.	0.319	0.56	482	1218	1153.83	2.04
Sch-All(144)	378.4	0.242	0.693	0.01	n.d.	0.396	0.53	448	1207	1031.52	1.86
Sch-All(156)	380.6	n.d.	0.759	0.03	n.d.	0.418	0.54	480	1239	977.29	1.89
Sch-All(168)	385.0	n.d.	0.990	0.02	n.d.	0.374	0.64	395	1239	997.69	1.87



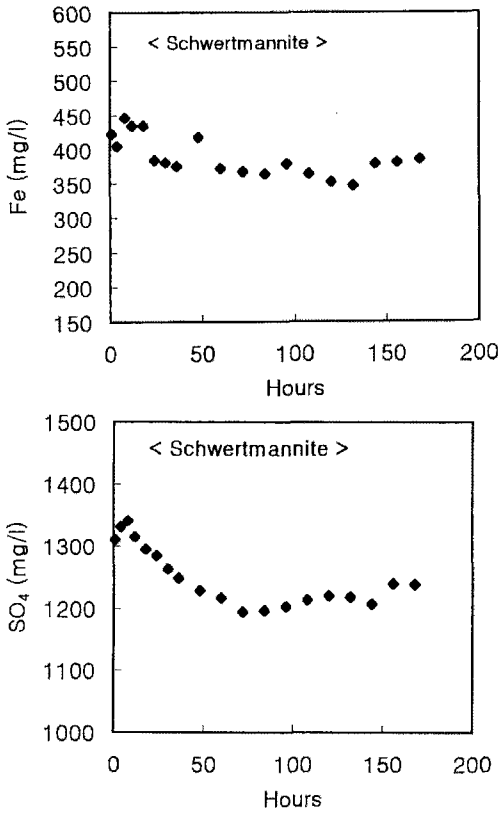


Fig. 5. Variation of the Fe<sup>3+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations as a function of time in the solution samples during the synthesis without dialysis.

의미하는 것이다. 또한, pK<sub>s</sub>와 pK<sub>w</sub>는 슈워트마나이트와 물의 용해도 상수를 나타내는 것이다. 식 (1)의 pH, pFe 및 pSO<sub>4</sub> 등의 값은 평형 모델링 프로그램 MINTEQA2를 사용하여 예측한 용존 성분 H<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 그리고 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 활동도로부터 계산하였다.

Fig. 6에 Bigham (1996)과 Yu (1999)가 제시한 pK<sub>s</sub>(-18, -10)를 직선식으로 도시하였고, 합성 용액의 계산된 값을 pSO<sub>4</sub>+2pH vs pFe+3pOH 다이어그램에 도시하였다. Fig. 6에서 pK<sub>s</sub>'=-7.27는 pSO<sub>4</sub>를 고려하여 계산한 슈워트마나이트 용해도상수의 상한값이고, pK<sub>s</sub>'=-4.95는 하한값이다. 따라서, 정확한 슈워트마나이트의 용해도 상수는 pK<sub>s</sub>=-6.11±1.16의 값을 갖는 것으로 생각되며 기존에 보고된 값(Bigham *et al.*, 1996: pK<sub>s</sub>=-18.0±2.5, Yu *et al.*, 1999: pK<sub>s</sub>=-10±2.5)들보다 더 낮아져야 할 것으로 보인다.

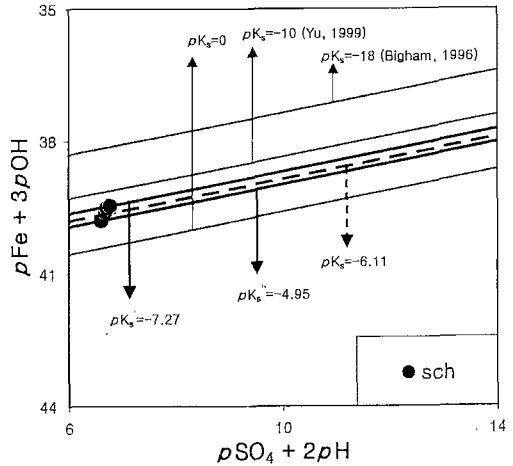


Fig. 6. Plot of (pSO<sub>4</sub>+2pH) versus (pFe+3pOH) for the solutions in equilibrium with the precipitates consisting of a pure schwertmannite. Sch means that schwertmannite achieved an equilibrium state.

### 결론

지금까지의 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 투석법을 이용하여 합성하면 비평형 상태를 유지하게 되므로 순수한 철 수산화물, 즉 슈워트마나이트를 얻고자 할 때는 투석을 이용하지 않는 합성법을 따라야 한다. 투석을 이용하지 않은 합성으로부터 슈워트마나이트는 합성 후 72시간이 경과한 뒤 평형에 도달함을 보인다. 침전물의 화학분석 결과 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 결정되었다. 슈워트마나이트와 평형상태에 있는 합성 용액으로부터 계산한 결과, 슈워트마나이트의 용해도 상수 pK<sub>s</sub>=-6.11±1.16의 값을 갖는 것으로 나타났다.

### 사사

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비(과제번호: KRF-99-015-DP0432)에 의하여 지원되었습니다. 이 연구에 필요한 X-선 회절분석과 열분석을 위해 기기 사용을 허락해주신 강원대학교 노진환 교수님과 화학분석을 위해 기기 사용을 허락해주신 강원대학교 화학과 황 훈 교수님, 지구시스템공학과 민경원 교수님, 한국기초과학지원연구원의 윤혜은 박사님께 감사드립니다. 또한, 슈워트마나이트의 합성 실

힘을 도와준 강원대학교 지구화학실험실의 김진환  
선배에게도 감사드립니다. 마지막으로 본 논문에 대  
한 심사를 하여주신 경북대학교 김영규 교수님과 서  
울대학교 장수범 박사님께 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 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., Carlson, L. and Murad, E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Miner. Mag.*, 58, 641-648.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 2743-2758.
- Bigham, J. M., Schwertmann, U., and Pfab, G. (1996) Influence of pH on mineral speciation in a bio-reactio simulating acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, 11, 845-849.
- Brady, K. S., Bigham, J. M., Jaynes, W. F., and Fe-oxide formation: comparisons with a stream receiving acid mine drainage. *Clays Clay Miner.*, 34, 266-274.
- Childs, C. W., Inoue, K., and Mizota, C. (1998) Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. *Chem. Geol.*, 144, 81-86.
- Davies, P. (1962) Ion association. Butterworths, 190 p.
- Fitzpatrick, R. W., Fritsch, E., and Self, P. G. (1996) Interpretation of soil features produced by ancient and modern processes in degraded landscapes. 5. Development of saline sulfidic features in non-tidal seepage areas. *Geoderma*, 69, 1-29.
- Karathanasis, A. D. and Thompson, Y. L. (1995) Mineralogy of Iron Precipitates in a constructed acid mine drainage wetland. *Soil Sci. Soc. Amer. Jour.*, 59, 1773-1781.
- Nordstrom, D. K., Jenne, E. A., and Ball, J. W. (1979) Redox equilibria of iron in acid mine waters. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems* (ed. E. A. Jenne), American Chemical Society Symposium Series, 93, 51-79.
- Schwertmann, U., Bigham, J. M., and Murad, E. (1995) The first occurrence of Schwertmannite in a natural stream environment. *Euro. Jour. Miner.*, 7, 547-552.
- Wetzel, R. G and Liken, G. E. (1991) *Limonological Analysis*, 2nd Ed. Springer-Verlag, New York, 291 p.
- 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. *Environ. Geol.*, 20, 286-299.
- Yu, J.-Y. (1997) Iron hydroxide minerals precipitating from acid mine drainage. *Environ. Mineral.*
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 3407-3416.

---

2001년 1월 31일 원고접수, 2001년 3월 7일 게재승인.