

옥천대 탄질 흑색 점판암내 몰리브덴의 존재 형태

Form of Molybdenum in the Carbonaceous Black Slates of the Ogcheon Belt

정기영 (Gi Young Jeong)* · 이석훈 (Seok Hoon Lee)**

*안동대학교 지구환경과학과

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

E-mail: jearth@andong.ac.kr)

**기초과학지원연구소 전자현미경팀

(Electron Microscopy Team, Korea Basic Science Institute, Taejeon 305-600, Korea)

요약: 옥천대의 탄질 흑색 점판암에 최대 1000 ppm까지 부화되어 있는 몰리브덴의 광물학적 존재 형태를 밝히기 위하여, 충청북도 괴산군 덕평지역 흑색점판암에 대하여 박편제작, X선회절분석, 중성자활성화분석, 주사전자현미경관찰, 에너지분산 X선분석, 파장분산 X선분석 등을 실시하였다. 그 결과 몰리브덴은 두께 1~2 μm 정도의 극미립 염상 휘수연석(MoS_2)으로 존재함이 판명되었다. 휘수연석은 흔히 세립의 탄질기질에 혼재되어 넓게 분산되어 분포하며 드물게 백운모 염상결정 사이에 끼어 있거나 티타나이트의 포획물로 산출된다. 탄질흑색 점판암에 우라늄 및 바나듐과 함께 다량의 몰리브덴이 함유되어 있음에도, 과거의 연구에서 그 존재형태가 규명되지 않은 원인은, 극미립 휘수연석이 불투명한 세립 탄질기질에 분산 분포하기 때문이다.

주요어: 흑색 점판암, 옥천대, 몰리브덴.

ABSTRACT: Molybdenum is enriched in the carbonaceous black slate of Ogcheon belt up to ca. 1000 ppm. The black slate in Deokpyeong area, Goesan was examined to reveal the mineralogical form of molybdenum by X-ray diffraction analysis, nuclear activation analysis, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and wavelength dispersive X-ray spectroscopy. All the results prove that molybdenum is present in the form of tiny flakes of molybdenite (MoS_2) ranging from 1 to 2 μm in thickness. The molybdenite flakes are commonly scattered in the fine-grained carbonaceous matrix, and rarely wedged between muscovite flakes or included in titanite. They were overlooked in the previous works because of their small grain size and close admixture with opaque carbonaceous materials.

Keywords: Black slate, Ogcheon belt, Molybdenum.

서 론

옥천대의 탄질 흑색 점판암에 우라늄이 함유되어 있다는 사실이 1956년 중앙지질광물연구소의 조사로 알려진 후, 우라늄 자원의 개발 가능성이 밝히기 위하여 그 동안 많은 지화학적,

광상학적, 광물학적 조사가 탄질 흑색 점판암에 대하여 이루어졌다 (이대성 외, 1986). 광범한 지역에서 얻어진 다수의 전암 화학분석자료에 의하면, 탄질 흑색 점판암에는 우라늄 외에도

다양한 희유금속원소가 다량 농집되어 있다. 이민성과 전효택(1980)은 김선억 외(1970)의 174개 지화학 분석 자료를 통계 분석하여 흑색 점판암의 U-Mo-C 사이에 높은 상관관계가 있음을 밝혔다. 윤석규(1984)는 대전 서남부 추부-진산 지역의 우라늄 광상 연구에서 김정택 외(1980)의 자료를 분석하여 U-Mo-C 사이에 높은 상관관계를 밝혔다. 이대성 외(1986)는 33개 시료의 미량원소 분석에서 U과 V, Mo, Ba, Ni, Zr, Pb, Cr, C가 밀접히 수반됨을 밝혔다. Kim(1989)이 동력자원연구소에서 분석된 369개 함우라늄 탄질 흑색 점판암의 화학분석 자료를 종합 분석한 결과에 의하면, 옥천대 함우라늄 탄질 흑색 점판암의 평균 희유원소함량은 245 ppm U, 360 ppm Mo, 280 ppm Cu, 3200 ppm V, 620 ppm Ni, 1700 ppm Zn, 200 ppm Cr, 1.3 wt% Ba이다. 이찬희외(1996)의 보은 회남지역 흑색 점판암 36개 시료의 지화학 분석에 의하면 56 ppm U, 2125 ppm V, 214 ppm Mo이 함유되어 있다.

이상의 기존 지구화학적 분석을 종합적으로 요약하면, 옥천대의 우라늄은 C, Mo, V, Cu, Ni, Zn, Cr, Ba 등의 희유 금속과 높은 상관관계를 가지면서 탄질 흑색 점판암에 수반된다. 우라늄 및 수반 희유 원소의 존재형태를 밝히기 위한 각종 광물학적 분석이 소칠섭과 강정극(1978), 이상만 등(1981), 소칠섭과 최청송(1984), Chi *et al.* (1985), 이민성과 김상욱(1985), 이동진(1986), Kim(1989), 심재천 등(1995), 이찬희와 이현구(1997), 이찬희 외(1997), Jeong and Kim (1999) 등에 의하여 수행되어, 우라늄과 바나듐의 광물학적 존재 형태는 상당히 알려지게 되었으나, 주요 수반 금속 원소인 몰리브덴에 대해서는 알려진 바 없다. 본 연구에서는 주사전자현미경 관찰과 전자현미분석 등의 광물학적 분석으로 밝혀진 덕평지역 옥천대 탄질점판암내 몰리브덴의 존재 형태에 대하여 보고한다.

시료 및 방법

탄질 흑색 점판암은 괴산군 덕평리 일대 옥천대의 문주리층에 협재하며 습곡과 단층에 의하여 이 일대에 반복적으로 노출되고 있다 (이상만 등, 1981; Koh and Kim, 1995; Jeong and Kim, 1999). 분석 시료는 괴산군 덕평리 덕평초

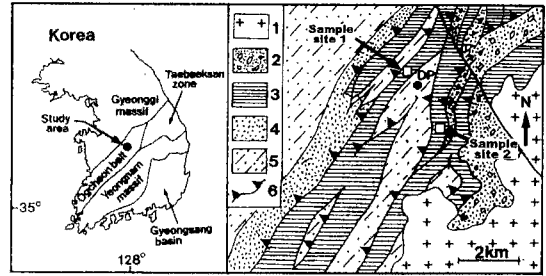


Fig. 1. Geological map of the study area with sampling sites.

등학교 뒷산의 폐탄광 노두(sampling site 1, long. 127° 47' 43", lat. 36° 43' 40")와 요평마을의 도로변(sampling site 2, long. 127° 48' 21", lat. 36° 42' 37")에 노출된 노두에서 채취하였다(Fig. 1). 이하 노두의 명칭은 전자를 덕평, 후자를 요평으로 칭한다. 휴대용 감마선 검출기(Model GR110)를 이용하여 방사능을 측정하여, 우라늄의 상대적인 함량이 높은 곳을 중심으로 탄질 흑색 점판암 시료를 채취하였다. 요평 시료들은 중성자활성분석과 원자방출분광분석(캐나다, Activation Laboratories Ltd.)으로 주원소 및 미량원소함량을, 그리고 원소분석기(기초과학지원연구소 서울분소)로 탄소함량을 분석하였다. 탄질 흑색점판암의 미조직과 미광물을 분석하기 위해 연마박편에 대하여 에너지 분산 X선 분석기(energy dispersive X-ray analyser; EDS)가 부착된 JEOL JSM 6300 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 후방산란전자(back-scattered electron)상 방식으로 관찰하였다. 연마 박편은 다시 기초과학지원연구소 대전 본소의 Cameca SX51 전자현미분석기(electron probe microanalyser; EPMA)에 부착된 파장 분산 X선 분석기(wavelength dispersive X-ray analyser; WDS)로 박편의 관심부위의 X선상을 촬영하였다. 그의 전암 광물 조성을 Rigaku X선 회절분석기로 분석하였다.

결과 및 토의

탄질 흑색 점판암의 전암 화학조성 및 주요 광물 조성

요평 시료들에는 각종 희유금속원소들이 다

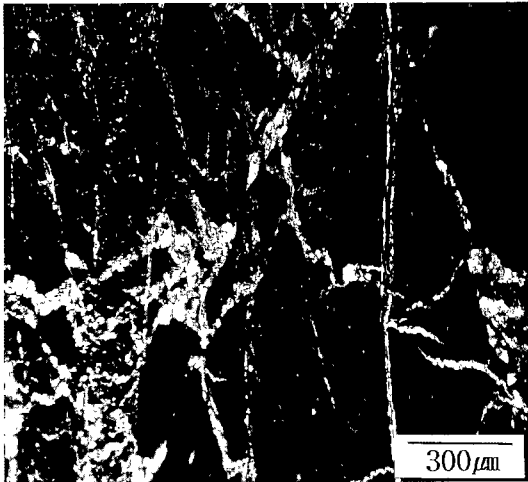


Fig. 2. Photomicrograph of thin section of the black slates showing the network of quartz-muscovite veinlets in dark carbonaceous matrix. Cross-polarized light.

량 농집되어 있는데, 특징적 원소의 최대함량은 7.2 wt% Ba, 720 ppm U, 1112 ppm Mo, 34 ppm W, 2585 ppm Zn, 61 ppm Cd, 4111 ppm V, 253 ppm Y이였으며, 탄소함량은 최대 50% 였다(Table 1). 요평 시료들의 분석값들은 기존의 문헌들에 제시된 분석값들의 범위에 포함된다(Kim, 1989).

탄질 흑색 점판암에는 열극을 충전하며 상호 교차하는 석영-운모 세맥들이 복잡하게 관입되어 있다 (Fig. 2). X선회절분석과 광학현미경 규모의 시야에서 확인되는 광물들의 전자현미분석에 의하면 덕평 시료의 석영 세맥에는 녹색을 띠는 함바나듐-바륨 백운모가 다량 관찰되며 소량의 인회석, 녹니석, 티타나이트(titanite), 갈렙석, 제노타임(xenotime), 저어콘(zircon) 등이 확인된다. 그러나 요평 시료의 석영 세맥에는 투각섬석, 중정석, 하이엘로페인(hyalophane), 금운모, 티타나이트, 금홍석, 황철석, 인회석 등이 함유되어 있다. 탄질 흑색 기질은 덕평 시료의 경우 흑연, 석영, 함바나듐-바륨 백운모가 주구성성분인 반면에, 요평 시료의 경우, 흑연, 석영, K-장석, 하이엘로페인 등이 주구성성분이며 바나듐 석류석인 골드마나이트(goldmanite), 투회석, 투각섬석, 섬아연석, 갈렙석 등이 확인된다(Jeong and Kim, 1999). 이 중에서 골드마나이트와 투회석은 반상변정으로 산출된다. 한편 지표에 가까운 흑색 점판암 열극에는 풍화 기원의 이차 광물들이 흔히 침전되어 있다. 이차광물들은 황갈색의 산화철, 중정석, 알루미늄 인산염 광물인 바셰가이트(vashegyite), 이차 우라늄 인산염 광물인 프란스빌라이트(francevillite), 우라노서어사이트(uranocircite)가 대표적이다. 덕평과 요평 시료를 비교하여 보면 두 시료 모두

Table 1. Rare element contents in the black slates from the Yopyeong site (unit in ppm except C and Ba).

No.	As	Co	Cr	Cs	Hf	Rb	Sb	Sc	Se	Ta	Th	U	W
5	37	2	300	2	9	61	15	7	29	0	10	540	27
6	47	3	210	<1*	7	56	9	8	<3	1	9	390	24
7	6	11	850	4	7	87	3	10	<3	1	8	650	34
9	13	13	490	2	4	59	7	8	5	0	7	530	24
12	15	9	630	3	5	82	4	10	<3	0	8	300	17
16	36	2	170	<1	3	32	5	4	5	0	6	330	13
20	12	9	600	<1	6	50	7	12	16	1	9	720	34
22	7	17	840	<1	6	55	4	10	13	0	9	520	31
25	11	7	420	<1	6	27	9	8	5	0	9	190	18
No.	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Sr	Cd	Bi	V	Y	Ba(%)	C(%)
5	1112	12	93	29	4	17	584	1	9	606	221	6.6	43
6	640	24	85	36	4	31	679	1	6	781	167	7.2	41
7	862	148	56	379	3	223	572	21	5	2376	247	5.7	22
9	633	108	63	243	3	303	427	16	10	2260	160	4.9	37
12	528	65	46	2585	1	252	413	61	5	4111	221	4.1	37
16	654	29	77	45	2	27	252	1	11	1852	125	2.4	50
20	828	135	67	50	4	106	628	8	12	1577	253	6.8	31
22	801	161	47	154	2	285	509	9	5	1343	187	5.9	20
25	318	112	51	107	2	83	690	6	<5	568	112	7.0	40

* < indicates below detection limit.

전체화합조성상의 특징은 유사하지만, 원소의 존재형태에서 차이가 있다. 예를 들어 덕평시료에는 바름과 바나듐이 대부분 백운모에 함유되어 있지만, 요평시료의 경우 바름은 하이엘로패인과 중정석, 바나듐은 골드마나이트, 금홍석 등으로 존재한다. 이와 같은 차이는 아마도 두 지역의 광역 및 열변성도의 차이에 기인하는 것으로 보인다(김현철 등, 1995).

몰리브덴의 산출상태

불투명한 탄질물로 인하여 탄질 흑색점판암의 극미립 광물은 광학현미경으로 관찰하기 매우 어렵다. 몰리브덴이 극미립 광물로 존재하는지 확인하기 위하여 박편의 주사전자현미경 후방산란전자상 관찰을 실시하였다. 요평 시료의 경우, 흑연과 석영이 긴밀히 혼재하며 전체적으로 기질을 이루고 있으며, 자형의 우라니나이트 입자들과 타형의 하이엘로패인이 불연속적으로 분포되어 있다(Fig. 3a). BSE상에서 두께 2 μm , 길이 9 μm 정도의 밝고 가느다란 입자가 탄질 기질 사이에 끼어있음을 볼 수 있다. EDS 정성 분석에서는 황의 피크만 있는 것처럼 보이지만, WDS 정성 분석에서 황과 몰리브덴으로 구성되어 있음이 확인되었다. 따라서 이 극미립 입자는 휘수연석(MoS_2)으로 판정된다. 한편 드물게는 두께 0.5 μm , 길이 3.5 μm 정도의 휘수연석 입자들이 금홍석, 섬아연석, 황철석과 함께 티타나이트내에 포획되어 있다(Fig. 3b). WDS X선 원소 지도에서 휘수연석의 존재와 그 분포를 확인할 수 있다(Fig. 4). 한편 덕평 시료의 경우, 소습곡된 운모 세맥과 엽리가 잘 발달된 기질을 볼 수 있다(Fig. 5a). 운모세맥은 대부분 바름-바나듐 백운모로 되어 있지만 요평 시료와 동일한 형태의 두께 1.4 μm , 길이 29 μm 정도의 가느다란 광물을 볼 수 있는데(Fig. 5b), 역시 WDS 분석에서 휘수연석으로 판명되었다. 몰리브덴이 다른 광물에 부성분으로 함유되어 있을 가능성을 염두에 두고 광범한 EDS-WDS 정성분석을 실시하였다. 그 결과 드물게 소량의 몰리브덴이 지표근처의 이차인산염 혹은 바나듐산염광물내에 함유되어 있기도 하였으나 원암내에서는 몰리브덴을 함유한 광물을 전혀 확인하지 못하였다. 따라서 전반적으로 보았을 때, 몰리브덴은 휘수연석 형태로 존재한다. 휘

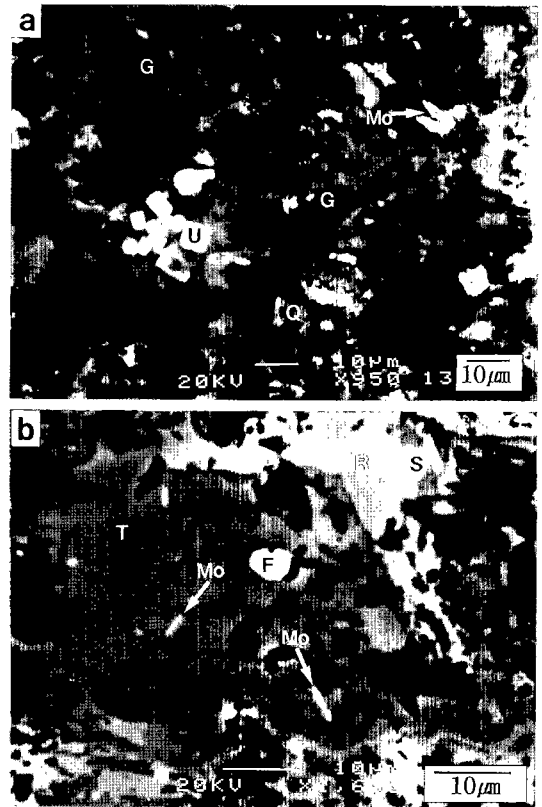


Fig. 3. Back-scattered electron images of the black slate from Yopyeong site. (a) Hyalophane (H), uraninite (U), and molybdenite (Mo) scattered in the dark matrix of graphite (G) and quartz (Q). (b) Inclusions of molybdenite, pyrite (F), spalherite (S), and rutile (R) in titanite (T).

수연석은 탄질기질에 1~2개의 입자로 분산 분포하는 경향을 보이며, 드물게 티타나이트나 백운모 등의 광물내에 포획되어 산출된다.

결 론

이상의 분석 결과를 종합하면 몰리브덴은 두께 1~2 μm 정도의 극미립 휘수연석 광물 입자 형태로 존재한다. 박편이 엽리면에 수직으로 제작되었고, 휘수연석의 엽상 정벽을 고려하면 실제 휘수연석의 입체적인 형태는 두께 1~2 μm 정도의 엽상체로 생각된다. 휘수연석은 대체로 탄질 기질에서는 대개 1~2 개씩의 입자들로 넓게 분산 분포하며, 많은 수의 입자들이

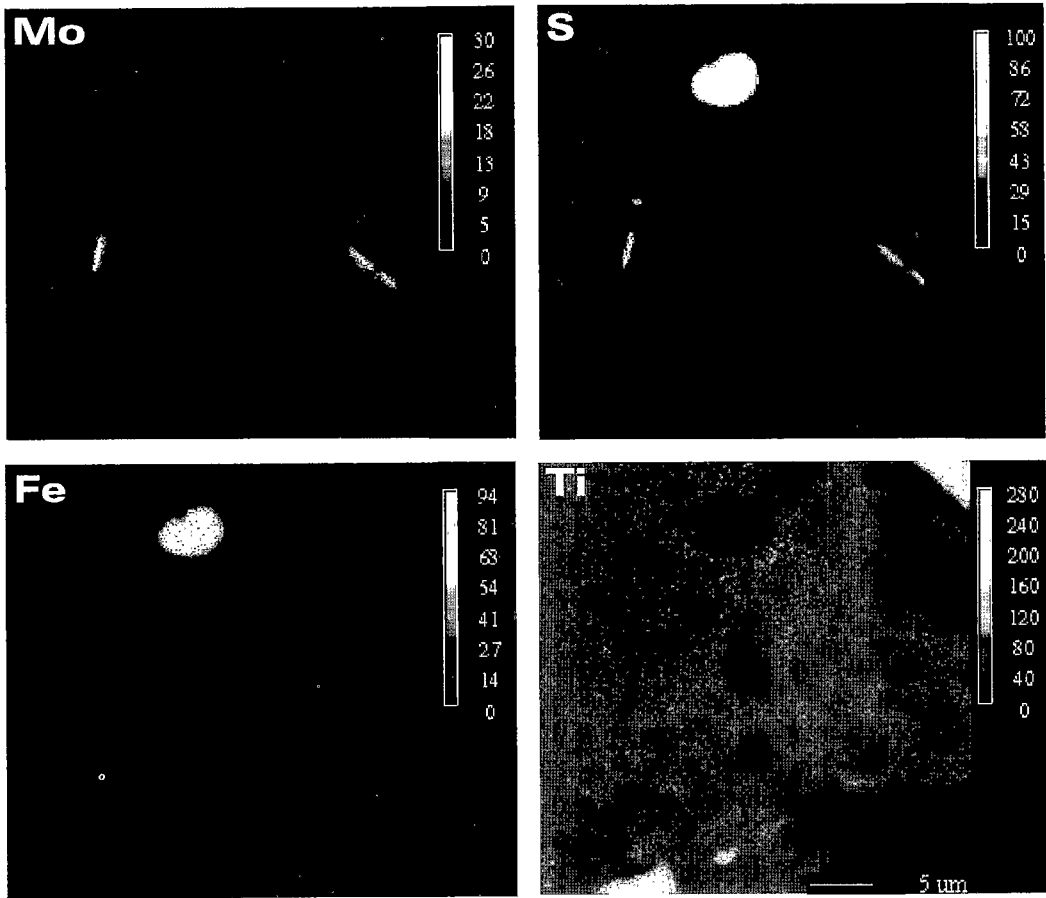


Fig. 4. Wavelength dispersive X-ray elemental maps of Fig. 3(b). The orientation of the maps is slightly rotated, and their size is smaller than Fig. 3(b).

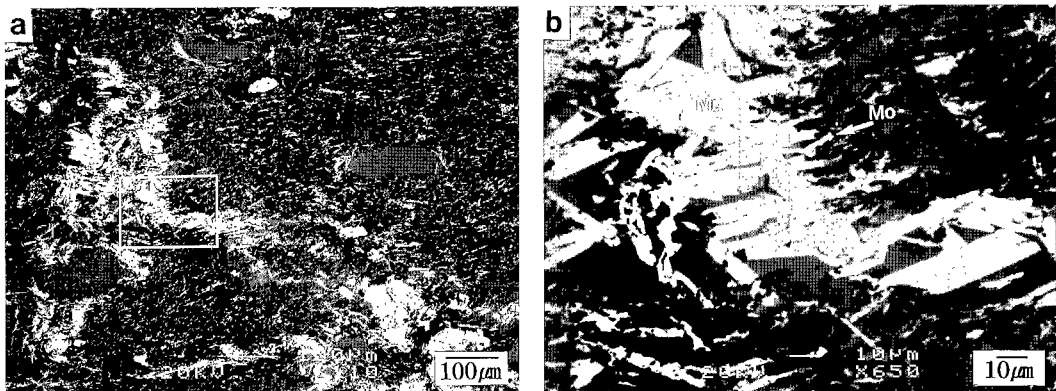


Fig. 5. Back-scattered electron images of the black slate from Dukpyeong site. (a) Folded (Ba,V)-muscovite veins in the dark carbonaceous matrix. (b) Molybdenite (Mo) wedged between muscovite flakes in the muscovite veins magnified from the box in (a).

집합체를 이루는 경우는 관찰되지 않았다. 또한 휘수연석은 드물게 석영-운모 세맥에서 백운모엽상결정 사이에 끼거나, 티타나이트에 포획되어 산출되기도 한다. 그 동안 몰리브덴의 존재 형태가 밝혀지지 않은 것은 몰리브덴이 매우 얇은 엽상체로 세립질의 불투명 탄질기질에 분산 분포하기 때문이다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-2-13100-001-3) 지원으로 수행되었다. 본 논문을 심사하여주신 조현구 교수님께 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

김선억, 정창순, 박성환, 배용찬, 임춘탁, 강양평 (1970) 함우라늄 바나듐 흑색세일과 점판암에 대한 조사연구보고. 광상조사연구보고, 제4호, 232-292.

김정택, 박중권, 김대업, 임현철 (1980) 충남금산지역 우라늄광상시추조사연구. 동력자원연구소, 우라늄 1, 5-55.

김현철, 조문섭, 고희재 (1995) 증평-덕평지역에 분포하는 중부 옥천변성대의 변성지구조적 진화. 지질학회지, 31, 299-314.

소철섭, 강정극 (1978) 옥천계 함우라늄 변성지층의 광물학적 지구화학적 연구. 지질학회지, 14, 93-102.

소철섭, 최청송 (1984) 한반도 옥천대 탄질이암층의 지품위 우라늄광의 부존상태 및 우라늄, 바나듐 회수공정개발연구(1). 광산지질, 17, 35-47.

심재천, 문희수, 오재호 (1995) 옥천층군 흑색세일내에 분포하는 흑연질단괴에 대한 광물학적 연구. 한국광물학회지, 8, 108-117.

윤석규 (1984) 대전서남지대에 있어서의 옥천대 우라늄광상에 대한 광물학적 및 지구화학적 연구. 광산지질, 17, 289-298.

이대성, 윤석규, 이종혁, 김정택 (1986) 옥천대 우라

늄광층의 구조규제 및 지구화학적 특성연구. 광산지질, 19, 19-41.

이동진 (1986) 옥천계 흑색 슬레이트내 부존하는 저품위 우라늄광석에 대한 광물학적 연구. 광산지질, 19, 133-146.

이민성, 김상옥 (1985) 옥천계 함우라늄 탄질암층의 우라늄의 부존상태와 광물종. 광산지질, 18, 135-138.

이민성, 전효택 (1980) 옥천대 함우라늄지층층의 우라늄과 타성분과의 상관관계. 광산지질, 13, 241-246.

이상만, 박희인, 김수진, 박봉순, 이상현 (1981) 괴산군 덕평 지역 변성퇴적암내에 배태된 우라늄광상의 성인. 지질학회지, 17, 53-68.

이찬희, 이현구 (1997) 덕평지역의 옥천층군에 분포하는 탄질 변성이질암의 미량 및 희토류원소 지화학. 자원환경지질, 29, 689-698.

이찬희, 이현구, 김경웅 (1997) 충남단전, 대동누층군의 세일과 탄질암에 관한 암석화학 및 환경지구화학적 특성. 자원환경지질, 30, 417-431.

이찬희, 이현구, 신미애 (1996) 회남지역 옥천층군의 변성이질암내에 분포하는 바나듐을 함유한 탄층의 지구화학적 특징. 자원환경지질, 29, 471-481.

Chi, S.-J., Kim, S.-H., and Lee, P.-K. (1985) Uranium occurrences on coaly meta-pelites in Jinsan Area. Jour Korean Inst. Mining Geol., 18, 1-9.

Jeong, G. Y. and Kim, Y. H. (1999) Goldmanite from the black slates of the Ogcheon belt, Korea. Mineral. Mag., 63, 253-256.

Koh, H. J. and Kim, J. H. (1995) Deformation sequence and characteristics of the Ogcheon Supergroup in the Goesan area, central Ogcheon belt, Korea. Jour Geol. Soc. Korea, 31, 271-98.

Kim, J. H. (1989) Geochemistry and genesis of Guryongsan (Ogcheon) uraniferous black slate. Jour Korean Inst. Mining Geol., 22, 35-63.

2001년 2월 27일 원고접수, 2001년 3월 12일 게재승인.