

밀양 납석광상의 웨벨라이트의 산출상태와 결정구조적 특징

추창오^{1*} · 김정진²

¹경북대학교 지질학과, ²서울대학교 지구환경과학부

Occurrence and Structural Properties of Wavellite from the Miryang Clay Deposit

Chang Oh Choo^{1*} and Jeong Jin Kim²

¹Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

²School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

웨벨라이트(wavellite)는 사방정계에 속하는 인산염 광물로서 구조화학식은 $Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ 이며, 주로 속성변질작용, 변성작용 및 풍화작용과 이차적 기원으로 생성된다. 이 광물은 특히 인산염암(Popova, 1966; Shmelkova *et al.*, 1966; Nriagu, 1976; Vieillard *et al.*, 1979), 광상의 산화대(Breskovska and Ivchinova, 1962; Zhang *et al.*, 1990), 탄질-규질편암(Yushin *et al.*, 1978) 등에서 간혹 산출하는 것으로 알려져 있다. 국내의 경우, 웨벨라이트의 산상과 광물학적 특징에 관한 연구는 매우 제한되어 있으나, 경남 밀양군에 소재하는 밀양납석광상에서 산출하는 웨벨라이트의 화학 조성 및 산출상태가 일부 보고된 바 있다(Kim, 1992; 문희수 등, 1993). 이 단보에서는 밀양 납석광상에서 산출하는 웨벨라이트의 미세조직과 결정구조적 특징을 간략하게 보고한다.

밀양납석광상은 안산암질 응회암이 모암으로서 주구성광물은 엽납석과 카올린이며, 석영, 다이아스포아(diaspore), 토수다이트(tosudite), 일라이트, 전기석, 듀모티에라이트(dumortierite), 중정석(barite), 황철석 등이 수반된다(Kim, 1991; Kim *et al.*, 1992; 이강원 등, 1993; 문희수 등, 1993; Choo *et al.*, 2001). 본 광상은 백악기말기의 안산암질응회암이 후기에 관입한 화강암과 관련된 일련의 열수변질작용에 의하여 형성된 것으로 보고되어 있다(이강원 등, 1993; 문희수 등, 1993). 광상의 형성시기는 견운모에 대한 K-Ar 연대측

정결과에 따르면 69.7 ± 2.1 Ma이며(Koh *et al.*, 2000), 알루미늄이 풍부한 주 광체는 안산암질응회암 내에서 렌즈상이나 괴상으로 발달하고 있다.

밀양납석광상의 웨벨라이트는 노천채굴장의 얇은 심도에서 미립질의 집합체로 산출되거나, 황화물이 풍화된 산화대 및 다이아스포아 단괴에서 소량으로 산출된다. 다이아스포아 단괴와 듀모티에라이트가 농집되어 있는 곳에서는 소량의 세맥을 충전하거나 세맥주위에 자형의 집합체로 나타나기도 한다(문희수 등, 1993). 육안상으로 웨벨라이트의 색깔은 일반적으로 회갈색이나 연한 자주색을 띤다. 웨벨라이트의 다양한 색깔은 2가 상태의 V의 함량변화에 기인하는 것으로 보고된 바 있다(Foster and Schaller, 1966; Svyazhin and Sverdlovsk, 1968).

웨벨라이트의 미세조직의 관찰을 위하여 서울대학교 기초과학교육연구공동기기원의 JEOL-840A 주사전자현미경(SEM)과 경북대학교 공동실습관의 Shimazu1600 전자현미분석기(EPMA)의 후방산란전자영상(backscattered electron image, BSE)분석을 사용하였다. 정성화학분석은 에너지분산분광기(energy-dispersive spectrometer, EDS)를 사용하여 수행되었다. X선 회절분석(XRD)을 이용한 웨벨라이트의 결정구조 해석을 위하여 서울대학교 지구환경과학부의 Rigaku RAD3-C 모델을 사용하였다. XRD 분석시의 가속전압과 전류는 각각 40 kV 30 mA이고, $CuK\alpha$ 방사선을 이용하여 분당 $^\circ 2\theta$ 속도로 측정하였다.

웨벨라이트를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰해 보

*Corresponding author: chooco@knu.ac.kr

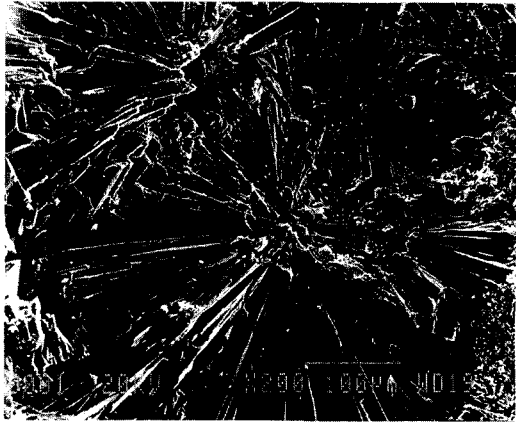


Fig. 1. SEM micrograph of wavellite showing aggregates of radiating fibers. Scale is 100 μm.

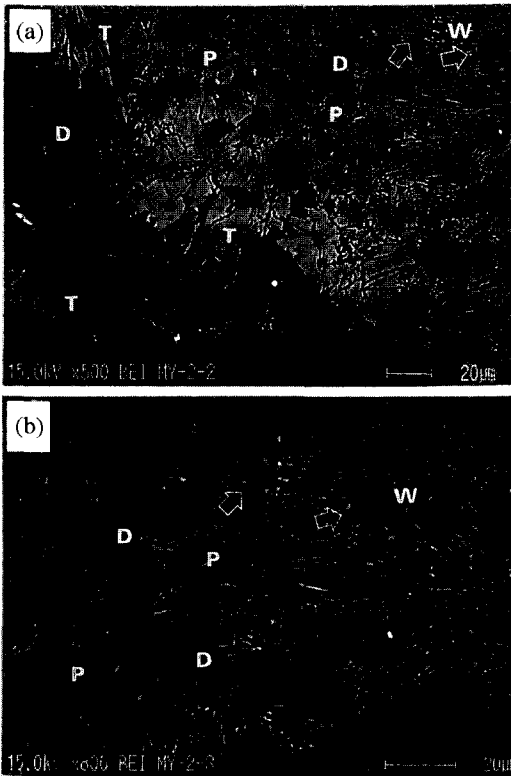


Fig. 2. BSE images of wavellite. (a) Acicular wavellite(W) associated with dickite(D) and pyrophyllite(P). Tourmaline (T) is relatively well-crystallized. (b) Enlarged image of the arrowed area in photo (a).

면 많은 침상결정의 집합체가 방사상으로 나타나는데, 가장자리로 갈수록 결정의 크기와 두께가 증가하는 것이 특징적이다(Fig. 1). Fig. 2는 다이아스포아 단괴에

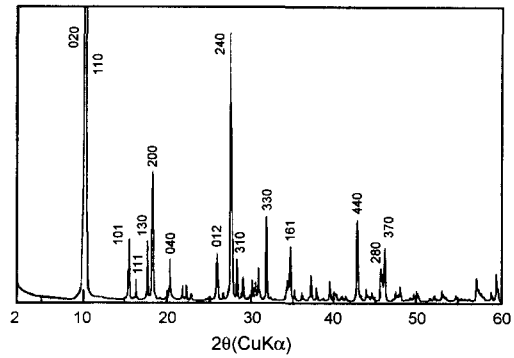


Fig. 3. XRD pattern of wavellite.

Table 1. Comparison of unit cell parameters of wavellites calculated using X-ray diffraction data.

Source	a(Å)	b(Å)	c(Å)	volume(Å ³)
¹ Karst phosphorite	9.74	17.15	6.99	
² unknown	9.57	17.3	6.98	
³ polymetallic deposit	9.61	17.34	6.99	
⁴ Arkansas	9.62	17.36	6.99	
⁵ Miryang clay deposit	9.63	17.37	7.00	1170.6

¹Shmel'kova *et al.* (1966)

²Fu and Ti (1966)

³Breskovska and Ivchinova (1962)

⁴Araki and Zoltai (1968)

⁵This study

서 산출하는 웨벨라이트와 이와 수반된 광물들을 BSE로서 관찰한 것이다. 웨벨라이트는 침상의 결정형을 보이며, 조직적으로는 엽납석과 디카이트와 밀접히 관련된다.

XRD 분석결과, 본 웨벨라이트는 수많은 회절선이 강하고 폭이 좁게 나타나는데, 이는 결정도가 비교적 높음을 지시한다(Fig. 3). 020 회절선(d=8.708Å)이 가장 강하며, 그 다음으로는 110(d=8.442Å), 240(d=3.225Å) 회절선들이 높게 나타난다. 특히, 020 회절선과 110 회절선은 서로 인접하면서도 회절강도가 강하기 때문에 이들은 중첩되어 얼핏 하나의 회절선처럼 보인다. 단위포 상수(unit cell parameter)는 2~60° 2θ 범위에서 나타난 회절선을 대상으로 최소자승법 (least squares refinement method)을 이용하여 계산하였다. 본 웨벨라이트는 a축=9.63 Å, b축=17.37 Å, c축=7.0 Å으로서 다른 산출지의 웨벨라이트와 거의 비슷한 값을 보인다(Table 1).

웨벨라이트는 수산기(OH group) 외에도 구조화학적 당 5개의 물분자를 함유하기 때문에 온도에 따라서 쉽게 탈수현상을 보이며, 구조가 파괴될 수 있다. 따라서

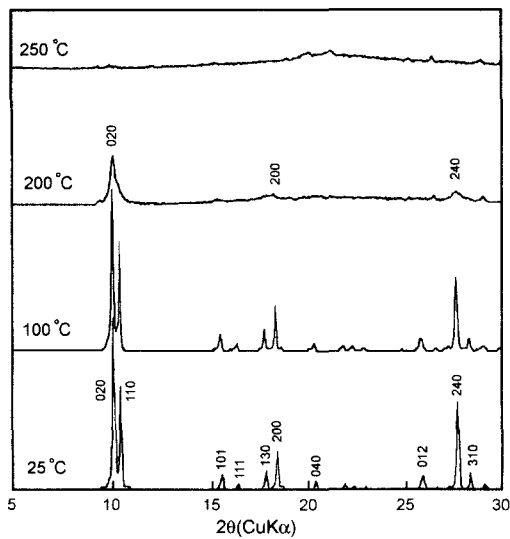


Fig. 4. XRD patterns of wavellite at various temperatures. Background thresholds in intensity were reduced for comparison.

본 연구에서는 온도에 따른 웨벨라이트의 구조변화를 관찰하였다. 이를 위하여 시료를 전기로에서 가열하여 목표온도에서 60분 경과 후, 바로 XRD분석을 실시하였다. Fig. 4에서 보듯이 웨벨라이트는 100°C까지는 구조변화가 없으나, 200°C에 이르면 구조가 서서히 파괴된다. 이 온도에서는 본 광물의 가장 강한 020 회절선의 강도가 급감하고, 회절선의 폭은 넓어진다. 아울러 두 번째로 강한 110 회절선과 다른 회절선들은 대부분 파괴되어 인지하기 어렵다. 그리고 250°C에 도달하면 거의 모든 회절선이 소멸되는데, 이로써 웨벨라이트는 100~200°C 범위에서 대부분의 구조파괴가 진행됨을 알 수 있다. 이같은 현상은 웨벨라이트의 구조에는 최소 20 wt.% 이상의 많은 수분이 함유되기 때문으로 보인다. 기존의 열분석 결과에 따르면, 207~280°C에서 대부분의 H₂O의 방출이 일어나며 (Breskovska and Ivchinova, 1962; Shmel'kova *et al.*, 1966; Blanchard, 1967), 300~370°C 범위에서는 (OH)의 방출이 일어나는 것으로 알려져 있다 (Shmel'kova *et al.*, 1966). 그러므로, 웨벨라이트는 200°C 이상에서 구조가 거의 파괴된다고 볼 수 있다.

일반적으로 웨벨라이트의 화학조성은 거의 Al, P 및 수분(OH와 H₂O)으로 구성되며, SiO₂를 비롯한 다른 성분들은 거의 무시할만한 수준으로 소량 함유되나 산출지마다 차이가 있다. 예를 들면, Belkin광상의 카르스트 인산염광(Shmel'kova *et al.*, 1966)과 밀양납석광

상(문희수 등, 1993)의 경우 SiO₂는 각각 0.1 wt.%, 0.17 wt.%가 함유된 것으로 보고된 바 있다. 그러나, 본 광상의 다이아스포아 단괴에서 침상으로 산출되는 웨벨라이트의 경우(Fig. 2), EDS 분석결과에 따르면 Al, P 이외에도 소량의 Si가 함유되어 있다. 이처럼 Si가 함유된 예로써, 러시아 Urals의 Sysert 지역의 웨벨라이트를 들 수 있는데, 여기에는 SiO₂가 7.76 wt.%까지 함유되어 있다(Svyazhin and Sverdlovsk, 1968). 한편, Al₂O₃는 문희수 등(1993)의 분석치에 따르면 밀양광산의 웨벨라이트의 경우 41.77 wt.%로서 비교적 높은데, 34.1~35.2 wt.% 범위인 다른 산출지(Breskovska and Ivchinova, 1962; Shmel'kova *et al.*, 1966; Svyazhin and Sverdlovsk, 1968)보다는 훨씬 더 높다. 이는 아마도 본 광상에서는 고알루미나 광물들이 풍부하게 산출되기 때문에 웨벨라이트의 형성당시에 이들의 영향을 받은 것으로 보인다. 예를 들면, 다이아스포아 단괴에서 산출하는 웨벨라이트는 다이아스포아로부터 성장하는 경우도 있다(문희수 등, 1993).

웨벨라이트가 다이아스포아 단괴에서 흔히 산출하거나, 고알루미나광물과 밀접하게 관련되어 산출되는 것으로 볼 때, 풍화작용과 같은 이차적 기원의 가능성은 없다. 웨벨라이트를 형성시키는데 필요한 인산염의 근원이 되는 광물들이 본 광상에서는 거의 존재하지 않는 것을 볼 때, 인산염이 기존광물의 교대작용이나 이들로부터 유래할 가능성은 배제된다. 산출상태와 미세조직관찰 결과를 고려해 볼 때, 웨벨라이트는 열수용액으로부터 직접 침전하였을 가능성이 크다. 그러나, 여전히 웨벨라이트의 형성메카니즘과 성인은 아직 분명하지 않다.

그 동안 웨벨라이트는 부수광물로 드물게 산출된 까닭에 상대적으로 광물학적 연구가 미진하지만, 앞으로는 동위원소를 비롯한 다양한 지화학적 방법을 함께 적용한다면 웨벨라이트의 결정구조적 특징 뿐만 아니라, 성인해석에도 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

사 사

초교의 미비한 부분들을 검토하여 주신 충북대학교 안중호 교수님과 익명의 심사위원께 감사드리며, EPMA 분석시에 도움을 준 경북대학교 지질학과 손승완 석사에게도 사의를 표한다.

참고문헌

문희수, 이강원, 송윤구 (1993) 밀양 납석광상에서 산출되

- 는 단괴의 광물조성. 광산지질, 26권, p. 455-464.
- 이강원, 문희수, 송윤구, 김인준 (1993) 밀양납석광상의 모암변질작용과 생성환경. 광산지질, 26권, p. 289-309.
- Araki, T. and Zoltai, T. (1968) Crystal structure of wavellite. Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA. Z. Kristallogr. v. 127, p. 21-33.
- Blanchard, F.N. (1967) Differential thermal analysis of wavellite. Quart. J. Fla. Acad. Sci. v. 30, p. 161-167.
- Breskovska, V. and Ivchinova, L. (1962) Godishnik Sofiiskiya Univ. Biol.-Geol.-Geograf. Fak., Kniga 2-Geol. v. 56, p. 275-284.
- Choo, C.O., Kim, J.J. and Kim, Y. (2001) Complex zoned tourmaline in the diaspore nodule from a hydrothermal kaolin deposit, Miryang deposit, south Korea. 11st Annual Goldschmidt Conference, Virginia, May 20-25. p. 147.
- Foster, M.D. and Schaller, W.T. (1966) Cause of colors in wavellite from Dug Hill, Arkansas. Am. Miner. v. 51, p. 422-428.
- Fu, P.-C. and Ti, K. H. (1966) Crystal structure of wavellite. Communist Chinese Sci. Abstr. Chem., v. 26, p. 116-135.
- Kim, J.J. (1991) Mineralogy of clays and their associated minerals in the Miryang mine, Korea. Ms. thesis, Seoul National University, Seoul, 73 p.
- Kim, S.J., Kim, J.J. and Choo, C.O. (1992) Mineralogy and genesis of hydrothermal deposits in the southeastern part of Korean peninsula: (3) Miryang napseok deposit. Jour. Miner. Soc. Korea, v. 5, p. 93-101.
- Koh, S.M., Tagaki, T., Kim, M.Y., Naito, K., Hong, S.S. and Sudo, S. (2000) Geological and geochemical characteristics of the hydrothermal clay alteration in south Korea. Resour. Geol., v. 50, p. 229-242.
- Nriagu, J.O. (1976) Phosphate, clay mineral relations in soils and sediments. Can. J. Earth Sci., v. 13, p. 717-736.
- Popova, Z.D. (1966) Wavellite from the aluminophosphate deposit Sarysai in Central Kazakhstan. Nauk Kaz. SSR, v. 16, p. 173-184.
- Shmel'kova, Y.F., Smirnov, A.I. and Krasil'nikova, N.A. (1966) Wavellite from the Belkin deposit. Zap. Vses. Mineral. O-va., v. 95, p. 609-614.
- Svyazhin, N.V. and Sverdlovsk (1968) Wavellite from the Sysert region in the Urals. Zap. Vses. Mineral. Obshchest., v. 97, p. 712-714.
- Vieillard, P., Tardy, Y. and Nahon, D. (1979) Stability fields of clays and aluminum phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. Am. Miner. v. 64, p. 626-634.
- Yushin, N.P., maslov, M.A. and Miklyaev, A.S. (1978) Mineralogy and genesis of pai-Khoi wavellite. Zap. Vses. Mineral. O-va., v. 107, p. 398-406.
- Zhang, B., Zhang, Q. and Cao, Y. (1990) Mineralogical features of wavellite from the oxidized zone in Yonghe phosphorous deposit. Hunan Province, China. Kuangwu Xuebao, v. 10, p. 91-96.

2001년 10월 16일 원고접수, 2001년 12월 19일 게재승인.