

## 슈베르트마나이트의 $AsO_4$ , $SeO_3$ , $CrO_4$ 흡착 및 열적 특성

### Sorption and Thermal Characteristics of $AsO_4$ , $SeO_3$ , $CrO_4$ on Schwertmannite

금 교 진(Gyo-Jin Keum) · 정 은 하(Eun-Ha Jung) · 김 영 규(Yeongkyoo Kim)\*

경북대학교 자연과학대학 지질학과  
(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

요약 : 합성된 슈베르트마나이트를 대상으로  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ ,  $CrO_4$  세 종류의 산화음이온에 대한 흡착실험 및 흡착된 시료에 대하여 열분석을 실시하였다. 흡착 실험 결과 대체로 두 종류의 흡착 특성을 보이며  $AsO_4$ 와  $SeO_3$ 의 경우 약 1 mM의 농도까지 대부분의 용액 내 이온들이 100% 흡착된 것으로 나타났으나 그 이상의 농도에서는 흡착이 더 이상 뚜렷하게 증가되지 않는 것을 보여준다. 이는 기존의  $AsO_4$ 의 흡착 연구 결과에서처럼  $AsO_4$ 가 슈베르트마나이트 구조 내의  $SO_4$ 를 치환하기 때문으로 생각되며  $SeO_3$  역시  $SO_4$ 를 1 : 1로 치환하기 때문으로 해석된다. 그러나  $CrO_4$ 의 경우 전 농도 구간에서 다른 산화음이온에 비하여 흡착이 훨씬 적게 일어났다. 열분석은 0.1 mM과 1.25 mM 농도에서 흡착된 시료에 대하여 각각 실시되었다.  $AsO_4$ 로 흡착된 시료의 경우  $AsO_4$ 가  $SO_4$ 를 치환하고 있기 때문에 순수한 슈베르트마나이트에서 특징적으로 나타나는 약 600°C에서의 질량 감소가 훨씬 적으며 약 1,000 °C 이상에서  $AsO_4$ 의 분해에 의하여 추가적인 질량감소를 보인다.  $SeO_3$ 로 흡착된 시료의 경우  $SO_4$ 에 비하여 약간 낮은 온도에서 질량감소가 일어나 좀 더 넓은 온도범위에서 질량감소를 보였다. 이 역시  $SeO_3$ 의 분해가  $SO_4$  보다 약간 낮은 온도에서 일어나기 때문으로 사료된다. 그러나  $CrO_4$ 로 흡착된 시료는  $SO_4$ 에 의한 질량감소가 역시 적게 나타나나  $CrO_4$ 가 다른 산화음이온과 같이 고온에서 분해되지 않아 추가적인 질량감소를 보이지 않으며 이를 통하여  $CrO_4$  역시  $SO_4$ 를 치환하고 있는 것으로 판단된다. 흡착실험 결과와 종합하여 볼 때  $CrO_4$  역시  $SO_4$ 를 치환하며 흡착을 하나 다른 두 산화음이온에 비하여  $SO_4$ 와의 친화도, 광물 구조 내의 불안정성 등의 원인에 의하여 완전한 1 : 1 치환이 일어나지 않는 것으로 판단된다.

주요어 : 슈베르트마나이트,  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ ,  $CrO_4$ , 흡착, 열분석

**ABSTRACT** : The sorption of  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ ,  $CrO_4$  on schwertmannite and thermal analysis of sorbed samples were carried out. The results of sorption experiments showed that sorption characteristics of those three oxyanions on schwertmannite can be divided into two groups. The extent of sorption of  $AsO_4$  and  $SeO_3$  were 100% at up to 1 mM solution concentration, and they increased no more significantly. This can be interpreted as  $AsO_4$  and  $SeO_3$  substituting  $SO_4$  in schwertmannite structure by the ratio of 1 : 1. The extent of the sorption of  $CrO_4$  was much lower than those of other two oxyanions. Thermal analysis was performed using two kinds of sorbed samples at 0.1 and 1.25 mM concentrations. The results of the thermal analysis showed that the samples sorbed by three different oxyanions have different thermal characteristics. The samples sorbed by  $AsO_4$  showed smaller weight loss around 600°C than the original

\*교신저자: ygkim@knu.ac.kr

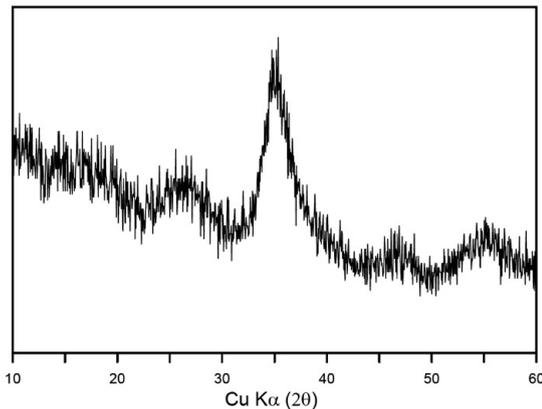
loss of pure schwertmannite, and it is attributed to the substitution of  $\text{AsO}_4$  for  $\text{SO}_4$ , which was caused by the loss of  $\text{SO}_4$ , than pure schwertmannite due to the substitution of  $\text{SO}_4$  by  $\text{AsO}_4$ . It also showed additional weight loss around  $1,000^\circ\text{C}$  due to the decomposition of  $\text{AsO}_4$  at that temperature. The weight loss of samples sorbed by  $\text{SeO}_3$  started at slightly lower temperature than that sorbed by  $\text{SO}_4$  and kept that loss at wider temperature range, probably indicating that the decomposition of  $\text{SeO}_3$  occurs at slightly lower temperature. However, for the samples sorbed by  $\text{CrO}_4$ , the weight loss caused by the decomposition of  $\text{SO}_4$  was also smaller and there was no additional weight loss at higher temperature due to the thermal stability of  $\text{CrO}_4$ , indicating that  $\text{SO}_4$  was also substituted by  $\text{CrO}_4$  in schwertmannite. Sorption experiment and thermal analysis indicate that  $\text{CrO}_4$  sorbs on schwertmannite by substituting  $\text{SO}_4$ , but the affinity to  $\text{SO}_4$  or instability of  $\text{CrO}_4$  in schwertmannite structure probably prohibit perfect 1 : 1 substitution.

**Key words** : Schwertmannite,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{CrO}_4$ , sorption, thermal analysis

## 서 론

철을 포함한 광물이 자연적으로 풍화되거나 인위적인 환경에서(예: 산성광산배수) 풍화될 경우 유동성이 낮은 철은 쉽게 산화광물로 변환되며 이러한 변환 과정에서 지구화학적 조건에 따라 다양한 산화철광물을 생성시킨다(Konhauer, 1998). 특히 휴·폐광에서 발생하는 황화철광물의 산화는 산성광산배수를 유발시키며 생태계에 직접적인 영향을 줄 수 있다(Cherry *et al.*, 2001). 황화철 광물 중 가장 대표적인 황철석은 산화과정과 함께 2차 침전물을 형성하게 되는데(Jönsson *et al.*, 2005) 이때 형성되는 2차 침전물은 pH와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도에 의해 영향을 받아 다양한 광물상을 형성시킨다(Bigham *et al.*, 1994, 1996; Bigham and Nordstrom, 2000; Lee and Kim, 2008). 일반적으로 pH 3 이하, 고농도의  $\text{SO}_4^{2-}$ 를 포함하는 조건 하에서는 주로 자로사이트(jarosite)가 우세하게 형성되는 반면, pH 7~9의 범위에서는 페리하이드라이트(ferrihydrite)와 킴철석(geothite)이, pH 3~4의 범위에서는 슈베르트마나이트(schwertmannite)가 가장 흔하게 침전하는 광물상으로 알려져 있다(Bigham *et al.*, 1996). 슈베르트마나이트의 경우 실제 많은 산성광산 배수 및 철산화 광물에서 발견되는 비교적 흔한 광물이며 이 광물에 대한 여러 보고가 있을 정도이나(정기영과 김강주, 2010; Yu *et al.*, 1999; Lee and Kim, 2008) 실제 이 광물은 1994년에서야 국제적으로 슈베르트마나이트라는 이름으로 처음 명명되었다(Bigham *et al.*, 1994). 이 광물의 경우 pH 2.8과 4.5 사이에서 주로 침전되며 구조 안에  $\text{SO}_4$  이온을 함유하고 있다. Bigham *et al.* (1996)은 이 광물의 화학성분이 다양하며 대략  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$  ( $1 \leq x \leq 1.75$ )

의 화학식을 갖고 있는 것으로 발표하였다. 결정도와 다양한 화학식은 연관이 있는 것으로 알려져 있으나 결정도가 낮기 때문에 이에 대한 연구는 쉽지 않고(그림 1) 비슷한 다른 광물들, 즉 아카가나이트(akaganeite), 자로사이트, 킴철석 등과 같은 유사광물들과의 광물학적 관련성에 대한 정보는 많이 부족하다(Bigham *et al.*, 1990, 1996). 따라서 슈베르트마나이트는 아직 광물학적으로도 많은 논란이 있다. 구조적인 면에 있어서도 Janney *et al.* (2000)의 경우 슈베르트마나이트가 페리하이드라이트의 구조와 유사성이 있다고 보고하였으나 추후 Loan *et al.* (2004)의 경우 합성된 슈베르트마나이트에 대한 여러 광물학적인 연구를 통하여 이 광물이 아카가나이트 구조의 변형된 형태에 더 가깝다고 주장하였다. 광물구조 뿐만 아니라 논란의 여지가 있는 것 중의 하나가 슈베르트마나이트와 음이온과의 반응이다. 슈베르트마나이트는 아카가나이트의 구조와 유사하다고 가정했을 경우 아카가나이트는  $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$  팔면체들이 꼭지점을 공유하여 c-축에 평행인 사각의 터널을 형성한다. 아카가나이트에서 이 구조는 Cl, F, OH, 이온들에 의하여 두 개의 공간마다 채워져서 구조를 안정화시킨다. 슈베르트마나이트의 경우에 있어서도  $\text{SO}_4$ 가 비슷한 역할을 하리라 생각된다. 그러나 슈베르트마나이트의 경우 감싸고 있는 Fe이온과 산소를 공유하지 않고는 구조의 공간에 크기 때문에 들어갈 수 없다. 따라서 구조가 약간은 뒤틀리고 결과적으로 결정도를 낮게 한다는 주장도 있다. Barham (1997)은 슈베르트마나이트에서  $\text{SO}_4$ 가 carbonate, oxalate chromate 등 음이온을 함유한 용액에서 평형반응을 통하여 치환될 수 있음을 제시하였다. 이외에도 다른 여러 실험들을 통하여 As(V)가 슈베르트마나이트를 치환



**Fig. 1.** XRD patterns of schwertmannite synthesized by the method of Resenspurg *et al.* (2004).

할 수 있음이 밝혀졌다(Murad *et al.*, 1994; Fukushi *et al.*, 2004). 또한 이외에도 합성시 서로 다른 양의 As(V)를 공침시켜서 비슷한 구조의 광물을 합성하기도 하였다(Waychunas *et al.*, 1995).

이러한 특성은 실제 야외에서 슈베르트마나이트가 물속의 As의 농도를 감소시킬 수 있음이 보고되었다(Fukushi *et al.*, 2003a). 일본의 니시노마키 As 광산에 대한 이 연구에 의하면 광산과 폐석에서 나오는 침출수에는 많은 양의 As가 포함되어 있는 것으로 나타났다. 그러나 As가 산성광산배수가 배출되면서 자연적으로 저감되며 이러한 과정은 슈베르트마나이트에 As가 치환되면서 일어나는 것으로 밝혀졌다.

이처럼 슈베르트마나이트와 산화음이온과의 반응은 여러 가지 면에서 중요하고 실제로 많은 음이온들이 슈베르트마나이트 내의 SO<sub>4</sub>를 치환할 수 있는 것으로 보고되고 있으나 이에 대한 체계적인 연구는 아직 없다(Regenspurg *et al.*, 2004). 따라서 본 연구는 As 외에도 SeO<sub>3</sub>, CrO<sub>4</sub> 등 비슷한 종류의 산화음이온에 대하여 체계적인 흡착실험을 실시하여 슈베르트마나이트와 산화음이온과의 흡착 특성을 밝히고 산화음이온이 흡착된 슈베르트마나이트에 대한 열적 특성을 밝혀 슈베르트마나이트와 음이온의 반응에 대한 종합적인 이해를 구하고자 한다.

## 연구방법

기존에 슈베르트마나이트의 합성방법으로는 Bigham *et al.* (1996)의 방법과 Resenspurg *et al.* (2004)의 방법이 보고되어 있는데 본 연구에서는 많은 양을

짧은 시간 내에 합성할 수 있는 Resenspurg *et al.* (2004)의 방법을 사용하였다. 슈베르트마나이트는 10 g FeSO<sub>4</sub>을 증류수에 충분히 용해시킨 후 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (32%)를 첨가하여 1,000 mL의 합성용액을 제조하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가할 때는 다량의 수소기체가 발생하며 용액이 적갈색으로 변하는 반응을 관찰할 수 있었다. 24시간 동안 25°C의 조건에서 반응시킨 후의 용액에서는 많은 양의 침전물이 생성되었으며 만들어진 슈베르트마나이트의 입자가 매우 작기 때문에 일부 입자는 부유되어 존재하였다. 반응에 초과 투입된 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 제거를 위해 침전물을 투석망에 넣고 봉한 뒤 40 L의 물을 매일 교환하며 7일간 투석을 실시하였다. 투석 후 잔류 고체는 여과 후 동결 건조하였다. 본 연구에서 합성한 슈베르트마나이트의 결과를 확인하기 위해 흡착실험을 하기 전에 동결 건조된 최초 시료에 대하여 순수한 슈베르트마나이트를 확인하기 위하여 기초과학연구원 대구분소에서 X선 회절 분석을 실시하였다. 조건은 Cu-k $\alpha$  타겟을 이용하여, 5~60° 2 $\theta$  범위에서 실시하였다.

Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> (sodium arsenate dibasic heptahydrate), Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (sodium chromate), Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> (sodium selenite)를 각각 슈베르트마나이트에 대한 AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 흡착을 위하여 사용하였다. 각 흡착시킬 이온종의 초기농도를 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0, 1.25 mM로 달리한 용액을 준비하였고 이온강도 조절을 위해 0.01 M의 NaNO<sub>3</sub>를 사용하였다. 0.01 M의 HNO<sub>3</sub>와 0.01 M의 NaOH 이용하여 슈베르트마나이트가 안정한 pH 4±0.05로 적정하였다.

125 mL 폴리에틸렌 용기에 초기 농도를 달리한 용액 100 mL를 넣고 합성한 슈베르트마나이트 100 mg을 첨가하여 진탕수조에서 25°C, 150 rpm의 조건으로 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 용액을 0.45  $\mu$ m 셀룰로오즈 필터로 여과하여 여과된 액체 시료는 분석시까지 냉장 보관하였으며 여과지에 남은 고체시료는 3회 세척 후 50°C에서 건조시켰다.

용액 내의 잔여 산화음이온 농도를 측정하기 위하여 원자흡광분석기(Varian SpectraAA 800)를 이용하였으며 휘발성이 강한 As와 Se를 고정시키기 위하여 As는 Pd 500 ppm의 Modifier를, Se는 1%의 NaNO<sub>3</sub> Modifier를 첨가하였으며 장비 분석범위를 맞추기 위하여 100배 또는 500배로 희석 후 분석을 실시하였다.

순수한 슈베르트마나이트와 산화음이온이 흡착된 슈베르트마나이트의 열적 특성을 비교하기 위하

여 시차열분석(DTA)와 열무게분석(TG)을 강원대학교 공동실험실습관에서 실시하였으며 30~1,100°C의 온도 범위에서 분석이 이루어졌다. 분석 시료는 흡착량의 변화에 따른 특성을 추가로 파악하기 위하여 순수한 슈베르트마나이트와 0.1 mM과 1.25 mM의 용액 농도에서 흡착시킨 슈베르트마나이트 시료에 대하여 수행되었다. 분석 과정에서 중복시료(duplicate sample), 참고시료(reference sample), 공시료(blank sample)를 첨가하여 신뢰성 평가를 실시하였다.

### 결과 및 토의

#### 흡착실험 결과

이 연구에서 Resenspurg *et al.* (2004)의 방법을 이용하여 합성한 슈베르트마나이트의 XRD분석 결과는 그림 1에서 보는 것처럼 순수한 슈베르트마나이트의 특징적인 피크들이 관찰되었으며 이는 이 연구의 합성법을 사용한 결과 순수한 슈베르트마나이트가 합성되었음을 지시한다. 이 실험에서 합성된 슈베르트마나이트의 화학식을 추론하기 위하여 광물합성 반응에 사용된 Fe의 농도와 SO<sub>4</sub>의 농도를 구하였다. 슈베르트마나이트를 합성하기 위해 투입한 10 g의 FeSO<sub>4</sub> 중 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온은 광물의 합성에 모두 사용되지 않고 용액 내에 잔류하는데 반해 Fe<sup>2+</sup>이온은 모두 사용되어 광물을 형성하게 된다. 이 연구에서 사용된 시료의 정확한 화학식의 산출을 위하여 시료를 용해시킨 후 화학분석을 실시하여야 하나 이 실험에서는 간단하게 반응 용액의 농도를 측정하여 이를 구하였다. 광물을 합성한 후 용액내에 남아있는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 양을 IC를 이용하여 측정한 결과 초기 투입되었던 658 mmol 중 약 120 mmol의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온만이 광물합성에 사용되고 538 mmol이 남아있음을 알 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 합성된 슈베르트마나이트의 화학식은 Fe<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>5.1</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1.45</sub>로 구해졌다.

본 실험에서 합성한 슈베르트마나이트에 대한 3가지의 산화음이온의 흡착은 크게 두 가지 부류로 나타났다. 그림 2는 AsO<sub>4</sub>, SeO<sub>3</sub>, CrO<sub>4</sub>의 흡착등온식으로서 본 실험의 농도구간 내 슈베르트마나이트에 흡착된 산화음이온의 양을 나타낸 그래프이다. 그래프에 그려진 대각선은 1:1 흡착선으로 용액중의 모든 산화음이온이 흡착되었을 경우는 이 선상에 표시되게 된다. Fukushi *et al.* (2003a, b)의 연구

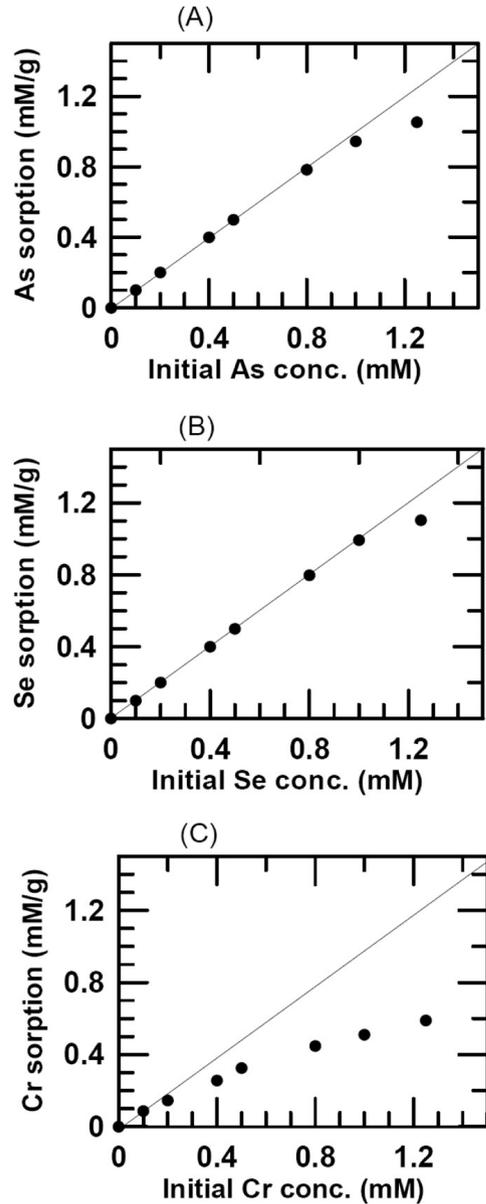


Fig. 2. Sorption isotherm data of oxyanions sorbed on schwertmannite. (A) AsO<sub>4</sub>, (B) SeO<sub>3</sub>, (C) CrO<sub>4</sub>.

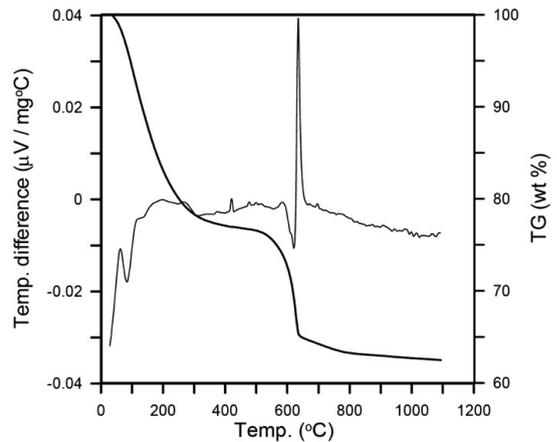
에 의하면 AsO<sub>4</sub>의 경우 본 연구조건과 동일한 조건에서 약 0.76 mM의 농도까지는 98% 이상의 흡착함을 보고하고 있다. 본 연구에서도 AsO<sub>4</sub>이온의 경우 기존의 연구결과와 비슷한 양상을 보이고 있다. 초기음이온의 농도가 1.0 mM 이하에서는 94% 이상이 흡착되었으며 농도가 1.25 mM에서는 약 84%가 되었음을 알 수 있었다. 즉 어느 정도까지

는 대부분이 흡착되다 일정 농도 이상에서는 잘 흡착이 되지 않는 경향을 보였다.  $\text{SeO}_3$ 의 경우도  $\text{AsO}_4$ 와 비슷한 흡착특성을 보여주나 1.0 mM의 용액에서  $\text{AsO}_4$ 이온의 경우 약 94%가 흡착되었는데 반하여  $\text{SeO}_3$ 는 대부분이 흡착되었음을 보여주고 있다. 이 두 그래프만 비교해 보면  $\text{SeO}_3$ 의 흡착량이  $\text{AsO}_4$ 보다는 미미하게나마 좀 더 높은 것을 알 수 있다. Fukushi *et al.* (2003a, b)는 이러한 경향을 흡착된  $\text{AsO}_4$  양 만큼  $\text{SO}_4$ 가 1:1로 탈착되는 것을 주목하여 슈베르트마나이트 구조 내의  $\text{SO}_4$ 를 치환하여 발생하는 것으로 해석하였다. 따라서 본 연구 결과  $\text{SeO}_3$ 는  $\text{AsO}_4$ 의 경우와 같이 슈베르트마나이트의  $\text{SO}_4$ 를 치환하여 흡착한다고 볼 수 있다. 그리고 이러한 치환 정도는  $\text{SeO}_3$ 와  $\text{AsO}_4$ 가 비슷하나  $\text{SeO}_3$ 가 미약하나마 치환정도가 조금 높다고 볼 수 있다.

그러나  $\text{CrO}_4$ 의 경우는 위의 두 가지 산화음이온과는 다른 흡착 형태를 보여준다.  $\text{CrO}_4$ 이온의 흡착 실험에서는 저농도에서는 70~80% 이상의 흡착능을 보였지만 1.0 mM 이상에서는 50% 이하의 상대적으로 낮은 흡착 능력을 보여서 전 농도 구간에 걸쳐서 흡착량이 현저히 적은 것을 보였다. 이러한 차이점은 여러 가지 원인에서 생각해볼 수 있는데 첫 번째로는 반응속도에서 기인하는 현상으로 생각해볼 수 있다. 즉  $\text{CrO}_4$ 의 반응속도가 느려서 24시간 후에도 평형에 도달하지 않았을 가능성이 있다. 본 연구에서는 이러한 가능성을 생각하여  $\text{CrO}_4$ 이온에 대하여 슈베르트마나이트의 흡착시간을 3배 늘려서 72시간에 걸쳐서 동일한 실험을 수행하여 보았으나 결과는 크게 다르지 않았다. 즉 24시간 내에 충분한 흡착평형에 도달하였다는 것을 지시한다. 이러한 결과는  $\text{CrO}_4$ 의 경우 앞의 두 가지 산화음이온과 흡착 기작이 다름을 지시하며  $\text{SO}_4$ 를 치환하지 않고 슈베르트마나이트의 표면에 흡착하거나  $\text{SO}_4$ 를 치환하되 그 흡착정도가 여러 가지 원인에 의하여 낮아졌기 때문으로 해석할 수 있다.

### 열분석 결과

산화음이온이 흡착된 슈베르트마나이트는 순수한 슈베르트마나이트 시료와 비교해 볼 때 열적 특성도 또한 다른 것으로 나타났다. 그림 3은 순수한 슈베르트마나이트 시료에 대한 열분석 결과이고 그림 4는 0.1 mM과 1.25 mM의 산화음이온 농도에서 흡착시킨 슈베르트마나이트 시료의 열분석 결과

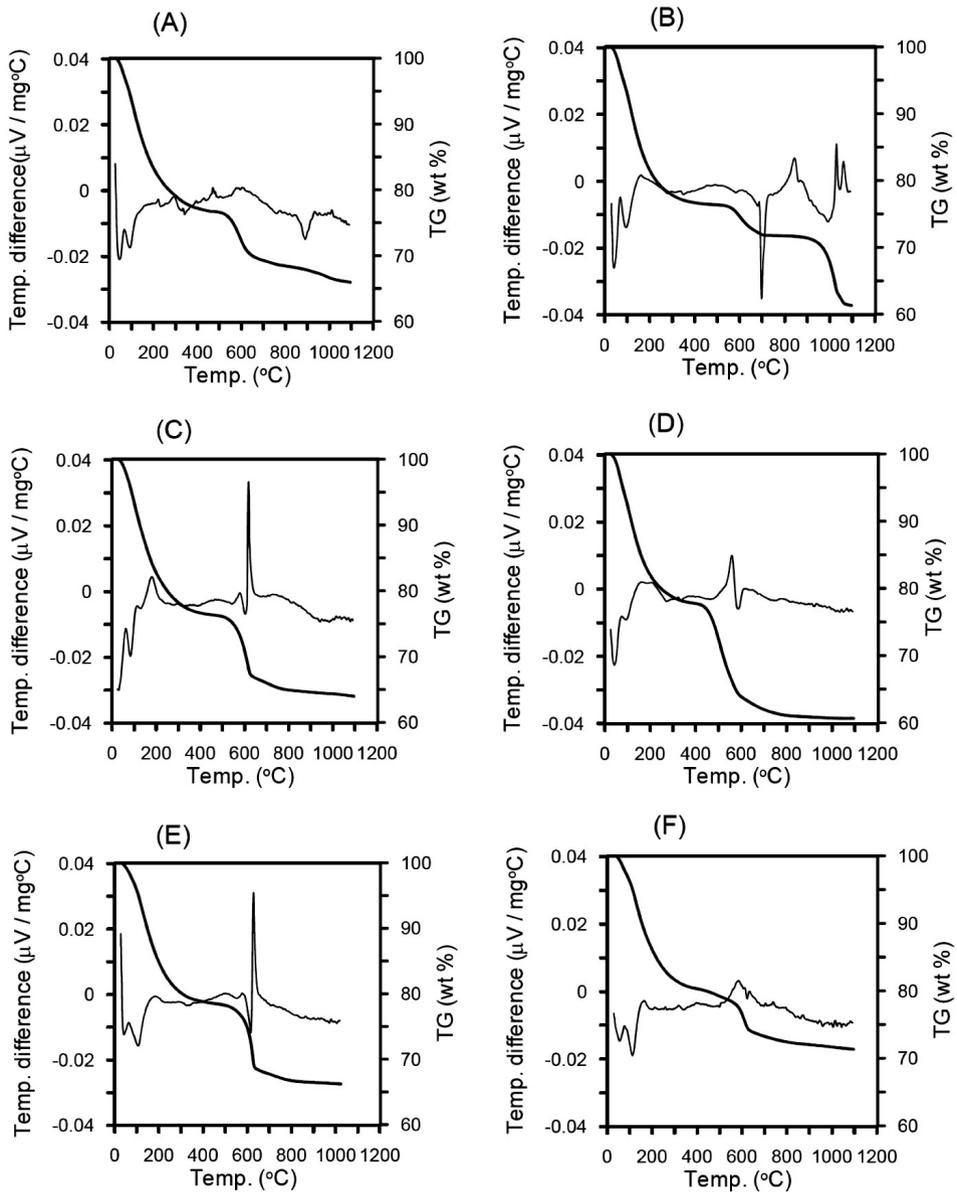


**Fig. 3.** DTA and TG data of synthesized pure schwertmannite. Thin and thick lines indicate DTA and TG curves, respectively.

이다.

순수한 슈베르트마나이트의 DTA 자료에서는 200°C 이하에서 한 번의 흡열 피크를 관찰할 수 있는데 이는 시료 내에 존재하는 흡착수 및 구조수의 방출로 인한 것이다. 또한 약 600°C에서 또 다른 흡열 피크가 관찰된다. 이것은 슈베르트마나이트를 이루는 주요 성분 중 하나인  $\text{SO}_4$  성분의 분해 및 기화에 의한 것이다(박미선과 유재영, 2001; Bigham *et al.*, 1990, 1994; Yu *et al.*, 1999). 본 그래프에서 보여지는 흡열 피크와 일부 중첩되는 뾰족한 피크는 실제의 피크가 아닌 인공적인 피크로서 그림 4에서처럼 일부 다른 시료의 그래프에서도 발견되었으며 실제의 흡열, 발열 상태를 나타내는 피크는 아니다. TG분석 자료에서는 첫 번째의 흡열 피크를 통해 전체의 질량 중 약 25%가 감소한 것을 볼 수 있었고 두 번째의 흡열 흡열 피크를 통해 추가적으로 10% 이상의 질량 감소를 관찰할 수 있었다.

산화음이온을 흡착시킨 슈베르트마나이트는 순수한 슈베르트마나이트의 열분석그래프와 전체적으로는 비슷한 양상을 보이거나 일부분에 있어서는 조금 다른 경향을 보이기도 하였다. 전체적으로 순수한 슈베르트마나이트와 달리 200°C 이하에서 뚜렷한 두 개의 DTA 흡열피크를 관찰할 수 있었다. 이는 아마도 슈베르트마나이트의 흡착수와 구조수가 차례로 방출되면서 나타나는 흡열 피크로 판단된다. 그리고 질량감소의 양상도 순수한 슈베르트마나이트와는 조금 다르게 나타난다. 세 개의 서로 다른 산화음이온 모두 0.1 mM의 농도에서 흡착된



**Fig. 4.** DTA and TG data of schwertmannite sorbed by oxyanions at each indicated anion solution concentrations. (A) 0.1 mM  $\text{AsO}_4$ , (B) 1.25 mM  $\text{AsO}_4$ , (C) 0.1 mM  $\text{SeO}_3$ , (D) 1.25 mM  $\text{SeO}_3$ , (E) 0.1 mM  $\text{CrO}_4$ , (F) 1.25 mM  $\text{CrO}_4$ . Thin and thick lines indicate DTA and TG curves, respectively.

시료가 1.25 mM의 농도에서 흡착된 시료에 비하여 최종 질량감소가 다소 적게 나타남을 보이고 있다. 특히  $\text{AsO}_4$ 의 경우 1.25 mM의 농도에서 흡착된 시료에서  $\text{SO}_4$ 의 기화에 의한 질량 감소 외에 약 1,000°C 근처에서 추가의 큰 질량감소를 보여 고온에서 두 번의 질량 감소가 있음을 보여주고 있다.

이는  $\text{SO}_4$ 를 치환한  $\text{AsO}_4$ 가 약 1,000°C 근처에서 추가로 분해 기화되어 생기는 현상으로 해석된다. 따라서  $\text{SO}_4$ 의 분해에 의한 질량 감소는 순수한 슈베르트마나이트와 0.1 mM의 농도에서 흡착된 시료에 비하여 적게 나타난다. 0.1 mM의 농도에서 흡착된 시료의 경우도 아주 미미하나마 이러한 질

량감소가 1,000°C 근처에서 발견된다.  $SeO_4$ 의 경우 0.1 mM의 농도에서 흡착된 경우는 순수한 슈베르트마나이트와 비슷한 질량감소 경향을 보인다. 그러나 1.25 mM의 농도에서 흡착된 경우는 다른 산화음이온보다 일부 낮은 온도에서(약 500°C) 질량감소가 시작되어 훨씬 넓은 온도범위에 걸쳐 감소가 나타남을 보여준다. 이는  $SO_4$ 를 치환한  $SeO_3$ 가 역시 기화되어 생기는 현상으로  $SeO_3$ 의 분해되는 온도가  $SO_4$ 의 분해 온도보다 약간 낮아서 생기는 현상으로 설명할 수 있다.  $CrO_4$ 의 경우 0.1 mM의 농도에서 흡착된 슈베르트마나이트의 경우 총 질량감소가 순수한 슈베르트마나이트보다는 약간 적음을 보여준다. 이는  $CrO_4$ 가 일부  $SO_4$ 를 치환하여야만 생길 수 있는 현상으로 고온에서도  $CrO_4$ 가 분해되지 않고 남아있기 때문으로 해석된다. 1.25 mM의 농도에서  $CrO_4$ 가 흡착된 시료의 경우에 있어서도  $SO_4$ 의 분해에 의한 질량 감소는 매우 적게 일어나 남을 볼 수 있다. 그리고 고온에서 더 이상의 질량감소가 일어나지 않고 있음을 보여준다. 이는 역시  $CrO_4$ 가  $SO_4$ 를 치환하고 있기 때문에 발생하는 현상으로 설명이 된다. 0.1 mM 치환된 시료에 비하여 훨씬 많은 양의  $CrO_4$ 가 치환이 되었고 고온에서도 안정한  $CrO_4$ 에 의하여 치환되지 않은 일부  $SO_4$ 만 분해되어 결과적으로 총 질량 감소는 세 가지 산화음이온 중에서 가장 적게 나타난다.

열분석 결과를 종합할 때  $CrO_4$ 의 경우 흡착량 정도가 다른 두 산화음이온 보다는 적으나 역시  $SO_4$ 를 치환하여 흡착하고 있음을 보여준다. 그러나 앞의 흡착 실험 결과에서 나타난 것과 같이 전체적으로  $SO_4$ 와 1:1의 치환을 이루지 못하는 것은 아마도  $SO_4$ 와의 친화도 차이 또는 슈베르트마나이트 구조 내의 안정성 등으로 인하여 이러한 흡착 차이를 보여준다고 생각할 수 있다.

## 결 론

본 연구 결과  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ ,  $CrO_4$  세 종류의 산화음이온은 슈베르트마나이트에 서로 다른 기작으로 흡착됨이 밝혀졌고 이로 인하여 만들어진 슈베르트마나이트는 또한 서로 다른 열적 특성을 갖고 있음이 확인되었다. 흡착 실험 결과  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ 는 서로 비슷한 흡착 특성을 나타내었고 이에 비하여  $CrO_4$ 의 경우 전체적으로 흡착 경향이 다름을 보여주었다.  $AsO_4$ ,  $SeO_3$ 의 경우 약 1 mM의 농도까지 약 대부

분의 용액 내 이온들이 100% 흡착된 것으로 나타나나 그 이상의 농도에서는 뚜렷하게 흡착이 더 이상 증가되지 않는 것을 보여준다. 이는 이 두 산화음이온이 슈베르트마나이트 구조 내의  $SO_4$ 를 1:1로 치환하며 흡착하기 때문으로 판단된다. 그러나  $CrO_4$ 의 경우 전 농도 구간에서 다른 산화음이온에 비하여 흡착이 훨씬 적게 일어나 이와는 다른 흡착 기작을 가지고 있음을 보여준다. 흡착된 시료에 대한 열분석 결과 세 산화음이온이 각각 다른 열적 특성을 보이고 있음이 확인되었다. 대체적으로 순수한 슈베르트마나이트와 비슷하게  $SO_4$ 의 방출로 인하여 약 600°C 근처에서 급격한 질량감소를 보이나  $AsO_4$ 의 경우  $AsO_4$ 가  $SO_4$ 를 치환하고 있기 때문에 순수한 슈베르트마나이트에서 보여지는 약 600°C에서의 질량 감소가 훨씬 적으며 약 1,000°C 이상에서  $AsO_4$ 의 분해에 의하여 추가의 질량감소를 보인다.  $SeO_3$ 의 경우  $SO_4$ 에 비하여 약간 낮은 온도에서 질량감소가 시작되어 조금 넓은 온도범위에서 질량감소가 일어나를 보여주었다. 이 역시  $SeO_3$ 의 분해가  $SO_4$ 보다 약간 낮은 온도에서 일어나기 때문으로 사료된다. 그러나 다른 산화음이온과 다른 흡착 특성을 보여주는  $CrO_4$ 의 경우  $SO_4$ 에 의한 질량감소가 순수한 슈베르트마나이트에 비하여 역시 적게 나타나고 또한 고온에서도 추가의 질량감소가 없는 것으로 보아  $CrO_4$  역시  $SO_4$ 를 치환하고 있는 것으로 판단된다. 따라서 열분석 결과와 흡착실험 결과를 종합하여 볼 때  $CrO_4$  역시  $SO_4$ 를 치환하나 전체적으로 흡착이 적게 일어나는 것은 다른 두 산화음이온에 비하여  $SO_4$ 와의 친화도, 광물 구조 내의 불안정성 등의 원인에 의하여 완전한 1:1 치환이 일어나지 않는 것으로 판단된다.

## 사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0078249). 또한 본 논문의 심사를 맡아주신 두 분 익명의 심사위원에게도 감사드립니다.

## 참고문헌

- 정기영, 김강주 (2010) 금산군 마전리층 열수 광화대의 표성 합비소 Schwertmannite. 한국광물학회지, 23, 93-98.  
박미선, 유재영 (2001) 합성 슈워트마나이트의 용해도.

- 한국광물학회지, 14, 21-30.
- Barham, R.J. (1997) Schwertmannite: A unique mineral, contains replaceable ligand, transforms to jarosites, hemaites, and/or basic iron sulfate. *J. Mat. Res.*, 2751-2758.
- 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., Carlson, L., and Murad, E. (1994) Schwertmannite, a new iron oxyhydroxysulfate from Pyhsalmi, Finland, and other localities. *Mineral. Mag.*, 58, 641-648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., and Wolf, M. (1996) Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 2111-2121.
- Bigham, J.M. and Nordstrom, D.K. (2000) Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate waters. In: C.N. Alpers, C.N., Jambor, J.L., and D.K. Nordstrom, D.K. (Eds.) *Sulfate Minerals-Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 40. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., pp. 351-403 (Chapter 7).
- Cherry, D.S., Currie, R.J., Soucek, D.J., Latimer, H.A., and Trent, G.C. (2001) An integrative assessment of a watershed impacted by abandoned mined land discharges. *Environ. Pollut.*, 111, 377-388.
- Fukushi K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., and Ikeda, H. (2003a) A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump. *Appl. Geochem.*, 18, 1267-1278.
- Fukushi K., Sato, T., and Yanase, N. (2003b) Solid-solution reaction in As(V) sorption by schwertmannite. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3581-3586.
- Fukushi K., Sato, T., Yanase, N., Minato, J., and Yamada, H. (2004) Arsenate sorption on schwertmannite. *Am. Mineral.*, 89, 1728-1734.
- Janney, D.E., Colwy, J.M., and Buseck, P.R. (2000) Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6-line ferrihydrite. *Clays Clay Mineral.*, 23, 310-317.
- Jönsson, J., Persson, P., Sjöberg, S., and Lövgren, L. (2005) Schwertmannite precipitated from acid mine drainage: phase transformation, sulphate release and surface properties. *Appl. Geochem.*, 20, 179-191.
- Konhauser, K.O. (1998) Diversity of bacterial iron mineralization. *Earth-Sci. Rev.*, 43, 91-121.
- Lee, J.E. and Kim, Y. (2008) A quantitative estimation of facotors affecting pH changes using simple geochemical data from acid mine drainage. *Environ. Geol.*, 55, 65-75.
- Loan, M. Cowley, J.M., Hart, R., and Parkinson, G.M. (2004) Evidence on the structure of syntehtic schwertmannite. *Am. Mineral.*, 89, 1735-1742.
- Murad, E., Schwertmann, U., Bigham, J.M., and Carlson, L. (1994) The mineralogical characteristics of poorly crystalline precipitates formed by oxidation of Fe<sup>2+</sup> in acid sulfate waters. In C.N. Alpers and D.W. Blowes, Eds., *Environmental Geochemsity of Sulfide Oxidation*, 681 p. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Regenspurg, S., Brand, A., and Peiffer, S. (2004) Formation and stability of schwertmannite in acidic mining lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1185-1197.
- Waychunas, G.A., Xu, N., Fuller, N., Davis, J.A., and Bigham, J.M. (1995) XAS study of AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> substituted schwertmannite. *Physica B*, 208/209, 481-483.
- 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.

---

접수일(2010년 5월 23일), 수정일(1차 : 2010년 6월 16일),  
 게재확정일(2010년 6월 18일)