



우리나라 최초의 브라이언영가이트 산출에 대한 보고

조현구[†] · 구효진

경상국립대학교 지질과학과 및 기초과학연구소

First report for brianyoungite in the Korea

Hyen Goo Cho[†] · Hyo Jin Koo

Department of Geology and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University,
Jinju 52828, Republic of Korea

요 약

함수아연탄산염광물인 브라이언영가이트를 국내에서 처음으로 국전광산에서 발견하여, 이 광물의 산출상태, 광물학적-지화학적 특성과 생성 환경에 관하여 연구하였다. 국전광산의 브라이언영가이트는 석고와 베체레이아이트를 밀접하게 수반하며, 미립의 판상-도변상 입자들이 구과상-장미꽃 모양의 집합체를 형성한다. X선 회절분석 결과에 의하면, 이 광물은 β 값이 거의 90도인 단사정계에 속한다. 열분석에 의하면, 흡착수의 탈수작용, 탈수산화반응, 탄산염의 분해 반응, 황산염의 분해 반응 등에 의한 6단계의 중량 감소가 순차적으로 일어남을 확인할 수 있다. 광물 내에 존재하는 Zn, CO₃, SO₄, (OH)⁻에 의한 라만 밴드를 확인할 수 있다. 이 광물의 화학식은 Zn_{3.5}(CO₃, SO₄)_{2.7}(OH)₄로 표현할 수 있다. 국전광산의 브라이언영가이트는 섬아연석이 지표에 노출된 후 탄산기를 포함하는 물과 반응하여 이차적으로 생성된 것으로 추론된다. 국내의 휴·폐광 중인 아연 광산에 대한 정밀한 조사를 통하여 이 광물의 추가적인 산출이 있을 것으로 예상된다.

주요어: 브라이언영가이트, 국전광산, 구과상-장미꽃 모양, 라만 밴드, 함수아연탄산염광물

ABSTRACT: The mineral brianyoungite, a hydroxyl Zn carbonate, was found for the first time in the Gukjeon mine, and its occurrence, mineralogical-geochemical characteristics, and formation environment were studied. The brianyoungite forms spherulitic-rosette aggregate composed of platy-to-bladed particles and is closely accompanied by gypsum and bechererite. The X-ray diffraction analysis results indicate that the brianyoungite in Gukjeon mine is monoclinic with beta very close to 90°. Thermal analysis showed the 6 stage of weight loss due to the dehydration, dehydroxylation, carbonate decomposition and sulfate decomposition. The mineral shows characteristic Raman bands due to Zn, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and (OH)⁻. The empirical formula is Zn_{3.5}(CO₃, SO₄)_{2.7}(OH)₄. The brianyoungite in the Gukjeon mine might be secondary mineral formed by the reaction of sphalerite with CO₃-containing water on the surface. Additional report of brianyoungite are expected after further research on closed or abandoned domestic Zn mines.

Key words: brianyoungite, gukjeon mine, spherulitic-rosette shape, raman band, hydroxyl Zn carbonate

1. 서 론

1991년 영국의 Brownley Hill 광산에서 처음 발견된 후(Livingstone and Champness, 1993), 영국의 지질학자 Brian Young의 이름을 따서 브라이언영가

이트(brianyoungite)로 명명된 이 광물은 국제광물학연합(IMA, International Mineralogical Association)의 신종광물명명위원회(CNMNC, The Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification)에서 탄산염광물의 일종으로 공식적으로 인정을 받

[†]Corresponding author: +82-55-772-1474, E-mail: hgcho@gnu.ac.kr

았다(Jamber *et al.*, 1994; Warr, 2021). 브라이언영가이트의 이상적인 화학식은 $Zn_3(CO_3, SO_4)(OH)_4$ 이다. 브라이언영가이트 내에서 탄산염의 일부가 황산염으로 치환되는데, 이상적인 화학식에서 그 비는 3:1이다(Anthony *et al.*, 2003). Brownley Hill 광산의 경우 실험에 의해 구한 화학식은 $Zn_{2.93}[(CO_3)_{0.75}(SO_4)_{0.28}](OH)_{3.97}$ 로써 탄산염을 치환하는 황산염의 비는 약 1/4 이다(Livingstone and Champness, 1993). 브라이언영가이트가 산출되는 곳은 전 세계적으로 80곳 이상이지만, 화학 조성이 정확하게 알려진 곳은 매우 적으므로, 탄산염을 치환하는 황산염의 비율이 얼마나 되는지 정확하게 알기가 어렵다.

브라이언영가이트가 최초로 발견된 Brownley Hill 광산은 석회암을 모암으로 납(Pb), 아연(Zn)과 은(Ag)을 채광하였던 광산인데, 이 광산의 산화대에서 브라이언영가이트가 산출된다. 브라이언영가이트는 대부분 납-아연 광상에서 이차 광물(secondary mineral)로 산출되는데 유럽, 미국, 호주, 아프리카의 많은 지역에서 보고되고 있으며(Anthony *et al.*, 2003), 아시아 지역에서는 일본에서만 두 지역이 알려져 있다(Ohnishi *et al.*, 2013). 이 광물은 폴란드나 미국에서 납-아연 광석의 슬랙(slag)에서도 존재한다(Bril *et al.*, 2008; Piatak and Seal II, 2010).

녹색-청색 계열의 전통 광물안료 자원의 국내 산출과 광물학적 특성을 알기 위하여 국내 구리-납-아연 광산을 조사한 결과 브로칸타이트(brochantite), 데빌린(devilline), 리나라이트(linarite), 술럼버가이트(schulenbergite) 등의 녹색-청색을 띠는 함수구리황산염광물들이 모암이나 광석에서 이차 광물로 존재한다는 것을 알게 되었다(Jeong *et al.*, 2018). 특히 경남 밀양에 소재하는 국전광산에서는 이들 이외에도 하이드로우드워다이트(hydrowoodwardite, $(Cu_{1-x}Al_x)(OH)_2[SO_4]_{x/2} \cdot nH_2O$), 베체러라이트(bechererite, $Zn_7CuSiO(SO_4)(OH)_{14}$), 글로코세리나이트(glaucoberinit, $(Zn_{1-x}Al_x)(OH)_2(SO_4)_{x/2} \cdot nH_2O$)와 같은 녹색-청색의 함수구리-아연황산염광물들이 국내에서 처음 보고되었다(Koo *et al.*, 2018). 이와 같은 녹색-청색 광물 이외에도 백색을 띠는 브라이언영가이트가 국내에서는 처음으로 발견되어, 이번 연구에서는 이 광물의 산출상태, 광물학적 특성, 화학 조성에 관하여 자세히 알아보고, 이를 바탕으로 이 광물의 생성 환경에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 재료 및 연구 방법

야외조사를 통하여 채취된 시료에 대하여 실체현미경(stereomicroscope)을 이용하여 광물들의 산출상태를 자세히 알아본 후, 후속 실험을 위하여 순수한 백색 입자만을 선별하였다. 선별한 입자들은 X선회절분석(XRD, X-ray Diffraction Analysis)을 실시하여 정확한 광물 조성을 알아보았다. X선회절분석은 Bruker사의 D8 Advance A25 기기를 이용하였으며, 40 kV, 40 mA의 조건에서 주사간격 0.02, 주사시간 0.5s로 4-70°(20) 범위에서 시행하였다.

브라이언영가이트의 열적 특성을 알아보기 위하여, 질소 기체 하에서, 약 9 mg의 시료를 이용하여 분당 10°C의 가열속도로, 상온에서 1000°C까지 가열하면서 열분석을 실시하였다. 열분석은 TA사의 SDT-Q600를 이용하여, 시차열분석(DTA, differential thermal analysis), 열중량분석(TG, Thermogravimetric analysis), 미분열중량분석(DTG, Derivative Thermogravimetry)을 동시에 시행하였다.

라만분광분석(Raman spectroscopy)은 미량 및 미립으로 산출되는 광물의 유·무기 결합을 확인하기 위해 수행되었으며, 분석을 위해 표면이 비교적 평坦한 분말시료를 이용하였다. 라만분광분석은 나노포토사의 RAMANTouch 모델을 이용하였으며, 레이저의 파장은 532.07 nm, 전력은 3.84 mW, 레이저 조사 시간 2 초, 격자는 300 gr/mm 조건 하에서 200-3800 cm⁻¹에 걸쳐 10회 반복하여 실시하였다.

브라이언영가이트의 정밀한 산출상태와 화학조성을 알아보기 위하여 탄소 코팅 후 전자현미분석(EPMA, Electron Microprobe Analysis)을 실시하였다. 전자현미분석은 JEOL사의 JXA-8530F PLUS 모델을 이용하였다. 빔 크기는 10 μm, 전압은 15 kV, 전류는 10 nA 조건에서 실시하였다. 브라이언영가이트 내에 포함된 휘발성분 분석을 위하여 미량 자동원소분석기(Micro Automated Elemental Analyzer)를 이용하였다. 미량 자동원소분석은 LECO사의 TruSpec Micro 모델을 이용하였는데, 이 모델은 시료의 무게를 측정한 후 고온의 분위기에서 산화시켜 각각의 성분을 가스 형태로 발생시켜 특화된 검출기에서 측정하는 기기인데, 탄소, 수소, 질소, 유황 성분을 동시에 분석할 수 있다. 이번 연구에서는 약 2 mg의 시료에 대하여, 4회 분석한 평균값을 산화물 형태로

변환시켜 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 산출 상태

국전광산은 백악기말 유천총군의 정각산층 내에 협재된 석회암을 후기의 흑운모화강암이 관입하여 형성된 접촉교대광상으로써, 주로 납-아연을 채광하였지만, 현재는 잠시 휴광 상태이다(Yang and Choi, 2010; Kwak *et al.*, 2015). 석회암층은 두께 6-8 m를 가지며, 500 m 정도 연장된다. 주된 광석광물은 섬아연석이며, 방연석과 활동석이 소량 산출된다. 광석광물과 공생하는 스카른광물은 주로 단사휘석과 녹염석이다. 브라이언영가이트는 국전광산에서 채광이 활발하게 이루어졌던 죽갱 내에서 발견되었는데, 석회암 또는 석회암을 피복하고 있는 응회질 셰일이나 안산암질 응회암과 같은 암석의 열극을 충진하는 세맥상(veinlet)으로 주로 산출되며, 때로는 암석 표면을 피각하는 형태(crustiform)로도 존재한다(그림 1a). 세맥의 폭은 대부분 1-5 cm, 두께는 1-3

cm를 가지지만, 이보다 폭과 두께가 얇은 세맥도 존재한다. 세맥의 하부는 흰색을 띠며, 그 상부에 청색을 띠는 세맥이 피복하는 경우가 일반적이지만, 흰색으로만 존재하는 때도 있다. 흰색이나 청색 세맥의 표면에서 매우 작은 크기의 구상 형태를 가진 광물집합체를 발견할 수 있다.

브라이언영가이트를 포함하는 시료를 실체현미경으로 관찰하면, 견사-진주광택을 가지며 흰색을 띠는, 0.05 mm 이하의 구형 입자들이 집합체를 이루거나(그림 1b), 두께 0.01 mm 정도의 판상 입자 위에 직경 0.05 mm 이하의 구형-장미꽃 모양(rosette)으로 성장해 있는 것을 볼 수 있다(그림 1c).

전자현미분석기의 이차전자영상(SEI, Secondary-Electron Image)으로 관찰하면, 10 μm 두께의 판상 집합체가 2-3층 겹쳐져 있고, 그 위에 직경 10-100 μm 정도의 구과상(spherulite)-장미꽃 모양의 집합체를 이루고 있는 양상을 관찰할 수 있는데(그림 2a), 이들은 대부분 모두 브라이언영가이트임을 에너지분산X선분석(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통하여 확인할 수 있다. 이 광물이 구과상-장

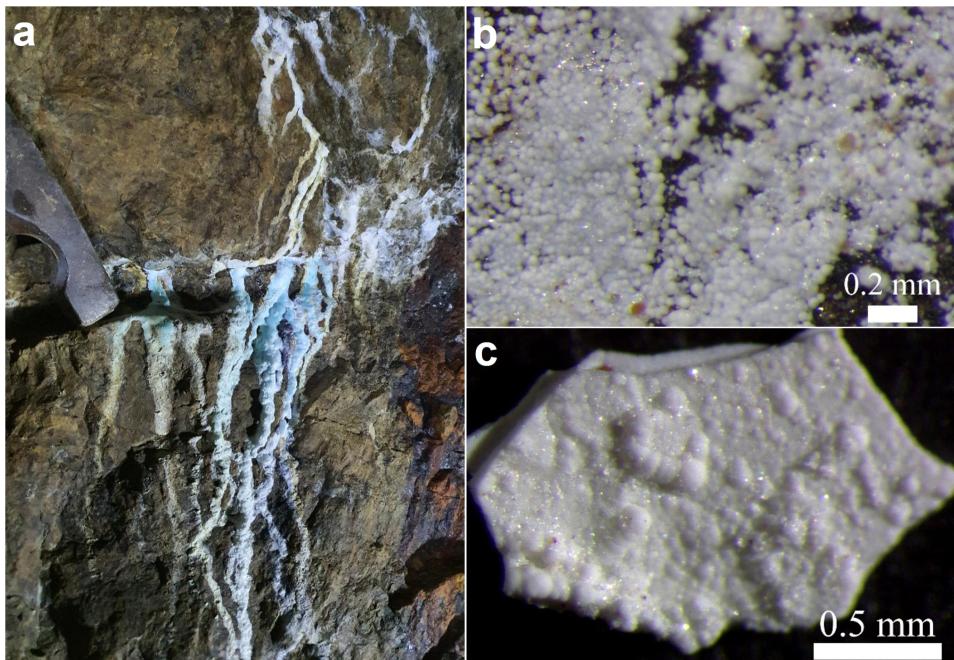


Fig. 1. a. White and blue mineral aggregates composed of brianyoungite and bechererite occur as veinlet filling in cavities or crustiform on the surface of the hostrock. b. Stereomicroscopic photo of white brianyoungite tiny spheres less than 0.05 mm in diameter. c. Stereomicroscopic photo showing growth of silky to pearly brianyoungite sphere-rosette less than 0.05 mm across on the surface of very thin brianyoungite plate.

미꽃 모양의 집합체를 이루는 경우는 영국의 Brownley Hill 광산(Livingstone and Champness, 1993), 웨일즈(Wales)의 Elgar 광산과 Frongoch 광산(Cotterell *et al.*, 2003)을 비롯한 전 세계 여러 곳에서 보고되었다(Anthony *et al.*, 2003). 국전광산의 경우, 구과상-장미꽃 모양의 집합체를 이루는 입자들의 모양은 판상, 엽상, 섬유상, 도변상(blade) 등으로 다양하며, 폭은 3 um, 길이는 10 um 정도이지만, 입자에 따라 변화가 매우 심하다. 구과상-장미꽃 모양의 집

합체의 경우, 단일 구과상(그림 2b)이 제일 흔하게 관찰되지만, 2중 구과상(그림 2c)이나 타원형의 핵이 존재하는 경우(그림 2d)도 존재한다. 2중 구과상의 경우, 내부 구과를 이루는 입자보다 외부 구과를 구성하는 입자의 크기가 대체로 큰 경향을 보인다.

브라이언영가이트가 구과상-장미꽃 모양의 집합체로 산출되는 경우가 가장 많지만, 5 um 정도의 판상 입자가 특별한 방향성을 나타내지 않고 자형의 석고 결정과 같이 산출되기도 하며(그림 3a), 일반

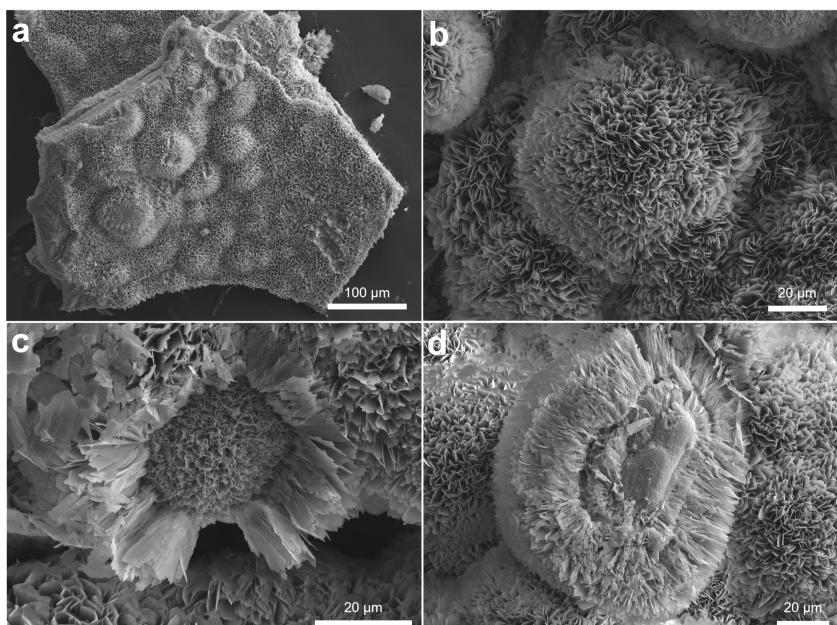


Fig. 2. SEI (Secondary-Electron Image) of brianyoungite. a. Growth of tiny spherulite-rosette with 10-100 um in diameter from platy brianyoungite aggregate. b. Simple brianyoungite spherulite composed of tiny flaky-bladed crystals. c. Double brianyoungite spherulite. Flaky-bladed crystals are larger in the outer spherulite than those in the inner spherulite. d. Double brianyoungite spherulite with massive core.

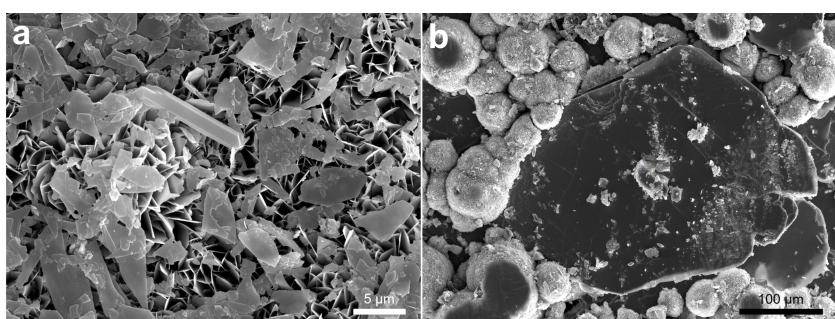


Fig. 3. SEI of brianyoungite. a. Platy to flaky brianyoungite about 5 um in width associated with bladed gypsum crystal. b. Large platy brianyoungite about 30 um in width surrounded by very tiny brianyoungite spherulites. Gp, Gypsum.

적으로 발견되는 판상 입자보다 크기가 매우 큰 300 um 정도의 판상 입자가 구과상 집합체와 같이 존재하기도 한다(그림 3b). 이렇게 큰 판상 브라이언영가이트 결정은 한 방향의 조개짐(cleavage)이 발달하는 것을 관찰할 수 있다. 국전광산의 경우, 석고 이외에도 함수아연황산염광물인 베체레라이트와 같이 자주 산출되는데(그림 4), 베체레라이트 역시 구과상-장미꽃 모양 집합체를 이루는 경향이 있어, 형태만 가지고는 브라이언영가이트와 구별하기가 쉽지 않다. 브라이언영가이트가 석고와 같이 산출되는 것은 여러 곳에서 보고되었지만, 베체레라이트와 같이 빈 공간을 채우거나 피복하는 것은 국전광산 이외에 일본의 Hirao 광산에서만 알려져 있고(Ohnishi et al., 2013), 폴란드나 미국에서 아연 광석의 슬랙(slag)에서도 발견되었다(Bril et al., 2008; Piatak and Seal II, 2010). 일본의 Hirao 광산의 경우, 국전광산에서와 같이 다양한 종류의 녹색-청색을 띠는 함수구리황산염광물들이 존재한다.

3.2 X선 회절 분석

국전광산의 죽강 내에서 암석의 열극을 채우거나 표면을 덮고 있는 흰색 부분 시료를 분말로 만들어 획득한 X선회절분석 패턴은 그림 4에 제시되어 있고, 이 자료를 unitcell 프로그램(Holland and Redfern, 1997)을 이용하여 결정구조를 분석한 결과는 표 1에 제시되어 있다. 그림 4를 통하여 국전광산의 경우, 브라이언영가이트가 석고나 베체레라이트를 밀

접하게 수반하고 있음을 확인할 수 있다.

브라이언영가이트 산출이 보고된 지역은 상당히 많지만(Anthony et al., 2003), X선회절분석 자료가 발표된 지역은 이 광물이 최초로 보고된 영국의 Brownley Hill 광산(Livingstone and Champness, 1993)과 웨일즈의 Elgar 광산(Cotterell and Mason, 2003) 등 두 곳뿐이다. Brownley Hill 광산의 X선회절분석 자료에 의하면 (100)면의 d값이 가장 큰 15.44 Å이고, 피크의 상대 세기도 (200)면과 동일하게 가장 큰 100의 값을 가진다. Elgar 광산의 경우, (100)면의 d값은 16.5 Å이고, 피크의 상대 세기는 (200)면의 50%에 불과하여, Brownley Hill 광산의 자료와 차이가 있다. 국전광산의 경우, (100)면의 d값은 15.81 Å으로써, Brownley Hill 광산과 Elgar 광산의 중간 정도에 해당하는 값을 나타내며, 피크의 상대 세기는 (200)면의 38%로써 Elgar 광산 자료와 유사한 양상을 보여준다.

브라이언영가이트의 X선회절분석 자료가 발표된 두 지역과 국전광산 자료를 unitcell 프로그램(Holland and Redfern, 1997)을 이용하여 결정구조와 단위포상수를 구한 결과는 표 2에 제시되어 있다. 브라이언영가이트의 결정구조는 사방정계 또는 β 값이 거의 90도인 단사정계로 알려져 있는데, 표 2에서도 이와 비슷한 결과를 확인할 수 있다. 사방정계나 단사정계에 속한다고 가정하여 구한 a, b, c 값은 세 지역 모두에서 각각 15.7, 6.2, 5.4 Å이며, β 값도 거의 90도에 가깝다. 결정구조해석의 정확도를

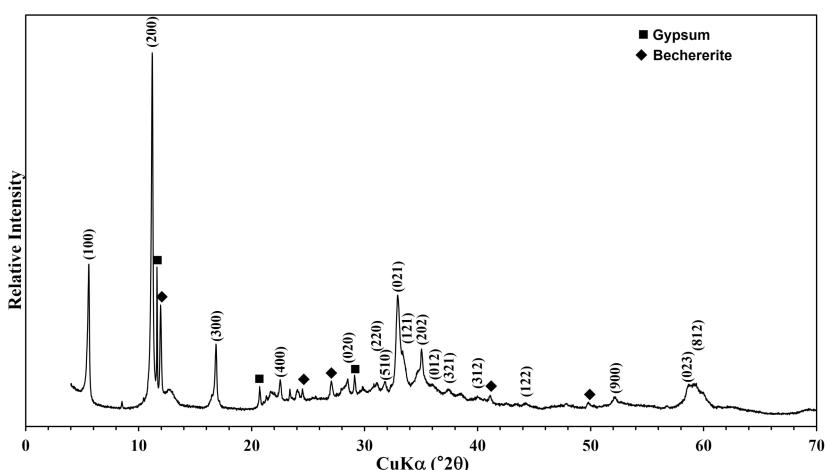


Fig. 4. X-ray diffraction pattern for brianyoungite from the Gukjeon mine.

Table 1. X-ray diffraction data for brianyoungite from the Gukjeon mine.

I/I ₀	d (meas.) Å	d (calc.) Å	d (calc.) Å	hkl
		monoclinic	orthorhombic	
38	15.808	15.776	15.803	100
100	7.890	7.888	7.901	200
18	5.258	5.258	5.268	300
7	3.943	3.944	3.951	400
4	3.128	3.126	3.125	020
2	2.899	2.906	2.906	220
3	2.811	2.817	2.820	510
27	2.718	2.711	2.712	021
11	2.682	2.674	2.673	121
6	2.585	2.583	2.581	202
3	2.494	2.497	2.501	012
2	2.402	2.415	2.411	321
1	2.252	2.264	2.259	312
1	2.046	2.038	2.039	122
3	1.753	1.753	1.752	900
6	1.570	1.570	1.550	023
6	1.558	1.555	1.548	812
Sigmafit		22.9	26.5	

Table 2. Brianyoungite cell parameters calculated by unitcell program (Holland and Redfern, 1997).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b (°)	V (Å ³)	Sigmafit	Reference
Monoclinic	15.736	6.249	5.433	90.063	534.230	59.1	(1)
	15.730	6.278	5.456	89.095	538.759	48.0	(2)
	15.776	6.252	5.447	89.397	537.278	22.9	(3)
Orthorhombic	15.732	6.249	5.431		533.923	58.0	(1)
	15.737	6.281	5.470		540.676	48.2	(2)
	15.803	6.251	5.460		539.331	26.5	(3)

(1) Brownley Hill mine (Livingstone and Champness, 1993), (2) Elgar mine (Cotterell *et al.*, 2003), (3) Gukjeon mine (this study)

나타내는 sigmafit의 값도 어느 쪽이 더 좋다고 말하기 어렵지만, 국전광산의 경우 단사정계의 sigmafit 값이 22.9로써 사방정계의 경우(26.5)보다 작으므로, 단사정계로 판단하는 것이 더 정확할 것으로 여겨진다. 브라이언영가이트가 최초로 발견된 Brownley Hill 광산의 경우, hydrozincite와 밀접한 연관성을 가지고 산출되며, hydrozincite와 브라이언영가이트의 결정구조도 유사한 것으로 보고되었다(Livingstone and Champness, 1993). 그러나 브라이언영가이트는 hydrozincite를 수반하지 않고 산출되는 경우가

더 많으므로(Cotterell *et al.*, 2003; Frost *et al.*, 2015), 결정구조를 hydrozincite와 연관 지어 해석할 필요는 없을 것으로 판단된다.

3.3 열분석

국전광산에서 산출되는 브라이언영가이트의 시차열분석, 열중량분석, 미분열중량분석 결과는 그림 5에 나타나 있다. 시차열분석 곡선에서 120°C, 190°C, 290°C, 600°C, 750°C 등 모두 5개의 흡열반응을 확인할 수 있다. 이 중 290°C 부근의 흡열반응이

가장 큰 피크를 나타내며, 120°C 부근의 흡열반응도 예리한 피크를 보여준다. 이에 반하여 190°C, 600°C 와 750°C 부근의 흡열반응 피크는 매우 완만하다.

가열에 따른 시료의 중량 감소를 나타내는 열중량분석 곡선에서는 모두 6단계의 순차적인 중량 감소를 확인할 수 있다. 상온에서 105°C 사이에서는 1.74%, 130°C에서 230°C 사이에서는 2.38%, 30 5°C에서 690°C 사이에서는 3.11%의 완만한 중량 감소를 보여주지만, 105°C에서 130°C 사이에서는 1.63%, 230°C에서 350°C사이에서는 13.26%, 69 0°C에서 800°C에서는 3.11%의 급격한 중량 감소를 나타낸다. 이와 같은 중량 감소 양상은 미분열중량분석 곡선에서도 대부분 확인할 수 있다. 급격한 중량 감소가 발생하는 온도 구간에서 3개의 매우 크고 예리한 피크가 나타나는데 반하여, 완만한 중량 감소 구간에서는 완만한 피크를 보인다. 특히 305°C에서 690°C 사이의 중량 감소는 매우 완만하여 미분열중량분석 곡선에서는 피크를 알아보기가 매우 어렵다.

브라이언영가이트와 같이 탄산염, 황산염, 수산기를 모두 가지는 광물에 대한 열분석 결과는 아직 알려진 게 거의 없으므로, 각 흡열반응이 어떻게 일어나는 것인지를 명확하게 알 수는 없지만, 물을 포함

함하는 탄산염광물과 황산염광물에 대한 자료와 비교하면 추론할 수 있을 것으로 판단된다. 일반적으로 흡착수의 탈수반응이 가장 낮은 온도에서 일어나며, 온도가 상승함에 따라 수산기의 탈수산화반응(dehydroxylation), 탄산염의 분해 반응(decomposition of carbonate), 황산염의 분해 반응(decomposition of sulfate)들이 순차적으로 발생한다. 이런 반응들이 개별적으로 일어날 수도 있지만, 두 개 이상의 반응이 동시에 발생할 수도 있다.

국전광산 브라이언영가이트에 대한 열분석 결과를 기준 연구와 비교하여 다음과 같이 해석할 수 있다. 상온에서 105°C, 105°C에서 130°C 사이에서 일어나는 흡열반응은 모두 흡착수의 이탈에 따른 중량 감소(Morgan, 1977; Bish and Duffy, 1990; Földvári, 2011)로써 3.35%의 중량 감소를 동반한다. 130°C -230°C에서의 완만한 흡열반응과 230°C-305°C사이의 급격한 흡열반응은 모두 구조수와 CO₂의 증발에 따른 변화로써(Bish and Duffy, 1990; Livingstone and Champness, 1993; Földvári, 2011), 15.64%의 매우 많은 중량 감소를 일으킨다. 305°C에서 690°C 사이의 완만한 흡열반응과 690°C에서 800°C 사이의 흡열반응은 CO₂와 SO₃의 기화에 따른 반응으로 여겨지며, 이에 따라 5.97%의 중량 감소가 발생한다.

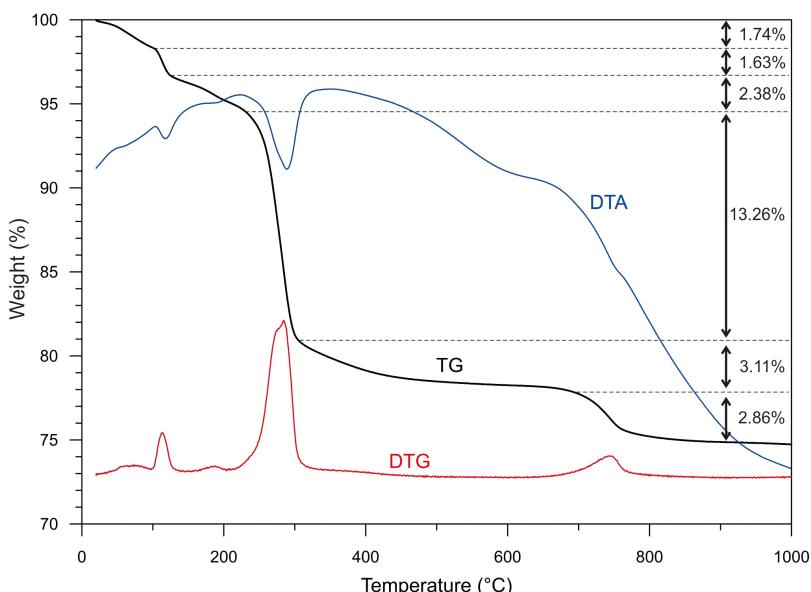


Fig. 5. DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetric analysis) and DTG (Derivative Thermogravimetry) curves for brianyoungite from the Gukjeon mine.

열중량의 감소는 모두 24.98%이지만, 흡착수의 이탈에 따른 감소분 3.35%를 제외한 순수한 광물 구조 내의 중량 감소는 21.61%로 판단된다. 이와 같은 결과는 미량자동원소분석기를 통하여 휘발성분인 H_2O , CO_2 , SO_3 의 양이 22.15%인 것과 잘 일치되는 결과를 보여준다(표 3).

3.4 라マン 분석

라マン 분광학은 분자의 진동 스펙트럼을 측정하여 분자의 진동구조를 연구하거나 물질의 정성 분석과

정량 분석에 이용되며, 최근 광물학 연구에도 자주 활용이 되고 있다(Frost *et al.*, 2010, 2013; Kampf *et al.*, 2016).

국전광산에서 산출되는 브라이언영가이트에 대하여 200-3800 cm^{-1} 범위에서 라만분광분석한 결과는 그림 6에 제시되어 있다. 그림 6에서 보듯이 200-1600 cm^{-1} 범위 내에 매우 강한 피크가 10여 개 존재하며, 3000-3700 cm^{-1} 사이에 완만한 피크가 3-4개 존재한다. 이런 양상은 영국 Brownley Hill 광산과 그리스 에스페란자(Esperanza) 광산에서 보고된 브라이-

Table 3. Electron Microprobe Analysis for brianyoungite from the Gukjeon mine.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ZnO	72.03	73.84	73.91	74.78	74.85	75.00	75.21	75.32	75.77	75.83	76.36
CuO	0.04	0.06	0.07	0.03	0.00	0.09	0.04	0.10	0.00	0.02	0.04
SiO ₂	0.32	0.30	0.51	0.36	0.31	1.19	0.54	0.36	0.31	0.34	0.68
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.14	0.06	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.07
CaO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.07
sum	72.41	74.21	74.63	75.24	75.17	76.31	75.81	75.87	76.13	76.20	77.21

No.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	avg
ZnO	76.86	77.93	78.93	78.94	79.04	79.10	79.61	80.58	81.31	76.76
CuO	0.04	0.06	0.01	0.05	0.05	0.04	0.03	0.00	0.09	0.04
SiO ₂	0.50	0.37	0.39	0.30	0.28	1.30	0.34	0.34	0.98	0.50
Al ₂ O ₃	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
CaO	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03	0.04	0.01	0.03	0.02
sum	77.42	78.38	79.33	79.31	79.38	80.47	80.02	80.93	82.41	77.34

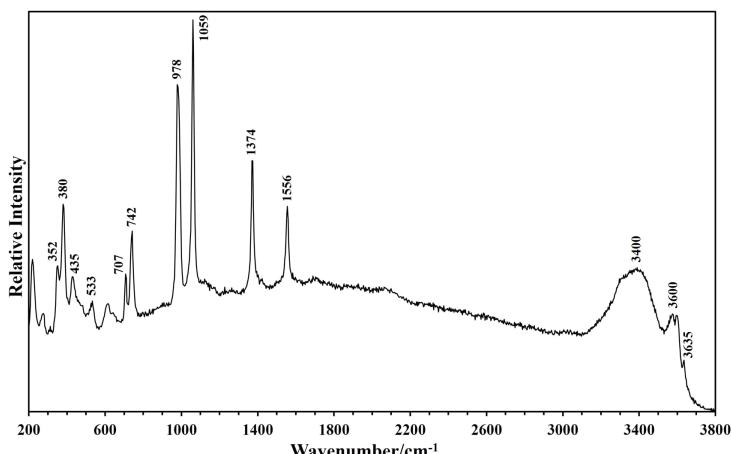


Fig. 6. Raman spectrum for brianyoungite from the Gukjeon mine.

언영가이트의 라만분광분석 결과와 매우 유사하다(Frost *et al.*, 2015; RRUFF, 2022).

브라이언영가이트는 Zn-O 결합 이외에도 황산염, 탄산염, 수산기 등 다양한 원자간 결합이 존재하는데, 라만분광분석에서 그 존재를 확인할 수 있다. 그림 6에서 가장 강하게 나타나는 1059 cm^{-1} 는 탄산염광물의 탄산기에 의하여 매우 특징적으로 발달하는 밴드인데(band), 탄산기에 의하여 1059 cm^{-1} 밴드 이외에도 매우 많은 밴드가 나타나는데, 이 중 대표적인 것은 533 cm^{-1} , 707 cm^{-1} , 742 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} , 1556 cm^{-1} 등이다(Hales and Frost, 2007; Frost *et al.*, 2013, 2015). 그림 6에서 두 번째 강한 978 cm^{-1} 밴드는 황산염광물의 황산기에 의한 것으로 여겨진다(Frost *et al.*, 2010, 2015; Mabrouk *et al.*, 2013). 황산기에 의하여 생기는 또 다른 밴드는 435 cm^{-1} 이다. 352 cm^{-1} 와 380 cm^{-1} 밴드는 Zn-O 결합에 의한 것(Frost *et al.*, 2015), 3400 cm^{-1} 에서 나타나는 매우 완만한 밴드는 물분자에 의한 것, 3600 cm^{-1} 과 3635 cm^{-1} 에 존재하는 밴드는 수산기에 의한 것으로 판단된다(Hales and Frost, 2007; Frost *et al.*, 2010, 2015).

3.5 화학 조성

국전광산의 브라이언영가이트에 대하여 전자현미분석기를 이용하여 화학조성을 분석한 결과는 표 3에 제시되어 있다. ZnO를 제외한 CuO, SiO₂, Al₂O₃, CaO 등은 모두 1% 이하의 매우 적은 양이 포함되어 있는 것을 통하여 분석한 시료가 모두 브라이언영가이트임을 확인할 수 있다. 20개 지점에 대하여 분석한 ZnO 함량은 72.03-81.31%이고 평균값은 76.76%이다. 브라이언영가이트가 최초로 보고된 Brownley Hill 광산의 경우, ZnO 함량은 분석법에 따라 차이가 있다(Livingstone and Champness, 1993). 전자현미분석법으로 분석한 경우에는 61-82%, 유도 결합 플라즈마 발광 분석법(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy)의 경우에는 72.19%, X선형광분석법(X-ray Fluorescence Analysis)은 70.75%이다. 국전광산의 경우, Brownley Hill 광산의 브라이언영가이트 분말을 이용한 분석법에 비하여 ZnO 함량이 다소 높지만, 본 연구에서 사용한 전자현미분석법에 의한 결과와는 거의 일치한다고 판단된다.

미량 자동원소분석기를 이용하여 브라이언영가이트 내에 포함된 휘발성분을 분석하였는데, CO₂, SO₃, H₂O는 각각 5.31%, 4.45%, 12.63%이다(표 3). 열분석 결과에 의하면 광물 표면에 흡착된 흡착수의 양이 3.25%로써, 일반적인 탄산염광물 내에 포함된 흡착수보다 많지만, Zn 탄산염광물의 경우에는 가능한 값으로 알려져 있다(Morgan, 1977; Földvári, 2011). H₂O 총량에서 흡착수를 제외한 순수한 구조수는 9.28%로 계산할 수 있다(Bish and Duffy, 1990; Földvári, 2011; Livingstone and Champness, 1993). 브라이언영가이트의 화학조성이 유일하게 발표된 지역인 Brownley Hill 광산의 경우, CO₂, SO₃, H₂O는 각각 6.62%, 9.90%, 10.70%로써, 국전광산 자료보다 조금씩 큰 값인데, 그 이유는 미량 자동원소분석기 시료 채취 과정에서 포함된 다른 광물의 영향인 것으로 판단된다. 가능한 순수한 시료를 채취하려고 노력했지만, 광물 입자의 크기가 워낙 작으므로, 이를 다른 광물에 의한 오염을 완전히 배제할 수는 없었다.

전자현미분석, 미량 자동원소분석, 열분석 결과를 종합하여 구한 국전광산 브라이언영가이트의 결정구조식은 Zn_{14.5}((CO₃)_{1.86}(SO₄)_{0.86})_{2.72}(OH)_{15.85}이고, 이를 단순화하면 Zn_{3.5}(CO₃, SO₄)_{2.7}(OH)₄로 표현할 수 있다. 국전광산의 경우, CO₃:SO₄ 비는 약 2:1이지만, Brownley Hill 광산의 경우 약 3:1로써, 국전광산 브라이언영가이트 내에서 탄산염을 치환하는 황산염의 함량이 높다. 현재까지 발표된 브라이언영가이트의 화학분석 결과가 하나밖에 없어서, 판단하기는 어렵지만, 탄산염을 치환하는 황산염의 함량은 항상 고정된 값을 가지기보다는 어느 정도 범위 내에서 변하는 것으로 여겨진다.

3.6 생성 환경

현재까지 알려진 브라이언영가이트의 산출지가 가지는 공통된 특징과 이 광물의 화학 조성을 살펴보면 광물의 생성 환경을 유추할 수 있을 것으로 여겨진다. 브라이언영가이트 내에 포함된 중요 금속은 아연인데, 현재까지 알려진 산출지는 모두 아연을 채광하였던 광산이거나 아연 광석의 슬랙인데, 아연의 주된 광석광물은 섬아연석이다(Livingstone and Champness, 1993; Cotterell *et al.*, 2003; Bril *et al.*, 2008; Piatak and Seal II, 2010; Ohnishi *et al.*,

2013), 브라이언영가이트는 이들 광산에서 1차 광석광물로 존재하는 것이 아니라, 채광이 끝난 후 산화대나 2차 광물로 생성된 것으로 여겨진다. 이와 같은 사실은 브라이언영가이트 내 아연 성분을 제공한 1차 광물은 섬아연석이라는 것을 지시한다.

브라이언영가이트 내에 포함된 음이온은 수산기, 탄산염, 황산염 등 3종류가 모두 포함되어 있다. 국전광산에서 브라이언영가이트가 발견된 죽개의 천정에는 물방울들이 많이 맺혀 있는데, 이런 물이 브라이언영가이트 생성에 필요한 수산기를 제공한 것으로 판단된다. 이 광물의 산출지 거의 대부분에서 황산염 광물인 석고가 2차 생성광물로 밀접하게 공존하고 있으며, 특히 국전광산에서는 베체레라이트를 비롯한 다양한 함수아연황산염광물들이 존재한다(Koo *et al.*, 2018). 이처럼 브라이언영가이트는 다른 함수아연황산염광물들을 많이 수반하는데, 이런 광물 형성에 필요한 황 성분은 일차 광석광물인 섬아연석, 황동석 또는 방연석으로부터 제공된 것으로 판단된다(Piatak *et al.*, 2010; Maghfouria *et al.*, 2020; Vriens *et al.*, 2020). 국전광산에서 아연 광석의 모암은 석회암인데, 석회암이 쟁내에 축적된 물과 반응하면 탄산기가 형성되는 현상은 자연계에서 매우 흔하게 관찰된다.

위에서 살펴본 것을 토대로 국전광산의 브라이언영가이트는 일차 광석인 섬아연석이 지표에 노출되어 탄산기를 포함하는 물과 반응하여 생성된 것으로 추론된다. 국내의 경우, 아연-납 광산이 과거에는 활발하게 채광이 되었지만, 광산 대부분이 폐광 또는 휴광 상태인데(Moon, 1997; Lee *et al.*, 2007), 이런 광산들 중 2차 광물들이 이미 발견된 경북 의성군 옥동광산과 전홍광산, 울산 내와광산, 경남 밀양시 청도광산과 고성군 금정광산 등 내부를 자세하게 조사하면 국전광산의 경우와 같이 브라이언영가이트를 발견한 가능성이 큰 것으로 생각된다(Jung *et al.*, 2018).

4. 결 론

국전광산의 브라이언영가이트는 흰색의 맥상 또는 피각상으로 산출되며, 미립의 판상-도변상 입자들이 구과상-장미꽃 모양의 집합체를 형성한다. 브라이언영가이트는 석고와 베체레라이트를 밀접하-

게 수반하고 있으며, β 값이 거의 90도인 단사정계로 판단하는 것이 더 정확할 것으로 여겨진다. 6단계의 중량 감소는 흡착수의 탈수작용, 탈수산화반응, CO_3 의 분해 반응, SO_4 의 분해 반응이 순차적으로 일어난 것에 기인하며, 광물 구조 내의 순수한 중량 감소는 21.61%이다. Zn-O 결합, 탄산기, 황산기, 구조수 및 물분자에 의한 라만 밴드가 나타나며, 이들은 브라이언영가이트의 특성을 반영한다. 전자현미분석, 미량 자동원소분석기 및 열분석을 통하여 결정한 이 광물의 화학식은 $\text{Zn}_{3.5}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_{2.7}(\text{OH})_{16}$ 로 표현할 수 있는데, 보고된 브라이언영가이트에 비하여 Zn 함량과 SO_4 함량은 높고, CO_3 함량은 조금 낮다. 국전광산의 경우, 브라이언영가이트는 일차 광석인 섬아연석이 지표에 노출되어 탄산기를 포함하는 물과 반응하여 이차적으로 생성된 것으로 추론된다.

감사의 글

이 연구는 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(기초연구사업, 2020R1F1A104965711, 높은 Mn/Fe 비를 가지는 동시베리아해 망간단괴의 형성 환경 및 기작 연구)의 지원을 받아 수행되었습니다. 시료 준비와 실험에 도움을 준 경상국립대학교 지질과학과 점토실험실의 장정규 석사에게 감사를 드리며, 부족한 원고를 세심하게 검토하고, 유익한 지적을 하여주신 심사자에게도 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. and Nichols, M.C., 2003, Handbook of Mineralogy. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- Bish, D.L. and Duffy, C.J., 1990, Thermogravimetric analysis of minerals. In: Stucki, J.W., Bish, D.L. and Mumpton, F.A. (eds.) CMS workshop lectures, vol. 3, Thermal analysis in Clay Science, Clay Minerals Society, 96-157.
- Bril, H., Zainoun, K., Puziewicz, J., Courtin-Nomade, A., Vanaecker, M. and Bollinger, J.-C., 2008, Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: an example from Swietochowice, Upper Silesia, Poland. Canadian Mineralogist, 46, 1235-1248.
- Cotterell, T.E., Mason, S. and Green, D.I., 2003, Brianyoungite from Elgar mine and Frongoch mine, Ceredigion,

- Wales. Journal of the Russell Society, 8, 33-34.
- Földvári, M., 2011, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. Geological Institute of Hungary, Budapest, 180 p.
- Frost, R.L., López, A., Wang, L., Scholz, R. and Sampaio, N.P., 2015, SEM, EDX and Raman and infrared spectroscopic study of brianyoungite $Zn_3(CO_3,SO_4)(OH)_4$ from Esperanza Mine, Laurion District, Greece. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 149, 279-284.
- Frost, R.L., Palmer, S.J., Cejka, J., Sejkora, J., Plasil, J., Jebava, I. and Keeffe, E.C., 2010, A raman spectroscopic study of $M^{2+}M^{3+}$ sulfateminerals, romerite $Fe^{2+}Fe_2^{3+}(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$ and botryogen $Mg^{2+}Fe^{3+}(SO_4)_2(OH) \cdot 7H_2O$. Journal of Raman spectroscopy, 42, 825-830.
- Frost, R.L., Xi, Y., Scholz, R., Belotti, F.M. and Filho, M.C., 2013, Infrared and Raman spectroscopic characterization of the carbonate mineral weloganite – $Sr_3Na_2Zr(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$ and in comparison with selected carbonates. Journal of Molecular Structure, 1039, 101-106.
- Hales, M.C. and Frost, R.L., 2007, Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite. Polyhedron, 26, 4955-4962.
- Holland, T.J.B. and Redfern, S.A.T., 1997, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. Mineralogical Magazine, 61, 65-77.
- Jambor, J.L., Roberts, A.C. and Vanko, D.A., 1994, New mineral names. American Mineralogists, 79, 1009-1014.
- Jeong, G.Y., Cho, H.G. and Do, J.Y., 2018, Occurrence and mineralogical properties of green-blue inorganic pigments in Korea. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 31, 33-46 (in Korean with English abstract).
- Kampf, A.R., MILLS, S.J. and Nash, B.P., 2016, Pauladamsite, $Cu_4(SeO_3)(SO_4)(OH)_4 \cdot 2H_2O$, a new mineral from the Santa Rosa mine, Darwin district, California, USA. Mineralogical Magazine, 80, 949-958.
- Koo, H.-J., Jang, J.K., Do, J.Y., Jeong, G.Y. and Cho, H.G., 2018, Green-blue coloured Cu-Zn hydrated sulfate minerals from Gukjeon Mine in Miryang. Economic Environmental Geology, 51, 473-483 (in Korean with English abstract).
- Kwak, J.Y., Kang, C.W., Joo, S.Y., Jeong, J.H. and Choi, J.B., 2015, Occurrence of Zn-Pb deposits in Danjang-myeon, Miryang Area. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 28, 279-292 (in Korean with English abstract).
- Lee, H.G., Moon, H.S. and Oh, M.S., 2007, Ore Deposits of Korea. Acanet Publishing Company, Seoul, 762 p (in Korean).
- Livingstone, A. and Champness, P.E., 1993, Brianyoungite, a new mineral related to hydrozincite, from the north of England orefield. Mineralogical Magazine, 57, 665-670.
- Mabrouk, K.B., Kauffmann, T.H., Aroui, H. and Fontana, M.D., 2013, Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions. Journal of Raman spectroscopy, 44, 1603-1608.
- Maghfouria, S., Hosseinzadeha, M.R., Rajabib, A. and Choulet, F., 2020, A review of major non-sulfide zinc deposits in Iran. Geoscience Frontiers, 9, 249-272.
- Moon, G.J., 1999, Ore Genesis. Minum Publishing Company, Seoul, 694 p (in Korean)
- Morgan, D.J., 1977, Simultaneous DTA-EGA of minerals and natural mineral mixtures. Journal of Thermal Analysis, 12, 245-263.
- Ohnishi, M., Shimabayashi, N., Nidhio-Hamane, D., Shinoda, K., Momma, K. and Ikeda, T., 2013, Minohlite, a new copper-zinc sulfate mineral from Minoh, Osaka, Japan. Mineralogical Magazine, 77, 335-342.
- Piatak, N.M. and Seal II, R.R., 2010, Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). Applied Geochemistry, 25, 302-320.
- RRUFF, 2022, <https://rruff.info/Brianyoungite/R060431> (April 28, 2022).
- Vriens, B., Plante, B., Seigneur, N. and Jamieson, H., 2020, Mine waste rock: Insights for sustainable hydrogeochemical management. Minerals, 10, 728, <https://doi.org/10.3390/min10090728>.
- Warr, L.N., 2021, IMA-CNMNC approved mineral symbols. Mineralogical Magazine, 85, 291-320.
- Yang, C.M. and Choi, J.B., 2010, Occurrence of Pb-Zn skarn deposits in Gukjeon mine, Miryang. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 23, 413-428 (in Korean with English abstract).

Received : April 29, 2022
 Revised : May 20, 2022
 Accepted : May 23, 2022