

水酸化鑛物인 水滑石, Xonotlite, 滑石, 透角閃石 및 Antigorite의 熱水合成

朴 鴻 鳳*

Hydrothermal Syntheses of Hydrrous Minerals, Brucite, Xonotlite, Talc, Tremolite, and Antigorite

Hong Bong Park

Abstract: Dolomite and quartz, starting materials, were mixed by the mole ratio of dolomite versus quartz with 1:0, 1:1, and 2:1, and of which was heated under saturated water vapor pressure of 20kg/cm²(211.4°C), 80kg/cm²(293.6°C) and 120kg/cm²(323.1°C), respectively, during 20 hours.

The results of the hydrothermal syntheses are as follows:

- 1) calcite crystals were formed at all cases of the reation
- 2) brucite crystals were formed when dolomite was heated under the saturated vapor pressure of 80 kg/cm² during 20 hours.
- 3) talc, tremolite, xonotlite, and antigorite were formed under saturated vapor pressure of 80kg/cm² by 20 hours reaction.

I. 序 論

本研究은 白雲石과 石英을 熱水反應시켜서 이루어지는 鑛物相을 調査觀察한 것이다.

實驗에 使用한 白雲石은 丹陽郡 大崗面에 分布하는 朝鮮系 大石灰岩統에 屬한 것中 가장 순수한 것을 使用했고, 石英은 純度 및 硬度등을 감안하여 康津郡 道岩面産 世稱 珪砂岩을 使用했다. 白雲石 對 石英의 配合率은 1:0, 1:1, 2:1의 mole 比로 하였고 飽和水 蒸氣壓은 各各 20kg/cm², 80kg/cm², 120kg/cm²으로 했으며, 反應時間은 20時間으로 했다. 生成된 鑛物相의 判定은 X-ray 回折圖로 解析하였다.

II. 熱水合成實驗

實驗方法

1) 出發物質

白雲石과 石英을 使用했는데 白雲石의 化學成分은 MgO: 21.88%, CaO: 30.35%인 것을 使用했다. 이것은 白雲石의 理論組成인 MgO%21.9%, CaO: 30.4%에 가장 가까운 것을 擇한 것이다. 石英은 SiO₂ 99.80%인 것을 使用했다.

이들 出發物質은 다같이 325mesh 篩下에 粒度調整했으며 그 化學的 鑛物學的 組成은 table 1. 과 같다.

2) 配合 및 試片製造

白雲石과 石英의 配合比는 mole 比로 白雲石 對 石英 比率을 1:0, 1:1, 2:1로 하였는데 出發物質의 反應速度는 粒度 및 接觸狀態와 關係가 크므로 325 mesh 篩下의 粉末을 polyethylene 製 容器內에서 5% 重量의 水分을 加하여 均一하게 混合한 直徑 2.5cm, 높이 0.6cm의 圓盤이 되도록 500kg/cm²의 壓力下에서 成形하여 熱水反應시킬 試片을 製造하였다.

3) 水蒸條件 및 反應生成物의 確認

Tab. 1 Chemical composition and particle size of starting materials

Starting materials	Chemical composition (wt %)						Mineral	Partile size
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Ig. loss		
Dolomite	0.43	0.23	0.25	21.88	30.35	46.70	dolomite CaMg(CO ₃) ₂	-325 mesh
Quartz	99.80	0.31	0.21	—	tr	0.10	α-quartz SiO ₂	-325 mesh

* 全南大學校 自然科學大學 地質學科

試片을 白金접시에 넣고 이것을 內徑 15cm, 높이 19 cm 인 autoclave 속의 多孔板架臺上에 놓고 架臺 밑에는 물을 담어 各各 20kg/cm²(211.4°C), 80kg/cm²(293.6°C), 120kg/cm²(323.1°C)의 飽和水蒸氣壓力下에서 各各 20時間式 反應시켰다.

熱水反應으로 生成된 鑛物相의 確認은 主로 X-線回折圖分析으로 했으며 X-線回折分析裝置의 動作條件은 Cu-K α 의 特性波長 1.5418Å, 電壓 30KV, 電流 15mA

scanning speed 2°/min, Ni-filter 로 했다.

III. 實驗結果 및 考察

1) 實驗結果概要

白雲石과 石英을 配合한 試料를 蒸氣熱水熱壓 20kg/cm², 80kg/cm², 120kg/cm² 下에서 20時間 反應시켰을 때 生成된 鑛物相을 總括하면 table 2 와 같다.

2) Dolomite 의 氣水反應

Tab 2. Minerals formed by hydrothermal reactions

Mole ratio of dol : qtz	Saturated H ₂ O-vapor pressure (kg/cm ²)	Saturated temp. (°C)	Reaction time (hr)	Minerals formed
1 : 0	20	211.4	20	calcic
"	80	293.6	"	" brucite
"	120	323.1	"	" "
1 : 1	20	211.4	20	calcite
"	80	293.6	"	" xonotlite talc trem.
"	120	323.1	"	" " " "
2 : 1	20	211.4	20	calcite
"	80	293.6	"	" xonolite talc trem. ant.
"	120	323.1	"	" " " " "

trem. = tremolite, ant. = antigorite

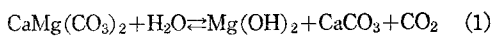
2) Dolomite의 熱水反應

Dolomite는 그 構成成分인 CaCO₃와 MgCO₃의 複鹽 構造를 가지며 (Brown and Tuttle, 1949) 大氣壓力下에서나 CO₂ 雰圍氣下에서는 800°C 近方에서 MgCO₃의 分解가 일어나고 約 950°C에서 CaCO₃의 分解가 進行되는 것으로 알려져 있다. Dolomite를 熱水시켰을 때 分解로 인한 鑛物相의 X-線回折圖는 Fig. 1과 같다.

飽和水蒸氣壓力 20kg/cm² 下에서 20時間 反應시킨 試料의 X-線回折圖를 볼때 d 값 3.86, 3.04, 2.50, 2.29, 2.10, 1.91, 1.88, 1.60, 1.44Å에서 方解石의 特性 peak가 나타나며, 80kg/cm², 120kg/cm²의 飽和水蒸氣壓力下에서 熱水한 것은 方解石의 回折強度가 더욱 增加한다. 이것은 白雲石이 分解하여 方解石結晶이 形成되는 것을 意味한다. 飽和水蒸氣壓力의 增加에 따라 漸次 白雲石의 peak는 減少된다.

80kg/cm², 120kg/cm²의 飽和水蒸氣壓力下에서 20時間 熱水反應시킨 試料에서는 d 값 4.77, 2.37, 1.79Å에서 水滑石의 特性 peak가 나타나는 것을 確認할 수 있었다.

이것은 다음式에서 生成된 것으로 볼 수 있다.



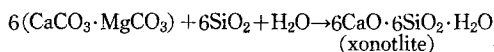
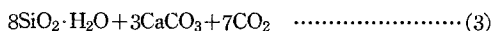
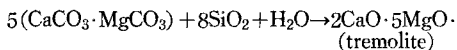
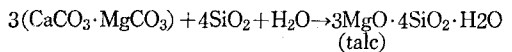
이 式은 平衡狀態에서는 水滑石과 方解石이 同時에 이

루어진다는 것을 意味하지만 實際는 方解石이 먼저 이 루어지고 나중에 水滑石이 生成된다. 이것은 熱水反應의 進行에 따라 白雲石結晶이 熱水로 因해서 弛緩되어 (Wyckoff and Merwin, 1927) MgCO₃成分이 分解되면서 方解石結晶이 遊離되어 成長한 것으로 짐작된다. 더욱 熱水反應이 進行됨에 따라 分離된 MgCO₃成分과 H₂O-vapor가 反應해서 水滑石이 生成된 것으로 解釋된다.

3) 白雲石: 石英=1:1(mole比)인 配合系의 熱水反應 白雲石-石英-H₂O系에서 白雲石: 石英=1:1(mole比)인 配合는 化學量論的인 見地에서 珪灰石의 生成에 알맞은 比率이다. 그러나 珪灰石은 이루어지지 않았다.

20kg/cm², 80kg/cm², 120kg/cm²의 飽和水蒸氣壓力下에서 各各 20時間式 熱水反應시킨 試料의 X-線回折圖는 Fig. 2와 같다. 이 X-線回折圖를 볼때 飽和水蒸氣壓力 20kg/cm² 下에서는 白雲石의 分解物인 方解石이 이루어지고 이 方解石의 回折強度는 飽和水蒸氣壓力를 80kg/cm², 120kg/cm²으로 增加시켰을 때 더욱 增加한다. 白雲石 및 石英의 回折強度는 이에 따라 減少하게 된다. 飽和水蒸氣壓力를 80kg/cm²로 하고 20時間熱水했을 때는 方解石外에 d 값 3.92, 3.23, 3.08Å (ASTM Card, 1960)에서 特性 peak를 갖는 xonolite(久保和

彦外, 1974)가 生成되기 始作했고, 또 d 값 9.3, 4.58, 3.13, 2.62, 1.53Å에서 特性 peak 를 갖는 滑石, 그리고 d 값 3.39, 3.28, 3.14, 2.71Å에서 透角閃石의 特性 peak 가 나타났다. 이들은 다음과 같은 式에 依해서 生成된다고 짐작된다.



이들 鑛物은 飽和水蒸氣壓力이 80kg/cm² 일때보다도 120kg/cm² 으로 했을때 더욱 그 X-線回抗强度가 增加한다.

4) 白雲石 : 石英 = 2 : 1 (mole 比)인 配合系의 熱水反應

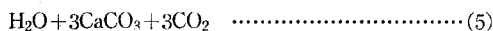
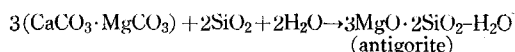
白雲石-石英-H₂O系에서 白雲石 : 石英 = 2 : 1인 mole 比 配合은 化學量論的인 見地에서 forsterite(2MgO·2SiO₂)生成에 알맞는 配合이다(久城育夫, 1967). 그러나 forsterite의 生成은 볼 수 없었고 飽和水蒸氣壓力 20kg/cm², 80kg/cm², 120kg/cm²에서 各各 20時間 熱水한 試料의 X-線回抗圖는 Fig. 3와 같이 나타났다. 이 回抗圖를 볼 때 飽和水蒸氣壓力 20kg/cm²下에서 20時間 熱水하면 方解石이 생겼음을 알 수 있다.

이것은 그 X-線 回抗强度가 飽和水蒸氣壓力을 80kg/cm², 120kg/cm²으로 올림에 따라 增加하고 反對로 白

雲石 및 石英의 回抗强度는 減少한다.

80kg/cm²의 飽和水蒸氣壓力下에서 20時間 熱水했을 때 xonotlite, 滑石, 透角閃石 및 d 값 7.25, 3.60, 2.51, 2.17Å의 特性 peak 를 갖는 antigorite(3MgO·2SiO₂·2H₂O)가 生成되었다. 이들 鑛物은 飽和水蒸氣壓力 80kg/cm²인 경우보다도 飽和水蒸氣壓力을 120kg/cm²으로 했을 때 그 X-線回抗强度는 若干 增加한다.

Antigorite는 다음式에 依해서 生成된 것으로 짐작된다.



IV. 結論

白雲石과 石英을 mole 比로 1 : 0, 1 : 1, 2 : 1로 配合해서 飽和水蒸氣壓力 20kg/cm², 80kg/cm², 120kg/cm²下에서 各 20時間式 熱水했을 때 다음과 같은 事實을 알 수 있었다.

- 1) 生成된 모든 鑛物은 方解石을 除外하고는 結晶水를 含有하는 鑛物이었다. 이들은 滑石, 透角閃石, antigorite, 및 xonotlite이고 珪灰石과 forsterite 등 結晶水를 含有하지 않는 鑛物은 生成되지 않았다.
- 2) 方解石은 제일 먼저 生成되기 始作하여 飽和水蒸氣壓力의 增加에 따라 그 生成量도 增加한다.
- 3) 水滑石은 白雲石을 飽和水蒸氣壓力 80kg/cm²以上에서 20時間以上 熱水했을 때 生成된다.
- 4) Xonotlite, 滑石 및 透角閃石은 白雲石對 石英의 mole 比가 1 : 1, 2 : 1일때 飽和水蒸氣壓力 80kg/cm²以

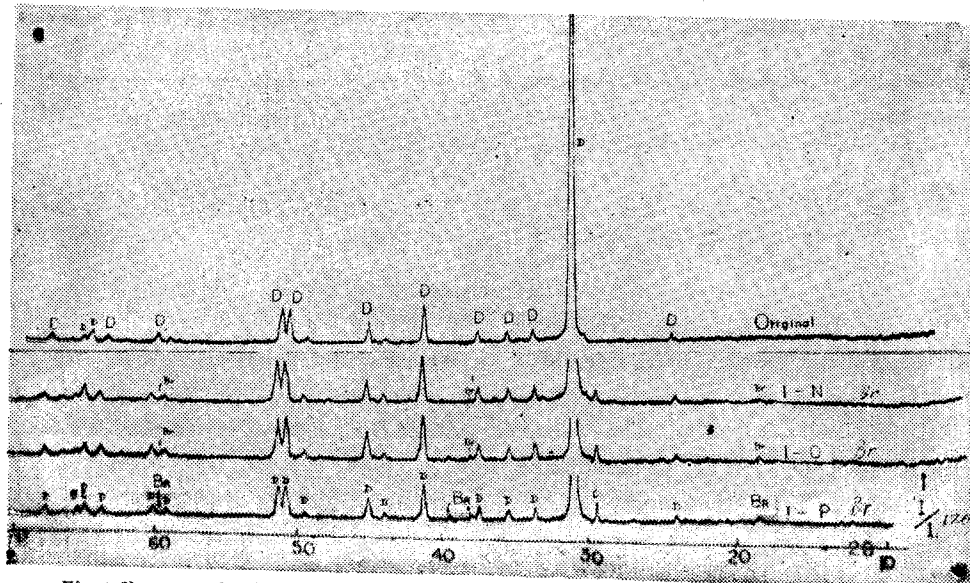


Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns (Dol : Qtz = 1 : 0) 61%

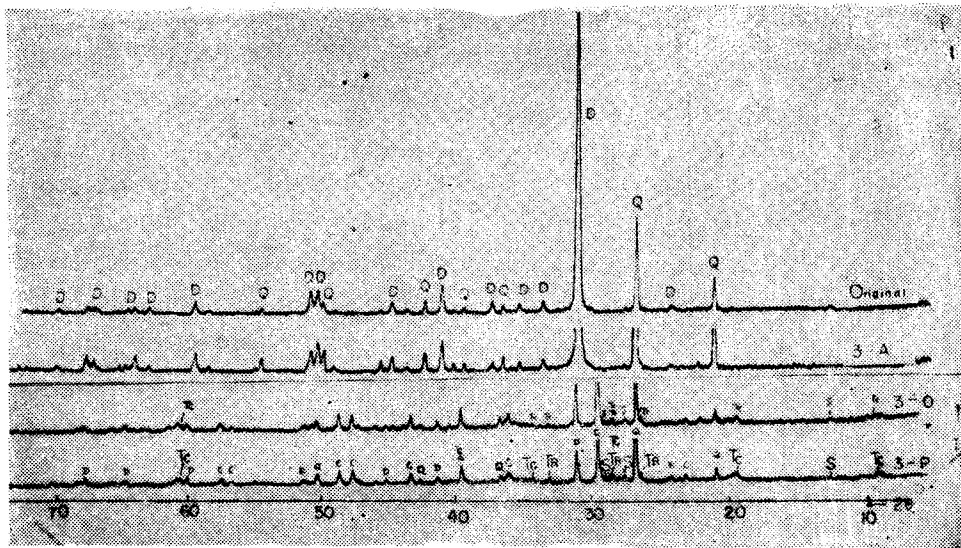


Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns (Dol:Qtz=1:1) 57%

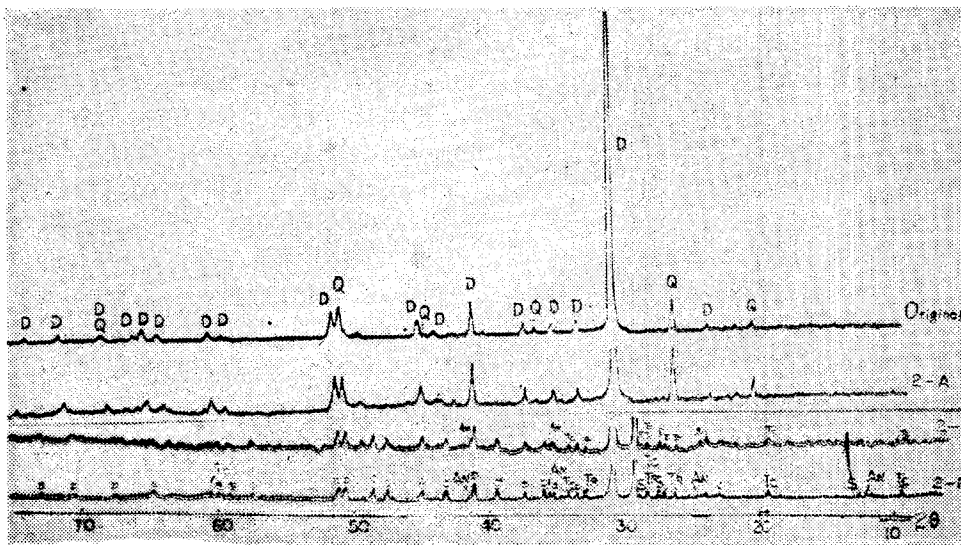


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns (Dol:Qtz=2:1) 61%

上에서 時間以上 熱水시켰을 때 生成된다.

5) Antigorite는 白雲石 對 石英의 mole 比가 2:1이

고 飽和 水蒸氣壓力 80kg/cm² 以上이며, 20時間以上 水 熱했을 때 生成된다.

References

- Brown, H.L. and Tuttle, O.F., 1949, The system MgO-SiO₂-H₂O, Geol. Soc. Am. Bull., v. 60, p. 439~460.
- Harker, R.I. and Tuttle, O.F., 1955, The studies in the sytem CaO-MgO-CO₂ Part 1., the thermal dissociation of calcite, dolomite, and magnesite: Am. Jour. Sci., v. 253, p. 209~224.
- 久城育夫, 1967, 輝石合成の諸問題, 日本鑛物雜誌, v. 8, p. 129~143.
- Wyckoff W.G. and Merwin, H.E., 1927, Structure of dolomite. Am. Jour. Sci, v. 8, p. 447.
- ASTM Card, 1960, X-ray powder data file, sets 1~5.
- 久保和彦, 箕浦立八, 山口悟郎(1974), Xonotlite slurry and molded material from it. 日本窯業協會誌 v. 82 (3), p. 171~175.