

한반도 남부지역에서 산출되는 카올린광물의 고온영역에서의 광물학적 특성 연구

이수정* · 문희수*

Mineralogical Characterization and Thermal Behaviours of Kaolins from the Southern Parts of Korea

Su-Jeong Lee* and Hi-Soo Moon*

ABSTRACT : Dehydroxylation and mullitization of primary and secondary kaolins were investigated in order to compare and understand the differences in thermal behaviours by DTA and TG up to 1,100°C. Chemical analyses and EPMA of the samples revealed nearly ideal unit-cell formulae of kaolins. The weight losses of dickite and halloysite are 14% and 12.5% on the average, respectively. The activation energies of dehydroxylation of kaolin minerals were calculated according to Kissinger's approach which uses various heating rates in DTA to estimate the activation energy of thermal reactions. The activation energies of dehydroxylation of halloysites from Daemoung and Buksam mines are about 163 kJmol⁻¹ (white), 168 kJmol⁻¹ (pink), and 176 kJmol⁻¹, respectively. The activation energies of dickites collected from Sungsan and Ogmae mines are about 166 kJmol⁻¹ and 387 kJmol⁻¹. The asymmetric shape of endothermic peak in DTA, the relative intensities of OH-stretching bands in FTIR spectroscopy and the existence of residual XRD peaks of the samples which were heated at 550°C for 2 hours indicate that Sungsan dickite may be more disordered than Ogmae dickite. The new phase formed in thermally treated samples in the range of 900°C to 1,100°C was identified as mullite by XRD on the basis of disappearing of the characteristic peaks of kaolins and increasing of amorphous background upon heat treatment. On further heating, loss of more water from dehydroxylate resulted in the formation of mullite and the characteristic X-ray diffraction patterns of mullite began to appear at about 900~1,000°C in kaolins.

서 언

세라믹의 중요한 원료광물인 물라이트 (mullite)는 고온-저압의 생성조건때문에 자연에서 산출되는 경우는 매우 드물다 (Schneider *et al.*, 1994). 물라이트는 카올린 광물과 납석, 그 밖에 규선석, 홍주석, 납정석 등의 알루미늄 규산염광물들을 고온에서 가열처리하여 합성되며, 따라서 물라이트의 재료광물로서의 카올린 광물의 상변이에 관한 결정학적, 광물화학적 연구가 요업기술분야에서

중요시되어 여러 연구자들 (Duncan *et al.*, 1969; Percival *et al.*, 1974; Campos *et al.*, 1976; Leonard, 1977; Bulens *et al.*, 1978; Okada *et al.*, 1986; Sonuparlak *et al.*, 1987; Prodanovi *et al.*, 1989; Johnson *et al.*, 1990; Rocha, Klinowski, 1990; Kristof *et al.*, 1993)에 의해 다루어져왔다. 메타카올린 (metakaolin)이 갖는 구조적 결합, 물라이트로의 상변이를 겪는 동안 규산염 광물 구조 내에서 일어나는 원소들의 이동 메카니즘과 결합구조의 변화 등에 대해서는 각기 다양한 연구결과가 나오고 있다. 국내에서는 요업재료라는 측면에서 상변이를 일으키는지의 여부나 단순히 카올린광물의 열적 특성을 알아보기 위한 가열실험이 이루어졌을 뿐 이를 결정구조적, 광

* 연세대학교 지질학과 (Department of Geology, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seoul 120-749, Korea)

물화학적인 면에서 연구한 예는 없었다. 본 연구의 목적은 국내의 대표적인 비금속광물자원 분포지인 전라도와 경상도 지방에서 산출되는 카올린 광물의 특성을 규명하고 이를 바탕으로, 탈수반응 과정과 가열후 새로운 광물 상으로의 상변이 등 여러 광물학적 변화들을 밝히는 것이며, 이번 연구에서는 시차열분석에서 탈수반응 후 발열반응 피크가 기록된 온도범위까지만 실험을 시행하였다.

시료채취 및 연구방법

대명광산 (경남 산청군 금서면)에서 산출되는 백색, 도색의 카올린 광물과, 북삼광산 (경북 칠곡군 북삼면), 성산광산과 옥매광산 (전남 해남군 황산면)의 카올린 광물의 순도가 높아보이는 고품위 시료를 채취하였다. 채취한 시료들은 편광현미경관찰과 X-선 회절분석을 통하여 순도가 우수한 부분을 선정, Stoke의 법칙에 의하여 할로이사이트 시료는 2 μm , 디카이트 시료는 50 μm 이하의 현탁액을 취하여 냉동건조기를 이용, 정제하였다.

카올린 정제시료의 화학분석은 영국 런던대학교 Royal Holloway and Bedford New College 실험실에 의뢰하여 ICP-AES로 분석하였다. 전자현미분석은 EDXS를 부착한 JEOL JXA Superprobe 8600SX를 사용, 전자선 직경은 2.0 μm , 전류는 2.0 μA , 가속전압은 15 kV를, EDX 검출기는 ATW2 window를 사용하는 Si (Li) 검출기로 사용하였다.

X-선회절분석기는 흑연단색화장치가 부착된 MAC Science MXP 18A Rint-2500을 사용하였으며, $\text{CuK}\alpha$ 선으로 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 30 mA, 발산슬릿 0.5 mm, 산란슬릿 1 mm, 수광슬릿 0.15 mm으로, scanning speed는 2°/min, 2~70° 2 θ 구간을 분석하였다. 시료의 양이 충분하지 않은 경우에는 아세톤을 사용, 슬라이드위에서 건조시켜 사용하였으며, 이러한 방법은 판상의 점토광물이 완벽하지는 않으나 비교적 부정방위를 갖도록 해준다고 알려져 있다 (Paterson *et al.*, 1986).

적외선흡광분석에는 Nicolet Impact 400 FTIR spectrometer를 사용하였으며, KBr disc로 만들어 400~4,000 cm^{-1} 범위에서 관찰하였다.

시차열분석 및 열중량분석은 MAC Science TG-DTA 2000S를 이용, 1,100°C까지 실시하였으며 표준물질로는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 그리고 백금재질의 용기를 사용하였다. 동일 시료를 다양한 승온속도 (5°C/min, 8°C/min, 12°C/min, 20°C/min)로 가열하였으며 1,100°C에 도달한 후에 1분간 유지하였다.

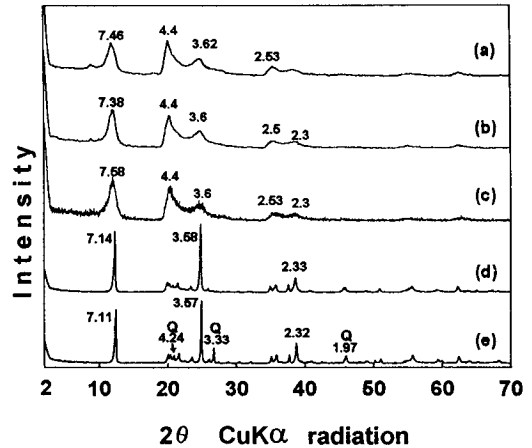


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of clay minerals at room temperature : (a) Daemoung white halloysite, (b) Daemoung pink halloysite, (c) Buksam halloysite, (d) Sungsan dickite and (e) Ogmae dickite. Q denotes a quartz.

고온에서의 열처리를 위하여 석영유리 위에 각각 20 mg 씩의 시료를 현탁액으로 만들어 분산시킨 후 상온에서 건조시켜 방향성 시편을 제작하였다. 가열구간은 900°C에서 50°C씩 높여가면서 1,100°C까지, 도달온도에서 3시간 동안 유지하였다. 한편 성산 디카이트와 옥매 디카이트는 차이를 관찰하기 위하여 동일 방법으로 방향성 시편을 만들어 550°C에서 2시간동안 가열하였다.

X-선회절 분석 결과

대명 및 북삼광산 시료들은 전형적인 할로이사이트의 회절패턴을 나타내어, 넓은 001 회절선 (약 7.4Å) 이 저각도쪽으로 비대칭성을 띠며, 강한 4.4Å 회절선은 튜브형의 할로이사이트임을 지시한다 (Fig. 1a, b 및 c). 이들 광산들은 회장암이 모암인 풍화잔류광상들이다 (대한광업진흥공사, 1988, 1994; 이상만 등, 1977; 정기영, 김수진, 1994). 성산광산과 옥매광산의 카올린은 열수변질기원의 디카이트로 알려져 있으며 (김영희, 1989; 신상은, 박홍봉, 1990; 유장한, 1985; 이성록, 김문영, 1985), X-선회절 분석 결과 성산광산과 옥매광산 시료는 카올리나이트에서는 나타나지 않는, 뚜렷한 3.79Å 회절선과 디카이트의 특징적인 2.32Å, 1.97Å 회절선 (Moore, Reynolds, 1989) 이 관찰되는 등 전체적인 회절패턴이 디카이트에 해당한다 (Fig. 1d와 e; Table 1). 옥매 디카이트의 경우 소량의 석영이 불순물로 존재한다 (Fig. 1e). X-선회절패턴의 I_{111} 에 대한 I_{020} 비값은 성산 디카이트에서 1.05, 옥매 디카

Table 1. Diagnostic reflections for the determination of kaolin polytypes by random powder methods.

Kaolinite ¹⁾			Dickite ²⁾			Sungsan		Ogmae	
d(Å)	I/L _o	hkl	d(Å)	I/L _o	hkl	d(Å)	I/L	d(Å)	I/L
7.17	100	001	7.15	100+	002	7.143	94	7.109	90
4.470	40	020	4.46	40	020	4.445	12	4.44	20
			4.438	40	110	4.438	20	4.423	21
4.366	60	110	4.367	40	111	4.360	14	4.358	10
4.186	50	111	4.267	30	021			4.239	10
4.139	40	111	4.124	70	111	4.122	10	4.103	20
3.847	40	021	3.961	20	112				
3.745	30	021	3.799	60	022	3.787		3.776	
3.579	80	002	3.580	100+	004	3.577	100	3.570	100
3.420		111	3.430	30	113			3.417	10
3.376	40	111	3.262	20	023				
			3.099	20	113			3.095	
			2.938	20	114			2.930	
			2.796	20	024			2.786	
2.566	40	130, 201	2.562	20	131	2.325	30	2.321	60
2.553	30	130	2.556	20	200			2.231	
2.535	40	131	2.528		115	1.973		1.971	20
2.495	50	131, 200	2.510	50	131	1.862		1.857	
			2.411		025				
2.385	30	003	2.386	10	006	1.793		1.789	
2.347	40	202	2.326	90	133				
			2.212	20	133				
			2.106	10	026			1.684	
1.997	40	203	1.975	50	135, 204	1.653			
			1.937	10	223, 117				
			1.898	20	044				
1.838	40	202, 223	1.859	30	135, 203	1.559		1.556	
1.620	70	151, 133	1.652	50	137, 206				
1.586	60	134	1.555	40	137, 208	1.490		1.487	

¹⁾ PDF 14-164, ²⁾ PDF 10-446

Table 2. Chemical analysis of the purified kaolin minerals.

Sample No.	1	2	3	4	5
SiO ₂	44.09	44.61	43.77	44.68	48.45
TiO ₂	0.04	0.14	0.07	0.02	0.04
Al ₂ O ₃	38.45	37.45	95.56	40.09	37.55
*FeO	0.13	0.91	0.30	0.02	0.19
MnO	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
MgO	0.21	0.21	0.10	0.00	0.00
CaO	0.36	0.16	0.23	0.02	0.01
Na ₂ O	0.69	0.24	0.32	0.01	0.02
K ₂ O	0.77	0.70	0.40	0.00	0.01
Total	84.74	84.43	84.76	84.84	86.27

* Total Fe, 1 : Daemoung white halloysite, 2 : Daemoung pink halloysite. 3 : Buksam halloysite, 4 : Seongsan dickite, 5 : Ogmae dickite

이트에서는 0.95로, 성산 덕카이트의 I₀₂₀/I₁₁₁비값이 옥매 덕카이트의 값보다 더 큰 것으로 나타났다.

카올린 광물의 광물화학

정제한 시료의 화학조성을 알아보기 위하여 ICP 분석으로 전암분석을, 전자현미분석으로 점분석을 병행하였다. 화학분석 결과는 Table 2에, 전자현미분석의 대표적 분석치는 Table 3에 나타내었다.

회장암의 풍화산물인 북삼과 대명 할로이사이트는 SiO₂와 Al₂O₃ 이외에 FeO, MgO, CaO, Na₂O 및 K₂O 등도 함유하고 있다. 북삼 할로이사이트의 경우 전자현미 분석시 분석위치에 따라 FeO 함량의 변화를 보이며, 최대 1 wt% 이상까지도 나타난다 (Table 3). 대명광산 할로이사이트의 분석치는 정기영, 김수진 (1994)의 전자현미 분석 결과와 크게 다르지 않았으며 팔면체자리의 합이 다소 떨어지는 점은 혼합층상광물을 포함하는 등의 가능성을 생각할 수 있다. 화학분석 결과 대명광산의 도색 할로이사이트는 백색 할로이사이트에 비해 상대적으로 높은 FeO (0.91 wt%) 함량을 보이나, Na₂O와 CaO 함량

Table 3. Electron microprobe analyses and structural formulae for the purified kaolin minerals.

Sample No.	1	2	3	4	5		
SiO ₂	48.64	46.65	45.82	46.30	45.50	45.92	45.39
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	37.05	37.00	38.37	37.20	35.64	36.99	36.90
*FeO	0.05	0.68	0.00	0.11	1.17	0.00	0.00
MnO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.43	0.00	0.00	0.76	0.00	0.00
CaO	0.22	0.00	0.00	0.03	0.50	0.00	0.00
Na ₂ O	0.85	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00
K ₂ O	0.97	1.02	1.07	0.04	0.00	0.00	0.00
Total	87.82	85.78	85.26	83.68	84.07	82.91	82.29
Si	4.139	4.068	4.006	4.089	4.066	4.089	4.073
Al(IV)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al(VI)	3.715	3.802	3.953	3.872	3.754	3.882	3.903
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe(+2)	0.003	0.049	0.000	0.008	0.088	0.000	0.000
Mn	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.056	0.000	0.000	0.101	0.000	0.000
Σ oct.	3.722	3.907	3.950	3.880	3.943	3.882	3.903
Ca	0.020	0.000	0.000	0.003	0.048	0.000	0.000
Na	0.140	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.106	0.114	0.119	0.008	0.000	0.000	0.000

* Total Fe, 1 : Daemoung white halloysite, 2 : Daemoung pink halloysite, 3 : Buksam halloysite, 4 : Sungsan dickite, 5 : Ogmæ dickite

은 백색 할로이사이트에서 더 높게 나타났다 (Table 2).

성산 디카이트와 옥매 디카이트 시료들은 화학분석과 전자현미분석 모두에서 SiO₂와 Al₂O₃ 이외의 성분을 거의 함유하지 않는, 이상치에 가까운 값을 갖는 것으로 나타났다. 옥매 디카이트 시료는 다소 높은 SiO₂ 함량을 보이는데 (Table 2), 이는 불순물로서 석영을 함유하는 데에 기인되는 것이다 (Fig. 1e). 두 광산 시료는 성분에서 큰 차이가 없으며, 특히 전자현미분석 결과는 거의 동일하였다 (Table 3).

적외선흡광분석 결과

적외선흡광분석은 점토광물이 아닌 불순물이 존재하더라도 그에 의한 효과가 거의 나타나지 않기 때문에 점토광물의 동정에 매우 유용하다. 카올리나이트와 디카이트는 동일한 화학성분을 가지며, 연속적으로 쌓이는 층들 사이에 a/3 만큼의 이동이 필요한 점에서는 차이가 없으나 단지 비어있는 팔면체자리의 적층위치에서만 차이가 있다. 이러한 차이는 적외선흡광분석시 3700~3600 cm⁻¹ 범위에서의 OH-신축진동띠 (stretching bands)의 위치와 강도의 차이를 유발하고, 이것으로 쉽게 카올리나이트와 디카이트를 구분할 수 있다 (Ehren-

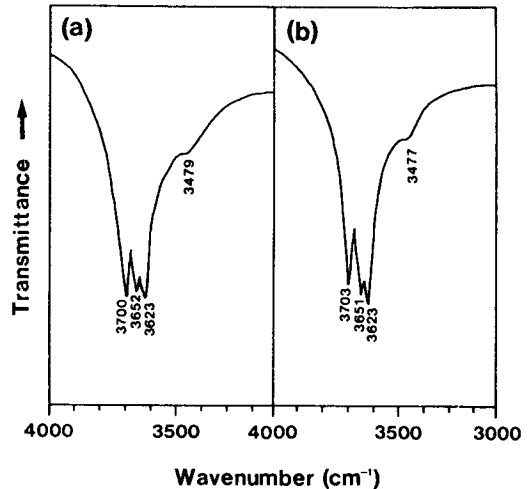


Fig. 2. Fourier transform infrared spectra of dickites : (a) Sungsan dickite and (b) Ogmæ dickite.

berg *et al.*, 1993).

Fig. 2a는 성산 디카이트의 적외선흡광분석 결과이다. 흡수띠는 3623 cm⁻¹에서 가장 강하지만, 3700 cm⁻¹와 3652 cm⁻¹에서의 흡수띠의 강도와 크게 차이 나는 것은 아니다. 반면 옥매 디카이트 (Fig. 2b)에서는 3623 cm⁻¹에서

가장 강하고 3651 cm⁻¹과 3703 cm⁻¹에서 상대적으로 약한 흡수띠가 관찰된다. 두 시료 모두 흡수띠의 위치에서서는 전형적인 디카이트의 결과와 일치한다.

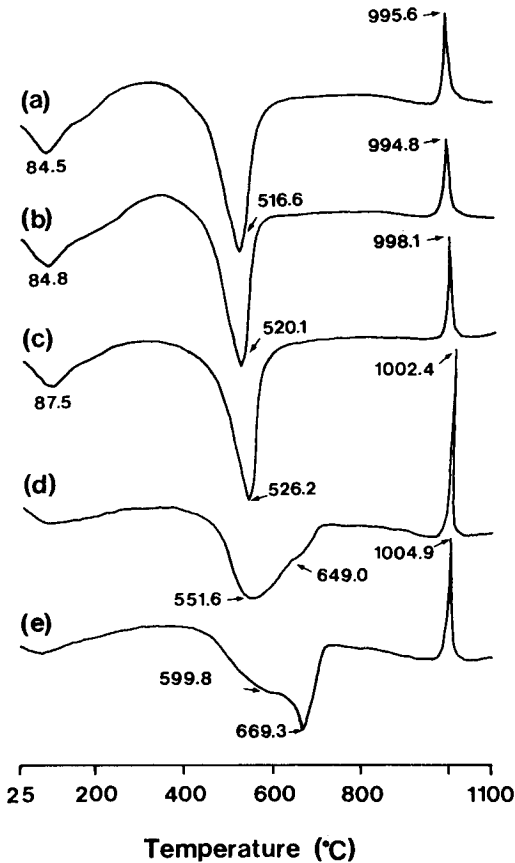


Fig. 3. DTA curves for kaolin minerals : (a) Daemoung white halloysite, (b) Daemoung pink halloysite, (c) Buksam halloysite, (d) Sungsan dickite and (e) Ogmae dickite (heating rate=12°C min⁻¹).

카올린 광물의 열적 특성

카올린 광물의 고온에서의 거동특성을 파악하고자 상온에서부터 1,100°C 구간에 대하여 시차열분석 및 열중량분석을 실시하였다. 또한 시차열분석에서 발열피크가 나타나는 온도구간인 900°C에서 1,100°C 까지 50°C씩 높여가면서 전기로를 사용하여 공기중에서 3시간동안 가열한 후 급냉시켜 X-선회절분석으로 새로운 상의 형성을 동정하고자 하였다. 디카이트 시료의 경우 성산광산과 옥매광산 시료의 차이점을 알아보기 위하여 550°C에서 2시간동안 가열하여 X-선회절분석을 추가로 실시하였다. 열처리시에는 매번 초기 특성을 갖는 새로운 시편을 사용하였다.

열분석 결과

할로이사이트 시료의 시차열분석결과, 80~90°C 부근에서 흡착수가 제거된 후 대명 할로이사이트는 516°C (백색, Fig. 3a), 520°C (도색, Fig. 3b)와 북삼 할로이사이트는 526°C (Fig. 3c)에서 결정수가 이탈되는 흡열피크가 관찰되었다. 일반적으로 할로이사이트는 540°C정도에서 탈수반응에 의한 비대칭적인 흡열피크를 나타내는 것으로 알려져 있는데 (Stoch, Waclawska, 1981) 대명과 북삼 할로이사이트는 이보다 다소 낮은 온도에서 흡열반응을 겪었으며 피크의 비대칭성은 그리 크지 않음을 알 수 있다. 새로운 상의 생성으로 인한 발열피크가 백색과 도색의 대명 할로이사이트는 각각 995.6°C (Fig. 3a)와 994.8°C (Fig. 3b), 북삼 할로이사이트는 998.1°C (Fig. 3c)에서 기록되었다. 열중량분석 결과 (Table 4) 할로이사이트 시료들은 평균 12.5%의 무게감소를 보였으며, 400~600°C 범위에서 대부분의 결정수가 빠져나오는데, 북삼 할로이사이트는 대명 할로이사이트보다 약간 높은 온도에서 대부분의 결정수가 유실되었다.

성산 디카이트와 옥매 디카이트는 모두 주로 500~

Table 4. Calculated weight losses (%) of kaolin minerals at different temperatures from TG diagram (heating rate=12°C min⁻¹).

Kaolins	400~500°C	500~600°C	600~700°C	700~800°C	800~900°C	900~1,000°C	1,000~1,100°C
DH (white)	35.1%	54.3%	6.7%	2.3%	1.0%	0.5%	0.1%
DH (pink)	33.8%	56.0%	6.7%	2.4%	0.8%	0.3%	0.0%
BH	29.8%	59.8%	6.5%	2.3%	0.8%	0.5%	0.2%
Sungsan Dickite	10.2%	47.3%	35.9%	4.8%	1.5%	0.2%	0.4%
Ogmae Dickite	5.7%	27.9%	57.4%	6.4%	2.1%	0.2%	0.3%

Total weight losses are 12.5% (halloysite) and 14% (dickite) on the average.

DH (white), DH (pink) and BH denote a white and pink Daemoung halloysites and Buksam halloysite, respectively.

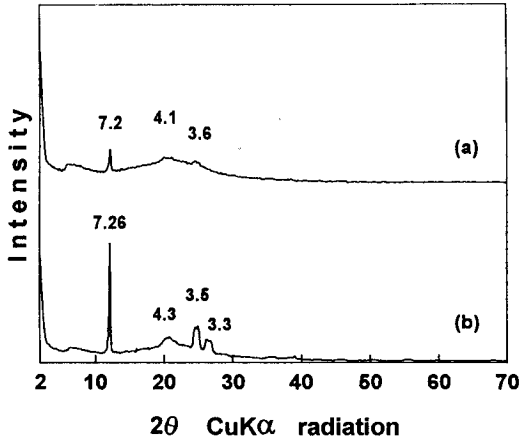


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (a) Sungsan dickite and (b) Ogmæ dickite heated for 2 hours at 550°C.

700°C 범위에서 결정수가 이탈되는데 성산 디카이트는 500~600°C 범위에서, 옥매 디카이트는 600~700°C 범위에서 탈수반응이 우세하다 (Table 4). 시차열분석 곡선 (Fig. 3d와 e)으로도 알 수 있듯이 이 두 디카이트는 서로 독특한 탈수반응을 겪는 것으로 보인다. 성산광산과 옥매광산의 생성과정이 유사하고 동일 층준내에서 서로 인접해있는데도 불구하고 이렇듯 열분석에 있어서 서로 다른 독특한 특성들을 보이고, 적외선흡광분석 결과에서도 차이를 나타내는 이유를 알아보기 위해 성산 및 옥매 디카이트를 550°C에서 2시간동안 가열한 후 X-선회절분석을 하였다. 550°C에서 2시간 열처리하였을 때 카올리나이트의 회절선들은 가열 후 소멸되나 디카이트의 회절선들은 넓어지는 특징적인 차이를 나타낸다. Fig. 4a와 b에서 볼 수 있듯이 옥매 디카이트의 경우 7.1Å 회절선은 7.26Å으로 팽창되어 여전히 뚜렷하고 20~30° 범위의 회절선들은 넓게 변하며, 성산 디카이트에서도 7.2Å 회절선이 뚜렷이 남아있기는 하나 그 강도가 옥매 디카이트에서보다 약하고 20°부근의 회절선들은 구분이 가능하기는 하나 매우 넓어져서 비정질의 특징을 보인다. 또한 시차열분석 곡선 (Fig. 3d와 e)을 보면 옥매 디카이트의 탈수온도는 약 670°C로 약 600°C 부근에서 넓은 쇼울더를 보이는 반면, 성산 디카이트는 550°C에서 강하고 뚜렷한 피크를 나타내고 약 650°C 부근에서 쇼울더가 나타나 탈수반응이 2단계로 이루어짐을 알 수 있다.

탈수반응의 활성화에너지

Kissinger (1957)에 의하면 시차열분석시 다양한 승온

Table 5. Kinetics parameters.

Sample	Heating rate, θ ($^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)	T_{end} (K)	$-\ln\theta/T_{\text{end}}^2$
Daemoung halloysite (white)	20	806.3	-10.34
	12	789.8	-10.86
	8	778.0	-11.23
	5	766.1	-11.67
Daemoung halloysite (pink)	20	880.3	-10.39
	12	793.3	-10.87
	8	781.7	-11.24
	5	768.6	-11.68
Buksam halloysite	20	811.5	-10.40
	12	799.4	-10.88
	8	784.4	-11.25
Sungsan dickite	5	776.2	-11.70
	20	845.5	-10.48
	12	824.8	-10.95
Ogmæ dickite	8	816.2	-11.33
	5	801.3	-11.76
	20	953.3	-10.72
Ogmæ dickite	12	942.5	-11.21
	8	935.3	-11.64
	5	927.6	-12.06

속도를 사용하여 얻어지는 피크온도의 변화를 이용, 다음과 같은 관계식으로 활성화에너지 (E_a) 계산이 가능하다.

$$(\ln\theta/T^2) = C - \frac{E_a}{RT}$$

여기서 θ 는 승온속도, C는 적분상수, T는 흡열 또는 발열반응 온도이고 R은 기체상수이다. 이 식을 이용하여 Table 5의 결과를 좌표상에 나타내면 (Fig. 5) 회귀분석으로 직선식을 구할 수 있고 이 때 이 직선의 경사가 활성화에너지이고 상수 C가 frequency factor이다. Table 6에 나타낸 바와 같이 성산 디카이트의 탈수반응 활성화에너지는 166.4 kJmol⁻¹이고, 옥매 디카이트의 경우 387.6 kJmol⁻¹로 계산되었다. 할로이사이트의 경우 대명 할로이사이트는 백색 (163.4 kJmol⁻¹)과 도색 (167.8 kJmol⁻¹) 할로이사이트에서 차이가 거의 없었으며, 북삼 할로이사이트의 활성화에너지는 175.9 kJmol⁻¹로 대명 할로이사이트보다 약간 큰 값을 갖는 것으로 나타났다.

고온 영역에서의 상변화 특성

900°C에서 1,100°C까지 범위에서 3시간동안 50°C 간격으로 가열하여 X-선회절분석을 실시하였으며, 얻어진 대표적인 X-선회절분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

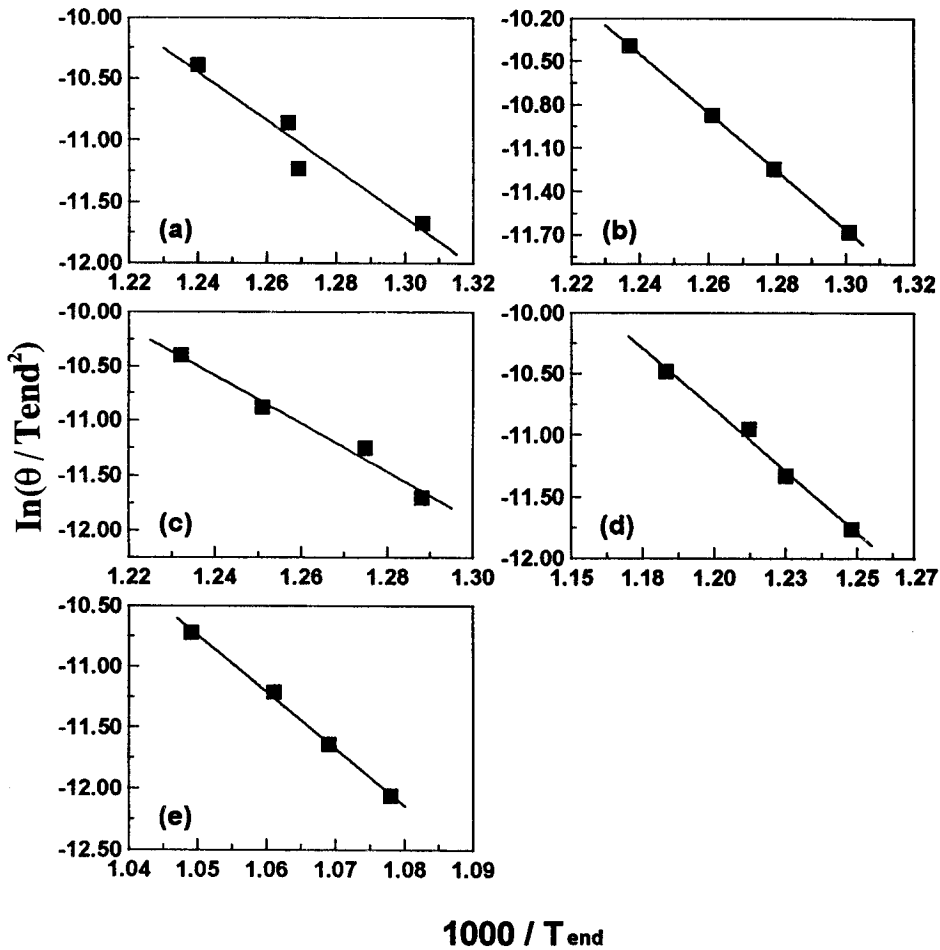


Fig. 5. $\ln(\theta/T_{end}^2)=f(1/T_{end})$ dependency of (a) Daemoung white halloysite, (b) Daemoung pink halloysite, (c) Buksam halloysite, (d) Sungsan dickite and (e) Ogmae dickite.

Table 6. Kinetics parameters of the dehydroxylation reactions.

Minerals	Deposit	Fraction, μm	X-ray cryst. index	T_{max} , $^{\circ}\text{C}$	E_a , kJmol^{-1}
Halloysite	Daemoung (white)	<2	-	516.6 $^{\circ}\text{C}$	163.4
	Daemoung (pink)	<2	-	520.1 $^{\circ}\text{C}$	167.8
	Buksam	<2	-	526.2 $^{\circ}\text{C}$	175.9
Dickite	Sungsan	<50	1.05	551.6 $^{\circ}\text{C}$	166.4
	Ogmae	<50	0.95	669.3 $^{\circ}\text{C}$	387.6

대명광산의 백색 할로사이트 (Fig. 6a)는 탈수반응 전 온도범위인 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간, 탈수반응 후 온도범위인 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열한 결과도 얻었는데, 흡착수가 빠져나간 후 (300 $^{\circ}\text{C}$)의 회절결과를 보면 강도만 약화되었을 뿐 회절선들은 여전히 남아있다. 그러나 결정수가 이탈된 후 (700 $^{\circ}\text{C}$)에는 모든 회절선이 없어지고 대신 배경값이 증가되는, 즉 비정질이 된 것을 볼 수 있다. 900 $^{\circ}\text{C}$ 와 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서

는 결정수가 빠져나간 할로사이트 (dehydroxylated halloysite)의 회절선 (4.4 \AA)이 남아있으나 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르러서는 이 피크는 소멸되고 물라이트의 특징적인 3.39 \AA 피크가 나타나기 시작하여 1,100 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 5.4 \AA , 3.39 \AA , 2.66 \AA , 2.52 \AA , 2.20 \AA , 1.51 \AA 등 여러 개의 물라이트의 회절선이 나타났다. 북삼광산의 할로사이트 (Fig. 6b)는 300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 가열한 후 회절강도의 감소정도가 대명광산의 시

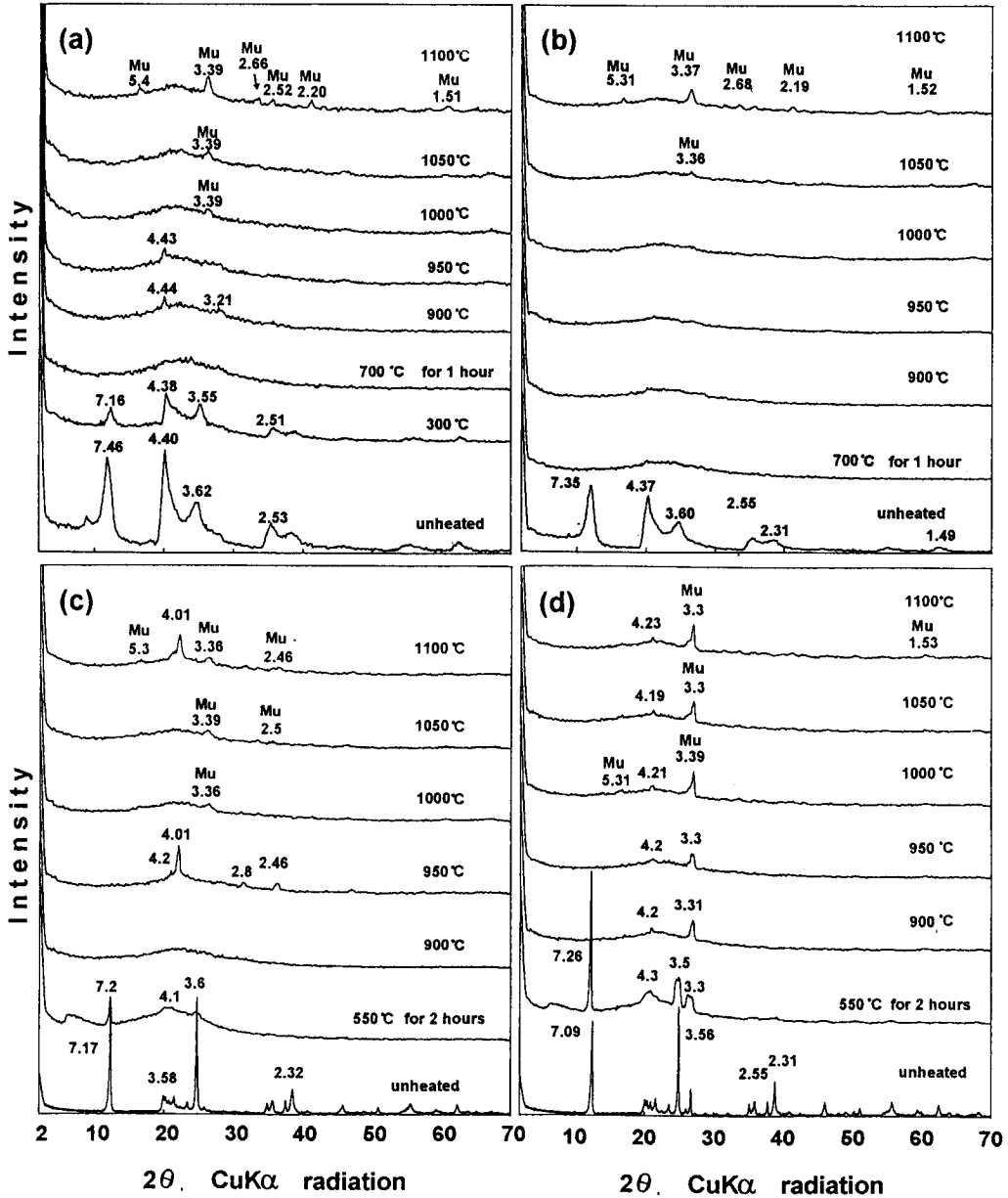


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the clay minerals heated at various temperatures for 3 hours : (a) Daemoung white halloysite, (b) Daemoung pink halloysite, (c) Sungsan dickite and (d) Ogmae dickite. Mu and Q denote mullite and quartz, respectively.

료보다 크고, 1,000°C 정도부터 매우 약한 3.39Å 및 1.5Å 회절선이 관찰되었으나 배경값과 거의 구분되지 않을 정도로 미약하였다.

성산 디카이트 (Fig. 6c)는 950°C에서 매우 미약하나마 4.2Å의 회절선이 관찰되었고 메타카올린의 회절선들이 구분되었다. 1,000°C에서부터 3.36Å의 약하나마 물라이

트의 회절선이 관찰되었다. 1,100°C에서 관찰되는 4.01Å의 회절선은 메타카올린의 회절선으로 해석된다. 옥매 디카이트 (Fig. 6d)의 경우 900°C와 950°C에서 약한 4.2Å와 뚜렷한 3.33Å의 회절선이 관찰되는데 전자는 결정수가 빠져나간 후의 메타카올린, 후자는 불순물인 석영의 회절선으로 여겨진다. 1,000°C에서 1,100°C 범위에서는 매우

미약하나마 5.31Å, 3.39Å 및 2.11Å 등 여러 개의 물라이트 회절선이 관찰되었으며 4.21Å의 회절선도 남아있었다. 4.21Å의 회절선은 크리스토팔라이트와 메타카올린의 회절선이 중복되기 때문에 구분하기 어려우나 기존의 여러 연구결과에서 크리스토팔라이트의 생성이 1,200°C 이상의 온도범위에서 보고되었던 점으로 미루어보아 메타카올린의 회절선으로 생각된다.

토 의

카올린족 광물은 적층방식의 차이에 따라 카올리나이트, 디카이트 그리고 나크라이트로 나뉘는데, 이들은 X-선회절 패턴의 차이로써 구분이 가능하다. 그러나 이 때 사용되는 회절선들은 부정방위일 때 얻어진 회절선들이어야만 한다 (Wilson, 1987). 카올리나이트와 성분은 동일하고 독특한 형태를 갖는 할로이사이트는 넓고 낮은 강도의 회절피크가 매우 특징적이므로 쉽게 동정할 수 있다. 대명광산과 북삼광산에서 산출되는 카올린은 모두 7Å 할로이사이트로, X-선 회절분석 결과와 시차열분석, 열중량분석 결과는 모두 전형적인 할로이사이트의 특성들을 나타내었다. 옥매광산과 성산광산에서 산출되는 카올린 광물은 X-선회절분석으로 디카이트임을 확인하였으나 서로 인접한 지역에 있으며 층서적으로도 같은 층준내에 배태되어 있는 데도 불구하고 이들 두 광산에서 산출되는 디카이트는 서로 구분되는 독특한 특성들을 가진다. 550°C에서 2시간 가열한 성산 디카이트는 옥매 디카이트보다 약하고 넓어진 X-선회절피크를 나타낸다. Stoch, Wacławska (1981)는 디카이트 구조의 불규칙 정도를 나타내는 지수로서 X-선회절분석시의 회절선의 강도 I_{020} 와 I_{111} 의 비를 이용하였고 I_{020}/I_{111} 값이 클수록 불규칙 정도가 큰 것으로 보았으며 이 값이 힌켈리지수 (Hinckley index) 보다 적층의 규칙성을 잘 나타낸다고 하였다. 원시료의 X-선회절선의 강도비를 보면, 성산 디카이트의 I_{020}/I_{111} 는 1.05로 옥매 디카이트의 I_{020}/I_{111} 값인 0.95보다 크다.

일반적으로 카올린 광물을 적외선흡광분석하면 결정도가 좋은 카올리나이트의 경우 3697 cm^{-1} 에서 강한 흡수띠와, 3620 cm^{-1} 에서 중간정도의 흡수띠가 관찰되며 이들 사이에 3669 cm^{-1} 와 3652 cm^{-1} 에 상대적으로 약한 흡수띠가 존재한다. 디카이트의 경우 3621 cm^{-1} 에서 가장 강한 흡수띠가 나타나고 3704 cm^{-1} 와 3654 cm^{-1} 에서 중간정도의 강도를 갖는 흡수띠가 관찰된다 (Kodama, Oinuma, 1963; Russell, 1987; Ehrenberg *et al.*, 1993). 이 때 카올린 광물의 적층의 불규칙현상은 적외선흡수띠의 강도를

약화시키고 넓게 만든다고 알려져 있다 (Giese Jr., 1988). 적외선흡광분석 결과 흡수띠의 위치는 모두 디카이트에 해당되지만 옥매 디카이트의 흡수패턴은 흡수띠의 강도에 있어서 전형적인 디카이트의 흡수띠 패턴에 더욱 유사하다 (Fig. 2).

화학분석 결과 할로이사이트 시료들은 거의 비슷한 성분을 가지고 있는 것으로 나타났으며 다만 대명광산의 도색 할로이사이트는 철의 함량이 다소 높은 것으로 관찰되었다 (Table 3). Johnson *et al.* (1990)은 할로이사이트의 높은 철 함량은 열적 안정성을 낮추는 요인이 된다고 주장하였는데, 북삼 할로이사이트는 0.30 wt%, 백색의 대명 할로이사이트는 0.13 wt%, 도색의 대명 할로이사이트는 0.91 wt%의 철 함량을 보이니 결정수 이탈온도에는 별 차이를 보이지 않았으나 (Table 2), 철이 실제로 할로이사이트의 구조내에 존재하는지가 분명하지 않으므로 단정하기 어려우며, Johnson *et al.* (1990)의 견해대로 철 함량이 할로이사이트의 형태를 결정하여 열분석 결과 흡열 반응의 온도를 변화시키는지에 관해서는 더 많은 실험결과가 더해져야 할 것으로 보인다.

탈수반응은 입자의 크기와 적층의 규칙성에 좌우되는데 적층방식은 OH의 방향을 결정하고, 따라서 층 사이를 이어주는 수소결합의 길이가 달라지기 때문이다 (Stoch, Wacławska, 1981). 그 결과 카올린광물의 탈수반응 활성화에너지는 저결정도 카올리나이트, 할로이사이트, 카올리나이트, 디카이트의 순서로 증가한다 (Stoch, Wacławska, 1981). 대명광산의 백색할로이사이트의 탈수반응 활성화에너지는 약 163 kJmol^{-1} , 도색 할로이사이트는 약 168 kJmol^{-1} , 북삼광산 할로이사이트는 약 176 kJmol^{-1} 로 대명광산 할로이사이트보다 다소 높은 활성화 에너지를 나타내었다. 옥매 디카이트의 탈수온도는 약 670°C로 약 600°C 부근에서 쇼울더를 보이는 반면, 성산 디카이트는 550°C 부근에 강하고 뚜렷한 피크를 나타내고 약 650°C 부근에서 쇼울더가 나타난다 (Fig. 3a와 b). 탈수반응에서의 활성화에너지를 계산한 결과 성산 디카이트의 활성화에너지는 약 166 kJmol^{-1} , 옥매 디카이트는 약 387 kJmol^{-1} 를 얻었다. 이러한 값의 차이는 구조내에서 결정수가 이탈되는 양상이 두 시료에서 매우 다르게 나타남을 의미하는데, 시차열분석 곡선 (Fig. 3)에서 볼 수 있듯이 옥매 디카이트는 낮은 온도에서 상대적으로 느리게 OH가 빠져나가고 뒤이어 670°C에서 활발한 결정수의 이탈이 빠르게 일어났으며 성산 디카이트의 경우 결정수가 빠져나가는 주요 반응이 낮은 온도에서 이루어진 후에 보다 느리고 약한 탈수반응이 일어나는 것으로 사료된다. 디카이트는 일반적으로 2단계의 탈수반응을 겪는데

600°C 부근에 쇼울더가 있는 670°C 부근의 흡열피크가 나타나며, 결정의 크기가 작고 적층의 불규칙성 정도가 클수록 흡열피크의 비대칭정도가 커진다 (Stoch, Waclawska, 1981). 이것은 결국 탈수반응의 활성화에너지란 곧 그 광물구조가 물분자의 확산을 얼마나 제어할 수 있는 가를 나타내기 때문으로 사료된다. 이러한 600°C 부근의 쇼울더는 디카이트 층사이에 카올리나이트 층과 같은 적층방식이 존재하는 결과로 보고된 바 있고 (Stoch, 1964), Stoch, Waclawska (1981)는 X-선회절분석으로 이를 확인하였다.

몰라이트를 인공적으로 합성하는 방법의 하나로 카올린 광물을 소성시키는데 이 때 카올린은 몰라이트로의 상변이를 겪는다. 카올리나이트는 일반적으로 550°C 정도에서 결정수를 잃고 메타카올린이 되고, 980°C 이상의 온도에서 점정석구조와 비정질의 규산으로 된 후 1,000°C 이상의 온도에서 3/2-몰라이트 ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)와 비정질의 실리카가 만들어진다 (Schneider *et al.*, 1994). Kristof *et al.* (1993)은 카올리나이트의 상변이에 관한 연구에서 결정도가 좋은 몰라이트는 1,200°C 이상에서만 관찰이 가능하다고 주장하였다. 몰라이트로의 상변이 온도에 관해서 뿐만 아니라 중간생성물에 대해서는 아직도 논란의 여지가 많은데 비정질물질과 결합의 생성으로 인해 X-선회절분석으로 좋은 결과를 얻기 힘들기 때문이다. 연구자들에 따라 몰라이트와 점정석구조, 몰라이트와 SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$ 와 SiO_2 , 또는 AlSi-점정석과 SiO_2 , 몰라이트 등으로 보고하고 있고, 양이온이나 음이온을 추가하여 발열반응시 이 이온들이 특정한 반응을 촉진시키거나 억제한다는 견해도 나오고 있다. 본 연구에서 얻어진 고온에서의 상전이 과정은, 이들의 상전이 온도로 알려진 온도보다 비교적 낮은 온도 (900°C~1,100°C) 영역에서 이루어진 실험결과이므로 크리스토파라이트의 생성까지 관찰할 수는 없었으나, 시차열분석 곡선에서 디카이트는 약 1,000°C, 할로이사이트는 약 995°C에서 발열피크가 시작되는 것이 관찰되었다. X-선회절분석으로 고온영역에서의 새로운 광물상의 생성을 확인한 결과, 온도가 높아짐에 따라 각 광물들의 특징적인 회절선들이 없어지고 비정질의 특성을 보이다가 디카이트와 할로이사이트는 약 900°C~950°C 부터 몰라이트의 특징적인 회절선이 뚜렷이 나타났다.

결 론

열수변질기원의 생산, 옥매광산에서 산출되는 카올린과 퇴적기원의 대명, 북삼광산 카올린의, 고온영역에서의 결

정수 탈수현상과 상전이 특성연구를 위하여 시차열분석과 열중량분석으로 1,100°C 까지의 열적 특성을 조사하였다.

대명광산과 북삼광산에서 산출되는 카올린 광물은 7Å-할로이사이트, 성산광산과 옥매광산에서 산출되는 카올린 광물은 디카이트로, 화학분석 결과 대체로 이상적인 성분치에 가까웠으나 대명광산에서 산출되는 도색 할로이사이트는 다소 높은 철 함량을 나타내었다. 한편 디카이트 시료의 분석결과, 적외선흡수띠의 강도, X-선회절분석에서 I_{020}/I_{111} 값의 차이, 시차열분석 곡선의 흡열피크온도 그리고 550°C에서의 가열실험 결과 등에서 얻어진 결과들을 종합해 볼 때 성산광산에서 산출되는 디카이트는 옥매광산 시료에 비해 이상적인 디카이트에서 더욱 벗어나는 특성들을 보이며 이것이 결정내부에 존재하는 카올리나이트의 적층때문인지 또는 카올리나이트와 디카이트가 단순히 혼합된 결과인지 단정하기는 어려우나 성산 디카이트가 옥매 디카이트보다 불규칙적인 적층을 이루고 있으며 카올리나이트적인 특성을 더 많이 가지고 있다고 볼 수 있다.

Kissinger의 방법으로 탈수반응의 활성화에너지를 계산하였으며, 성산 디카이트의 탈수반응 활성화에너지는 166.4 kJmol⁻¹이고, 옥매 디카이트의 경우 387.6 kJmol⁻¹로 계산되었다. 할로이사이트의 경우 대명 할로이사이트는 백색 (163.4 kJmol⁻¹)과 도색 (167.8 kJmol⁻¹) 할로이사이트에서 차이가 거의 없었으며, 북삼 할로이사이트의 활성화에너지는 175.9 kJmol⁻¹로 대명 할로이사이트보다 약간 큰 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 활성화에너지의 차이는 결정의 구조가 얼마나 쉽게 물분자의 확산을 통한 결정수의 이탈을 허용하는가를 의미하며, 이는 정확한 결정구조를 규명함으로써 상관성을 알아 볼 수 있을 것이다. 탈수반응으로 결정수가 이탈된 후 디카이트는 약 1,000°C, 할로이사이트는 약 900~950°C에서부터 몰라이트로의 상변이를 겪으며, 이는 X-선회절분석으로 확인되었다.

이번 실험에서 얻어진 결과들을 바탕으로하여 완전한 상변이에 필요한 온도인 1,200°C 이상의 고온에서 장시간의 실험을 통해 상전이 과정에 수반되는 광물화학적, 결정학적 변화에 관한 연구가 진행 중에 있다.

사 사

이 연구는 한국과학재단이 후원하는 전략광물자원연구센터의 연구비 지원으로 이루어졌음을 밝히고 감사드린다.

참고문헌

- 김영희 (1989) 옥매산 명반석 광상의 광물·광상학적 연구. 연세대학교 석사학위논문, 89p.
- 대한광업진흥공사 (1988) 광상시추조사보고 제11호.
- 대한광업진흥공사 (1994) 북삼 (고령토)광산 기술 조사 보고서.
- 신상은, 박홍봉 (1990) 전남 서남부지역의 납석, 고능석과 명반석 광상의 광물조성 및 지구화학적 특성에 대한 연구. 광산지질, 23권, p. 11-23.
- 유강한 (1985) 전남 해남군 황산면 일대 고령토질 납석광상 연구. 비금속광상조사연구, 한국동력자원연구소, p. 95-116.
- 이상만, 김수진, 정지곤 (1977) 하동-산청지역 점토광상에 관한 광물학적 및 성인적 연구. 지질학회지, 13권, p. 1-14.
- 이성록, 김문영 (1985) 해남 성산광산 디카이트에 관한 연구. 비금속광상연구 85-14, 한국동력자원연구소, p. 117-127.
- 정기영, 김수진 (1994) 산청지역 고령토의 성인 : 광물 및 조 직분석 연구. 지질학회지, 30권, p. 262-283.
- Bulens, M., Leonard, A. and Delmon, B. (1978) Spectroscopic investigations of the kaolinite-mullite reaction sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 61, p. 81-84.
- Campos, T.W., Souza Santos, H. and Souza Santos, P. (1976) Mullite development from fibrous kaolin mineral. J. Am. Ceram. Soc., v. 59, p. 357-360.
- Duncan, J.F., MacKenzie, K.J.D. and Foster, P.K. (1969) Kinetics and mechanism of high-temperature reactions of kaolinite minerals. J. Am. Ceram. Soc., v. 52, p. 74-77.
- Ehrenberg, S.N., Aagaard, P., Wilson, M.J., Fraser, A.R. and Duthie, D.M.L. (1993) Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. Clay Minerals, v. 28, p. 325-352.
- Giese, R.F., Jr. (1988) Kaolin minerals: structures and stabilities. In: Review in mineralogy. vol. 19, Hydrous phyllosilicates (exclusive of micas). S.W. Bailey, editor.
- Johnson, S.L., Guggenheim, S. and Koster van Groos, A.F. (1990) Thermal stability of halloysite by high-pressure differential thermal analysis. Clays and Clay Minerals, v. 38, p. 477-484.
- Kissinger, H.E. (1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, v. 29, p. 1702-1706.
- Kristof, E., Juhasz, A.Z. and Vassanyi, I. (1993) The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. Clays and Clay Minerals, v. 41, p. 608-612.
- Kodama, H. and Oinuma, K. (1963) Identification of kaolin minerals in the presence of chlorite by X-ray diffraction and infrared absorption spectra. Clays Clay Miner., v. 11, p. 236-249.
- Leonard, A.J. (1977) Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 60, p. 37-43.
- Moore, D.M. and Reynolds, Jr. R.C. (1989) X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, p.202-240.
- Okada, K., Otsuka, N. and Ossaka, J. (1986) Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence. J. Am. Ceram. Soc., v. 69, p. C251-C253.
- Paterson E., Bunch J.L. and Duthie D.M.L. (1986) Preparation of randomly oriented samples for X-ray diffraction. Clay Miner., v. 21, p. 101-106.
- Percival, H.J., Duncan, J.F. and Foster, P.K. (1974) Interpretation of the kaolinite-mullite reaction sequence from Infrared absorption spectra. J. Am. Ceram. Soc., v. 57, p. 57-61.
- Prodanović, D., Živković, Z. D. and Dumić, M. (1989) The kinetics of dehydroxylation and mullitization of Zettliz kaolin in the presence of calcium (II) as an ingredient. Thermochimica Acta., v. 156, p. 61-67.
- Rocha, J. and Klinowski, J. (1990) ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite. Physics and Chemistry of Minerals, v. 17, p. 179-186.
- Russell, J.D. (1987) Infrared spectroscopy of inorganic compounds. In: Laboratory methods in infrared spectroscopy, H. Willis ed., Wiley, New York.
- Schneider, H., Okada, K. and Pask, J.A. (1994) Mullite and mullite ceramics. John Wiley & Sons, 251p.
- Sonuparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I.A. (1987) Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. J. Am. Ceram. Soc., v. 70, p. 837-842.
- Stoch, L. (1964) Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Geol. Geogr., v.12, p. 173.
- Stoch, L. and Waclawska, I. (1981) Dehydroxylation of kaolinite group minerals. I. kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite. Journal of Thermal Analysis, v. 20, p. 291-304.
- Stoch, L. and Waclawska, I. (1981) Dehydroxylation of kaolinite group minerals. II. kinetics of dehydroxylation of dickite. Journal of thermal analysis, v. 20, p. 305-310.
- Wilson M.J. (1987) X-ray powder diffraction methods. p. 26-98. In: A handbook of determinative methods in clay mineralogy (M. J. Wilson, editor). Blackie, Glasgow.