

## 층상구조형 산화망간광물의 합성과 그 결정화학적 특성

### Phylломanganate Minerals : Their Synthesis and Crystal Chemistry

최현수 (Hunsoo Choi) · 김수진 (Soo Jin Kim)

서울대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약** : 부서라이트는 층을 공유하고 있는  $[\text{MnO}_6]$  팔면체층 사이에 존재하는 층간 양이온의 성질과 물분자의 함량에 따라 C축의 길이가 변하는 층상구조를 가지고 있다. 실험실에서 합성한 Na-, Ca-, Mg- 및 Zn-부서라이트에 대해 이들 부서라이트에 존재하는 물분자의 상태와 양이온의 역할을 알기 위하여 연구하였다. 상대습도를 낮추면 Ca-부서라이트는 27%의 상대습도(RH)에서 탈수되기 시작하여 탈수가 서서히 일어난다. Mg- 및 Zn-부서라이트는 RH 2% 이상에서는 대단히 느리게 탈수가 일어난다. 온도를 점진적으로 증가시켰을 때 Ca- 및 Zn-부서라이트는 10Å 피크(10Å 광물상)가 7Å 피크(7Å 광물상)로 단속적으로 이동하지만 Mg-부서라이트는 점진적으로 이동한다. 7Å 광물상들은 더 가열하면 5Å 광물상으로 더욱 탈수된다. 이러한 현상은 층간 양이온이 부서라이트의 탈수양상에 결정적인 역할을 한다는 것을 시사해준다. 부서라이트의 X선 회절상에 대한 시뮬레이션을 한 결과 부서라이트는 서로 다른 3가지 유형의 물분자 즉, 대단히 약한 결합수, 약간 결합수 및 강한 결합수가 3층을 이루고 있다는 것이 밝혀졌다. 대단히 약한 결합수는 층간의 공간에 존재하고, 약간 결합수는 강한 결합수와 수소 결합을 하고 있고 강한 결합수는 층간 양이온과 결합하여 있다.

**ABSTRACT** : Buserties are known to have layer structures with variable C dimension which depended on the nature interlayer cations and contents of water molecular between edge-sharing  $[\text{MnO}_6]$  octahedral layers. Na-, Ca-, Mg-, and Zn-buserites were synthesized in the laboratory and studied for to know the structural states of water molecules and the role of cations in the buserite structures. With lowering the relative humidity(RH), Ca-buserite begins to dehydrate at 27% RH and proceeds further very slowly. Mg- and Zn-buserite also slow dehydration above 2% RH. With gradual increasing temperature Ca- and Zn-buserite show abrupt shifting of 10Å peak (10Å-phase) toward 7Å peak (7Å-phase), whereas Mg-buserite show gradual shifting of 10Å peak toward 7Å peak. All of 7Å-phase are further dehydrated to 5Å-phase by further increasing temperature. It suggests that interlayer cations play a crucial role in the dehydration behaviour of buserites. Simulation of one-dimensional X-ray diffraction patterns of buserites show that buserites have three layers of water molecules of different types: the very loosely bound and tightly bound waters, instead of two layers that was regarded by previous authors. The very loosely bound water is sited in open space of the interlayer, the loosely bound water is bound on the tightly bound water by hydrogen bond, and the tightly bound water is coordinately bound on the interlayer cation.

서 언

Buserite는 Giovanoli 등 (1971)에 의하여 해저 망간단괴중에 존재하는 10Å 상에 대하여 주어진 이름이다. 그 후 buserite는 Arrhenius와 Tsai (1981), Chukhrov 등 (1984), Oswald와 Dubrawski (1987) 등등에 의하여 망간단괴로부터 보고 되었으며 또한 육상 망간광상으로부터는 Kim과 Chang (1989)에 의하여 보고되었다. Buserite라는 광물은 IMA의 “신종광물 및 광물명위원회로부터 1974년에 인정을 받았으나 그 후 광물학적 자료의 부족으로 인하여 Fleischer의 Glossary of Mineral Species” (1991)에서부터 수록이 되고 있지 않다. 그러나 buserite는 인공적으로 많은 학자들에 의하여 합성되고 있으며 자연계에서도 산출되고 있다.

Buserite는  $[MnO_6]$  8면체층 사이에 2개의 층간수를 가지고 있는 층상구조형 산화망간광물이며, rancieite 및 birnessite는 1개의 층간수를 가지고 있는 점이 buserite와 다르다 (Stouff와 Boulègne, 1988). Kim과 Chang (1989)은 동남광산의 Ca-buserite에 대한 탈수실험을 통하여 buserite는 rancieite의 수화형 광물상이라는 것을 밝혔으며 또한 Choi와 Kim (1992)은 장군광산의 buserite가 탈수에 의하여 란시아이트가 만들어진다는 것을 밝혔다.

Tejedor-Tejedor와 Paterson (1979)은 상대습도 조절에 의하여 합성 buserite의 탈수현상에 관하여 연구하였다. 부서라이트의 저면간격이 치환성 양이온과 상대습도에 의하여 결정된다는 것을 밝혔다. 그러나 층간수의 소실과정에서의 구조변화에 대하여 연구한 바가 없다.

층상구조형 산화망간광물로서 자연산 광물종은 buserite 외에 rancieite, takanelite 및 birnessite 등이 있다. 본인의 과거의 연구에 (Kim, 1990; 1991; 1993) 의하면 이들은 모두 구조적으로 밀접한 관련을 가지고 있어서 10Å 형 산화망간광물, 즉 buserite가 탈수작용을 받으면 7.5Å 형 (rancieite, takanelite) 및 7Å 형 (birnessite)으로 되기 때문에 우선적으로 10Å 층상산화망간광물 즉 buserite를 합성하여 연구하였다. 자연산 buse-

rite는 보통 Mn 이외에 Ca, Mg를 주로 함유하고 있지만 본 실험에서는 Na, Ca, Mg, Zn을 함유하는 buserite를 합성하였다. 층상구조형 산화망간광물은 습도, 온도와 같은 환경의 변화에 대하여 민감하게 작용하여 저면격자 간격이 변화하며 또한 격자층 사이에 존재하는 양이온의 종류에 따라 그 간격이 다르기 때문에 저면간격이 온도, 습도, 양이온 등에 의하여 어떻게 변하며 동시에 격자층 사이에 존재하는 층간수의 물의 상태에 대하여 연구하였다.

층상구조형 산화망간광물의 합성

Na-buserite는 Stahli (1968)의 방법에 따라 합성하였다. 상온 상압하에서 55g의 NaOH를 250 ml의 물에 녹인후 이를 0.5M  $MnCl_2$  200 ml에 섞는다. 이 용액에 산소가스를 일분당 1.5 l 이상의 속도로 흘러 보내면 검은 침전물이 생기는데, 약 5시간 후에 이들 침전물을 탈이온수로 세척하면 된다. 이 때 생긴 검은 침전물이 Na-buserite이다.

Na-buserite에 있어서 Na가 다른 금속이온으로 치환된 buserite는 다음과 같이 합성하였다. 즉 2.5 mg의 Na-buserite와 그리고 원하는 금속의 1N 염화용액 ( $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $ZnCl_2$  등)을 세이킹 시키면서 반응시켜 Na를 금속이온으로 치환시켜 합성하였다.

합성 buserite의 광물학적 특성 연구

결정구조적 특성

각종 합성 buserite에 대한 X선 회절 분석결과는 Fig. 1과 같다. 회절 피크의 분포로 보아 합성이 정상적으로 이루어졌음을 알 수 있다. X선 회절 피크의 값은 광물마다 서로 다르다 (Table 1). 그러나 모두 육방정계를 이루고 있고 d(001) 값은 9.63Å (Mg-buserite)에서 10.1Å (Na-buserite)까지 변한다. 특히 Na-buserite는 공기 중에서도 탈수가 되어 d(001) 값이 7.12Å으로 변한다.  $I_{001}$ 이  $I_{002}$ 보다 강하게 나타난다.

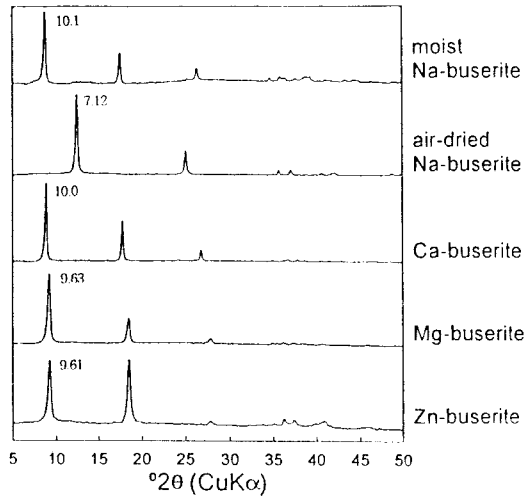


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthetic buserites.

Table 1. Comparison of X-ray powder diffraction data of the synthetic buserites.

Na-buserite		Ca-buserite		Mg-buserite		Zn-buserite	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
10.10	100	10.00	100	9.90	100	9.61	100
5.08	50	5.00	55	4.82	45	4.81	100
3.39	31	3.33	20	3.21	20	3.21	31
2.92	17			2.83	14		
2.59	19	2.57	8	2.57	14	2.56	28
2.51	21	2.49	7	2.49	15	2.48	33
2.40	18	2.39	8	2.41	15	2.41	32
2.32	20	2.33	7	2.35	14	2.27	28
		2.22	6	2.22	13	2.21	31
2.19	16	2.18	6				
2.05	17	2.11	6				
1.97	14	1.94	6	1.98	12		
1.86	13	1.88	5				

투과전자현미경적 특성

투과전자현미경 (TEM) 하에서는 합성 buserite는 판상 또는 침상을 보여준다. 격자상은 전자현미경 하에서의 진공 현상에 의한 탈수 현상 때문에 약 7Å의 간격을 보여준다 (그림 2). 이들 합

Table 2. Chemical analysis data of synthetic buserites.

	Na-buserite	Ca-buserite	Mg-buserite	Zn-buserite
MnO <sub>2</sub>	64.91	57.30	58.63	54.28
MnO	5.14	5.54	9.46	7.98
CaO	0.46	7.94	0.28	0.17
MgO	0.10	0.00	5.74	0.00
ZnO	0.01	0.00	0.02	14.76
Na <sub>2</sub> O	8.98	0.00	0.32	0.35
H <sub>2</sub> O	20.40	29.24	25.54	22.46
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
cation numbers on the basis of 18 oxygen				
Mn <sup>4+</sup>	7.807	7.716	7.424	7.245
Mn <sup>2+</sup>	0.758	0.914	1.469	1.305
Ca	0.086	1.653	0.055	0.035
Mg	0.026	0.000	1.567	0.000
Zn	0.002	0.000	0.003	2.105
Na	3.029	0.000	0.115	0.131
H <sub>2</sub> O	11.839	19.002	15.606	14.467

성 buserite들의 전자현미경하에서의 격자상은 전자현미경하에서의 차별적인 탈수현상 때문에 격자간격의 변화현상이 관찰된다 (Fig. 2D, E, F).

화학분석 결과

합성 buserite들의 화학 조성을 ICP 및 습식 방법으로 분석하였다. 화학 분석값 (Table 2)은 Na-buserite로부터 Ca, Mg 및 Zn 이온과 반응시켰을 때 Na가 Ca, Mg 및 Zn에 의하여 거의 완전히 치환되었다는 것을 보여준다. Na-buserite에서는 Mn<sup>4+</sup>가 부분적으로 Mn<sup>2+</sup>로 환원되어 있다.

열적 성질

합성 buserite의 탈수현상을 시차열분석(DTA)과 열중량분석(TG)의 방법으로 연구했다. Ca-buserite, Mg-buserite 및 Zn-buserite의 DTA 곡선은 서로 다른 양상을 보여준다. Ca-buserite 200°C까지 45°C, 100°C, 120°C, 190°C에서 흡열 피크를 보여주지만 (Fig. 3), Mg-buserite는 55°C 및 90°C

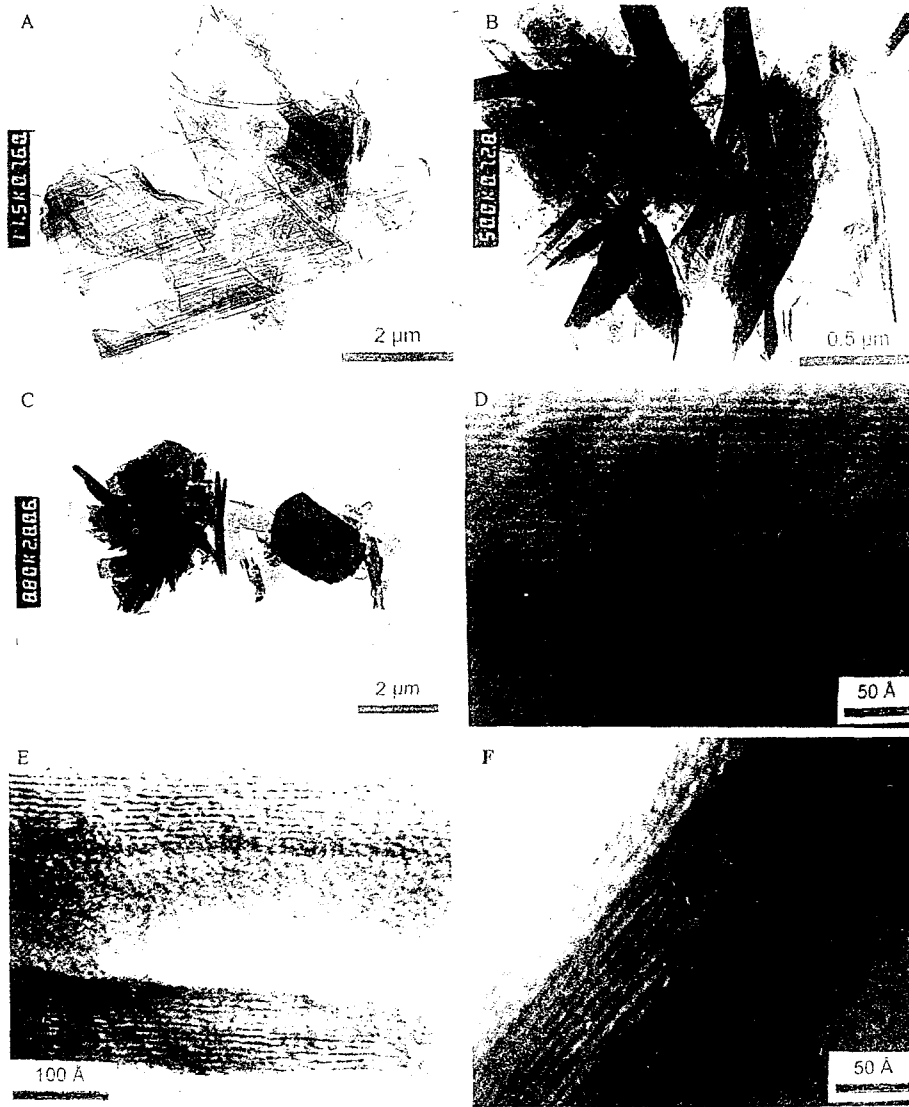


Fig. 2. Transmission electron micrographs of Ca-buserite (A), Mg-buserite (B) and Zn-buserite (C), and lattice-fringe images of Ca-buserite (D), Mg-buserite (E) and Zn-buserite (F).

(Fig. 4)에서 그리고 Zn-buserite는 85°C 및 160°C (Fig. 5)에서 각각 2개의 흡열 피크를 보여준다.

Ca-buserite는 온도 상승시 단계적인 중량감소 현상을 보여주지만 Mg-buserite와 Zn-buserite는 연속적인 중량감소 현상을 보여준다.

상대습도가 buserite에 미치는 영향

서 언

Buserite는  $[\text{MnO}_6]$  8면체층들 사이에 층간수를 함유하고 있는 광물로서 물의 함량에 따라 구조가 변하는 특성을 가지고 있다. 그래서 대기 중의

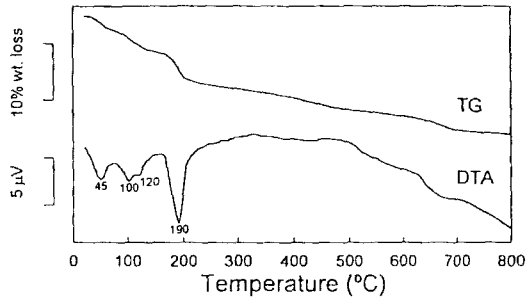


Fig. 3. DTA and TG curves of the synthetic Ca-buserite.

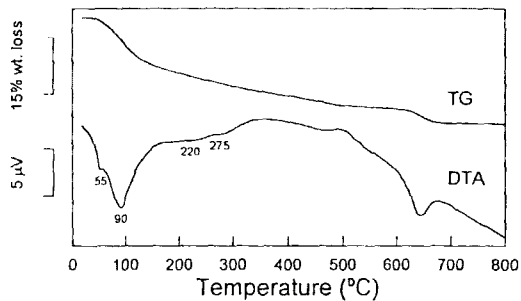


Fig. 4. DTA and TG curves of the synthetic Mg-buserite.

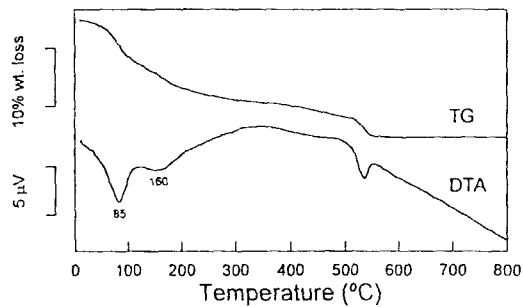


Fig. 5. DTA and TG curves of the synthetic Zn-buserite.

상대습도 여하에 따라 buserite 자체에 함유되는 물의 함량도 변하며 동시에 buserite의 구조도 상대습도에 따라 변화한다. Buserite를 포함하여 모든 층상구조형 산화망간광물을 TEM해서 관찰하였을 경우 TEM 내부의 진공현상 때문에 광물층의 층간수가 탈수되어 격자상의 격자간격이 10Å

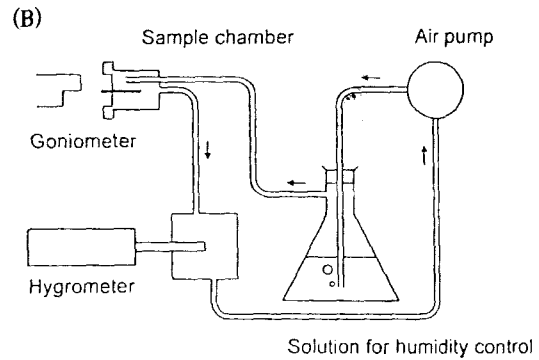
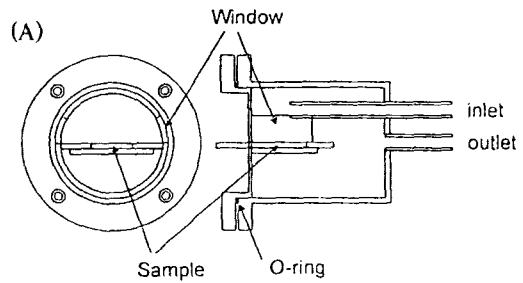


Fig. 6. Sample chamber (a) and experimental arrangement (b) for X-ray diffraction during the relative humidity control.

에서 7Å으로 축소되어 나타난다는 것이 Chukhrov 등 (1978, 1979, 1980)에 의해서도 보고되었다.

상대습도의 변화에 따라 buserite의 결정격자의 저면 간격이 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 X선 회절장치의 시료부착 부위에 어떤 일정한 상대습도 하에서 buserite의 구조를 분석할 수 있는 X선 회절장치 부착용 상대습도 조절장치를 제작하여 체계적으로 실험하였다.

#### 상대습도 조절 장치 제작

X선 회절장치 부착용 상대습도 조절장치는 1) 상대습도 조절 장치 (relative humidity control), 2) 시료부착 챔버 (sample chamber) 및 3) 공기 펌프 (air pump)로 구성되어 있다 (Fig. 6).

상대습도 조절장치는 플라스틱으로 제작된 상자에 습도계가 부착되어 있고 상대습도는 농도가

**Table 3.** Solutions used for relative humidity control.

Solutions	Desired RH(%)*	Measured RH(%)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	93	91-98
KBr	84	82-86
NaClO <sub>3</sub>	75	74-78
NaNO <sub>2</sub>	66	64-69
NaBr · 2H <sub>2</sub> O	58	56-58
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	44	43-46
LiCl · H <sub>2</sub> O	15	20-22
Silica gel	0	2- 3

\*: All data were obtained from CRC Handbook of Physics and Chemistry(1988)

알려진 염용액 또는 황산용액 (Table 3)에 의하여 조정되며 이를 공기펌프가 공기를 시료챔버로 순환시키게 되어 있다. 순환되고 있는 공기의 상대습도는 습도계에 의하여 정확하게 측정되었다.

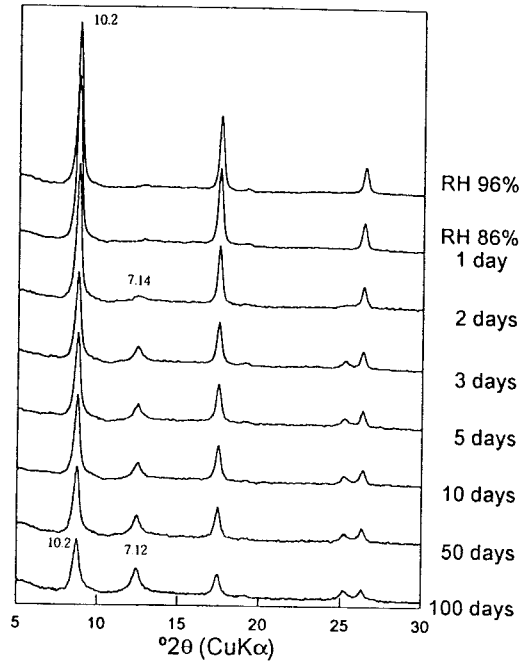
시료부착 챔버는 X선 회절장치의 시료 부착 부위에 꽃을 수 있도록 원통형으로 제작하였으며 (Fig. 6a) 시료 챔버 내의 공기는 외부 공기와는 완전 차단되어 상대습도 조절장치와 고무호스로 연결되어 있다. 상대습도 조절장치 내의 공기는 공기펌프에 의하여 계속 순환하게 되어 있다 (Fig. 6b).

염용액들의 상대습도는 CRC Handbook of Physics and Chemistry (Weast, 1988) (Table 3)에 수록되어 있으나 실제 실험시에는 온도 등에 의하여 다소 다르게 나타난다. 그래서 특히 40% 이하의 낮은 상대습도에서는 습도계를 보면서 염용액의 농도를 조절하여 상대습도를 원하는 값으로 변화시켜 실험하였다.

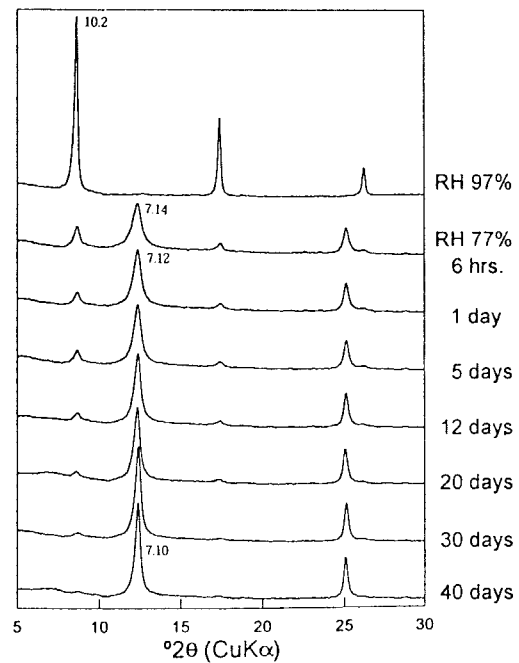
상대습도가 buserite의 구조에 미치는 영향

**Na-buserite**

Na-buserite는 상대습도 (RH) 96%에서 d(001) = 10.2Å이었으며 RH 86%에서 24시간 두었을 때 d(001)은 변화가 없었으나 피크의 강도가 다소 증가하였다. 이와같은 현상은 RH 96에서도 나타났다. 이 현상은 아마 흡착수의 탈수에 기인하는



**Fig. 7.** X-ray diffraction patterns of the Na-buserite after various lengths of time at 86% RH.



**Fig. 8.** X-ray diffraction patterns of the Na-buserite after various lengths of time at 77% RH.

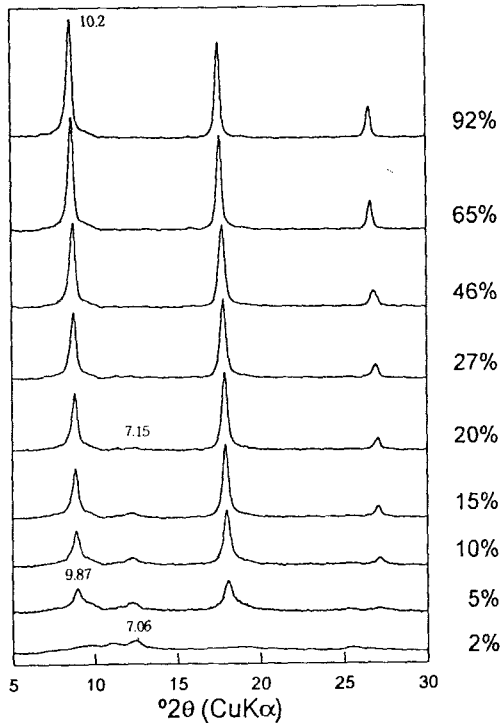


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the Ca-buserite at different desired RHs.

것으로 보인다. 그러나 RH 86에 2일간 고정시켜 놓았을 때 7.1Å의 피크가 명확히 나타났으며 반응시간이 증가될수록 7.14Å의 피크의 강도는 증가하는 반면 10Å 피크의 강도는 점점 감소하였다. 그러나 두 피크의 위치는 변하지 않았다 (Fig. 7).

Na-buserite는 RH 97%에서는 강한 10Å 피크를 보여주었지만 RH 77%에서는 6시간 후에 10Å 피크가 상당히 약하게 된 반면 7Å 피크는 상대적으로 강하게 나타났으나 24시간후부터는 탈수 반응이 느리게 일어나서 40일 후에는 7Å 피크가 대단히 강하게 나타났다. 그러나 10Å 피크가 대단히 약하게 아직 남아 있었다 (Fig. 8).

**Ca-buserite**

Ca-buserite는 RH 92-46% 사이에서는 X선 회절상에 큰 변화가 없다. 그러나 RH 46% 이하에서는 10Å 피크의 강도가 점차적으로 감소했다.

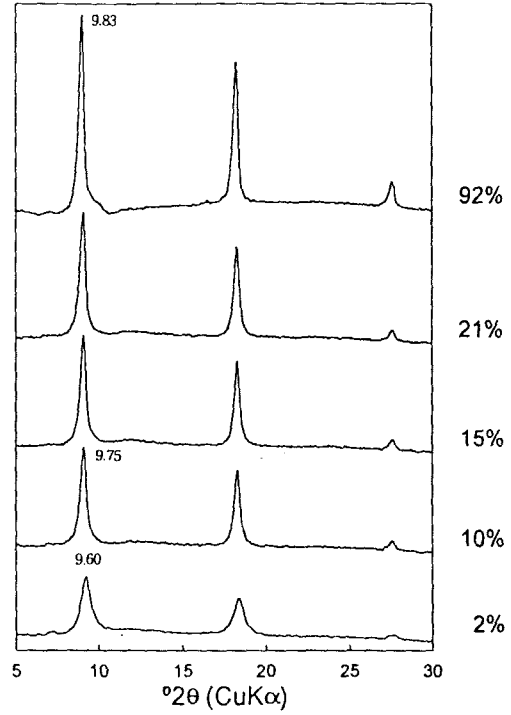


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the Mg-buserite at different desired RHs.

RH 20%에서 7.15Å 크가 나타나기 시작하여 RH 5%에서는 RH 92%에서의 10.2Å 피크가 9.87Å으로 전위하면서 RH 2%에서 소멸하였다. RH 20%에서의 7.15Å 피크는 RH 2%에서는 7.06Å으로 전위하면서 점차 강도가 약간 증가했다 (Fig. 9).

**Mg-buserite**

Mg-buserite는 RH가 92에서 2%까지 감소하는 동안 (001) 및 (002) 피크의 강도가 약간 감소할 뿐 7Å 피크는 나타나지 않았다 (Fig. 10).

**Zn-buserite**

Zn-buserite는 Mg-buserite와 유사한 탈수 현상을 보여준다. RH가 92에서 2%까지 감소하는 동안 (001) 및 (002) 피크의 강도가 단지 약간 감소되었을뿐 큰 변화는 없으며 7Å 피크도 나타나지 않았다 (Fig. 11). 그러나 RH 92%에서 d(001)이 9.6Å였으나 RH 10%에서 d(001)이 9.65Å이

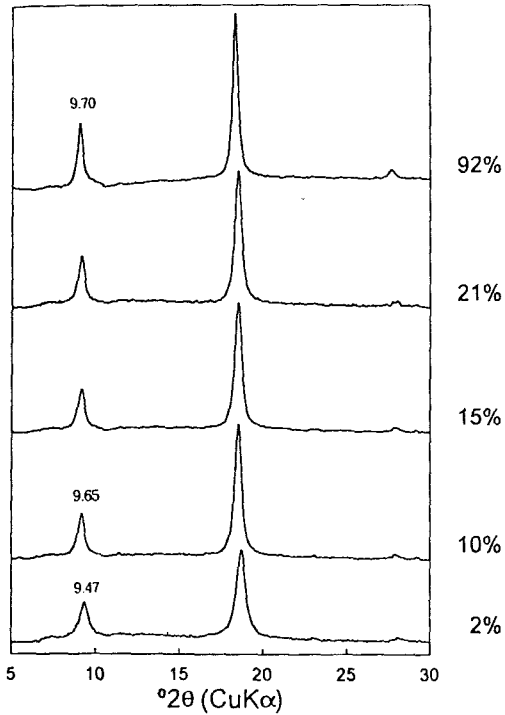


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the Zn-buserite at different desired RHs.

었으나 RH 2%에서는 9.45 Å로 전위되었다.

온도변화가 buserite의 구조에 미치는 영향

#### Ca-buserite

Ca-buserite는 Fig. 12에서 보는 바와 같이 낮은 온도 (30°C)에서도 탈수되기 시작한다. 30°C에서 30분동안 가열하였을 때 10 Å 피크가 급속히 감소하여 대단히 넓고 미약한 피크로 변화하였다. 한편 7.31 Å의 대단히 미약한 피크가 생기기 시작한다. 35°C에서 30분동안 가열한 결과 7.19 Å 피크가 현저하게 발달하였으며 60°C까지는 피크의 위치가 별로 변화가 없으나 60°C에서의 7.15 Å 으로부터 90°C에서의 7.07 Å 으로 전위했다가 150°C에서는 6.98 Å으로 전위하였다. 7 Å 피크의 강도는 90°C까지는 증가하다가 90°C에서 150°C까지는 감소하는 현상을 보여주었다 (Fig. 12).

한편 온도를 35°C에 고정시켜 놓고 시간변화에

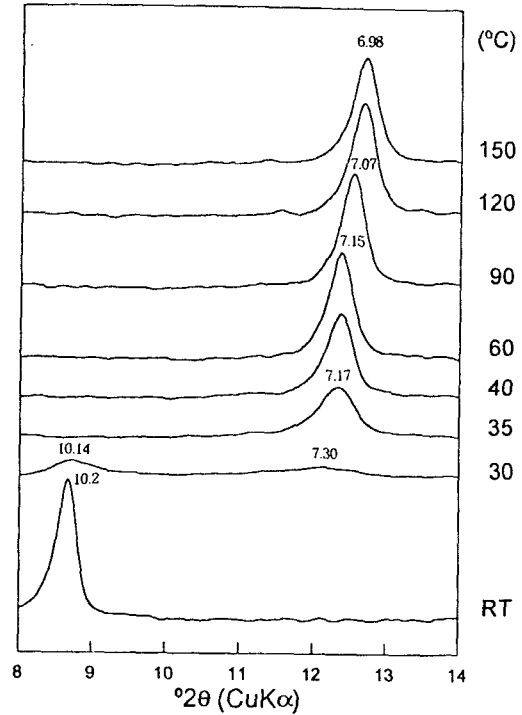


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of the Ca-buserite heated at given temperatures for 30 minutes.

따라 d(001)의 변화를 연구하였다 (Fig. 13). 35°C에서 1분동안 가열하였을 경우 10 Å 피크는 크게 감소하여 미약한 피크로 변하는 한편, 7 Å 피크가 나타났다 (Fig. 13). 30분 후에는 10 Å 피크가 완전히 소멸하고 7 Å 피크는 강도가 증가하여 시간이 경과할수록 계속 증가 되었다. Fig. 12와 13에서 보는 바와 같이 10 Å 광물상은 약 30°C 근처에서 무질서 상태로 되었다가 다시 7 Å 피크를 보이는 구조로 되며 그 이상의 온도에서는 탈수가 되면서 7 Å 피크가 7.15 Å (60°C) 으로부터 6.98 Å (150°C)으로 전위하였다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 상대습도를 2%까지 감소시켰을 경우에 나타나는 현상과는 유사하다.

#### Mg-buserite

Mg-buserite는 Ca-buserite와는 다른 탈수현상을 보여준다. 즉, Ca-buserite는 10 Å 피크의 소멸과 7 Å 피크의 성장이 불연속적으로 일어나지만 Mg-



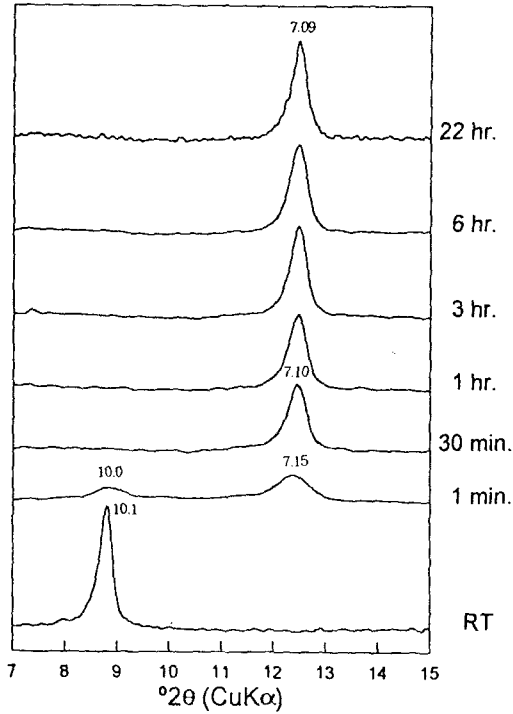


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of the Ca-buserite heated at 35°C for different lengths of time.

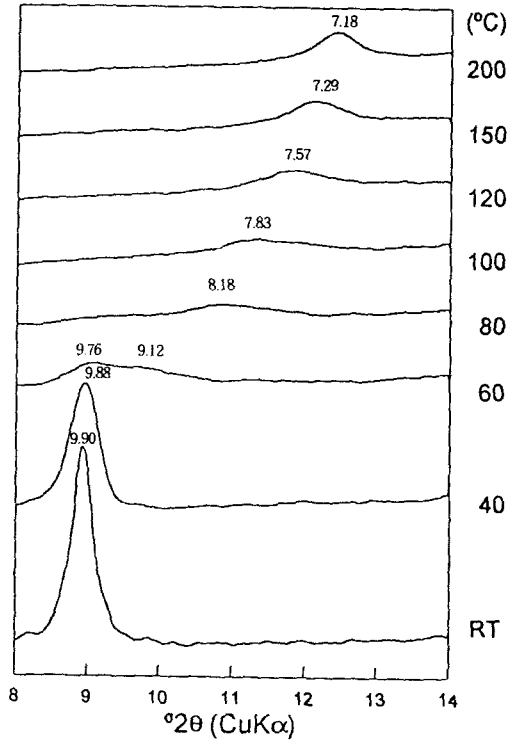


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of the Ca-buserite heated at 35°C for different lengths of time.

buserite에서는 연속적으로 일어나고 있다 (Fig. 14). 40°C에서 30분동안 가열한 Mg-buserite의 (001) 피크(9.88Å)의 강도는 상온에 비하여 크게 감소하였다. 그러나 60°C에서 30분동안 가열한 시료에서는 9.88Å 피크는 9.76Å의 대단히 미약한 피크로 되고 9.12Å의 미약한 새로운 피크가 나타났다. 그러나 7Å 피크는 나타나지 않았다. 9.12Å 피크는 시료의 온도를 200°C까지 증가시켰을 때 80°C에서는 8.18Å, 120°C에서는 7.57Å, 200°C에서는 7.18Å로 점이적으로 강도가 증가되면서 전위했다 (Fig. 14). 그러나 Mg-buserite에 있어서도 약 60°C에서 10Å 피크가 거의 완전히 소멸되면서 무질서 상태로 되었다가 미약하게 남아있던 10Å 저면 격자가 계속된 탈수에 의하여 강도가 약간씩 증가되면서 7.18Å (200°C)까지 연속적인 전위를 보여주었다. 온도가 상승할수록 7Å을 향한 피크는 그 강도가 증가하지만 대단히 넓은 피크를 이루고 있다.

### Zn-buserite

Zn-buserite는 Ca-buserite와 비슷한 양상을 보여주지만 탈수온도는 서로 다르다. Zn-buserite는 Fig. 15에서 보는 바와같이 약 60°C에서 10Å 피크가 완전히 소멸되고 7.30Å의 피크가 나타나며 90°C에서 7.28Å, 160°C에서 7.05Å으로 전위하면서 동시에 강도가 증가하였다. 그러나 160°C 이상에서는 7.05Å 피크의 강도가 감소했다.

### DAC와의 층간흡착실험

합성 buserite들을 dodecylammonium chloride (DAC)로 층간흡착실험을 실시하였다. Zn-buserite를 제외한 모든 buserite가 일주일 이내에 DAC로 층간흡착반응이 일어나서 원래의 10Å 피크가 25Å으로 전위되었다 (Fig. 16). 이 결과는 Peterson (1981)의 실험과 일치한다.

한편 DAC의 층간흡착 buserite를 전자현미경

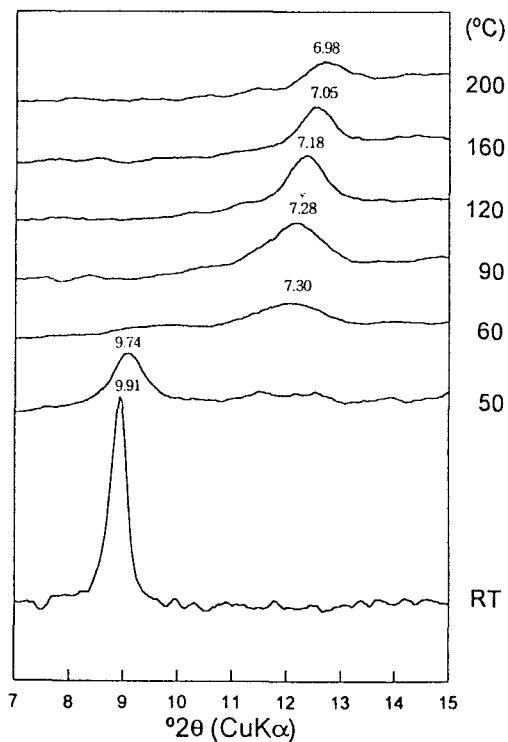


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of the Ca-buserite heated at 35°C for different lengths of time.

하에서 연구한 결과 보통의 부서라이트의 시료와는 달리 전자현미경하 진공상태에서의 탈수현상에 상관없이 저면 간격이 변화되지 않고 25Å을 유지하고 있었다. Fig. 17는 각종 부서라이트의 TEM 하에서의 격자상 (lattice fringe image)이다.

#### Buserite 중의 층간수

##### 층간수의 유형

층상구조형 산화망간광물들은 모두  $[MnO_6]$  팔면체층사이에 물분자를 함유하고 있는 것이 특징이다. 이 층간수는 상대습도의 감소 또는 온도상승에 의하여 탈수작용을 받으면 이들 광물의 저면간격의 축소현상이 나타난다.

합성 buserite 시료에 대한 열분석 및 가열실험 결과에 의하면 층간수는 대체로 3단계를 거쳐 탈수된다는 것이 밝혀졌다. 이러한 현상은 물분자가 서로 결합상태가 상이한 3가지 유형으로 존재한

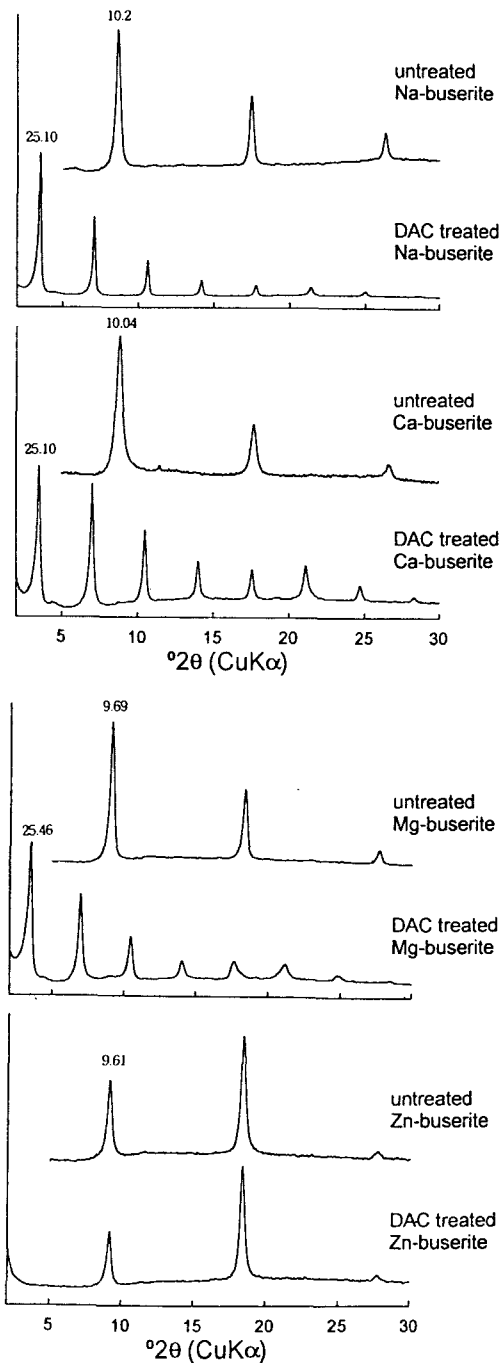


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of the untreated and DAC intercalated synthetic buserites.

다는 것을 지시해준다. 3가지 유형의 층간수는 다음과 같다.

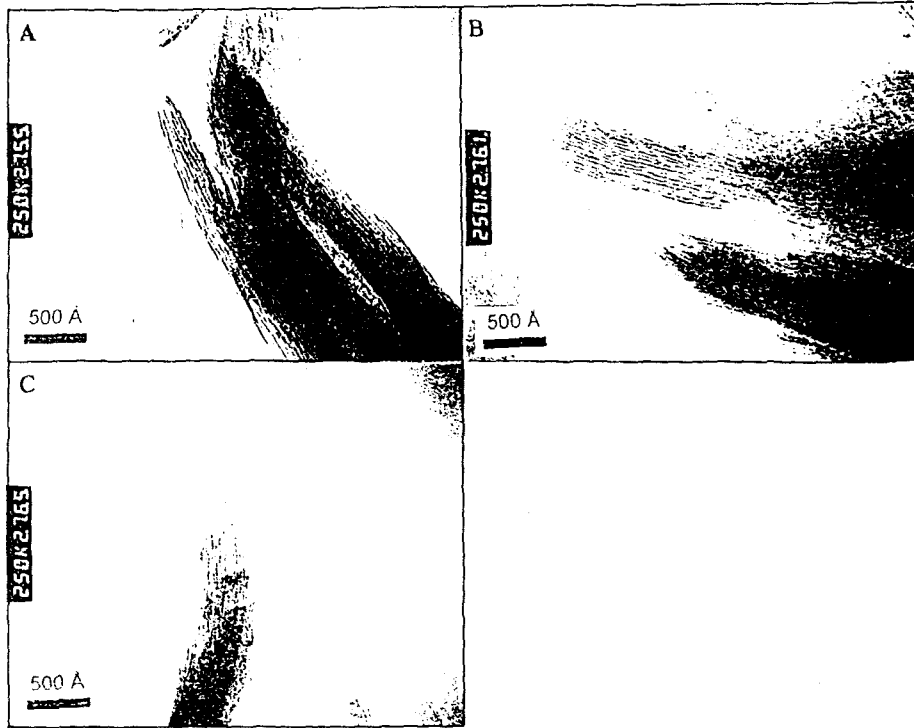


Fig. 17. Lattice-fringe images of the DAC intercalated Na-buserite (A), Ca-buserite (B), and Mg-buserite (C).

- a) 대단히 약하게 결합하고 있는 물  
(The very loosely bound water)
- b) 약하게 결합하고 있는 물  
(The loosely bound water)
- c) 강하게 결합하고 있는 물  
(The tightly bound water)

양이온이 서로 다른 부서라이트 들에 있어서 층간수의 소실온도를 요약하면 Table 4와 같다.

Table 4. 양이온종류별 부서라이트내 층간수의 소실온도

광 물	대단히 약하게 결합하고 있는 물	약하게 결합하고 있는 물	강하게 결합하고 있는 물
Ca-buserite	~30°	30~160°C	160~220°C
Mg-buserite	~60°	60~160°C	160~330°C
Zn-buserite	~55°	55~180°C	180~350°C

대단히 약하게 결합하고 있는 물은 대체로 60 °C 이하에서 소실된다. 이러한 현상은 이 물이 반 데르발스 결합을 하고 있음을 지시해 준다. Ca-buserite는 가열실험에서 보는 바와 같이 가장 낮은 온도인 약 30°C에서 소실된다.

약하게 결합하여 있는 물은 비교적 높은 온도인 30-180°C에서 소실되는데 이 물은 층간에 존재하는 양이온과 비교적 강한 수소결합을 하고 있는 것으로 역시 Ca-buserite의 경우에 가장 낮은 온도에서 소실되기 시작한다.

강하게 결합하고 있는 물은 약 160°C 이상의 온도에서 소실된다. 이 때의 물은 한 개의 물분자 층을 이루고 있으나 이 물이 소실되면 층상구조가 파괴되고 5Å의 새로운 상이 만들어진다.

층간수의 구조모델

합성 buserite의 구조는 Arrhenius와 Tsai (1981), Chukhrov 등 (1984), Crane (1981), Stouff와

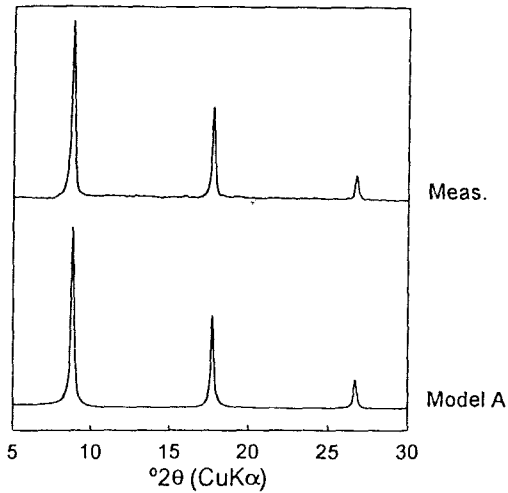


Fig. 18. Measured X-ray diffraction pattern of the Ca-buserite and the simulated X-ray diffraction patterns by Models A and B.

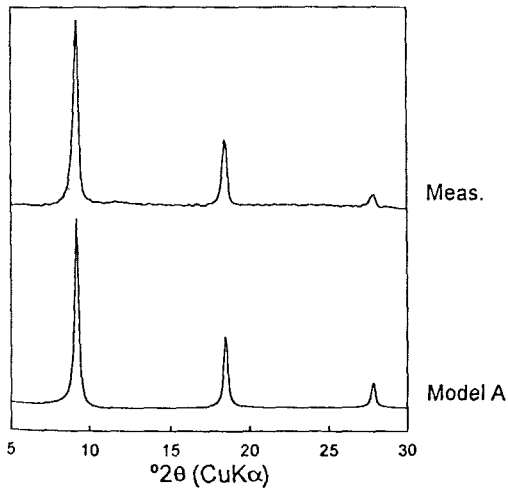


Fig. 19. Measured X-ray diffraction pattern of the Mg-buserite and the simulated X-ray diffraction patterns.

Boulegue (1988), Manceau 등 (1992)에 의하여 연구되었다.

Buserite의 구조에 있어서  $[MnO_6]$  팔면체층 사이에 존재하는 물분자가 2층인 경우와 3층인 경우에 대하여 일차원적 X선회절상을 시뮬레이션한 결과 물분자가 3층인 구조가 실제의 X선회절상과

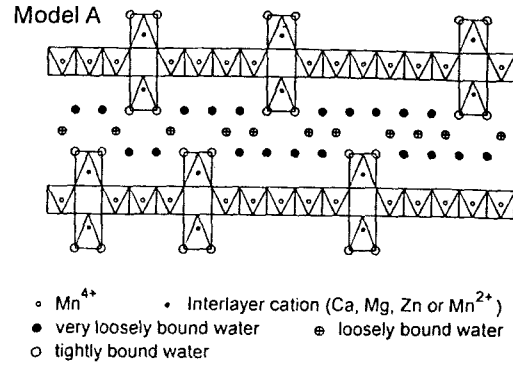


Fig. 20. Modified models of Models A and B for 10 Å-phyllomanganates. Model A is a possible structural configuration.

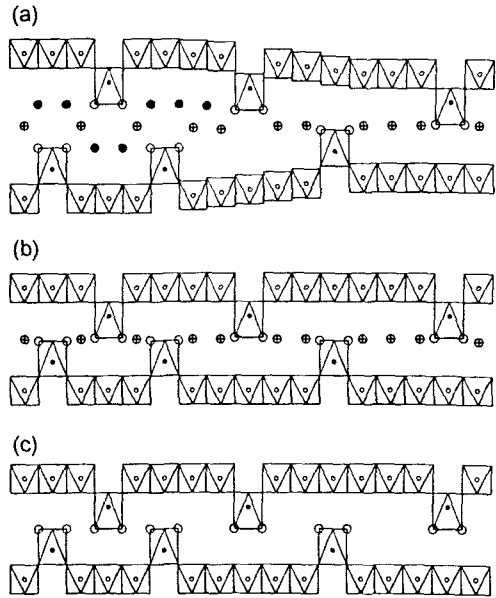
일치하였다. Fig. 18은 Ca-buserite에 대한 실제 측정 X선회절상과 시뮬레이션된 X선회절상이다. 양자가 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 19는 Mg-buserite에 대한 X선회절상으로서 이것도 실측치상과 시뮬레이션상이 잘 일치함을 알 수 있다. 그러나 Zn-buserite의 경우에는 일치하지 않았다. 이것은 Zn-buserite가 Ca-buserite 및 Mg-buserite와 구조에 있어서 차이가 있다는 것을 지시해준다.

본 연구로부터 제작된 10 Å 층상구조형 산화망간광물에 대한 3층의 층간수 모델은 Fig. 20과 같다. 층간수 중 강하게 결합하고 있는 물 분자는 빈 팔면체 자리 윗쪽과 아랫쪽에 있는 층간 양이온과 수소결합을 하고 있으며 약하게 결합하고 있는 물 분자는  $[MnO_6]$  팔면체층 사이의 중간에서 강하게 결합하고 있는 물 분자와 결합하여 있다. 대단히 약하게 결합하여 있는 물분자는 층간 양이온들 사이 및  $[MnO_6]$  팔면체층과 약하게 결합하고 있는 물분자층 사이의 비교적 큰 공간에 자리잡고 있다.

## 토 론

### 층간수의 탈수와 구조변화

Tejedor-Tejedor 및 Paterson (1979)은 합성 buserite의 층간수의 탈수에 대하여 연구하였으나 층간수의 상태에 대한 연구는 하지 않았다. Usui



**Fig. 21.** Model of dehydration process of 10Å-phyllomanganates. Symbols are the same as in Fig. 47. (a) partial dehydration of very loosely bound water, (b) complete dehydration of very loosely bound water, (c) complete dehydration of loosely bound water.

등 (1989)이 망간단괴층의 10Å-manganates의 탈수과정을 연구하였다. 이들은 10Å 상의 안전성은 층간 양이온의 종류에 의하여 결정되며  $\text{Na}^{2+}$  나  $\text{Cu}^{2+}$ 는 구조를 안정시키고  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ 는 구조를 불안정하게 한다는 것을 암시했다. 합성 buserite 중의 층간수의 상태와 그 안정범위를 밝히기 위하여 시행한 가열에 의한 탈수실험 및 상대습도 조절 실험에 의하면 층간수는 위에서 언급한 바와 같이 대단히 약하게 결합하고 있는 물, 약하게 결합하고 있는 물 및 강하게 결합하고 있는 물 3가지 유형으로 존재하며 언급한 순서로 3단계에 걸쳐 소실된다 (Fig. 20).

대단히 약하게 결합하고 있는 물이 소실되는 제 1단계의 탈수작용에서는 물이 소실됨에 따라 점차적으로 10Å 간격이 파괴되기 때문에 10Å 피크의 강도도 점차적으로 감소한다. 상대습도를 저하시킬 경우에는 물분자가  $[\text{MnO}_6]$  팔면체층과 층간 양이온 사이로부터 쉽게 분산되어 나오지 못하기 때문에 탈수속도가 대단히 느리다. 그래서

느린 속도로 탈수되는 경우에는 10Å 피크와 그리고 이것이 파괴되어 만들어지는 7Å 피크가 공존하게 된다. 그러나 가열과 같은 비교적 빠른 속도로 탈수가 일어나는 경우에는 Fig. 12의 Ca-buserite에서 보는 바와 같이 대단히 약하게 결합하고 있는 물이 거의 소실되면서 격자의 무질서 상태가 극도에 도달한 후 질서있는 7Å 상으로 점이한다. 무질서 상태에서 질서 상태의 7Å 상으로 가는 과정은 물분자가 두 개의 층에서 한 개의 층으로 재배열되는 과정으로 볼 수 있다 (Fig. 20). 3개의 물분자층에서 1개의 물분자층으로 재배열되는 과정은 주로 층간양이온의 종류에 따라 달라서 Ca-buserite (Fig. 12)에서는 비교적 빠른 속도로 진행되지만 Mg-buserite (Fig. 14)에서는 대단히 느린 속도로 진행되기 때문에 10Å 피크가 7Å 피크로 점이적으로 변한다.

약하게 결합하고 있는 물분자가 소실되는 제 2단계의 탈수작용은 그리 쉽게 일어나지 않는 반응으로서 Ca-buserite의 경우에는 7.3Å (Ca-rancieite)에서 7.0Å (Ca-birnessite) 피크로 그리고 Mg-buserite의 경우에는 격자간격이 약 7.8Å (Mg-rancieite)에서 7.1Å (Mg-birnessite) 피크로 축소되는 결과를 가져온다 (Fig. 20). 이런 현상은 자연산 rancieite 및 takanetite에서도 관찰된다 (Kim, 1990, 1993).

강하게 결합하고 있는 물분자가 소실되는 제 3단계의 탈수작용은 비교적 높은 온도에서 일어나며 birnessite의 층상구조가 파괴되고 5Å 상의 형성을 의미한다.

탈수된 상들의 X선회절상을 Ca-buserite 모델을 사용하여 시뮬레이션한 결과가 가열 처리한 시료에 대한 측정치와 일치함을 보여주었다 (Fig. 21).

#### 자연산 광물과의 관련성

Mn 이외의 다른 양이온을 단 한 가지씩만 가진 buserite는 자연에서는 그 산출이 알려져 있지 않다. 따라서 이와 같은 순수한 buserite들을 실험실에서 합성하여 그것에 함유되어 있는 층간수의 성질을 연구하는 것은 자연산의 buserite의 결정화학 이해에 큰 도움이 되고 있다.

많은 학자들이 층상구조형 산화망간광물에 관하여 연구해왔으나 광물종 명명 문제에 있어서 지금까지도 논쟁의 대상이 되고 있다. buserite와 관련된 층상구조형 산화망간광물에는 지금까지 buserite, rancieite, takanelite, birnessite, 등이 알려져 있으며 이들의 결정화학적 성질은 투과전자현미경을 이용하여 주로 연구되었다. 그래서 buserite가 탈수작용을 받아 생성된 산물이 대체로 7.0~7.4 사이의 저면 간격을 보여줄 경우 이것을 모두 birnessite로 표시 (Chukhrov et al., 1978, 1979; Giovanoli, 1980)하고 있다. 그러나 rancieite-birnessite에 대한 연구 (Kim, 1980, 1990, 1991, 1993)에 의하여 birnessite는 rancieite의 층간수가 탈수된 광물상이라는 것이 밝혀졌으며 합성 buserite에 대한 가열실험 결과도 이를 뒷받침해 주고 있다. rancieite계열과 birnessite계열의 저면간격의 차이는 약 0.25Å밖에 되지 않는 바 이는 층간수중 강하게 결합하여 있는 물분자와 약하게 결합하여 있는 물분자 중 후자가 소실되는데 기인한다는 것이 본 연구에서 밝혀졌다.

Buserite, rancieite 및 birnessite는 서로 유사한 결정구조를 가지고 있고 단지 층간수의 함량의 차이에 의하여 구별되기 때문에 본인의 연구 (Kim, 1990, 1993; Choi와 Kim, 1992)에 의하면 이들에 대한 공통적인 일반화학적  $M_{2-x}Mn_{1-x}O_2 \cdot nH_2O$ 로 표현될 수 있다. 현존하는 광물들을 인정하는 차원에서 이들 층상구조형 산화망간광물들을 함수량 또는 탈수정도에 따라 표시하면 다음과 같은 관계가 존재한다 (Table 5).

Table 5. 층상구조형 산화망간광물의 상호관계

광 물	Buserite	Rancieite	Birnessite
d(001)	10Å	7.0~7.5Å	7.0~7.4
이론적 H <sub>2</sub> O수/단위포	2	1	<1
측정된 H <sub>2</sub> O수/단위포	2	0.65~0.83	0.37~0.44

동남광산 및 장군광산에서 산출하는 buserite에 대한 연구 (Choi와 Kim 및 본 연구)에 의하면 자연산 buserite도 합성 buserite와 같은 결정구조를 가지고 있으며 또한 유사한 탈수양상을 보여주고 있다. 그러나 buserite는 구조상으로 볼 때 결국

rancieite 또는 birnessite의 함수광물상으로 볼 수 있다. Buserite는 자연환경하에서 격자층 사이의 층간수가 다소 불안정하여 rancieite 또는 birnessite로 탈수되지만 rancieite 및 birnessite와 마찬가지로 독립된 광물상으로 존재하고 있기 때문에 buserite도 유효한 광물종으로 인정되어야 할 것이다.

## 감 사

본 논문은 1995년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

- Arrhenius, G. O. and Tsai, A. G. (1981) Structure, phase transformation and prebiotic catalysis in marine manganate minerals: SIO Reference Series, 81-28, 1-19.
- Choi, H. and Kim, S. J. (1992) Chemistry and dehydration behavior of (Ca, Mg)-buserite from the Janggum mine, Korea: J. Miner. Soc. Korea 5, 102-108.
- Crane, S. E. (1981) Structural chemistry of the marine manganate minerals. Ph. D. thesis, University of California, San Diego.
- Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Rudnitskaya, E. S., and Sirtsov, A. V. (1978) The characteristics of birnessite: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser., Geol., 9, 67-76.
- Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Sivtsov, A. V., Berezovskaya, V. V., and Rudnitskaya, E. S., (1979) The nature of rancieite: Izvest Akad. Nauk SSSR, Ser. Geol., 11, 71-81.
- Chukhrov, F. V., Gorshkov, A. I., Drits, V. A., Sivtsov, A. V., Uspenskaya, T. Yu, and Sakharov, B. A. (1984) Structural models and method of study of buwerite: Izvest. Nauk SSSR, Ser. Geol., 10, 65-76.
- Giovanoli, R. (1980) On the natural and synthetic manganese nodules. In: I. M. Varentsov and

- Gy. Grasselly (eds) *Geology and Geochemistry of Manganese*. 1, 159-202.
- Giovanoli, R., Feitknecht, W. and Fischer, F. (1971) *Über Oxidhydroxide des vierwertigen Mangans mit Schichtengitter*. 3, Reduktion von Mangan (III)-manganat (IV) mit Zimtalkohol: *Helv. Chem. Acta* 54, 1112-1124.
- Hey, M. H. and Emberey, P. G. (1974) Twenty eighth list of new mineral names: *Miner. Mag.* 39, 903-933.
- Kim, S. J. (1990) Crystal chemistry of hexagonal 7Å phyllo-manganate minerals: *J. Miner. Soc. Korea* 3, 34-43.
- Kim, S. J. (1991) New characterization of takanelite: *Amer. Mineral.* 76, 1426-1430.
- Kim, S. J. (1993) Chemical and structural variations in rancieite-takanelite solid solution series: *N. Jb. Miner. Mh.* 233-240.
- Manceau, A., Gorshikov, A. I. and Drits, V. A. (1992a) Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part I. Information from XANES spectroscopy. *Amer. Mineral.* 77, 1133-1143.
- Manceau, A., Gorshkov, A. I. and Drits, V. A. (1992b) Structural Chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction. *Amer. Mineral.* 77, 1144-1157.
- Oswald, J. and Dubrawski, J. V. (1987a) Buserite in a ferromanganese crust from the Southwest Pacific Ocean: *N. Jb. Miner. Abh.* 157, 19-34.
- Oswald, J. and Dubrawski, J. V. (1987b) An X-ray diffraction investigation of a marine 10Å manganate: *Miner. Mag.* 51, 463-466.
- Paterson, E. (1981) Intercalation of synthetic buserite by dodecylammonium chloride: *Amer. Mineral.* 60, 424-427.
- Stahli, E. (1968) *Über Manganate (IV) mit Schichtenstrukturen*: Ph.D. thesis, Universität Bern, 181p.
- Stouff, P. and Boulegue, J. (1988) Synthetic 10-Å and 7-Å phyllo-manganates: Their structures as determined by EXAFS: *Amer. Mineral.* 73, 1162-1169.
- Tejedor-Tejedor, M. I. and Paterson, E. (1979) Reversibility of lattice collapse in synthetic buserite, In: M. M. Mortland and V. C. Farmer (Eds.) *Proc. 6th Intern. Clay Conf.* 1978, Oxford, 501-508.
- Usui, A., Mellin, T. A., Noharo, M., and Yuasa, M. (1989) Structural stability of marine 10Å manganates from the Ogasawara (Bonin) Arc: Implication for low-temperature hydrothermal activity: *Marine Geol.*, 86, 41-56.
- Weast, R. C. (1988) (ed.) *CRC Handbook of Physics and Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, E-46.