

연일층군 이암에서 산출되는 알루미늄 황산염 광물의 결정화학 및 생성 (I): 배사알루미나이트, 하이드로배사알루미나이트 및 메타배사알루미나이트¹⁾

Crystal Chemistry and Paragenesis of Aluminum Sulphates from
Mudstones of the Yeonil Group (I): basaluminite,
hydrobasaluminite, and metabasaluminite

노진환 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University)

요약 : 포항 지역에 분포하는 제3기 연일층군의 이질 퇴적층 내에서 표성 기원의 배사알루미나이트가 변질된 탄산염 결핵체 주변에 국한되어 산출된다. 이 알루미늄 황산염 광물은 약간의 하이드로배사알루미나이트와 함께 백색 점토상의 극미립질 (2-4 μm) 집합체를 이룬다. 하이드로배사알루미나이트는 지표에 노출되면 곧 탈수되어 배사알루미나이트로 비가역적으로 상전이 되고, 가열 처리 (150 $^{\circ}$ ~300 $^{\circ}$ C)되면 메타배사알루미나이트로의 고온상 변화가 이루어진다. 배사알루미나이트는 단사정계로서 $a=14.845\text{\AA}$, $b=10.006\text{\AA}$, $c=11.082\text{\AA}$, $\beta=122.15^{\circ}$ 의 격자 상수 값을 갖고 특징적인 저면 격자 회절선 (001 및 002)을 나타내는 것으로 X-선회절 분석되었다. 또한 시차열 분석 (TG-DTG-DTA)과 고온 X-선회절법 등의 분석 자료에 근거하여, 이 광물이 층상 구조형을 이루고 격자 내에 적어도 3 종류의 물, 즉 (1) 층간수 (9.0 wt%), (2) 결정수 (8.0 wt%), 및 (3) 구조수 (19.0 wt%)가 존재할 것으로 해석했다. EDS, IR, 및 TG-DTG 분석 결과를 토대로 배사알루미나이트의 화학식은 $\text{Al}_5\text{SO}_4(\text{OH})_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로서 새롭게 설정되었다. 배사알루미나이트의 산출 상태와 안정동위원소들 ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$)의 분석 결과는 이 광물이 연일층군의 용기 과정이나 그 이후에 스며든 산도가 높은 민물에 의한 이암의 변질 작용의 산물임을 시사한다. 또한 탄산염 결핵체의 부분적 용해에 의한 Al^{3+} 와 SO_4^{2-} 가 풍부한 산성 공극수의 국지적 중화작용은 이 알루미늄 황산염 광물의 생성의 주요 요인이었던 것으로 해석된다.

ABSTRACT : In Pohang area, basaluminite accompanying a little amounts of hydrobasaluminite, supergenetically occurs as whitish cryptocrystalline (2-4 μm) clay-like aggregates in the vicinity of altered carbonate concretions embedded within mudstones of the Tertiary Yeonil Group. A hydrobasaluminite changed readily into a basaluminite at room temperature in air, and, in turn, into a metabasaluminite when heating to 150 $^{\circ}$ ~300 $^{\circ}$ C. For the basaluminite, a monoclinic unit-cell parameters ($a=14.845\text{\AA}$, $b=10.006\text{\AA}$, $c=11.082\text{\AA}$, $\beta=122.15^{\circ}$) were calculated by X-ray powder diffraction data. Its basal reflections (001 and 002) are characteristic and predominant. In addition, differential thermal analyses (TG-DTG-DT) and high-temperature XRD analyses strongly indicate that the aluminum sulphate mineral has a layer structure and, at least, three types of water, i.e., (1) interlayer water (9.0 wt%), (2) crystal water (8.0 wt%), and (3) structural water (19.0 wt%), may present in its lattice. Based on TG-DTG data combined with EDS and IR analyses, a new chemical formula of $\text{Al}_5\text{SO}_4(\text{OH})_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was given to the basaluminite. Field occurrence and stable isotope data ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{34}\text{S}$) for the basaluminite seem to reflect that it was formed by the leached meteoric solution from surrounding mudstones during or after uplifting. An interaction of the acid solution with

1) 이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비에 의해서 연구되었음.

carbonate concretion and the resultant local neutralization of the fluid rich in Al^{3+} and SO_4^{2-} are major controls on the basaluminite formation.

서 언

일반적으로 알루미늄 황산염 (aluminum sulphates) 광물들은 대부분 풍화 기원의 극미립 광물로서 매우 드물게 산출되는 것으로 알려져 있다. 현재까지 20종이 알려져 있는 알루미늄 황산염 광물군은 조암광물이나 유용한 광물 자원로서의 역할을 기대하기 어렵기 때문에, 단지 광물지재학적 측면에서 일부 학자들에 의해서 산발적으로 연구되어 왔다. 최근에 황 및 산소 동위원소를 이용한 지구 환경 추적에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정에 비추어, 앞으로는 이 알루미늄 황산염 광물군에 대한 관심이 집중될 것으로 예견된다. 그러나 전세계적으로 그 동안 이 광물군에 대한 연구가 너무 미약했던 관계로, 현재 이들의 생성 관계는 물론 결정화학적 측면에서의 이해 정도 등에 있어서 지극히 낮은 수준에 머무르고 있는 실정이다.

알루미늄 황산염 광물의 일종인 배사알루미나이트 (basaluminite)와 이것의 수화 유형인 하이드로배사알루미나이트 (hydrobasaluminite)는 영국의 Northamptonshire 지역의 철광상에서 이질암의 풍화작용의 산물로서 처음 기재되었다 (Bannister and Hollingworth, 1950). 이는 과거에 오랫동안 알로페인 (allophane)으로 잘못 기재되어 왔던 백색의 열극피복상 광물을 X-선회절 분석과 화학분석을 통해서 새롭게 재발견한 것이다. 그 후에 Clayton (1980)은 점토질 퇴적암의 탄산염 결핵체 주변에서 이 알루미늄 황산염 광물들의 산출을 보고하였고, 야외에서의 산출 상태를 근거로 이들의 생성이 풍화작용에 의한 것으로 해석하였다. 또한 그는 X-선회절 분석, 화학분석 및 시차열 분석 (TG-DTA) 등을 통해서 배사알루미나이트에 대한 체계적인 광물 기재를 시도하였다.

일반적으로 하이드로배사알루미나이트는 온도 변화에 매우 민감한 흡수 성향을 갖기 때문에, 실온에서도 탈수되어 배사알루미나이트로 상전이 되

는 것으로 알려져 있다 (Bannister and Hollingworth, 1950; Clayton, 1980). 이 알루미늄 황산염 광물들은 예외없이 극미립의 점토상 결정형으로 산출되는 관계로, 아직 신뢰할만한 결정 구조의 해석이 이루어지지 않았다. 이와 같이 구성 성분들의 결합 유형과 존재 상태가 밝혀지지 않았지만, 과거의 연구자들은 화학분석 결과를 근거로 배사알루미나이트의 화학식이 $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$ (Bannister and Hollingworth, 1950) 또는 $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ (Clayton, 1980)에 해당될 것으로 보고하였다. 이에 비해서 하이드로배사알루미나이트는 훨씬 많은 물을 함유할 것으로 예상되지만, 단일 광물상을 이루며 산출되지 않고 물의 함유도가 매우 불안정하기 때문에, 아직 정확한 화학식을 설정할 수 없고 단지 X-선회절 분석에 의해서만 그 존재가 인정되고 있는 실정이다.

최근에 제3기 연일층군의 이암이나 이암 내의 탄산염 결핵체 주변에서 배사알루미나이트 계열 알루미늄 황산염 광물들이 발견되었다 (노진환, 1994). 필자는 이 논문을 통해서 이 배사알루미나이트 및 하이드로배사알루미나이트의 산출 상태와 화학 조성 및 광물학적 제반 특징을 보고하고자 한다. 또한 결정 구조가 아직 밝혀져 있지 않은 이 변질 광물에 대해서 층상 구조를 이를 개연성과 결정수의 존재 상태 등을 결정화학적 및 열화학적 관점에서 검증하고자 한다.

실험 및 분석 방법

배사알루미나이트의 결정상 감정을 위해서 X-선회절 분석 (XRD)을 시행하였다. 분말법으로 분당 1° 의 주사 속도로 시행하였고 2θ 보정용 표준 물질로서 석영을 사용하였다. 검출된 X-선 회절선의 격자 지수와 격자 상수 값을 구하기 위해서 MSI사의 컴퓨터 프로그램인 Cerius2의 "Powder Indexing"을 이용하였다. 또한 가열 처리에 의한

배사알루미나이트의 고온상 변화를 추적하기 위해서 고온 X-선회절 분석 (High-temperature X-ray diffraction analysis) 장치를 사용하여 분석하였다. 이 실험 과정은 승온율 10°C/min의 조건에서 25°C에서 1000°C까지 진행되었다.

배사알루미나이트의 결정형과 천연 상태의 조직을 파악하기 위해서 주사전자현미경 (SEM) 관찰을 하였다. 이 과정에서 에너지분산형 분광기 (EDS)를 사용하여 배사알루미나이트의 화학 조성을 정성적으로 분석하였다.

적외선흡수분광 (IR) 분석법으로 배사알루미나이트를 구성하는 화학 성분들의 결합 유형을 분석하였다. KBr에 2 wt% 정도의 시료를 섞어 시편을 제작하였고 4000-400 cm⁻¹의 파장 범위에서 분석되었다.

배사알루미나이트의 고온상 변화를 파악하고 가열 과정에서의 기성 성분들 (volatiles)의 이탈 양상과 정도를 측정하기 위해서 시차열분석 (TG-DTG-DT)을 시행하였다. 이 실험은 공기 중에서 10°C/min의 승온율과 실온-1100°C 범위에서 실행되었다. 또한 이 알루미늄 황산염 광물의 기원을 해석하기 위해서, 시차열분석 결과를 토대로 배사알루미나이트로부터 결정수와 SO₃를 추출하여 안정동위원소 (O, D, S) 분석을 하였다. 이 동위원소 분석은 기초과학연구원 연구소에 의뢰하여 수행되었다.

산출 상태 및 공생 관계

포항 지역에 분포하는 제3기 연일층군의 이암 내에 흔히 탄산염 결핵체가 발견된다 (노진환과 우경식, 1997). 배사알루미나이트는 이 탄산염 결핵체 주변에서만 산출되고 결핵체 내에서는 관찰되지 않는다. 특히 구열상 결핵체 (septarian nodule) 근처에서 그 산출이 보다 현저하다. 백색의 점토상을 이루는 이 알루미늄 황산염 광물은 결핵체 주변의 열극이나 결핵체의 연변부를 충전하는 형식으로 산출된다. 야외에서 흔히 교질상의 침철석 및 적철석에 의해서 피복된 양상을 보인다.

배사알루미나이트는 극미립질 (2-4 μm)로 산출



Fig. 1. Scanning electron micrographs of basaluminite: A. Monoclinic platy habit and morphology of well-crystalline basaluminite, B. A poorly-crystalline basaluminite.

되고 쌍정을 이루지 않는 석고 결정과 흡사한 편상 (length/width ratio: 10-15)의 단사 결정체를 이룬다 (Fig. 1A). 경우에 따라 결정 외각이 불규칙하게 만곡된 엽편상 결정형을 이루기도 한다 (Fig. 1B). 주변의 이암 내에서는 흔히 석고가 수반되지만, 배사알루미나이트는 극소량의 단백석과 철의 산화물 내지 수산화물을 함유할뿐 거의 순수한 조성을 나타낸다.

야외에서 밀봉하여 채취된 시료를 수주일 내에

X-선회절 분석하면, 배사알루미나이트 이외에 하이드로배사알루미나이트도 약간 검출된다 (Fig. 2). 그러나 공기중에서 건조되면 며칠 내에 배사알루미나이트로 상전이가 이루어진다. Clayton (1980) 은 영국의 Dorset 지방에서 이 알루미늄 황산염 광물들이 천연 상태로는 하이드로배사알루미나이트로 존재하는 것으로 보고하였다. 그러나 포항 지역에서는 주로 배사알루미나이트의 상태로 부존되는 양상을 보인다.

X-선회절 분석

배사알루미나이트에 대해서 $CuK\alpha_1$ 을 사용하여 $60^\circ (2\theta)$ 까지 X-선회절 분석하므로써 50여개의 회절선들이 검출되었다 (Fig. 2). 대부분의 시료들이 예리한 회절선을 나타내었지만, 포항층에서 채취된 일부 시료는 점토 광물의 회절선처럼 상대적으로 낮은 강도와 첨예도가 낮은 회절선을 보인다 (Fig. 2). 주사전자현미경 관찰에 의하면 이들 사이에 결정형과 입도상의 별다른 차이를 관찰할 수 없다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, 하이드로배사알루미나이트를 약간 수반하는 배사알루미나이트의 X-선회절선들이 실온에서 건조된 것보다 상대적으로 예리하고 높은 강도를 보인다. 따라서 배사알루미나이트의 산출지에 따른 X-선회절선의 첨예도상의 차이는 천연 조건에서의 배사알루미나이트의 수화 및 탈수 정도의 차이에 기인한 것으로 여겨진다.

배사알루미나이트에서 하이드로배사알루미나이트로의 가역적 상전이를 유발시키기 위해서 배사알루미나이트 시료를 물에 산포시킨 후에 X-선회절 분석하였다. 그러나 3일 후에도 하이드로배사알루미나이트로의 상전이는 이루어지지 않았다. 따라서 하이드로배사알루미나이트 → 배사알루미나이트 상전이 과정은 실온에서 야기되는 비가역적 탈수 반응인 것으로 해석된다.

시료의 편향성이 최소화되도록 장착시킨 (un-oriented mounting) 상태에서 배사알루미나이트를 X-선회절 분석하였다. 검출된 회절선을 각보정 표준 물질 (2θ standard)로서 석영을 사용하여 보

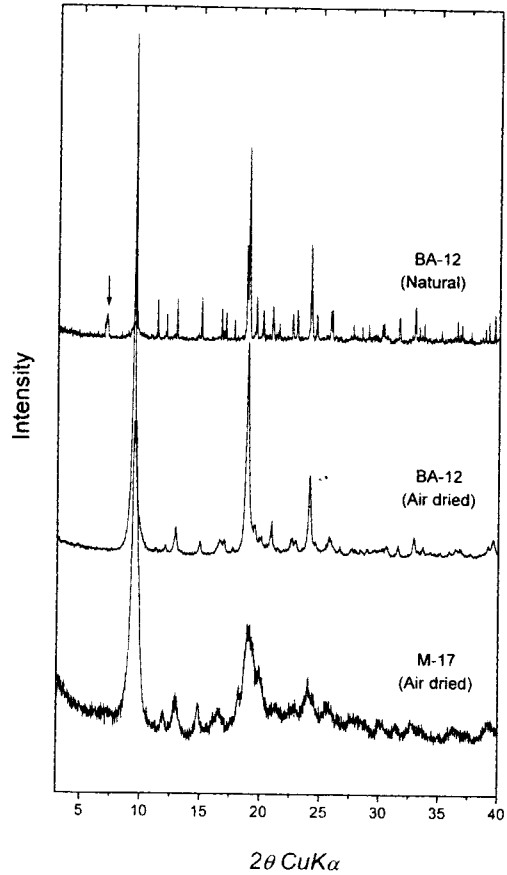


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of basaluminites: Note the arrow indicating 001 reflection of hydrobasaluminite and an increase in the relative intensity of basal spacings in case of oriented mounting.

정한 후에, Cerius2 프로그램 (Powder Indexing)을 이용하여 격자 상수 값을 구하고 회절선들의 지수를 산정하였다 (Table 1). 검출된 53개의 회절선들의 자료를 모든 정계에 대해서 적용하여 시험해 ("trial and error" 방식) 본 결과, 이 배사알루미나이트는 다음과 같은 단사정계 단위포를 갖는 것으로 계산되었다: $a=14.845 \text{ \AA}$, $b=10.006 \text{ \AA}$, $c=11.082 \text{ \AA}$, $\beta=122.15^\circ$. 이 광물이 단사정계의 결정형을 이룬다는 것은 전술한 바와 같이 주사전자현미경 관찰에 의해서도 잘 인지된다. 배사알루미나이트의 회절선들 중에서 (001)에 해당되는

Table 1. X-ray powder data for basaluminite.

<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
0 0 1	9.37	9.383	100	2 1 2	2.919	2.926	11
1 1 0	7.80	7.829	9	-3 2 3	2.916	2.912	11
-201, -111	7.32	7.323	15	-501, -232	2.831	2.834	12
0 1 1	6.84	6.845	18	-2 0 4		2.723	
-2 1 1	5.92	5.911	23	0 3 2		2.719	
2 1 0	5.32	5.322	20	3 2 1	2.717	2.718	20
1 1 1	5.21	5.220	12	1 0 3		2.715	
0 2 0	5.00	5.003	12	4 2 0	2.659	2.661	12
0 0 2	4.69	4.692	72	0 2 3	2.654	2.652	10
-1 2 1	4.53	4.536	28	-432, -521	2.466	2.466	12
-3 1 1		4.418		-602, -523	2.462	2.462	13
0 2 1	4.41	4.415	21	510, -141	2.434	2.436	12
0 1 2	4.24	4.248	18	4 2 1	2.302	2.302	13
-3 1 2		4.144		-1 4 2	2.272	2.273	20
-2 2 1	4.13	4.132	11	-623, -342	2.192	2.192	14
2 1 1	3.93	3.931	15	-713, -624		2.072	
1 2 1	3.87	3.873	17	-2 4 3	2.071	2.071	10
3 1 0	3.86	3.865	18	-143, -134	2.034	2.033	16
-2 0 3		3.691		-151, -701		1.967	
-1 2 2	3.69	3.684	41	422, -225	1.965	1.965	9
-4 0 1	3.61	3.615	17	-6 2 5	1.885	1.886	25
-4 1 2	3.44	3.440	19	052, 143, -335	1.840	1.840	11
0 3 0	3.34	3.336	10	-732, 224, -544, 152	1.771	1.770	11
3 0 1		3.238		-726, -354	1.622	1.622	11
1 3 0	3.23	3.224	11	-833, -806	1.621	1.621	11
3 2 0	3.22	3.212	12	7 3 1	1.452	1.452	9
031, 400	3.14	3.142	10				
0 0 3		3.128					
-413, 311	3.07	3.081	8				
-4 2 2	2.96	2.956	11				
2 3 0	2.95	2.946	14				
-421, 131	2.93	2.930	10				

cell parameters
a : 14.845Å, *b* : 10.006Å, *c* : 11.082Å
 $\beta = 122.15^\circ$,
unit cell volume : 1393.84Å³

9.37 Å (*d*₀₀₁)과 4.69 Å (*d*₀₀₂)이 가장 특징적이고 현저한 회절 강도를 보인다. 또한 편향 장착시 킨 (oriented mounting) 상태에서 이루어진 X-선회절 분석 결과에 의하면, 이 저면 격자 회절선 (basal spacing)들의 회절 강도가 층상 규산염 광물에서 흔히 볼 수 있는 것처럼 상대적으로 증대되는 것으로 나타난다. 이는 배사알루미나이트가 층상 구조 (layer structure)를 갖고 있을 개연성을

강하게 시사하는 것으로 여겨진다.

화학 조성 및 적외선흡수 분광분석

배사알루미나이트는 주위의 물리화학적 조건에 매우 가변적인 승화성 기체 성분들, 즉 H₂O와 SO₂를 많이 함유하기 때문에 화학 분석하기 어렵다. 따라서 이 광물의 구조에 관한 정보 없이, 통상의 습식

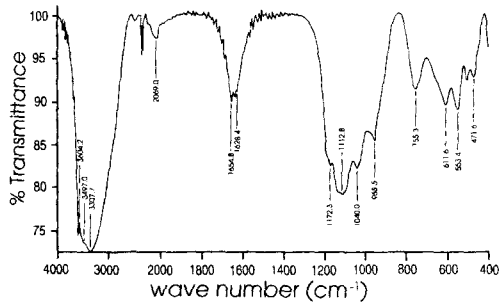


Fig. 3. Infrared spectra of basaluminite.

분석 결과에 의거하여 Bannister and Hollingworth (1950)에 의해서 제시된 배사알루미나이트의 화학식 (즉, $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$)은 적어도 이들 승화성 성분들의 광물 내에서의 존재 형식에 있어서는 아직 검증되지 않았다.

배사알루미나이트가 주로 Al, S, 그리고 O로 구성되는 단순 조성을 이룬다는 사실은 전자현미경상에서 에너지분산형 분광기 (EDS)로 성분 분석하는 과정에서 인지된다. 이 성분들 이외에 Si과 Fe도 미량 검출된다. 이 성분들은 배사알루미나이트에 극미량 수반되는 불순 광물인 침철석 등으로부터 유래된 것으로서 배사알루미나이트의 조성과는 무관한 것으로 여겨진다. 결정화학적으로 잘 알려져 있지 않은 이 광물의 화학식을 결정하기 위해서는, 분석된 Al, S, 및 H_2O 의 결합 유형 및 존재 상태에 대한 검증이 전제되어야 할 것이다.

배사알루미나이트를 구성하는 화학 성분들의 화학적 결합 유형을 파악하기 위해서 우선 적외선흡수 분광분석 (IR)을 시행하였다 (Fig. 3). Al-황산염 광물들 중에서 알루노젠 ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), 알루미나이트 ($Al_2SO_4(OH)_4 \cdot 7H_2O$) 등에 대해서는 적외선흡수 분광분석에 관한 연구가 시행된 바 있으나 (Moenk, 1962, 1966; Omori and Kerr, 1963), 배사알루미나이트에 대해서는 아직 이루어지지 않았다. 포항 배사알루미나이트에서 OH와 H_2O 의 함유 정도와 관련된 적외선 흡수대는 3600 cm^{-1} (stretching), 3400 cm^{-1} (stretching), 1630 cm^{-1} (bending), 그리고 750 cm^{-1} (bending) 부근에서 형성된다. 또한 이 광물이 Al을 함유하는

황산염 화합물이라는 사실을 지지하는 SO_4^{2-} 의 ν_3 흡수대가 1130 cm^{-1} 과 1110 cm^{-1} 를 정점으로 폭이 넓게 형성되고 ν_4 자리의 흡수대는 610 cm^{-1} 부근에서 나타난다. 그러나 사면체 이온 구조 (site symmetry: C_1)를 이루는 SO_4^{2-} 의 4개의 진동 자리 (vibration site)중에서 ν_1 와 ν_2 흡수대는, Ross (1974)가 황산염 광물의 적외선 흡수대의 일반 성향으로서 보고한 바와 같이, 이 배사알루미나이트에서도 인지되지 않았다.

시차열 분석과 광물 화학식

배사알루미나이트의 열화학적 성향을 해석하고 승화성 성분들의 조성을 분석하기 위해서, 공기 중에서 시차열분석 (TG-DT-DTG)하였다 (Fig. 4). 분당 10°C 의 승온율로 1100°C 까지 가열시킨 이 실험에서 배사알루미나이트는 5개의 특징적인 반응대, 즉 DTA (Differential Thermal Analysis) 분석 곡선상의 온도로서 98° , 136° , 178° , 330° , 및 930°C 에서 흡열 반응대를 나타내었다. 이미 보고된 알루미늄 광물들에 대한 DTA 분석 자료에 의하면 (Todor, 1976; August, 1991), 이 광물이 알루미늄의 수산화 및 황산염 화합물을 이루고 있음을 알 수 있다. 즉, 수산화기 및 황산염기 이탈과 연관된 특징적인 흡열 반응대의 형성이 각각 330° 및 930°C 에서 나타난다 (Fig. 4). 200°C 까지 연이어서 이루어지는 3개의 흡열 반응대는 흡착수 및 결정수의 이탈과 이에 따른 상변화와 연관된 것으로서, Clayton (1980)이 제시한 자료와 온도 위치 상으로는 약간 차이를 보이지만 전체적인 흡열 양상은 일치한다.

TG 분석 과정에서의 중량 감소 추이의 변화는 (1) 광물 내의 H_2O 의 탈수 단계 ($40^\circ\sim 250^\circ\text{C}$), (2) 수산화기 이탈에 따른 탈수 단계 ($250^\circ\sim 450^\circ\text{C}$), 및 (3) SO_3 이탈에 따른 탈황 (desulferation) 단계 ($800^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$)로 구분된다 (Fig. 4). DTG (Derivative Thermogravimetry)상의 반응 온도에 의거하여 각 반응대에서의 중량 감소량을 측정하면, (1), (2), 및 (3)의 반응대가 각각 17.0, 19.0, 및 15.2 wt%로서 기록되었다. 탈황 반응

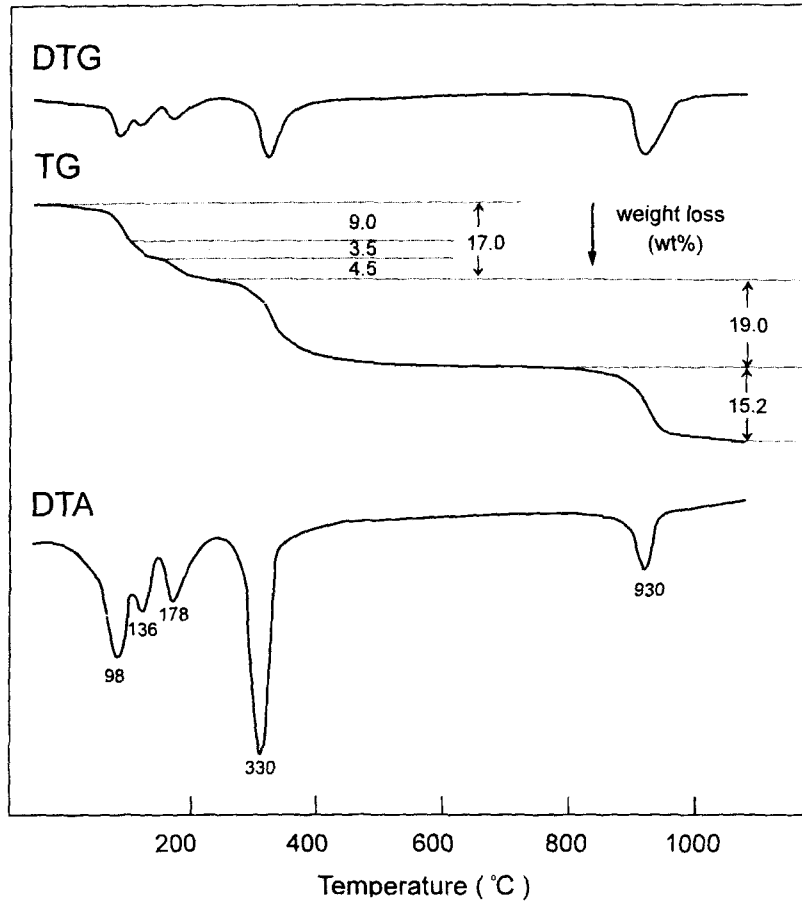


Fig. 4. TG-DTG-DTA patterns of basaluminite and its weight loss illustrated in the TG curve.

이후에도 남아 있는 중량 (48.8 wt%)을 Al_2O_3 로 간주하면, 이 광물의 조성은 $2.5Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 10.5H_2O$ 에 해당되는 것으로 계산된다. 이와 같은 조성치를 토대로 이 배사알루미나이트의 화학식은 $Al_5SO_4(OH)_{13} \cdot 4H_2O$ 로서 설정되었다. 이는 보고된 배사알루미나이트의 화학식, 즉 $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 5H_2O$ (Bannister and Hollingworth, 1950)이나 $Al_4SO_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ (Clayton, 1980) 보다 Al의 상대적인 함유비가 높다. 다른 지역에서 산출된 배사알루미나이트는 석고 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)를 흔히 수반하지만, 전술한 바와 같이, 포항 지역의 배사알루미나이트는 이를 거의 수반하지 않고 비교적 순수한 단일 광물 조성을 이룬다. 또한 승화성 성분을 많이 함유하는

이와 같은 알루미늄 황산염 광물에 관한한, TG 분석법이 다른 지역의 배사알루미나이트에 적용된 일반 습식 분석법이나 X-선분광 분석법 (X-ray spectrometry)보다 상대적으로 정밀할 것으로 여겨진다.

열화학적 거동 및 고온상 변화

배사알루미나이트의 탈수 반응은 점토 광물류를 비롯한 기타 다른 함수 광물들보다 훨씬 복잡한 양상을 나타낸다. (OH)기 이탈 반응을 제외하고도 200°C까지의 승온 과정에서 세번에 걸친 뚜렷한 흡열 반응대들이 인지된다. TG-DTG 분석 곡선에

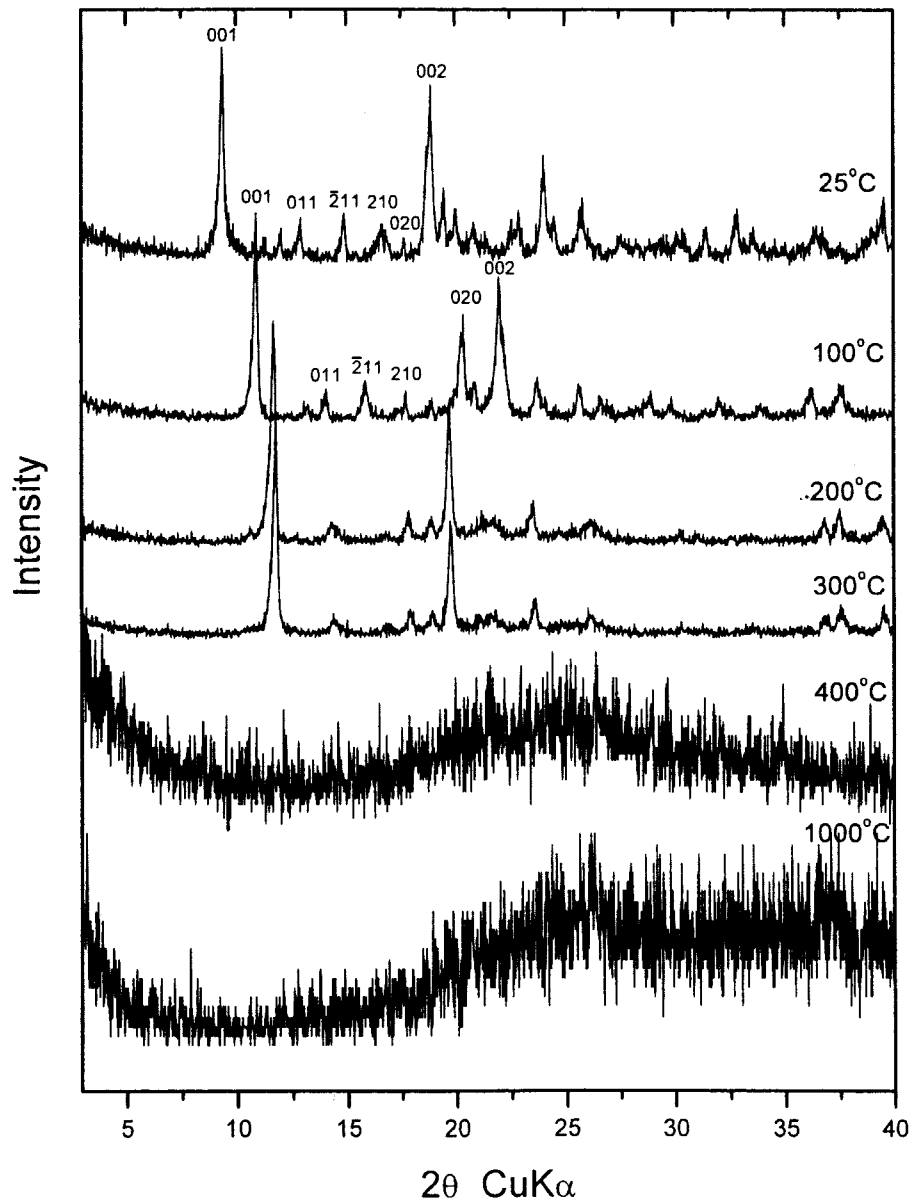


Fig. 5. High-temperature X-ray diffraction patterns of basaluminite at a heating rate of 10°C/min; Note the drastic contraction of basal spacings and the appearance of metabasaluminite phase at 100°C and 200°C, respectively.

서 인지되는 바와 같이, 이 광물은 전체적으로 매우 완만한 구배의 탈수 반응과 200°C까지 총 17.0 wt%의 탈수량을 보인다. 98°C에서 정점을 이루는 첫번째 탈수 반응은 스멕타이트 (smectite)에서

볼 수 있는 층간수 (interlayer water)의 이탈 반응과 유사하다. 그러나 두번째 및 세번째 탈수 반응들은 DTG 곡선상에서 인지되는 바와 같이 보다 완만한 구배의 탈수 반응, 즉 소위 불석수 (zeolitic

water)와 유사한 탈수 성향을 나타낸다. 이와 같은 복합적인 H₂O의 탈수 현상은 배사알루미나이트의 구조적 특성과 연관이 될 것으로 생각되지만, 이 광물의 구조가 밝혀져 있지 않은 상황에서는 정확히 해석하기 어려운 실정이다. 단지 이 탈수 현상은 배사알루미나이트가 층상 구조형을 이루고 있을 개연성과 Al(OH)₄ 층간 이외에도 H₂O를 내포할 수 있는 구조적 공간이 자리함을 강하게 시사한다.

이와 같은 탈수 반응과 보다 고온에서의 중량 감소 반응의 의미를 파악하기 위해서 시차열 분석의 경우와 같은 승온율 (10°C/min)로 가열시키면서 고온 X-선회절 분석을 하였다 (Fig. 5). 100°C에서 정치시켜 분석한 자료에 의하면, 이 배사알루미나이트의 001 회절선들, 즉 d_{001} 의 경우에는 9.37 Å에서 8.13 Å으로, d_{002} 는 4.69 Å에서 4.04 Å으로 각각 회절 값이 줄었다. 또한 실온에서 회절 강도가 비교적 약했던 d_{020} 이 100°C의 조건에서는 그 회절 강도가 크게 증대되는 특징이 있다. 그러나 각 회절선들이 약간씩 위축된 상태이기는 하지만, 전반적으로 100°C의 조건에서도 실온에서의 회절선들이 유지되는 양상을 보인다. 100°C의 가열 조건에서의 이와 같은 회절선들의 변화는 층상 구조형을 갖는 점토 광물류에서 볼 수 있는 열적 거동으로서 새로운 결정상의 생성으로 볼 수는 없을 것으로 생각된다. 따라서 100°C까지의 가열 과정에서 이루어지는 탈수 현상은 주로 층상수의 이탈로서 해석된다. 이에 비해서 200°C에서의 X-선회절 결과는 새로운 고온상의 출현을 지시한다. 저면 격자 회절선들, 즉 d_{001} 을 비롯한 배사알루미나이트의 주요 회절선들이 없어지고 새로운 회절선들이 검출된다. 이 고온상의 특징적인 회절선들로서 7.58 Å, 4.50 Å, 및 3.78 Å 등이 검출된다. 그러나 검출된 회절선들의 숫자가 적고 몇 개를 제외하고는 회절 강도도 현격히 감쇄되어 격자 지수를 부칠 수 없었다. Hollingworth와 Bannister (1950)에 의해서 메타배사알루미나이트 (metabasaluminite)라고 불리워졌던 이 고온상은 300°C까지는 약간의 격자 수축을 수반하지만 그 구조형이 그대로 유지되는 것으로 나타난다. 이 고온상이 층상 구조형을

이루고 있는지 혹은 전혀 다른 구조형을 이루는지는 불확실하지만, 100~200°C 범위에서 야기되는 완만한 구배의 탈수 반응은 새로운 결정상을 유발하는 것으로 해석된다. 따라서 이와 같은 열적 거동을 수반하는 광물 내의 물은 불석수라기 보다는 결정수 (crystal water)로 해석하는 것이 타당할 것으로 여겨진다.

비정질의 상태를 시사하는 400°C에서의 X-선회절 양상은 이 광물의 격자 구조가 완전히 붕괴된다는 사실을 명백히 지시한다. 따라서, Foldvari (1991)가 가열 실험을 통해서 정립한 함수광물 체계에 의하면, 330°C에서 정점을 이루는 (OH)기의 이탈 반응은 일종의 구조수 (structural water)의 이탈 과정으로 간주될 수 있다. 알루미늄 수산화 광물들의 탈수산화기 반응 (dehydroxylation)은 집사이트 (gibbsite, Al(OH)₃)의 경우에는 310~350°C 범위에서 나타나는데 비해서, 보에마이트 (boehmite, γ -AlO(OH))와 다이아스포아 (diaspore, α -AlO(OH))는 490~580°C의 범위에서 야기되는 것으로 알려져 있다 (Todor, 1976). 따라서 배사알루미나이트의 (OH)기 이탈 온도 (330°C)는 이 광물이 기본적으로는 집사이트와 같이 Al(OH)₃의 이중 층상 구조 (double sheet)를 이룰 개연성을 강하게 시사하는 것으로 여겨진다. 한편 탈황 반응 (930°C) 직후의 온도인 1000°C에서의 회절선에서도 (OH)의 이탈에 의한 비정질의 상태가 그대로 유지되는 것으로 나타난다. 400°C의 경우와 비교해서 35-40°의 2 θ 범위에서 미약한 회절선이 감지되지만, 아직 Al₂O₃의 소결상 (sintering phase)은 생성되지 않은 것으로 해석된다.

생성 관계

연일층군 내의 탄산염 결핵체들은 해성층에만 국한하여 퇴적 직후에 형성된 것으로 최근에 알려진 바 있다 (노진환과 우경식, 1997). 또한 이 중에서 구열상 결핵체는 퇴적층의 용기 이후에 야기된 민물에 의한 변질 작용의 결과로 형성된 것이다. 이와 관련하여 배사알루미나이트가 주로 구열상 결핵체 주변에서 산출된다는 사실은 이 광물의 성인과

Table 2. Stable isotope data (in permil, ‰) for basaluminite.

Sample No	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta \text{D}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{34}\text{S}$
BA-12	11.2	-59	-15.8

관련하여 시사하는 바가 클 것으로 생각된다. 배사알루미나이트가 탄산염 결핵체의 내부나 열극에서 발견되지 않고 그 주변부에만 국한되고 이 광물이 수반되는 결핵체들은 흔히 외연부를 따라 산화대를 형성한다. 이는 이 광물이 결핵체의 형성 및 성장 과정에서 생성된 것이 아니라 변질되는 시기에 생성되었음을 지시한다.

배사알루미나이트의 기원을 해석하기 위해서 DTA 실험 결과를 토대로 H_2O 와 SO_3 를 추출하여 안정동위원소 (O, D, S) 분석을 시행하였다 (Table 2). 이 광물의 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ (11.2)와 $\delta \text{D}_{\text{SMOW}}$ (-59) 자료는 Taylor (1974)에 의해서 정립된 고령석 분화선 (kaolinite line)과 민물 분화선 (meteoric line)의 중간 지점에 놓인다. 이는 Lawrence and Taylor (1971, 1972)가 제시한 현생 풍화 토양의 영역보다도 민물 분화선에 치우친 값에 해당된다. 배사알루미나이트의 동위원소 분화 관계가 아직 알려지지 않은 관계로 엄밀한 해석은 불가능 실정 이지만, 이와 같은 산소 및 수소 동위원소 자료는 이 광물의 민물 기원 (meteoric origin)을 뒷받침 하는 것으로 생각된다. 황산염 광물들의 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 퇴적 심도에 따라 일률적으로 + 값을 가지면서 증가하는 경향이 있고 단지 지표에서 수 cm 내지 수십 cm 깊이 내에서만 최저 -24.6 ‰의 값을 보이는 것으로 알려져 있다 (Hartmann and Nielsen, 1969). 따라서 이 배사알루미나이트의 $\delta^{34}\text{S}$ 값 (-15.8 ‰)은 이 광물이 표성 기원 (supergenic origin)에 의해서 생성되었음을 시사하는 것으로 여겨진다.

연일층군의 매몰 후의 용기 과정 내지 용기 후에 산소가 풍부한 민물의 유입은 공극수의 pH 저하를 유발하여 탄산염 결핵체의 변질, 즉 산화대의 형성이나 구열상 결핵체의 형성을 조장한 것으로 보고

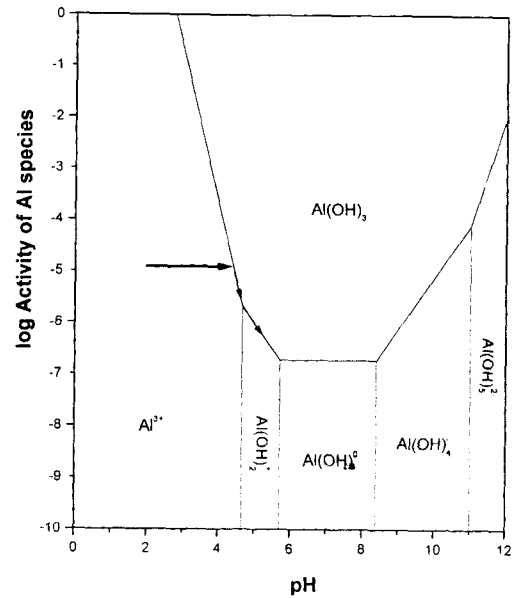


Fig. 6. A solubility diagram of gibbsite modified from the data of Faure (1991): Arrows schematically indicate a possible reaction pathway illustrating basaluminite formation.

된 바 있다 (노진환과 우경식, 1997). 이와 같은 민물의 유입과 산화 조건의 형성은 결핵체의 모양을 이루는 이질 퇴적암류 (이암이나 세일) 내에 Al^{3+} 와 SO_4^{2-} 이 풍부한 용액의 조성을 가능하게 했을 것으로 추론된다. 또한 산도가 높은 이 용액은 이질 퇴적층을 거치는 과정에서 탄산염 결핵체를 용해·변질시켰을 것으로 생각된다. 이와 같은 산도가 높은 공극수와 탄산염 결핵체와의 용해·변질 작용의 결과로, 용액 내의 수소 이온 농도가 점차 낮아지면서 결과적으로 용액의 pH는 점차 증가하게 된다. 탄산염 결핵체 주변에서의 공극수의 국지적인 pH 증가는, Fig. 6에 도시한 바와 같이, 필연적으로 중성의 조건에서 황산염기와 함께 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 과포화 상태를 조장하고, 그 결과 이 알루미늄 황산염 광물이 침전된 것으로 해석된다. 이와 같은 탄산염 결핵체의 용해에 의한 공극수 pH의 국지적 중화에 의한 배사알루미나이트의 생성 메카니즘은 이 광물이 구열상 결핵체같은 민물에 의해서 변질

된 탄산염 결핵체 주위에서만 발견된다는 사실과도 잘 부합되는 것으로 생각된다. 그러나 이 광물이 하이드로베사알루미나이트와 함께 침전하는지 혹은 일단 하이드로베사알루미나이트로 침전된 후에 2차적으로 베사알루미나이트로 탈수·변질되는 것 인지는 아직 정확히 가늠할 수 없다. 이에 대한 해석은 최근에 조성된 노두에서 상당한 깊이로 파헤치거나 시추하는 과정에서 얻어지는 보다 신선한 시료를 대상으로 연구해야 가능할 것으로 여겨진다.

결 언

이 연구를 통해서 밝혀진 사실과 베사알루미나이트에 대한 새로운 기재 사항들을 간추리면 다음과 같다.

1. 연일층군의 이질 퇴적층 내의 변질된 탄산염 결핵체, 특히 구열상 결핵체 주변에서 베사알루미나이트가 하이드로베사알루미나이트와 함께 점토상을 이루며 소규모로 산출된다. 이 알루미늄 황산염 광물은 극소량의 단백석과 철의 산화 및 수산화물을 함유하며 극미립 (2-4 μm)의 편상 결정질 집합체를 이룬다.

2. 베사알루미나이트는 저면 격자의 발달이 현저한 X-선회절 양상을 나타낸다. 또한 이 광물은 단사정계를 이루는 것으로 해석되었고 격자 상수 값은 $a=14.845\text{\AA}$, $b=10.006\text{\AA}$, $c=11.082\text{\AA}$, $\beta=122.15^\circ$ 로서 계산되었다.

3. 하이드로베사알루미나이트는 실온에서 쉽게 탈수되어 베사알루미나이트로 비가역적 상전이 된다. 또한 베사알루미나이트는 100 $^\circ\text{C}$ 까지 가열하는 과정에서 저면 격자들의 수축이 점진적으로 진행되지만, 그 이후의 온도에서는 136 $^\circ\text{C}$ 와 178 $^\circ\text{C}$ 에서 2번에 걸친 완만한 탈수 작용을 거쳐 200 $^\circ\text{C}$ 에 이르러 메타베사알루미나이트로의 고온상 변화를 유발한다. 이 고온상은 300 $^\circ\text{C}$ 까지는 유지되지만, 330 $^\circ\text{C}$ 를 정점으로 하는 탈수산기 반응에 의해서 구조가 붕괴되어 비정질로 변화되는 열화학적 거동을 나타낸다.

4. 베사알루미나이트에 대한 IR 및 TG-DTG 분

석 결과는 이 광물 내에 (1) 층간수, (2) 결정수, 및 (3) 구조수 형태의 H₂O와 (OH)가 존재한다는 사실을 지시한다. EDS와 IR에 의한 정성분석 결과와 TG 분석치를 토대로 베사알루미나이트의 화학식은 Al₅SO₄(OH)₁₃·4H₂O로서 계산되었다. 판상의 결정형, 특징적인 저면 격자 회절선, 및 층간수 성향의 초기 탈수 반응 등과 같은 제반 열화학적 특징들은 이 광물이 층상 구조형을 이루고 있음을 시사한다.

5. 베사알루미나이트는 연일층군이 용기되는 과정에서 이루어진 민물에 의한 표성 기원의 변질작용에 의해서 생성되었다. 탄산염 결핵체의 용해·변질은 주위의 이질 퇴적암에서 조성된 산성 용액의 국지적 중화작용을 야기시키고, 그 결과 Al³⁺와 SO₄²⁻의 과포화가 조장됨으로서 이 알루미늄 황산염 광물이 침전된 것으로 해석된다.

사 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 연구비에 의해서 연구되었다. 또한, 이 논문 발행에 도움을 준 강원대학교 자원개발연구소에도 감사한다. 이 연구에 필요한 동위원소 분석을 대행해준 서울대학교의 이인성 교수와 기초과학지원연구소의 이광식 박사께 감사한다. 또한 이 논문 작성을 위한 각종 분석과 자료 정리를 도와준 강원대학교 대학원생 최우일을 비롯한 광물학 교실의 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

- 노진환, 우경식 (1997) 연일층군 탄산염 결핵체의 산출 상태, 광물상 및 생성. 지질학회지, 33, 210-219.
- August, C. (1991) The determination of hydrated sulphates in the weathered crystalline rocks by means of thermal analysis. In: Smykatz-Kloss, W. and Warne, S.S. (Eds.) Thermal Analysis in the Geosciences. Springer-Verlag.

- Berlin, 102-114.
- Clayton, T. (1980) Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineral. Mag.*, 43, 931-937.
- Faure, G. (1991) Principles and Applications of Inorganic Geochemistry. Macmillan Publ. Co., New York, 626 p.
- Foldvari, M. (1991) Measurement of different water species in minerals by means of thermal derivatography. In: Smykatz-Kloss, W. and Warne, S.S. (Eds.) Thermal Analysis in the Geosciences. Springer-Verlag, Berlin, 84-100.
- Hartmann, M. and Nielsen, H. (1969) ^{34}S Werte in rezenten Meeressedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sediment profile aus der westlichen Ostsee. *Geol. Rundschau*, 58, 621-655.
- Hollingworth, S. E. and Bannister, M. A. (1950) Basaluminite and hydrobasaluminite, two new minerals from Northamptonshire. *Mineral. Mag.*, 29, 1-17.
- Lawrence, J. R. and Taylor, H. P., Jr. (1971) Deuterium and oxygen-18 correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 993-1003.
- Lawrence, J. R. and Taylor, H. P., Jr. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, 1377-1393.
- Moenke, H. (1962) *Mineralspektren*, I. Akademie-Verlag, Berlin.
- Moenke, H. (1966) *Mineralspektren*, II. Akademie-Verlag, Berlin.
- Omori, K. and Kerr, P. F. (1963) Infrared studies of saline sulphate mineral. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 74, 709-734.
- Ross, S. D. (1974) Sulphates and other oxyanions of Group VI. In: Farmer, V. C. (Ed.) *The Infrared Spectra of Minerals*. Miner. Soc., Adlard & Son Ltd., 423-444.
- Taylor, H. P., Jr. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, 69, 843-883.
- Todor, D. N. (1976) Thermal analysis of minerals. Abacus Press, Tunbridge Wells, Kent, 256 p.