

연일층군 이암에서 산출되는 알루미늄 황산염 광물의 결정화학 및 생성 (II): 알루나이트-할로이사이트

Crystal Chemistry and Paragenesis of Aluminum Sulphates from Mudstones of the Yeonil Group (II): Alunite-halloysite

노진환 (Jin Hwan Noh)* · 최진범 (Jin Beom Choi)**

*강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, E-mail: jhnoh@cc.kangwon.ac.kr)

**경상대학교 지구환경과학과

(Department of Earth and Environmental Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701)

요약: 알루나이트는 포항 지역의 제3기 연일층군의 이암 층내의 탄산염 결핵체 주변에서 할로이사이트와 함께 극미립 변질물 (1-2 μm)로서 산출된다. 알루나이트는 정육면체와 유사한 능면체 결정형을 이루고 침상 내지 단주상의 할로이사이트와 밀접한 공생관계를 이룬다. X-선회절 분석에 의해서 이 알루나이트는 $a=6.9879(1)\text{\AA}$, $c=17.2327(4)\text{\AA}$, $V=728.75(3)\text{\AA}^3$ 의 격자상수 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. X-선형광 분석 및 전자현미분석을 통한 화학분석 결과와 리트벨트 법에 의해서 계산된 자리 점유율을 토대로 설정된 이 알루나이트의 화학식은 $(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})(\text{Al}_{2.55}\text{Fe}^{3+}_{0.45})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 으로서, 나트로알루나이트 단성분을 6-7 mole% 정도 함유하는 것으로 분석되었다. 또한 시차열분석 (TG-DTG-DTA)을 통해서 알루나이트의 승화성 성분들 (H_2O 와 SO_3)의 존재와 함유 정도를 조사하였고, 고온X-선회절분석을 병행하여 이 광물의 OH 기의 이탈 반응 (520 $^\circ\text{C}$)과 고온상로의 전이 반응 (600 $^\circ\text{C}$ 및 700 $^\circ\text{C}$)을 감정하였다. K/Ar 법으로 측정된 알루나이트의 생성 연대 (0.342 ± 0.008 Ma)와 안정동위원소들의 분석 결과 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = -1.7\text{‰}$, $\delta \text{D}_{\text{SMOW}} = -31\text{‰}$, $\delta^{34}\text{S} = -10.8\text{‰}$)는 이 알루미늄 황산염 광물이 연일층군의 용기 이후에 야기된 민물의 유입에 의한 표성기원의 변질작용의 결과로 생성되었음을 지시한다. 알루나이트+할로이사이트 공생군의 침전은 이암 내에서 조성된 강산성 (pH=2-3)의 알루미늄 황산염 용액이 탄산염 결핵체를 만나 반응하여 pH가 국지적으로 증가되어 (pH=4) 과포화되는 과정에 의해서 야기되었다. 컴퓨터를 이용한 Al^{3+} 의 포화 지수에 관한 화학적 평형 모델링 실험 결과, 알루미늄 황산염 용액으로부터의 알루나이트와 할로이사이트의 침전은 pH=4 및 $a_{\text{SO}_4^{2-}}=10^{-4}\text{M}$ 조건에서 K^+ 과 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 의 농도가 10^{-4}M 이상 유지되어야 가능한 것으로 밝혀졌다.

주요어: 알루나이트, 할로이사이트, 리트벨트, 표성변질, 민물, 이암, 컴퓨터 모델링

ABSTRACT: Alunite is found as cryptocrystalline alteration products (1-2 μm) in the vicinity of carbonate concretions embedded in the mud-rocks of the Tertiary Yeonil Group, Pohang area. Alunite occurs as cube-like rhombs and is intimately associated with acicular to tube-like halloysite. Unit cell dimensions of the alunite were determined to be as follows by X-ray diffraction analysis: $a=6.9879(1)\text{\AA}$, $c=17.2327(4)\text{\AA}$, $V=728.75(3)\text{\AA}^3$. A chemical formula of the alunite was calculated on the basis of combined chemical analyses by XRF and EPMA with site occupancies of cations by Rietveld refinement method: $(\text{K}_{0.94}\text{Na}_{0.06})(\text{Al}_{2.55}\text{Fe}^{3+}_{0.45})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Natroalunite composition in the alunite was determined to be 6-7 mole%.

Volatile components such as H₂O and SO₃ in the alunite were checked by differential thermal analyses (TG-DTG-DTA), and the thermal reactions of dehydroxylation (520 °C) and phase transitions (600 °C and 700 °C) were identified by a high-temperature XRD method. Stable isotope analyses ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = -1.7\text{‰}$, $\delta \text{D}_{\text{SMOW}} = -31.0\text{‰}$, $\delta^{34}\text{S} = -10.8\text{‰}$) for the alunite and its K/Ar age ($0.342 \pm 0.008 \text{ Ma}$) indicate that the aluminum sulfate mineral was formed as a result from the supergene alteration caused by an infiltration of meteoric water into mudstones after uplifting of the Yeonil Group. A formation of acidic (pH=2-3) aluminum-sulfate solution and the subsequent interaction with carbonate concretion in the mudstone obviously caused an increase in pH (pH=4) and resultantly favored precipitation of alunite together with halloysite. Based on a computer simulation for chemical equilibrium modelling of Al³⁺ species, chemical controls of the fluid on the formation of alunite and halloysite were determined. At fixed conditions of pH=4 and $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-4} \text{ M}$, it requires the fluid activities of K⁺ and Si(OH)₄ higher than 10⁻⁴ M for the coprecipitation of alunite and halloysite.

Keyword : alunite, halloysite, Rietveld, supergene alteration, meteoric water, mudstone, computer modelling

서 언

알루나이트 (alunite, KAl₃(SO₄)₂(OH)₆)는 알루미늄 황산염 광물들 중에서 가장 흔히 산출되는 광물로서, 특히 열수작용이나 표성 (supergene) 기원의 황산성 용액의 활동이 원활한 화산암 지역에서 많이 산출되는 것으로 알려져 있다 (Hemeley *et al.*, 1969; Nordstrom, 1981). 근래에 이르러 알루나이트는 석회동굴의 생성, 금속광상의 표성변질, 및 산성폐수 및 토양에서의 알루미늄 거동과 관련하여 그 중요성이 부각되고 있다 (Hill and Forti, 1986; Rye *et al.*, 1992; Hill, 1995; Polyak and Güven, 1996; Sposito, 1996). 전형적인 변질광물로 산출되는 알루나이트는 화학조성상 안정동위원소 분석 (O, H, S)과 절대연령 측정 (K)이 가능하기 때문에 광상 및 석회동굴 성인 등과 관련하여 유용한 많은 자료와 정보를 가져다준다. 특히 석회동굴에서 풍화잔류물로서 발견되는 알루나이트는 석회동굴의 성인과 생성시기를 밝히는데 중요한 단서를 제공하는 것으로 알려져 있다 (Rye *et al.*, 1992; Polyak and Güven, 1996). 석회동굴에서 알루나이트는 흔히 할로이사이트 (halloysite)와 함께 산출되는 것으로 보고되었다 (Davies and Moore, 1957; Hill, 1987; Polyak and Güven, 1996). Polyak and Güven (1996)은 석회동굴 내에서의 알루나이트+할로이사이트의 산출상의 특징을 근거로 이 광물상이 주위 퇴적층에서 유래된 점토광물 (smectite)이 황산성

환경하에서 이차적으로 변질되어 생성된 것으로 유추하였다. 그러나 알루나이트-할로이사이트 광물상이 석회동굴에 한정되어 산출되는 이유와 그 생성 과정의 해석이 아직 명확히 이루어지지 못한 상태이다.

우리 나라 제3기 연일층군의 이암에서 알루미늄 황산염 광물의 일종인 배사알루미나이트 (basaluminite, Al₃SO₄(OH)₁₃·4H₂O)가 퇴적층 용기 이후의 표성기원 변질광물로서 보고된 바 있다 (노진환, 1998). 최근에 이와 유사한 산출 상태를 보이는 또 다른 알루미늄 황산염 광물인 알루나이트가 할로이사이트와 함께 연일층군의 상부층군에서 발견되었다. 석회동굴이 아닌 곳에서 알루나이트-할로이사이트 광물상은 국내외적으로 아직 보고된 바 없다. 이 논문을 통해서 필자들은 우선 제3기층에서 처음으로 발견된 알루나이트의 산출상태, 광물학적 및 광물화학적 특징을 밝히고자 한다. 또한 극미립으로 산출되는 이 광물에 대해서 리트벨트 (Rietveld) 법으로 결정화학적 해석을 시도하였다. 이와 아울러 알루나이트의 안정동위원소 분석, 연대측정, 및 알루미늄-황산염 계의 평형 모델링에 관한 모의 실험을 통해서 알루나이트-할로이사이트 광물상의 생성 환경 및 조건에 대한 지구화학적 해석을 추구하고자 한다.

실험 및 분석 방법

알루나이트와 할로이사이트의 결정형과 천연

상태의 조직을 파악하기 위해서 주사전자 현미경 (SEM) 관찰을 시행하였다. 이 과정에서 에너지분산형 분광기 (EDS)를 사용하여 알루미나이트와 할로이사이트의 화학 조성을 정성적으로 분석하였다. 알루미나이트+할로이사이트 광석 단위의 주요원소들의 조성을 알기 위해서 X-선형 광분석 (XRF) 및 플라즈마유도방출분광분석 (ICPS)을 시행하였다. 알루미나이트 광물 단위의 화학조성은 15 kV 및 2.0 nA 조건하에서 전자현미분석 (EMPA)을 시행하여 구해졌다.

리트벨트 구조해석 (Rietveld, 1967, 1969)에 사용되는 고분해능 X-선분말회절 분석은 SIMENS D5005 기종을 사용하였다. 시료는 최진범 외 (1995)의 방식으로 준비하였으며, X-선회절은 40 kV, 45 mA 조건하에서 흑연 단색화 장치에 의한 $\text{CuK}\alpha$ 파장 ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1.54443 \text{ \AA}$)을 사용하여 단속적인 주사방식 (step-scanning)으로 회절 값을 기록하였다. 가변 슬릿 (v6)을 사용하여 입사 및 회절된 X-선을 정제하였고 수광슬릿 (receiving slit)은 0.05° 로 하였다. 0.02° (2θ)의 주사간격과 20 초의 주사시간 조건에서, $5-120^\circ$ (2θ) 구간에 걸쳐서 총 5,751개의 회절선 자료들이 얻어졌다. 리트벨트 구조해석에는 DBW9006PC (Sakhivel and Young, 1992) 소스 코드를 32비트 PC용으로 변환한 WYRIET 버전 3.0 (Schneider, 1993) 프로그램이 사용되었다.

알루미나이트의 고온상 변화를 파악하고 가열 과정에서의 기성 성분들 (volatiles)의 이탈 양상과 정도를 측정하기 위해서 시차열분석 (TG-DTG-DT)을 시행하였다. 이 실험은 공기 중에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온율과 실온- 1100°C 범위에서 실행되었다. 알루미나이트의 생성환경과 조건을 파악하기 위해서, 기초과학지원연구소에 의뢰하여 시차열분석 결과를 토대로 알루미나이트의 안정 동위원소 (O, D, S) 분석을 수행하였다. 또한 알루미나이트의 생성 시기를 정하기 위해서 기초과학지원연구소에 의뢰하여 K/Ar법으로 알루미나이트의 절대연령 측정을 시도하였다. 알루미나이트, 할로이사이트, 및 배사알루미나이트 간의 생성관계를 해석하기 위해서 pH 변화에 따른 각 광물상의 포화지수 (saturation index)의 상관관계를 해석하기 위해서 MINEQL+™ 프로그램 (Schecher and McAvoy, 1998)을 사용하였다.

산출 상태 및 공생 관계

알루미나이트는 포항 지역에 분포하는 제3기 연일층군의 이암 내에서 탄산염 결핵체의 주변부에 국한되어 산출된다. 특히 탄산염 결핵체의 상부쪽의 열극을 채우는 형식으로 산출되는 것이 특징이다. 알루미나이트는 이미 보고된 바 있는 배사알루미나이트 (노진환, 1998)와 유사한 산출상태를 보이지만, 그 배태 층군이 보다 상위 (홍해층 중·상부)에 위치한다 (Fig. 1). 구열상 결핵체 (septarian nodule) 주변부에서 자주 발견되고 결핵체 내에서는 관찰되지 않는 양상을 보인다. 배사알루미나이트의 경우와 마찬가지로 대개 백색의 점토상을 이루지만, 경우에 따라 반고형의 덩어리로서 결핵체 주변의 열극이나 결핵체의 연변부를 충전하는 양상으로 산출된다. 알루미나이트가 침전된 근처의 외곽부에 흔히 단백석 (opal-CT) 또는 세립질 석영의 세맥들이 관찰된다.

알루미나이트는 극미립질 ($1-2 \mu\text{m}$)이지만 정육면체에 가까운 능면체 (cube-like rhombs)의 잘 발달된 결정형을 이루며 산출된다 (Fig. 2). 주사전자현미경 하에서 간혹 투입쌍정형이 관찰되기도 한다. 이와 같은 알루미나이트의 정벽은 삼방정계 (trigonal system)에 속하는 광물로는 특이한 것으로, 석회동굴에서 보고된 알루미나이트와 유사하다. 석회동굴에서도 알루미나이트가 할로이사이트와 함께 극미립상을 이루며 동굴 내에 표성기원의 잔적물 형태로 산출되는 것으로 알려져 있다 (Polyak and Güven, 1996). 이 알루미나이트는 동굴 생성 시기에 황산용액으로부터 생성된 것으로 동굴의 생성연대와 환경의 지표 역할을 하는 것으로 보고되었다. 포항지역의 알루미나이트는 흔히 단주상 내지 침상의 할로이사이트와 함께 산출되는 것이 특징이다. 할로이사이트는 수화할로이사이트 (hydrated halloysite, 즉 10 \AA -halloysite)로서 알루미나이트 결정들 사이의 공간을 충전하는 양상으로 수반된다. 이와 같은 알루미나이트-할로이사이트 광물상은 석회암의 석회동굴 내에서 최근에 발견되어 보고된 적이 있으나 (Polyak and Güven, 1996), 그 외의 퇴적층에서는 보고된 예가 없는 변질 광물 군집이다.

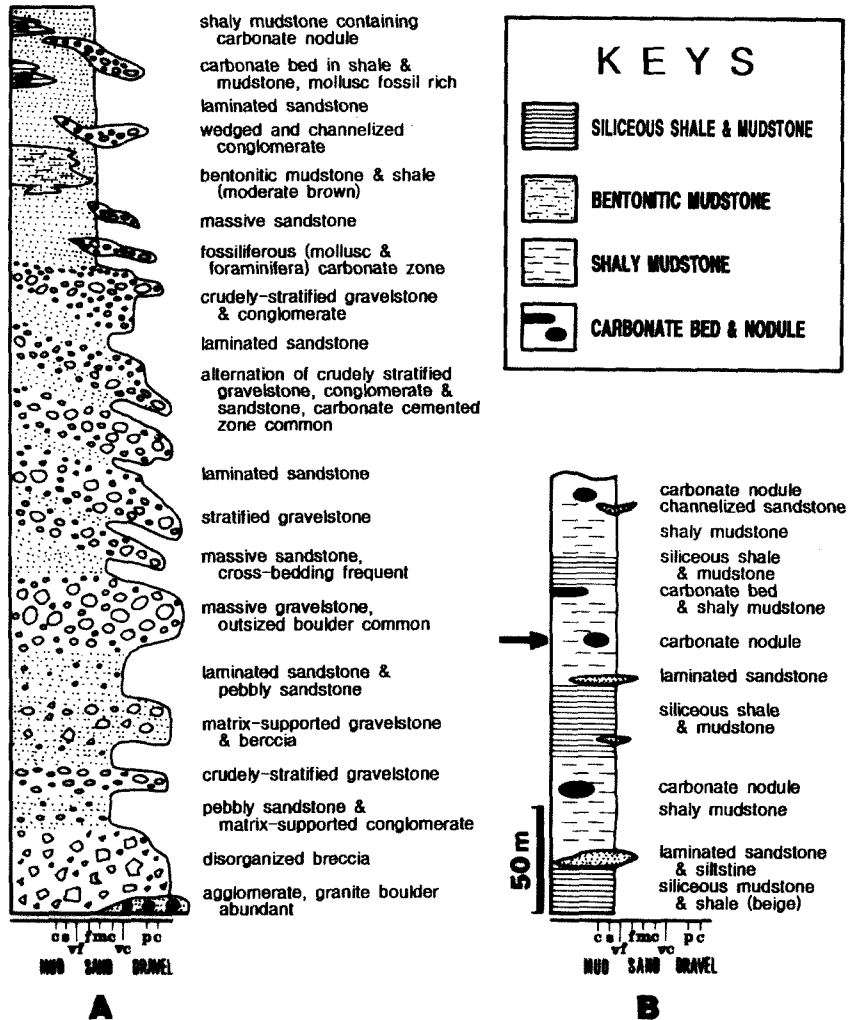


Fig. 1. Columnar sections of the Yeonil Group: A. Chunbuk Formation, B. Pohang Formation. An arrow indicates the horizon of alunite occurrence.

X-선 회절 분석 및 리트벨트 구조 해석

알루나이트 시료에는 할로이사이트가 분리가 어려운 상태로 혼재되어 있기 때문에, X-선 회절 분석에서는 이들의 회절선들이 뒤섞인 상태로 검출되었다. 리트벨트 계산은 알루나이트에 대하여 실시하였지만, 구조 해석의 정확도를 높이기 위해 불순물로 섞여 있는 할로이사이트도 제한적으로 계산에 참여시켰다 (Table 1). 과거에는 결정도가 낮은 점토광물인 할로이사이트

에 대한 결정학적인 정보가 알려지지 않아 리트벨트 계산이 불가능하였으나, 다행히 Mehmeli (1977)의 분말회절 자료를 수정한 것 (ICSD collection number: 18141)이 최근에 알려짐 (Gmelin, 1999)에 따라 이 실험에 사용할 수 있었다. 또한 계산에 사용된 알루나이트 (공간군: $R\bar{3}m$)의 구조 모델로는 Wang *et al.* (1965)이 연구한 단결정법 구조 자료가 선택되었다. 리트벨트 계산은 구조 인자와 실험 인자를 고정된 값에서 순차적으로 풀어주면서 해석 인자의 수를 늘려

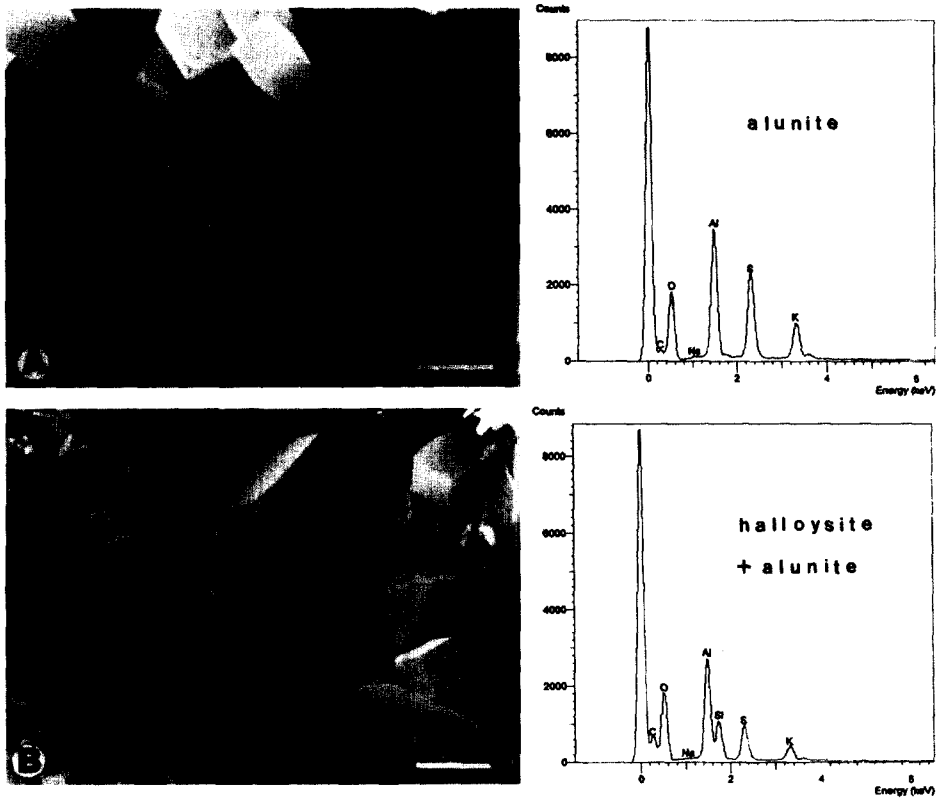


Fig. 2. Scanning electron micrographs and EDS patterns of alunite and halloysite (scale bar = 1 μm). A. Pseudocubic morphology of alunite; Note the intertwined crystal. B. An intimate association of alunite and halloysite; Note the tube-like habit of halloysite.

가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 최진범 외 (1995)의 방식으로 이루어졌으나, 투명성 인자를 포함한 가능한 모든 인자를 계산에 참여시켰다. 다만 할로이사이트는 결정도가 낮기 때문에 매우 제한적으로 계산되었는데, 축척 인자 (scale parameter), 전체 평균 등방성 인자 (overall B, B_{eq}), 및 단위포 계수만 참여시키고 나머지 인자들은 모두 고정시켰다. 계산에 사용된 회절선 함수로는 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 채택하였으며, 이때 최대반폭치는 2θ 가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 과정에서 결정된다. 실제로 알루나이트의 결정형의 특징상 편향성 효과는 거의 무시될 수 있으나, 계산상의 정밀도를 높이기 위해서 최대 강도 회절선인 (113) 방향을 고려하여 해석하였다.

알루나이트에 대한 X-선 회절선 실험 자료

(Observed), 리트벨트 계산 자료 (Calculated), 및 두 회절 자료들 사이의 차이 (Residuals)를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 모든 회절선들이 누락됨이 없이 잘 일치하고 있다. 여기서 수직상의 바코드는 분리된 각 광물상들의 회절선들의 위치를 나타낸다. 단지 회절선의 실측치와 모의실험치 사이의 차이 (Residuals)에 있어서 기복이 다소 있는 것은 할로이사이트에 의한 것으로 생각되며, 전체적인 리트벨트 해석과정은 비교적 잘 이루어진 것으로 생각된다.

리트벨트 구조 계산 결과 $10\text{-}120^\circ$ (2θ) 구간에서 분리된 알루나이트의 총 회절선 수는 163개였다. 리트벨트 계산 결과를 나타내는 구조해석 지수 (Sakata and Cooper, 1979)를 살펴보면 (Table 1), 계산 후에 이론적으로 예상되는 지수

Table 1. Experimental details and structural refinement with powder X-ray data for alunite.

Data collection	2 θ scan range	5 ~ 120°
	step size($^{\circ}2\theta$) / step time (sec)	0.02/20
	No. of steps	5751
	Maximum intensity (counts)	6924
Least-square parameters	No. of unique reflections	163
	No. of structural parameters	19
	No. of experimental parameters	13
	N-P	5719
Refinement index (R-index)	R _p (%)	14.35
	R _{wp} (%)	18.31
	R _{exp} (%)	9.09
	S (Goodness of Fitness)	2.01
	R _B (%)	13.30
	Durbin-Watson d statistics	0.55
	Esd. to be multiplied by*	5.536
FWHM (Full Width at Half Maximun)	U	0.043(4)
	V	-0.010(3)
	W	0.0058(6)
Cell Paraameters	a(Å)	6.9879(1)
	c(Å)	11.2327(4)
	V(Å ³)	728.75(3)

Note: N-P = no. of observation(steps)-no. of least-squares parameters

$$R_p = 100 \sum |Y_{io} - Y_{ic}| / \sum Y_{io}$$

$$R_{wp} = 100 [\sum w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 / \sum w_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$R_{exp} = [(N-P) / \sum w_i Y_{io}^2]^{1/2}$$

$$R_B = 100 \sum |F_{io}|^2 - |F_{ic}|^2 / \sum |F_{io}|^2 \text{ (Sakata and Cooper, 1979)}$$

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

* Correction for local correlations (Bérar and Lelann, 1991)

(expected R, R_{exp})에 대한 실제 가중치 지수 (weighted pattern R, R_{wp}) 값은 18.31% / 9.09% 이며, S (Goodness of fitness)의 값은 2.01, Bragg R (R_B) 값은 각각 13.30%를 각각 보여준다. S 값과 R_B 값이 다소 높게 나왔지만, 천연상의 복합상을 고려하면 해석상 무리가 없는 결과로 생각된다. 이와 같은 리트벨트 계산 과정들을 통해서, 이 알루나이트는 육방정계로서 공간군 Cccm의 구조형을 이루고 단위포의 크기는 a=6.9879(1) Å, c=11.2327(4) Å, V=728.75(3) Å³인 것으로 산정되었다. 또한 리트벨트 계산 결과로 구해진 알루나이트에 대한 구조자리별 원자들의 좌표와 등방성 열진동 인자 (B), 그리고 자리점유율을 Table 2에 나타내었다. 이 알루나이

트의 리트벨트 분석 결과는 일반적으로 알려져 있는 Menchetti and Sabelli (1976)의 단결정 구조 해석 자료와 계산된 격자상수치 (a=7.020, c=17.223)와 비교하여 거의 유사하지만 수치상 약간의 차이를 보인다. 이는 구조해석 방법상의 차이에 의한 점도 있겠지만, 기본적으로는 화학 조성상의 차이에 기인할 것으로 생각된다. 그러나 불행히도 이 알루나이트가 할로이사이트와 함께 점토상으로 산출되어 알루나이트 단일 광물상의 화학조성치를 구하기가 거의 불가능한 상태이기 때문에, 위와 같은 구조분석치상의 미미한 차이에 대한 결정화학적 해석이 불가능할 실정이다.

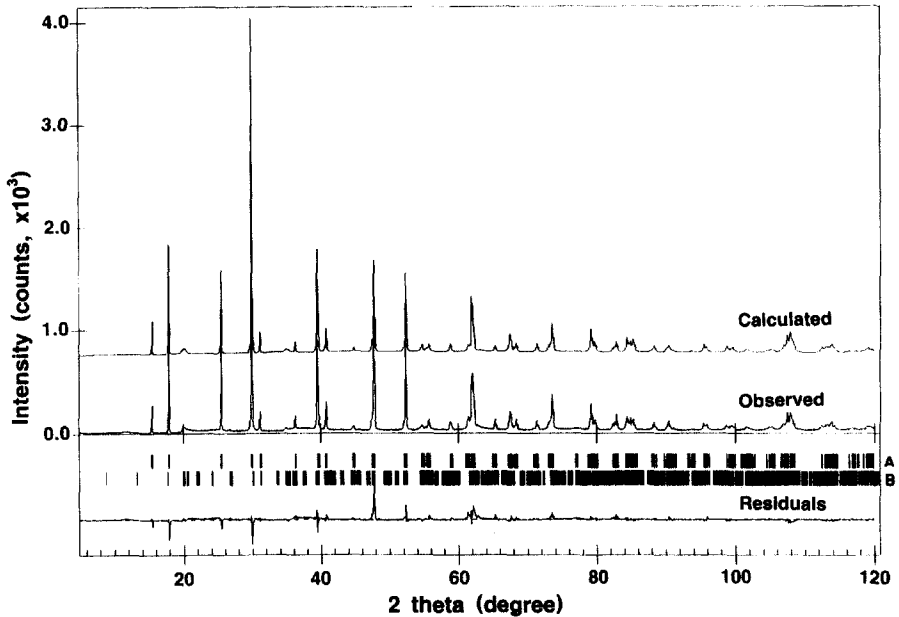


Fig. 3. Observed and calculated powder diffraction patterns and residuals for alunit: Vertical bars indicate Bragg reflections for separated mineral phases (A: cordierite, B: halloysite).

Table 2. Atomic positions, isotropic B's, and site occupancies of alunit determined by the Rietveld structural refinement.

Atom	X	Y	Z	B	n
K	0	0	0	0.49	0.936(2)
S	0	0	0.3061(2)	0.15	1
Al	1/6	-1/6	-1/6	0.29	0.847(2)
O1	0	0	0.3955(5)	1.4	1
O2	0.2127(4)	-0.2127(4)	-0.0595(3)	1.4	1
O3	0.1314(4)	-0.1314(4)	0.1390(3)	1.4	1
H	0.2	-0.2	0.11	2.2	1

화학조성 및 열화학적 특성

알루나이트는 K를 함유하는 알루미늄 황산염 광물로서 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ 의 화학식을 갖지만, 부분적인 치환에 의해서 Na, Fe 및 P_2O_5 도 약간 함유하는 것으로 알려져 있다 (Clark, 1993). 포항 지역에서 산출되는 알루나이트를 광석 단위로 화학분석한 결과, 공생하는 할로이사이트 ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$) 때문에 알루나이트의 표준 화학식에 크게 벗어난 조성치를 나타낸다

Table 3. Chemical analyses of alunit ores determined by XRF and ICPS methods.

	1	2	3	4*
SiO ₂	13.31	13.32	13.20	13.28
Al ₂ O ₃	36.71	36.69	36.68	36.69
Fe ₂ O ₃ ¹	0.22	0.21	0.21	0.21
TiO ₂	0.00	0.01	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.10	0.09	0.10	0.10
CaO	0.05	0.05	0.05	0.05
Na ₂ O	0.33	0.34	0.33	0.33
K ₂ O	6.78	6.69	6.83	6.77
P ₂ O ₅	0.32	0.32	0.32	0.32
SO ₃ ^{**}	26.13	26.13	26.13	26.13
H ₂ O ²	16.05	16.15	16.15	16.12
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

*: mean values, **: determined by ICPS method.

1: calculated as total iron, 2: calculated by differences.

(Table 3). 이 분석치에서 K₂O 및 SO₃ 값들을 토대로 알루나이트 광석 내의 할로이사이트의 함량을 정하면 30-32 wt% 정도로 계산된다. 알

Table 4. Electron microprobe analyses of alunite.

	1	2	3	4*
SiO ₂	1.12	3.06	1.58	1.92
Al ₂ O ₃	35.29	35.86	35.41	35.52
Fe ₂ O ₃ ¹	1.01	1.09	0.42	0.84
CaO	0.12	0.14	0.16	0.14
Na ₂ O	0.35	0.25	0.18	0.26
K ₂ O	7.07	5.58	5.92	6.19
SO ₃	35.89	35.58	34.95	35.47
H ₂ O ²	19.20	19.20	19.20	19.20
Total	100.05	100.76	97.82	99.54

*: mean values.

¹: calculated as total iron, ²: determined by thermogravimetric analysis (TGA).

루나이트만의 화학조성을 구하기 위해서 전자빔의 크기를 최대한 줄여서 (<2 μm) 전자현미분석 하였지만, 혼재하는 할로이사이트에 의한 영향을 피할 수 없었다 (Fig. 2, Table 4). 그렇지만 할로이사이트의 혼재에 의해서 영향을 받지 않는 Na₂O/K₂O 함유비를 근거로 알루나이트종의 나트로알루나이트 (natroalunite) 단성분 조성을 구해본 결과, 나트로알루나이트 성분이 6-7 mole% 정도 함유되는 것으로 계산되었다.

할로이사이트가 불순물로 수반되기 때문에 화학 분석치만으로는 정확한 화학식을 결정하기 어려운 상황이다. 따라서 리트벨트법에 의한 구조 해석 결과를 토대로 이론적으로 알루나이트의 화학조성을 산정해 보았다. 전술한 리트벨트 구조해석 과정에서 등방성 또는 이방성 온도인자 (또는 열진동 (thermal vibration) 인자라고도 함)를 참여시켜 계산함으로써, 구성원소들의 정확한 자리점유율을 산정하고 이를 토대로 알루나이트의 이론적인 화학조성을 구할 수 있다 (Raudsepp *et al.*, 1990; Della Ventura *et al.*, 1993). 그렇지만 이 과정에서 열진동인자의 계산 참여는 어느 정도의 오차가 수반하는 경우가 많기 때문에, 자리점유율 계산 결과에 대한 신뢰도를 증진시키기 위해서는 각별한 주의 기울여야 하는 것으로 알려져 있다 (Hill, 1992; Hill and Cranswick, 1994). 이 알루나이트의 계산 과정에서는 초기 모델 (Wang *et al.*, 1965)로부터 등방성 변위 인자를 고정시킨 값으로 사용하였으며, 전체 평균 변위인자 (overall B, B_{eq})만

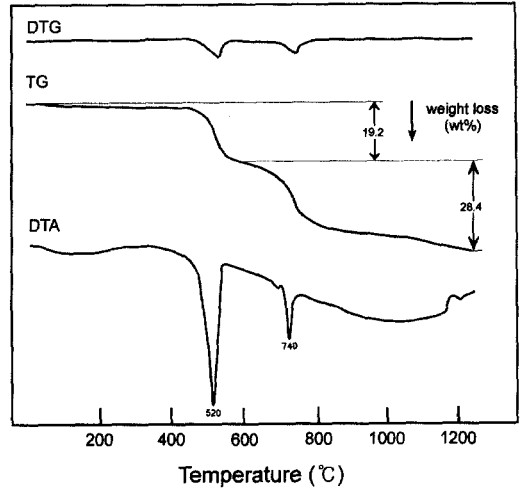


Fig. 4. DTA-TG-DTG patterns of alunite at the heating rate of 10°C/min in static air.

계산에 참여시켰다. 계산 결과, Al의 자리점유율은 85%이고 K의 점유율은 94%인 것으로 산정되었다. 여기서 Al³⁺은 Fe³⁺에 의해서, 그리고 K⁺은 Na⁺에 의해서 치환된다는 점을 고려하여 알루나이트의 화학식을 다음과 같이 결정할 수 있었다: (K_{0.94}Na_{0.06})(Al_{2.55}Fe_{0.45})(SO₄)₂(OH)₆. 이는 앞에서 언급된 바 있는 화학분석치에 의해서 계산된 양이온 조성비 (Na/Na+K: 6-7 mole%)와 부합되는 결과로 해석된다. 그러나 Al과 Fe의 조성은 전자현미분석 결과와 다소 차이를 보인다. 이는 리트벨트 구조해석 과정에서 Al 구조자리에 모두 Al을 치환시킨 상태에서 자리점유율만을 고려하였기 때문으로, 이에 의거한 화학식은 전자현미 분석치와는 다소 틀릴 수 있다. 우선 열진동인자의 계산 참여가 제한적으로 이루어져 약간의 오차가 수반되었을 가능성이 있으며, Al의 치환에는 Fe 외에도 다른 원소가 개입될 가능성도 있을 것으로 생각된다.

알루나이트에 대한 1250°C까지의 시차열분석 (TG-DTG-DTA) 결과는 이 광물이 H₂O와 SO₃ 같은 승화성 성분들을 주성분으로 갖는다는 사실 (중량감소 총량: 47.6 wt%)을 지시한다 (Fig. 4). 520°C에서 정점을 이루는 광물 내의 OH기의 이탈 반응 (실험적으로는 H₂O의 양으로 기록됨)은 600°C와 700°C에서의 고온X-선회절분석에 의하면 고온상으로의 전이를 지시한다

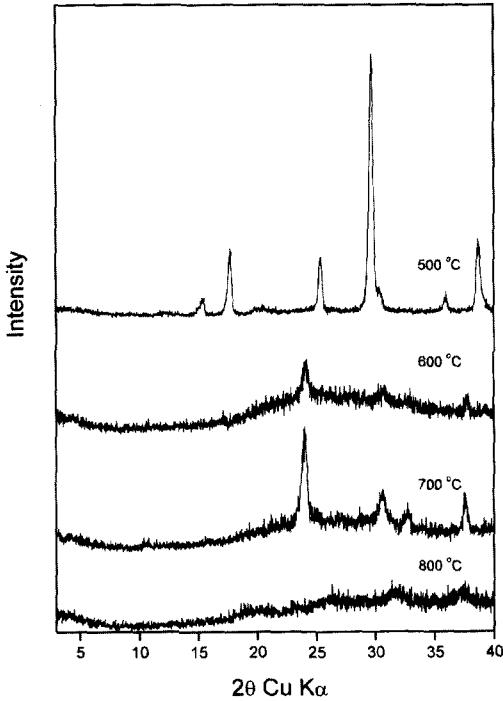


Fig. 5. High-temperature XRD patterns of alunite at various temperatures.

(Fig. 5). 이 고온상은 회절강도가 낮아 정확히 감정하기 어렵지만, Todor (1976)에 의해서 보고된 알루나이트 구조의 변형상 ($KAl_3O_3(SO_4)_2$)인 것으로 해석된다. 이 변형상은 740 °C 부근에서 야기되는 탈황반응 (desulphuration)에 의해서 완전히 구조가 붕괴되는 것으로 나타난다. 1,200 °C 직전에 나타나는 탈열반응은 탈황과정 후에 야기된 알루미나이트 (aluminite, $Al_2O_3 \cdot K_2O$)로의 합성과정으로 여겨지지만 (Todor, 1976), 이를 실험적으로 확인할 수 없었다.

기원 및 생성환경

최근에 연일층군의 선상지-삼각주 퇴적환경과 암상에 규제된 제올라이트 (천복층) 및 규질 속성작용 (홍해층)에 대한 많은 연구가 이루어졌다 (Hwang and Chough, 1990; 노진환과 우경식, 1997; Noh, 1998). 이 연구 결과들에 의하면 알루나이트는 이 퇴적층의 퇴적과정이나 속성과정에서 생성되었을 개연성이 없는 것으로 생

Table 5. Stable isotope analyses and K/Ar dating data for alunite.

Sample No	GS-12
$\delta^{18}O_{SO_4}(\text{‰})$	-1.7
$\delta D_{SMOW}(\text{‰})$	-31
$\delta^{34}S(\text{‰})$	-10.8
K(wt%)	6.975
$^{36}Ar(10^{-8} \text{ccSTP/g})$	1.455
$^{40}Ar(10^{-8} \text{ccSTP/g})$	9.251
Age(Ma)	0.342 ± 0.008

각된다. 이는 연일층군의 퇴적 및 속성 과정에서 공극수 내에 $Ca^{2+}-SO_4^{2-}$ 계가 일시적으로 우세했을 경우는 인지되지만 (속성기원 석고의 존재), 알루나이트가 침전될 정도로 $Al^{3+}-SO_4^{2-}$ 계의 농도가 높았다고 볼 수 없기 때문이다. 또한 알루나이트가 지금까지 퇴적층의 속성작용의 산물로서 알려진 바 없는 풍화작용이나 열수변질에 의한 전형적인 변질광물이라는 점도 위와 같은 해석을 뒷받침한다.

이와 같은 배경하에서 알루나이트가 부존되는 퇴적층 및 탄산염 결핵체와 비조화적 관계를 보이며 산출되고 열극을 따라 배태된다는 산출상의 특징들은 이 알루미늄 황산염 광물들이 연일층군의 매몰속성작용 이후, 즉 용기된 후에 생성된 변질물이라는 해석을 가능하게 한다. 이와 같은 추론을 입증하기 위해서, 알루나이트가 K를 많이 함유한다는 사실에 착안하여 이 변질광물의 절대연령 측정을 시도하였다. K/Ar법으로 알루나이트의 절대연령을 측정하여 $0.342 \pm 0.008 \text{ Ma}$ 의 연대를 구하였다 (Table 5). K/Ar법에 의한 최적의 측정범위를 벗어난 수치이므로 다소간의 오차를 감안할 수밖에 없는 상황이지만, 적어도 이와 같이 젊은 연대는 이 광물이 연일층군의 용기 (uplifting) 이후에 생성된 변질산물이고 이 용기과정은 제4기에 이루어졌음을 시사하는 것으로 해석될 수는 있을 것으로 생각된다.

알루나이트의 생성환경을 유추하기 위해서 안정동위원소들의 분석을 시행하였다 (Table 5). 알루나이트의 산소 및 수소 동위원소 값들 ($\delta^{18}O_{SO_4} = -1.7 \text{ ‰}$, $\delta D_{SMOW} = -31 \text{ ‰}$)은 민물분화선 (meteoritic water line)에 근접하는 수치를 나

타넨다 (Taylor, 1974; Faure, 1986). 또한 이 알루나이트는 Rye *et al.* (1992)에 의해서 종합된 다양한 황화광상 (sulfide deposits)에서의 표성기원 알루나이트의 값들보다 좀더 민물분화선에 가까운 함유 수준을 보여준다. 이는 포항지역 알루나이트가 표성기원 (supergene)에 의해서 생성되었고 이 생성에 관여한 용액은 전적으로 민물에서 유래하였음을 시사하는 것으로 생각된다.

이에 비해서 포항 지역 알루나이트의 $\delta^{34}\text{S}$ 의 분석치 (-10.8 ‰)는 석회동굴에서 알려진 (Pol yak and Guven, 1996) 값들 (-10 ~ -30 ‰)과 황화광상에서 이차적 변질물로 보고된 (Rye *et al.*, 1992) 분석치들 (-8 ~ 31 ‰)의 사이에 해당되는 함유 수준을 보이는 것이 특징이다. 이 알루나이트가 부존되는 홍해층의 암상과 퇴적환경을 고려하면, 황의 기원을 화산활동이나 황화광상의 풍화와 연관짓기 어렵다. 또한 알루나이트 주위의 이암들 내에 미량 존재하는 황철석들도 거의 산화되지 않은 상태로 발견되기 때문에, 표성기원의 황산염변질 (supergene acid sulfate alteration)이 대규모로 야기되었다고 보기 어렵다. 이와 같은 상황에서 민물분화선 부근의 산소 및 수소동위원소 값을 보이는 알루나이트가 탄산염 결핵체 상부쪽 주변의 열극을 따라 산출된다는 사실은 이 황산염 변질작용이 열수작용과는 관계없는 지표수에 의한 국지적 현상임을 지시한다. 홍해층 이암 내에는 석고가 속성 광물로서 흔히 관찰된다. 이는 그 기원은 알 수 없지만 매몰속성작용 시기에 이미 황산염이 풍부한 공극수의 형성이 이루어졌음을 시사하는 것으로 여겨진다. 따라서 Hill (1987, 1990)이 미국의 석회동굴에서 해석한 바와 같이 기존의 석고에 황-환원 박테리아 (sulfur-reducing bacteria)가 민물의 침투와 더불어 작용하여 황산염 용액이 형성된 것으로 보는 것이 타당할 것으로 해석된다.

생성 관계 및 조건

연일층군의 용기 후의 표성환경에서 이질 퇴적층에 스며든 민물은 전술한 바와 같은 황-환원 박테리아의 작용과 더불어 석고와 반응하여 황산성 용액을 형성시켰을 것으로 생각된다. 또

한 이 산성 용액은 하강하는 과정에서 규산염질 퇴적암들과 반응하여 Al^{3+} , $\text{Si}(\text{OH})_4$, K^+ 등의 성분들을 용해시킨 것으로 추론된다. 이 산성용액이 이질 퇴적층의 열극을 따라 하강하면서 탄산염 결핵체를 만나게 되면, 이를 부분적으로 용해시키면서 동시에 용액의 pH가 급격히 증가하게 될 것이다. 이와 같은 탄산염 광물의 용해에 따른 용액의 pH의 급증은, 배사알루미나이트의 경우에서 보고된 바와 같이 (Clayton, 1980; 노진환, 1998), pH=6~7 근처에서 가장 낮은 용해도를 보이는 Al^{3+} 을 비롯한 용존 이온들의 과포화 (supersaturation)가 야기되어 알루미늄 황산염 광물들이 침전되는 결과를 초래할 것이다. 알루나이트의 생성도 기본적으로는 이와 같은 과정에서 이루어진 것으로 해석된다. 알루나이트가 배사알루미나이트와 마찬가지로 탄산염 결핵체 주변에서만 발견된다는 사실은 위와 같은 성인적 추론의 당위성을 뒷받침하는 단적인 증거가 될 것이다.

일반적으로 집사이트 (gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$)같은 알루미늄 수산화 광물과 알루미늄 황산염 광물들은 용액의 pH 변화에 따라 Al^{3+} 용해도에 있어서 큰 차이를 보인다 (May *et al.*, 1979; Nordstrom, 1981). 특히 pH=4 이하의 영역에서는 pH의 수치가 한 단위 감소됨에 따라 집사이트의 경우 1,000배 이상 용해도가 증가할 정도로 급격한 용해도 변화 양상을 나타낸다. 이와 같은 산성 용액하에서는 알루나이트를 비롯한 알루미늄 황산염 광물들의 용해도가 집사이트의 경우보다 낮고 또한 안정한 것으로 알려져 있다 (Nordstrom, 1981; Sposito, 1996). 그러나 pH=5.5 이상의 조건에서는 Al^{3+} 의 농도에 따라 다소 차이를 보이지만, 대체로 집사이트가 알루미늄 황산염 광물들보다 안정한 광물상을 이룬다. 산성 토양이나 광산 배수 등의 알루미늄 침전물 연구에 적용되어 왔던 이와 같은 수지화학적 원리들은 포항 지역 알루나이트-할로이사이트 광물상의 생성관계 해석에도 적용될 수 있을 것이다. 이는 이 알루나이트의 생성이 민물에 의한 표성기원의 변질작용에 의한 것이라는 해석에 의거한다.

알루나이트+할로이사이트 광물상이 침전될 수 지화학적 조건을 해석하기 위해서 MINEQL+™ 프로그램 (Schecher and McAvoy, 1998)을 사용

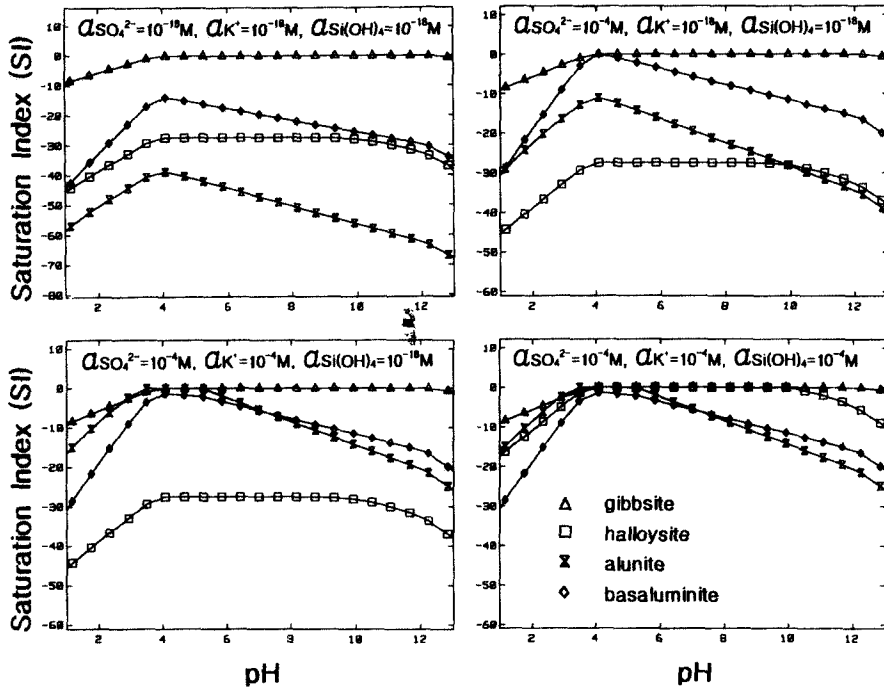


Fig. 6. Computerizing saturation index curves for alunite, halloysite, and other aluminum phases at various activity conditions: The activity of Al^{3+} was fixed as 10^{-5} M.

하였다. 연일층군에서 산출되는 배사알루미나이트, 알루나이트 및 할로이사이트 이외에 참고로 집사이트도 이 모의실험에 동원되었다. 용액 중의 Al^{3+} 의 농도를 중성의 천연수 값으로는 최고의 농도 ($a_{Al^{3+}}=10^{-5}M$)로 설정하여 이 광물들의 pH 값에 따른 포화지수 (saturation index)의 변화를 나타내었다 (Fig. 6). 포화지수 (SI)는 다음과 같이 정의되고 이 값이 0 이상일 경우는 과포화 되었음을 지시한다 (Sposito, 1996): $SI = \log Q_p/K_p$, 여기서 Q_p 와 K_p 는 각각 특정 광물의 이온 활성도와 용해도를 지시하는 변수들이다. SO_4^{2-} , K^+ , 및 $Si(OH)_4$ 의 농도가 각각 $10^{-18}M$ 에서 $10^{-4}M$ 로 단계적으로 증가될 경우에서의 각 광물들의 포화지수의 변화를 검토하였다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 SO_4^{2-} , K^+ , 및 $Si(OH)_4$ 의 농도가 무시될 수 있을 정도로 낮을 경우 ($10^{-18}M$)에는 알루나이트, 배사알루미나이트, 및 할로이사이트 모두 $a_{Al^{3+}}=10^{-5}M$ 농도에서 불포화된다. 여기서 SO_4^{2-} 이온의 농도를 $10^{-4}M$ 로 증가시키면, 배사알루미나이트가 pH=4 근처에

서 포화되고 알루나이트와 할로이사이트 보다 모든 pH 영역에서 상대적으로 높은 포화지수를 보인다. 그러나 이와 함께 K^+ 이온의 농도를 $10^{-4}M$ 로 올리면 pH < 7 이하의 영역에서는 오히려 알루나이트의 포화지수가 배사알루미나이트 보다 높아지면서 pH=4 근처에서 포화되는 양상을 나타낸다. 또한 여기에 $Si(OH)_4$ 의 농도도 $10^{-4}M$ 로 높아질 경우에는, pH < 7 이하의 영역에서 알루나이트와 할로이사이트 모두 배사알루미나이트의 경우보다 상대적으로 높은 포화지수 값을 갖고 특히 할로이사이트는 pH=4-10의 영역에 걸쳐 포화되는 경향을 보인다. 이에 비해서 집사이트는 SO_4^{2-} , K^+ , 및 $Si(OH)_4$ 의 농도 변화에 관계없이 pH > 4 영역에서 포화되는 것으로 나타난다.

이와 같은 컴퓨터 모의 실험 결과들은 알루미나이트 같은 알루미늄 황산염 광물들의 침전이 pH=4 정도의 산성 용액 하에서만 가능하다는 사실을 시사한다. 즉, 이는 집사이트 같은 알루미늄 수산화 광물들은 알칼리 영역에서 안정

한데 비해서 알루미늄 황산염 광물들은 산성 용액하에서만 침전 가능하다는 기존의 수지화학적 연구 결과와 합치된다. 이는 또한 연일층군에서 알루미늄이나 배사알루미늄의 생성을 가져다 준 용액이 탄산염 결핵체를 만나 이를 부분적으로 용해시키는 과정에서 필연적으로 pH가 증가되었을 것으로 간주되기 때문에, 원래의 용액의 pH는 이 보다 낮은, 즉 pH=2-3 정도의 강산성의 용액이었다는 해석을 가능하게 한다. 알루미늄과 할로이사이트는, Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, K^+ 과 $Si(OH)_4$ 의 농도가 적절히 유지되면 산성 영역에서 배사알루미늄보다 포화지수가 높기 때문에, 알루미늄+할로이사이트의 광물상의 침전이 이루어질 수 있는 것으로 해석된다. 배사알루미늄은 열역학적으로 매우 불안정한 알루미늄 황산염 광물상으로 알려져 있지만 (Nordstrom, 1981; Sposito, 1996), 연일층군에서는 순수한 단일 광물상으로 산출된다. 또한 알루미늄과 배사알루미늄이 서로 공생하지 않고 별개의 광물상을 이루며 산출된다는 사실을 감안하면, 불안정한 배사알루미늄으로부터 보다 안정한 알루미늄이 생성될 수 있다는 실험적 생성기작 (Nordstrom, 1982)을 이 알루미늄의 생성 과정에 결부시키기는 어려운 것으로 생각된다. 연일층군에서 산출되는 알루미늄과 배사알루미늄은, 각각의 광물공생 관계와 위의 모의 실험에서 알 수 있듯이, 알루미늄 황산염 용액의 K^+ 과 $Si(OH)_4$ 의 농도 조건의 차이에 의해서 용액으로부터 각각 달리 정출된 것으로 해석된다. 알루미늄이 항상 할로이사이트를 수반한다는 사실과 pH < 4의 산성 용액에서 이 두 광물들의 포화지수가 서로 비슷한 수준을 보이면서 배사알루미늄보다 높은 것은 이와 같은 해석을 뒷받침하는 근거가 된다. 여기서 일반적으로 불안정한 광물상인 것으로 알려진 배사알루미늄이 이차적으로 변질되지 않고 존재하는 것은 지금까지 알려진 기존의 실험적 결과와는 배치되는 상황으로 특기할만하다. 이는 아마도 침전된 이후에 곧 잔류용액이 소거되고 외부로부터 다른 용액이나 열적 영향을 받지 않았기 때문으로 유추되지만, 현재의 자료로서는 확실한 내용을 파악하기 어려운 실정이다.

결 언

이 논문을 통해서 밝혀진 연구 내용과 결과들을 간추리면 다음과 같다.

1. 연일층군 이암에서 알루미늄은 할로이사이트와 함께 극미립 변질물로서 탄산염 결핵체 주변에만 국한되어 산출된다. K/Ar 법으로 측정된 알루미늄의 생성 연대 (0.342 ± 0.008 Ma)와 안정동위원소들의 분석 결과들 ($\delta^{18}O_{SO_4} = -1.7$ ‰, $\delta D_{SMOW} = -31$ ‰, $\delta^{34}S = -10.8$ ‰)는 이 알루미늄 황산염 광물이 연일층군의 용기 이후에 야기된 민물의 유입에 의한 표성기원의 변질작용의 결과로 생성되었음을 지지한다.

2. 알루미늄은 정육면체와 유사한 능면체 결정형을 이루고 침상 내지 단주상의 할로이사이트와 밀접한 공생관계를 이룬다. X-선회절 분석결과, 이 알루미늄의 격자상수 값은 $a = 6.9879(1)$ Å, $c = 17.2327(4)$ Å, $V = 728.75(3)$ Å³인 것으로 계산되었다. 또한 리트벨트법에 의한 자리점유율과 화학분석치를 토대로 설정된 이 알루미늄의 화학식은 $(K_{0.94}Na_{0.06})(Al_{2.55}Fe^{3+}_{0.45})(SO_4)_2(OH)_6$ 으로서 나트로알루미늄 단성분을 6-7 mole% 정도 함유하는 것으로 분석되었다. 알루미늄의 시차열분석 (TG-DTG-DTA) 결과, 이 광물이 H₂O와 SO₃같은 승화성 성분들을 주성분으로 갖는다는 사실을 지지하고 이는 화학분석 결과와도 일치한다. 520°C에서 정점을 이루는 광물 내의 OH기의 이탈 반응은 600°C와 700°C에서의 고온 X-선회절분석에 의하면 고온상으로의 전이를 지지한다.

3. 알루미늄+할로이사이트 공생군의 침전은 속성기원의 석고가 풍부한 이암 내에서 강산성 (pH=2-3)의 알루미늄 황산염 용액이 조성되고 이 용액이 탄산염 결핵체를 만나 반응하여 pH가 국지적으로 증가되어 (pH=4) 과포화되는 과정에 의해서 야기되었다. 이와 같은 생성 반응과 조건은 화학적 평형 모델링 용도의 컴퓨터 소프트웨어를 이용한 모의 실험 결과로 확인되었다. 이 모의 실험 결과로 구해진 알루미늄 황산염 용액으로부터의 알루미늄과 할로이사이트의 침전 조건은 pH=4 및 $aSO_4^{2-} = 10^{-4}$ M에서 K^+ 과 $Si(OH)_4$ 의 농도가 최소한 10^{-4} M 이상 되어야 하는 것으로 밝혀졌다.

사 사

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 자유공모과제 (과제번호: 0897043-1-2) 연구비에 의해서 연구되었다. 이 논문의 발행에 재정적 지원을 해준 강원대학교 부설 자원개발연구소에 대해서도 감사한다. 이 연구의 연구 대상인 알루나이트 및 할로이사이트의 감정을 위해 강원대학교 부설 '산업광물은행' (한국과학재단 지정 특수연구소제 은행)에 수장된 시료를 비교·분석하였다. 이 연구에 필요한 화학분석, 안정동위원소, 및 전자현미 분석을 대행해준 기초과학연구원연구소의 박은주, 이광식, 김정민, 및 이석훈 박사께 감사한다. 또한 이 논문 작성을 위한 X-선회절 분석과 자료 정리를 도와준 강원대학교 이경호 군과 경상대학교 광물학 교실의 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

노진환(1998), 연일층군 이암에서 산출되는 알루미늄 황산염 광물의 결정화학 및 생성 (I): 배사알루미나이트, 하이드로배사알루미나이트 및 메타배사알루미나이트. 한국광물학회지, 11, 1-12.

노진환, 우경식(1997), 연일층군 탄산염 결핵체의 산출 상태, 광물상 및 생성. 지질학회지, 33, 210-219.

최진범, 노진환, 조현구(1995), 춘천 지역의 변성 퇴적암류에서 산출되는 석회 규산염 광결정 화학과 생성: (II) 리트벨트법에 의한 투각섬석의 결정화학. 한국광물학회지, 8, 73-85.

Clark, A.M. (1993) *Hey's Mineral Index: Mineral species, varieties and synonyms*. Chapman & Hall, 848 p.

Clayton, T. (1980) Hydrobasaluminite and basaluminite from Chickerell, Dorset. *Mineral. Mag.*, 43, 931-937.

Davies, W.E. and Moore, G.W. (1957) Endellite and hydromagnesite from Carlsbad Caverns. *Nat. Speleol. Soc. bull.*, 19, 24-27.

Della Ventura, G., Robert, J.-L., Raudsepp, M., and Hawthorne, F.C. (1993) The OH-F substitution in Ti-rich potassium-richlerites: Rietveld structure refinement and FTIR and Raman spectroscopic studies of synthetic amphiboles in the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$. *Am. Mineral.*, 78, 980-987.

Faure, G. (1986) *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 589 p.

Gmelin Institute (1999) ICSD (Inorganic Crystal Structural Database). Fachinformationszentrum, Karlsruhe, Germany.

Hemeley, J.J., Hostetler, P.B., Gude, A.J., and Mountjoy, W.T. (1969) Some stability relations of alunite. *Econ. Geol.*, 64, 599-612.

Hill, C.A. (1987) *Geology of Carlsbad Caverns and other caves in the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas*. New Mex. Bur. Mines. *Miner Resour. Bull.*, 117, 150 p.

Hill, C.A. (1990) Sulfuric acid speleogenesis of Carlsbad cavern and its relationship to hydrocarbons, Delaware basin, New Mexico and Texas. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 74, 1685-1694.

Hill, C.A. (1995) Sulfur redox reactions: hydrocarbons, native sulfur, Mississippi Valley-type deposits, and sulfuric acid karst, Delaware Basin, New Mexico and Texas. *Environ. Geol.*, 25, 16-23.

Hill, C.A. and Forti, P. (1986) *Cave minerals of the world*. Huntsville, Al, National Speleological Society, 238 p.

Hill, R.J. (1992) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin I. Analysis of standard X-ray and neutron data for $PbSO_4$. *J. Appl. Cryst.*, 25, 589-610.

Hill, R.J. and Cranswick, L.M.D. (1994) International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction Rietveld Refinement Round Robin II. Analysis of Monoclinic ZrO_2 . *J. Appl. Cryst.*, 27, 802-844.

Hwang, I.G. and Chough, S.K. (1990) The Miocene Chunbuk Formation, southeastern Korea: marine Gilbert fan-delta system. *Special Publication International Association of Sedimentology*, 10, 235-254.

May, H.M., Heimke, P.A., and Jackson, M.L. (1979) Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxyaluminum ions in aqueous solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 861-868.

Mehmel, M. (1977) Ueber die struktur von halloysit und metahalloysit. *Zeit. fuer Krist. Krist. Krist.* 35-43.

Menchetti, S. and Sabelli, C. (1976) Crystal chemistry of the alunite series: crystal structure refinement of alunite and synthetic jarosite. *Neues Jahr. Mineral. Monat.* 1976, 406-417.

Noh, J.H. (1998) *Geochemistry and paragenesis of heulandite cements in a Miocene marine fan-delta system of the Pohang Basin, Republic of Korea*. *Clays and Clay Minerals*, 46, 204-214.

Nordstrom, D.K. (1981) The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural water: some stability relations in the system $Al_2O_3-SO_3-H_2O$ at

- 298 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 681-692.
- Polyak, V.J. and Güven, N. (1996) Alunite, natroalunite and hydrated halloysite in Carlsbad cavern and Lechuguilla cave, New Mexico. *Clays Clay Minerals*, 44, 843-850.
- Post, J.E. and Bish, D.L. (1989) Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. In: *Modern Powder Diffraction*, D. L. Bish and J. E. Post, eds., Mineralogical Society of America, 277-308.
- Raudsepp, M., Hawthorne, F.C., and Turnock, A.C. (1990) Crystal-chemistry of synthetic pyroxenes on the join $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside): a Rietveld structure refinement study. *Am. Mineral.*, 75, 1274-1281.
- Rietveld, H.M. (1967) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71.
- Rye, R.O., Bethke, P.M., and Wasserman, M.D. (1992) The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration. *Econ. Geol.* 87, 225-262.
- Sakata, M. and Cooper, J.J. (1979) An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Cryst.*, 12, 554-563.
- Sakthivel, A. and Young, R.A. (1992) User's guide to program DBWS-9006PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns. Unpub. Georg. Ins. Tech.
- Schecher, W.D. and McAvoy, D.C. (1998) MINEQL+: A chemical equilibrium modelling system. *Environmental Research Software*, 318 p.
- Schneider, M. (1993) WYRIET, version 3: Powder profile refinement and structure analysis package for personal computers. Unpub., Starnbergerweg, Germany.
- Sposito, G. (1996) *The environmental chemistry of aluminum*. Lewis Publishers, Boca Raton-New York, 464 p.
- 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, Turnbridge Wells, Kent, 256 p.
- Wang, R., Bradley, W.F., and Steinfink, H. (1965) The crystal structure of alunite. *Acta. Crystal.* 18, 249-252.

1999년 9월 27일 원고접수, 1999년 11월 22일 게재승인.