

XRD와 TEM을 이용한 알바이트의 구조 및 상전이 연구

XRD and TEM Investigations of Structures and Phase Transformations in Albite

김 윤 중 (Youn Joong Kim) · 이 영 부 (Young Boo Lee)

한국기초과학지원연구원 전자현미경팀
(Electron Microscopy Team, Korea Basic Science Institute, 52 Yeoeun-Dong, Yusung-Ku, Daejeon 305-333,
E-mail: y-jkim@kbsi.re.kr)

요약: Na-장석(Amelia albite)의 등온가열 실험에 대한 XRD 분석 결과는 1073°C의 가열 시료에서 격자상수의 급격한 변화를 보여주는데, 이는 Al과 Si의 비배열(disordering)과 가열된 시료의 급랭에 의한 격자 변형 때문이라고 본다. 1073°C에서는 약 7일 간의 가열에 의해 저온 알바이트에서 고온 알바이트로 상전이한 반면, 924°C에서는 Al-Si의 비배열 속도가 느려서 140일 동안 가열된 시료도 초기 단계의 중간단계 알바이트 상태로 남아 있었다. TEM 분석 결과는 가열된 시료에서 100~200 Å 크기의 트워드(tweed) 구조가 형성됨이 특징적인데, 이 구조의 발달 및 변화는 고온(1073°C)과 저온(923°C)의 가열 시료가 다름이 드러났다. 즉, 전자는 국부적으로 알바이트 쌍정과 유사한 미세구조로 전이한데 반해, 후자는 보다 넓은 지역에 걸쳐 알바이트 쌍정면이 우세한 도메인 구조로 전이하였다. 가열에 의한 Al과 Si의 비배열과 급랭에 의한 응력 때문에 격자의 불안정(lattice instability)이 증가하게 되는데 이를 완화시키기 위하여 대아 단계의 쌍정 구조(알바이트 쌍정과 pericline 쌍정)를 형성되는 것이 트워드 구조의 원인이라고 본다.

주요어: 알바이트, Al-Si 비배열, 격자 변형, 트워드 구조, 쌍정

ABSTRACT: XRD results on annealing studies of Na-feldspars (Amelia albite) show rapid changes in the lattice parameters of the 1073°C-heated samples owing to disordering of Al and Si as well as lattice distortions upon quenching of the heated specimens. While a low albite transformed to a high albite by 7-days annealing at 1073°C, it remains as an early intermediate albite even by 140-days annealing at 924°C due to the slower Al-Si disordering rate. From the heated samples tweed structures of 100~200 Å were typically observed by TEM, which showed different ways of development between the 1073°C-heated one and the 923°C-heated one. The former locally transformed to microstructures similar to albite twin, while the latter transformed to domain structures containing albite twin plane in the wider area. The origin of tweed structures is suggested to be formation of incipient twins (albite twin and pericline twin) to reduce the lattice instability which is increased by disordering of Al and Si as well as quenching.

Key words: albite, Al-Si disordering, lattice distortion, tweed structure, twin

서 언

장석 광물(feldspars)은 지구 상에서 가장 널리 산출되는 자연광물로서 전통적으로는 광학현미경과 X-선 회절(XRD)에 의해 구조 및 미세구조의 연구가 이루어졌고, 그 결과는 지구의 화성, 변성 및 퇴적환경을 해석하는 가장 중요한 자료 중 하나로 이용되어 왔다. 장석은 주로 알바이트(albite), 정장석(orthoclase) 및 아노르다이트(anorthite)의 단성분과 이들의 고용체(solid solutions)로 이루어져 있으며 대부분 매우 복잡한 미세구조를 보이는데, 풍화 및 변질 작용에 기인하는 이차적인 원인을 제외하면 이러한 미세구조는 본질적으로 (1) 다양한 형태와 크기의 연정(intergrowths), (2) Al과 Si의 배열-비배열(order-disorder), (3) 저대칭도의 다양한 쌍정(twins) 및 이들이 복합적으로 형성하는 구조와 관련되어 있다(Smith, 1974a, 1974b; Smith and Brown, 1988; Parsons, 1994; Deer *et al.*, 2001). 따라서, 장석 미세구조의 정량적인 분석은 장석을 산출하는 지질환경의 보다 정확한 해석을 위한 필수적인 전제조건이 된다. 투과전자현미경(TEM)은 sub-micron 크기의 미세구조를 효과적으로 연구할 수 있는 최적의 장비로 알려져 왔고 외국에서는 1970년대부터 장석 연구에도 활발하게 이용되어 왔으나 기술적인 한계에 부딪쳐 근래에는 활용이 둔화된 상태이다(Wenk, 1976; McLaren, 1991). 그러나, 영상분해능과 분석 기능이 현격히 향상된 최신 기기를 이용한다면 이러한 한계점을 극복하고 장석의 미세구조로부터 보다 새롭고 정량적인 정보를 얻을 수 있으리라 전망한다.

한편, 장석 광물은 선사시대로부터 도자기 및 유리제작의 주요 원료로써 끊임없이 개발되고 이용되어 왔는데, 최근 세계적으로 무기재료 공업이 성장함에 따라 그 수요도 증가하고 있으며 그 사용 용도도 점차 다양화하여지고 있다. 1990년 이후에는 장석의 상전이를 이용하여 재료의 강도를 증가시키는 방법에 대한 관심이 높아져 신소재로써 이용될 가능성도 높아지고 있다(Bansal and Drummond, 1993; Zhien *et al.*, 1995). 한편, 프랑스에서는 CO₂를 발생하는 전통적인 시멘트를 대체하는 환경친화적 물질로써 장석 및 장석 구조(alumino-silicate structure) 소재를 활용하는 연구가 활발히 이루어져 왔는데

현재 “Geopolymer”라는 이름아래 관련 제품들을 생산하고 있다(<http://www.geopolymer.org> 참조).

이렇게 학문적으로나 기술적으로 중요한 광물임에도 불구하고 국내에서는 아직까지 장석 광물에 대한 체계적인 연구가 이루어지지 않았고, 대부분의 연구가 광학현미경을 이용한 광학성 및 미세구조의 기재와 화학성분의 조사 정도에 그치고 있다. 또한 국내의 풍부한 장석광물의 부존자원에도 불구하고 그 정제 및 처리기술이 선진화되지 않아 순도가 높은 장석 원료는 아직도 상당 부분을 외국에서 수입하는 실정이다(이종근 등, 1989; 정수진, 1990; 권세환, 1991; 김용석과 지정만, 1994; 박부성과 지정만, 1994).

따라서, 우리나라의 장석 광물을 보다 체계적으로 연구하는 노력이 필요한데 본 연구는 이러한 노력의 일환으로 XRD와 TEM을 주로 이용하여 장석 연구에 가장 기초가 되는 Na-장석(albite)의 온도 변화에 따른 미세구조 및 상전이 관계를 파악하는 것을 그 목표로 하고 있다. 그 중에서도 연구의 초점은 등온가열(annealing)에 따른 장석광물 내의 규소 및 알루미늄의 이동 및 배열(order-disorder)상태를 파악하고 이로 인한 미세구조의 발달 및 변화상을 밝히는 것이다.

연구방법

지역에 따라 화학적으로나 구조적으로 다양한 변화를 보이며 산출되는 장석 시료의 연구결과를 보편적이며 정량적인 자료로 이용하기 힘들기 때문에, 장석에 관한 근본적인 연구에는 국제적으로 잘 알려져 있는 표준시료를 사용하는 경우가 많다. 본 연구에서도 Na-장석인 알바이트의 표준시료 중 하나인 미국 버지니아주의 아멜리아 알바이트(Amelia albite)를 이용하였다. 아멜리아 알바이트는 페그마타이트상으로 산출되는 고순도의 장석으로 많은 장석 연구가에 의해 이용되었는데 상온에서의 원자배열구조는 Harlow and Brown (1980)이 중성자와 X-선 회절을 이용하여 정밀하게 분석하였다.

시료는 증류수와 Spex vibratory ball mill의 연마에 의한 세척 후, 직경 약 0.5 cm 정도의 크기로 잘게 부수었다. 등온가열 시험을 위해 각 3 g의 시료를 백금 foil로 싸 1073°C와 924°C로 다양한 기간동안 가열하였다. 가열온도는 순수한 인조 Na₂Si₂O₅의 용해온도에 의해 조정되

었는데 $\pm 3^\circ\text{C}$ 의 오차가 예측되었다. 등온가열된 시료는 공기 중에서 급속 냉각되었다(air quenching).

광학현미경과 전자현미분석기(EPMA: Cameca SX-51)에 의한 연구는 주로 불순물의 존재를 점검하기 위한 것이었는데 균질한 고순도의 알바이트 장석임이 뚜렷했으며 그 평균 성분은 $\text{Ab}_{99.64}\text{Or}_{0.17}\text{An}_{0.19}$ 로 측정되었다. 처리된 각 시료는 X-선 회절분석을 위해 그 일부가 아게이트 몰타르에 의해 분말화된 후, 체에 거른 다음, 증류수 내에서 입자크기에 따른 퇴적속도의 차이점을 이용하여 약 $1\sim 15\ \mu\text{m}$ 사이의 입자만을 수거하였다. 분말 시료는 XRD(일본 MAC Science사; 40 kV-20 mA)에 의해 점검되었다.

투과전자현미경(Philips사의 CM12(120 kV)와 Carl Zeiss사의 EM 912 Ω (120 kV)) 관찰을 위해서 2가지의 시료준비 방법을 이용하였다. 첫 번째는 X-선 회절분석을 위해 준비된 분말시료를 아게이트 몰타르로 더 분쇄한 다음, 아세톤에 넣고 초음파에 의해 분산시켜 놓은 상태에서, 얇은 Formvar막이 입혀진 Cu grid를 teezer로 용액 중에 집어 잠깐 담근 다음 꺼내어 먼지가 없는 곳에서 건조시키면 TEM 관찰에 필요한 장석 입자들이 Formvar에 뚫린 작은 구멍 위에 걸쳐져 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 방법은 손쉽게 시편을 준비할 수 있고 다음에 설명할 ion milling에 비해 시편의 손상이 작은 장점이 있는 반면에, 주로 장석의 벽개면에 의해 입자의 배열 방향이 결정되기 때문에, 때로 관찰자가 원하는 방향의 입자를 찾기가 힘들다는 것과 독립된 입자를 관찰하기 때문에 입자들 사이의 정보를 얻어내기가 힘들다는 단점이 있다.

두 번째는 ion milling에 의한 방법으로 먼저 편광현미경 관찰에 필요한 약 $30\ \mu\text{m}$ 정도의 박편을 같은 방법으로 준비하되 아세톤에 용해되는 접착제(예컨대, crystal bond)를 사용하고, 박편의 양면을 $6\ \mu\text{m} \rightarrow 1\ \mu\text{m} \rightarrow 0.25\ \mu\text{m}$ 입자크기의 다이아몬드 연마제를 차례로 써서 고르게 연마한 다음, 편광현미경을 이용하여 관심 부분을 골랐다. 그 부분을 2.7 mm 직경의 초음파원판절단기(ultrasonic disc cutter)를 이용하여 오려낸 다음, 가운데에 구멍이 있는 3 mm 직경의 Cu-grid에 붙여서 ion milling(VCR XLA 2000)을 하였다. 이렇게 만들어진 시편의 가장 큰 장점으로는 TEM으로 보고자하는 부분을 편

광현미경을 통해 미리 관찰하기 때문에 입자들 상호간의 관계와 배열 방향등을 사전에 점검할 수 있다는 것으로, 특히 다양한 상을 가진 불균질한 시료를 준비해야할 경우에 무척 효과적임을 들 수 있다. 단점으로는 시료제작을 위해 값비싼 장비를 구비해야 하며 작업시간이 길다는 점과, disc cutting이나 ion milling에 의해 때로 시편이 손상을 입는 경우가 있기 때문에 관찰과 해석에 주의해야 한다는 점이다.

연구결과

XRD 분석

등온가열된 각 시료의 X-선 회절상을 종합해 보면 아래와 같은 변화 양상을 보인다. (가) 1073°C 에서 가열된 시료들의 회절상을 보면 처음 4일까지는 점차 회절선의 폭이 증가하고 중첩이 많아지다가 7일부터는 회절선의 폭이 다시 줄어들어 회절상이 뚜렷해지고 그 이후에는 거의 변화하지 않는다. (나) 924°C 에서 가열된 시료들의 회절상은 처음 15일까지는 회절선의 폭이 약간씩 증가함에 비해, 60일 이상 가열한 시료는 폭이 많이 넓어지고 중첩이 많아졌는데 최장기간인 140일 동안의 가열 시료도 같은 경향을 보인다. 이러한 회절선 폭의 증가와 중첩 현상은 정확한 회절점과 면지수를 정하는데 어려움을 주었고, 따라서 구하고자하는 격자상수의 정밀도와 신뢰도에도 영향을 미쳤는데, 이점은 다음의 Table 1에서 보이는 격자상수들의 오차 범위에도 잘 반영되어 있다.

이러한 변화는 Fig. 1과 Fig. 2에서 보듯이 특히 회절각(2θ) 29° 에서 36° 까지의 회절 상에서 더욱 현저한데 이 범위에는 Al과 Si의 배열상태에 민감한 $1\bar{3}1$ 과 131 피크가 속해 있다. 1073°C 의 회절 상에서는 이 두 피크 사이의 간격이(즉, $\Delta 131$) 가열에 따라 점차 넓어지다가 7일 이후부터는 거의 일정해짐을 알 수 있고, 924°C 의 회절 상에서는 가열 시간에 비해 간격이 약간 밖에 증가하지 않았음을 알 수 있다. 또 한 가지 주목할 사항은 가열이 진행됨에 따라 피크의 폭이 넓어질 뿐 아니라, 그 모양도 상당히 비대칭적으로 나타난다는 사실로, 그림에서는 1073°C 에서 2일과 4일간 각각 가열한 시료의 회절상과 924°C 에서 60일, 100일, 140일간 각각 가열한

Table 1. Refined lattice parameters of annealed Amelia albite samples determined by powder XRD (standard deviations in parentheses refer to last 2 decimal places)

annealing		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>a</i> (°) <i>a</i> * (°)	<i>β</i> (°) <i>β</i> * (°)	<i>γ</i> (°) <i>γ</i> * (°)	<i>V</i> (Å ³)
<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (day)							
1073	0 d	8.1385(12)	12.7882(20)	7.1588(09)	94.246(15) 86.405	116.585(12) 63.505	87.694(13) 90.456	664.44(12)
	1 d	8.1496(23)	12.7990(29)	7.1451(13)	94.124(24) 86.283	116.561(18) 63.495	88.212(31) 89.939	664.90(22)
	2 d	8.1520(27)	12.7996(32)	7.1393(15)	94.105(26) 86.221	116.503(21) 63.542	88.379(28) 89.766	664.93(23)
	3 d	8.1532(31)	12.8257(54)	7.1334(21)	94.010(35) 86.161	116.464(28) 63.560	88.714(59) 89.441	666.11(36)
	4 d	8.1579(37)	12.8354(58)	7.1289(26)	93.921(58) 86.036	116.441(34) 63.553	89.166(75) 88.981	666.71(41)
	7 d	8.1581(14)	12.8639(20)	7.1102(10)	93.532(18) 86.000	116.437(14) 63.502	90.112(17) 88.117	666.52(14)
	15 d	8.1568(14)	12.8667(18)	7.1114(12)	93.504(17) 85.986	116.437(14) 63.496	90.201(14) 88.031	666.66(14)
	30 d	8.1562(14)	12.8669(19)	7.1112(11)	93.494(16) 85.989	116.437(14) 63.495	90.218(14) 88.016	666.60(13)
	60 d	8.1561(13)	12.8668(21)	7.1100(11)	93.494(19) 86.005	116.439(14) 63.493	90.231(16) 88.012	666.48(14)
	100 d	8.1555(14)	12.8687(20)	7.1095(12)	93.462(18) 86.023	116.414(14) 63.518	90.223(16) 88.028	666.64(14)
924	7 d	8.1397(16)	12.7888(17)	7.1521(10)	94.206(16) 86.357	116.589(13) 63.488	87.880(17) 90.267	663.97(13)
	15 d	8.1440(18)	12.7923(23)	7.1516(11)	94.190(19) 86.342	116.591(15) 63.482	87.946(21) 90.201	664.46(16)
	60 d	8.1404(14)	12.7943(22)	7.1491(10)	94.195(15) 86.273	116.542(13) 63.523	88.073(18) 90.061	664.32(14)
	100 d	8.1483(29)	12.7966(34)	7.1410(16)	94.092(29) 86.321	116.548(20) 63.508	88.209(39) 89.960	664.39(26)
	140 d	8.1399(24)	12.7942(41)	7.1457(19)	94.228(34) 86.228	116.567(22) 63.498	88.069(34) 90.042	663.78(26)

시료의 회절상에서 그 예를 볼 수 있는데 가장 현저한 것은 131과 241 피크이다.

Table 1을 보면 가장 큰 격자상수의 변화는 *b* 축의 길이와 *γ* 각임을 알 수 있는데, 그 중 특히 *γ* 각의 변화는 가열에 의한 장석 구조 내의 Al과 Si의 이동에 따른 단위세포의 변화를 잘 반영해주는 지시자로서, 1073°C 가열 시 그 값이 처음 7일 동안의 가열에 의해 87.7°로부터 90.1°까지 거의 선형적으로 증가한 후 다음 100일 동안의 가열 때까지 약 90.2°에서 머물러 있다. 이는 알바이트 구조 내의 Al과 Si가 완전히 배열된 상태(fully ordered state), 즉 저온형 알바이트

(low albite) 상태에서 거의 비배열된 상태(almost disordered state), 즉 고온형 알바이트(high albite) 상태로 바뀌었음을 지시하여 준다. 이에 비해 924°C로 가열한 시료에서 보이는 격자상수의 변화는 매우 작으며 그의 변화 양상도 뚜렷하지 않다.

각 시료들의 Al/Si 배열상태를 보다 정량적으로 알아보기 위하여 Kroll (1983)이 제시한 Tr [110]과 Tr[1 $\bar{1}$ 0] 방법을 Table 1에서 보인 격자상수 값을 이용하여 구하였으며 그 계산식은 아래와 같다:

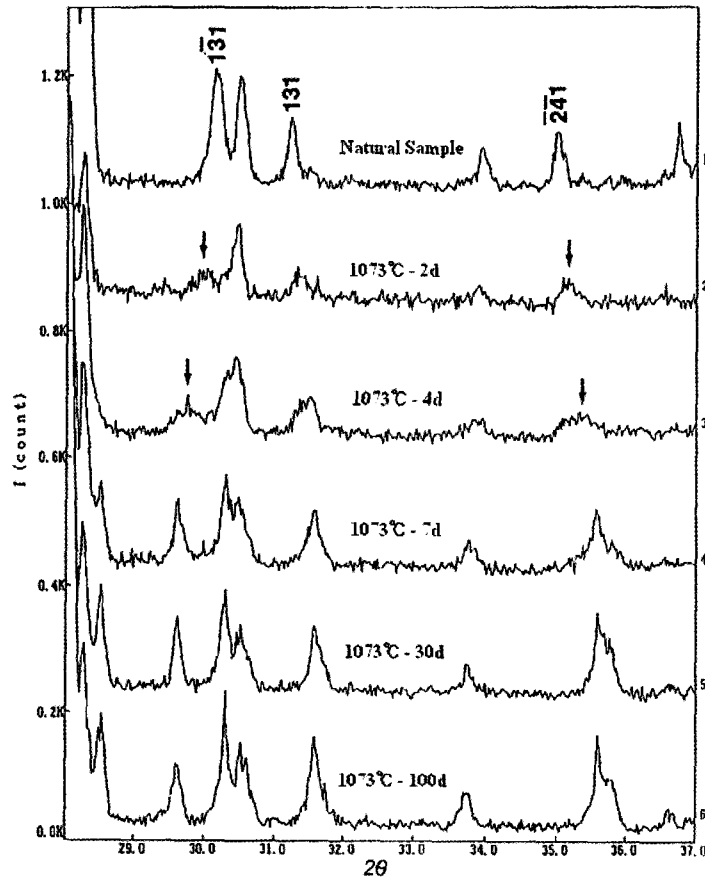


Fig. 1. XRD of albite samples annealed at 1073°C for different durations. Note broadened and asymmetrical peaks of $\bar{1}31$ and 241 peaks from the 1073°C-2d and 1073°C-4d samples.

$$\begin{aligned} \text{Tr}[110] &= 1/2 (a^2 + b^2 + 2ab \cos \nu)^{1/2} \\ \text{Tr}[\bar{1}\bar{1}0] &= 1/2 (a^2 + b^2 - 2ab \cos \nu)^{1/2} \end{aligned}$$

$$t_{10} + 3 t_{1m} = 1 + n_{An} \quad (n_{An} \text{은 } An \text{의 mole 분율})$$

이 값을 바탕으로 Al 원소의 장석 구조내의 점유상태를(Al site-occupancies) 구하는 식은 Kroll and Ribbe (1983) 및 Kroll (1983)에 설명되어 있는데, 이들은 다음의 가정을 바탕으로 함을 인식할 필요가 있다.

$$\sum t = t_{10} + t_{1m} + t_{20} + t_{2m} = 1 + n_{An} \quad (\sum t \text{는 Al 전 점유량})$$

$$t_{1m} = t_{20} = t_{2m} \quad (\text{사장석일 경우})$$

$$\langle t_{1m} \rangle = (t_{1m} + t_{20} + t_{2m}) / 3 \quad (\text{사장석일 경우})$$

Table 2에는 각 시료 당 $\text{Tr}[110]c$ 및 $\text{Tr}[\bar{1}\bar{1}0]c$ (An과 Or을 보정하여준 값; Kroll and Ribbe, 1983 참조), 그리고 Al이 T_{10} 위치를 점유하는 값인 t_{10} 의 값을 수록하였는데 이 값 자체만으로도 정량적인 Al 배열상태를 지시해 주고 있다. 즉, Al이 T_{10} 위치를 완전히 점유하는 경우에는 (fully ordered state) t_{10} 값이 1이겠고, T_{10} , T_{1m} , T_{20} 및 T_{2m} 위치에 골고루 분포되어 있을 때는(fully disordered state) 그 값이 0.25가 되어야 한다. 표에서 보여주는 값은 가열 전 시료의 t_{10} 가 0.995이고 1073°C로 최장기간 동안 가열한 시료의 값이 0.288인 점을 보아, 원시료는 완

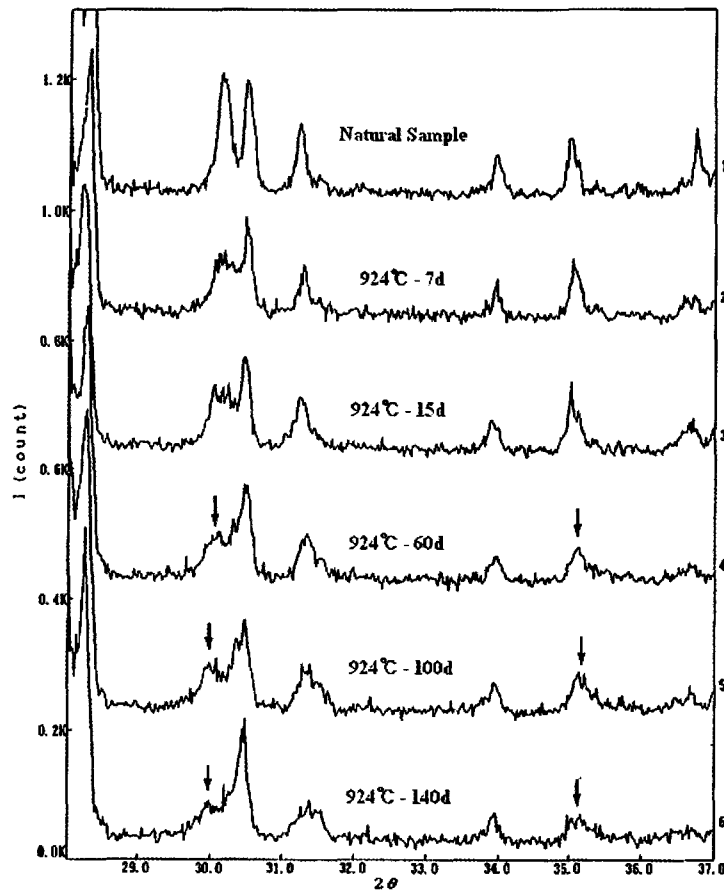


Fig. 2. XRD of albite samples annealed at 924°C for different durations. Note broadened and asymmetrical peaks of 131 and 241 peaks from the 924°C-60d, 924°C-100d and 924°C-140d samples.

전히 배열된 상태인 저온형 알바이트임을 알 수 있고, 최대 가열된 시료는 아직까지도 완전히 비배열된 상태인 analbite나 monalbite에 이르지 는 못했으나 거기에 근접한 고온형 알바이트임을 알 수 있다

비록 t_{10} 값이 Al의 배열상태를 지시해 주는 좋은 자료이기는 하지만, 열역학적인 계산 등을 위해서는 보다 일반적인 표현인 배열지수(ordering parameter, η)를 사용하는 것이 편리하다. 즉 Al이 완전하게 배열된 상태를 $\eta = 1$ (즉, $t_{10} = 1.0$)로 정하고, 완전하게 비배열된 상태를 $\eta = 0$ (즉, $t_{10} = 0.25$)로 정한 뒤, η 이 t_{10} 와 선형적으로 비례함을 가정한다면, 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\eta = 4 (t_{10} - 0.25) / 3$$

이 η 값이 Table 2에 수록되어 있다. 앞에서 언급한 Al의 비배열화 양상이 뚜렷한데, 특히 1073°C에서 1일부터 7일 동안까지의 가열로 급격하나 일정한 속도의 비배열화가 진행되고 있고, 그 속도는 약 -0.0053 η/h 로 추정된다. η 값을 비교해 보면 1073°C에서 1일 가열한 시료와 924°C에서 100일 가열한 시료가 서로 비슷한 값을 가짐을 알 수 있다.

아외에서 채집한 암석시료에서 장석광물의 격자상수를 구하는 것은 상당히 세밀한 시료준비와 X-선 회절실험 및 해석, 그리고 믿을만한 소프트웨어가 구비되어야 하기 때문에 항상 가능한 일이 아니므로, 실질적으로 알바이트 내의

Table 2. Calculated values of Tr[110], Tr[110], tlo, η and $\Delta 131$ for annealed Amelia albite

annealing		Tr[110] (Å)	Tr[110] (Å)	tlo	η	$\Delta 131$ (°)
T (°C)	t (day)					
1073	0 d	7.714	7.440	0.995	0.993	1.095
	1 d	7.692	7.479	0.851	0.801	1.294
	2 d	7.685	7.490	0.805	0.740	1.368
	3 d	7.670	7.521	0.708	0.611	1.485
	4 d	7.650	7.554	0.583	0.444	1.665
	7 d	7.610	7.623	0.319	0.092	1.936
	15 d	7.606	7.629	0.294	0.059	1.966
	30 d	7.605	7.630	0.289	0.052	1.970
	60 d	7.604	7.631	0.286	0.044	1.965
	100 d	7.605	7.631	0.288	0.051	1.954
924	7 d	7.506	7.452	0.945	0.927	1.169
	15 d	7.703	7.458	0.926	0.901	1.194
	60 d	7.698	7.466	0.890	0.853	1.259
	100 d	7.692	7.477	0.853	0.804	1.275
	140 d	7.698	7.465	0.892	0.856	1.252

Al 배열상태를 측정하는데는 $\Delta 131$ 의 값을 이용하는 경우가 많다. Table 2에는 각 시료에 대한 $\Delta 131$ 값도 같이 수록하였는데, η 값과 대비하여 배열상태에 대한 정량적인 예측이 어느 정도 가능함을 알 수 있다. 즉, Al의 배열정도에 따라 $\Delta 131$ 는 약 1.1° (low albite)에서 2.0° (analbite)에 이르는 분포를 갖는 것으로 보고되었다. 본 실험의 결과도 이러한 보고와 거의 일치함을 볼 수 있다. 그러나, Fig. 1과 Fig. 2에서 보이듯이, Al의 비배열이 어느 정도 진행된 시료에서는 131 피크의 위치를 정확히 파악하는데 어려움이 따르기 때문에, 많은 피크 위치를 자료로 하여 얻은 격자상수를 바탕으로 한 값들에 비해 오차가 크리라 예상된다.

TEM 분석

알바이트 시료에서 관찰된 가장 현저하고도 중요한 미세구조로는 트위드(tweed) 구조였다. 전자현미경에 의한 영상에서 뚜렷한 트위드 구조를 보이는 시료는 전자회절도형에서도 상응하는 선상의 회절강도, 즉 streaking을 보인다. 이러한 영상과 회절도형을 바탕으로 관찰된 시료를 크게 셋으로 구별할 수 있는데: (1) 뚜렷한 트위드 영상과 회절도형에서 상응하는 streaking을 보이는 시료; (2) 약한 트위드 영상은 보이나 streaking이 보이지 않거나 매우 미약한 시료;

(3) 트위드와 streaking이 보이지 않는 시료이다. 그러나 트위드 구조를 관찰하지 못했다는 것이 곧 그 시료에는 트위드 구조가 없다고 단정하기 어려운데, 그 이유는, (1) TEM의 특성상 시료의 매우 제한된 지역만을 관찰할 수 밖에 없었고; (2) 트위드 구조를 관찰하기 위해서는 시편을 일정한 방향으로 정렬시켜야 하는데(가장 좋은 방향은 [102]) 이것이 실험상 어려운 때가 많았으며; (3) 대부분의 트위드 구조는 전자빔에 매우 불안정하여 영상이 빨리 사라지기 때문에 확실한 존재여부를 결정하기가 힘들었다.

관찰 지역의 미세화학은 TEM에 부착된 에너지분산 X-선 분석기(EDS)를 이용하여 점검하였는데 모든 시료가 미세화학적으로 균질하며 K와 Ca의 강도가 없는 순수한 Na 장석임이 뚜렷했다. 트위드 구조를 제외하고 흔히 관찰되는 미세구조로는 알바이트 쌍정(twin)과 전위(dislocation) 구조를 들 수 있는데 어떤 시료에 대해 특징적으로 나타나지는 않았다.

1073°C에서 가열된 시료는 트위드 구조가 일정한 양상으로 변화하는데, 트위드 구조의 강도, 규칙성 및 관찰빈도가 처음 3일 동안 가열된 시료에서는 가열시간에 따라 점차 증가하다가, 그 후로부터는 점차 감소하는데, 15일 이상 가열된 시료에서는 트위드 구조를 관찰할 수가 없었다 (Fig. 3a에서 3c까지 참조). 924°C에서 가열된 시료는 트위드 구조가 가열시간의 증가에 따라

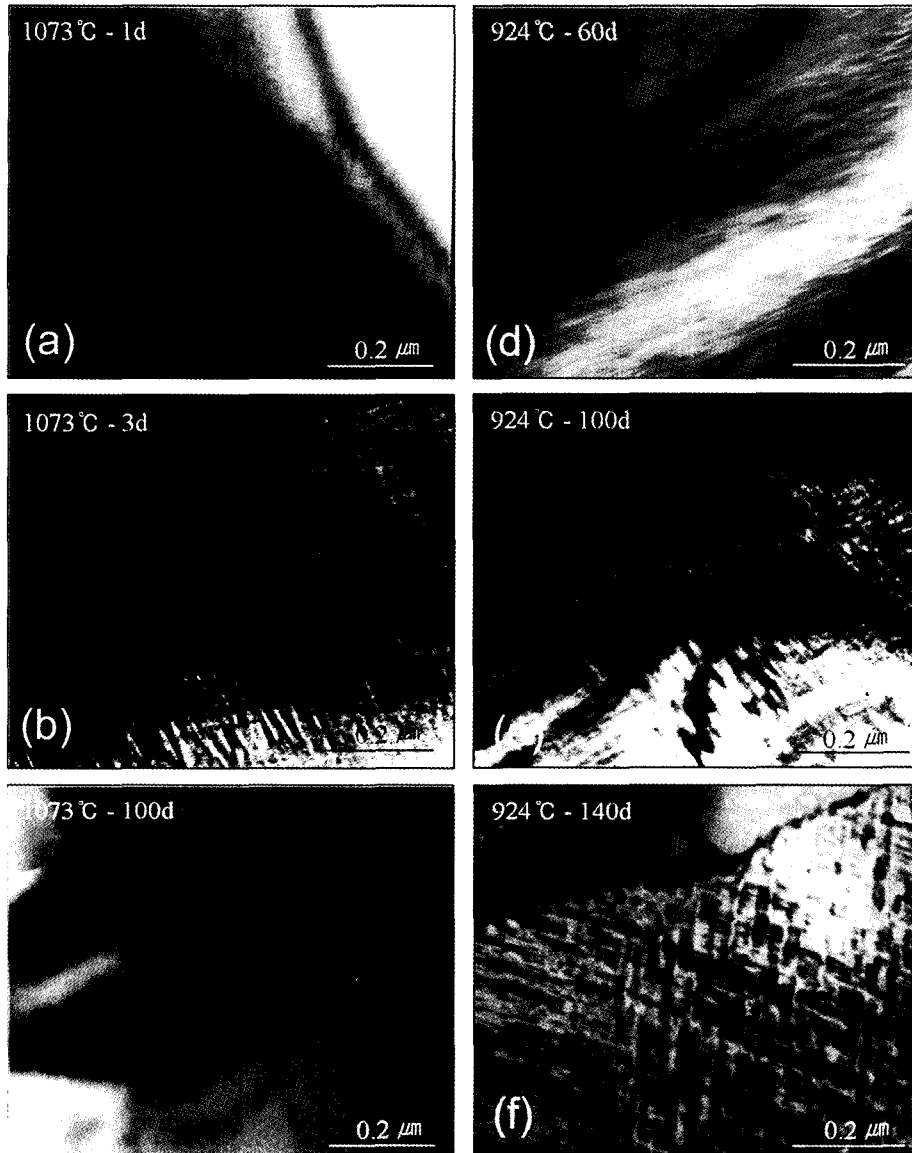


Fig. 3. Development of tweed structure in Amelia albite with increasing time at 1073 °C (a to c) and 924 °C(d to f). All images are bright field (BF) near [102].

점진적으로 발달하는 것이 뚜렷한데, 60일 동안 가열된 시료에서 약하게 발달된 구조를 처음 관찰할 수 있는데 반해, 100일과 140일 동안 가열된 시료에서는 트위드 구조가 현저하게 발달하였음을 관찰할 수 있었다(Fig. 3d에서 3f까지 참조).

트위드 구조가 가장 잘 발달한 시료로는 1073 °C에서 3일간 가열한 시료를 들 수 있는데, 대략 직교하는 100~200 Å 폭의 띠가 비교적 구

칙적인 간격으로 엮여져 있는 것을 볼 수 있다 (Fig. 4a 참조). Fig. 4b는 이러한 구조의 [102] 전자회절도형을 나타내는데, 각 회절점마다 두 방향의 streaking이 대략 십자(+) 모양으로 발달해 있다. 그 중 (020)면과 거의 수직으로 발달한 streaking이 강도가 높은 반면, (201)면과 대략 수직으로 발달한 streaking은 강도가 약하다. 이러한 방향 및 강도관계는 트위드 구조를 보이는

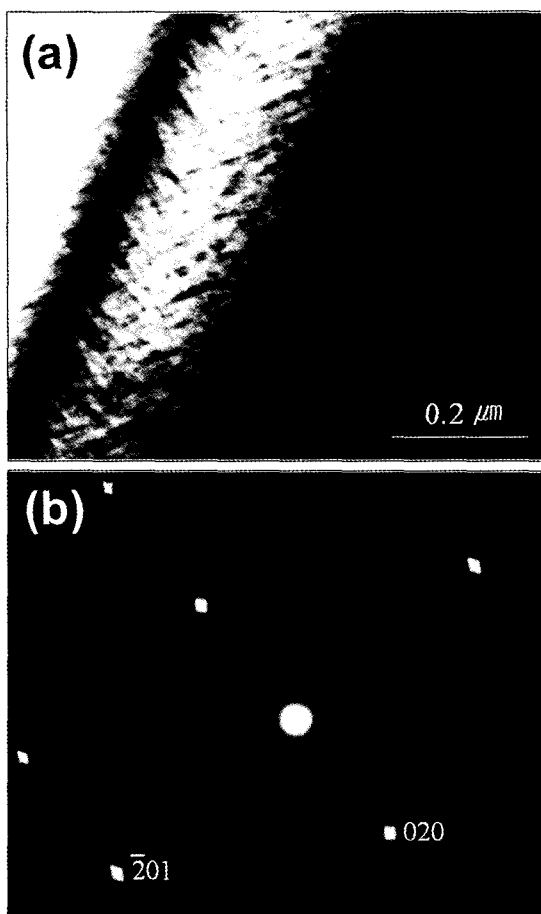


Fig. 4. Characteristics of tweed structure in annealed Amelia albite (1074°C-3d). All images are BF near [102]. (b) Typical [102] pattern showing cross-streaking.

전 시료에 공통적으로 나타나는데, 전자빔에 의한 구조의 손상 때문에 보다 정량적인 자료를 얻기가 어려웠다.

Fig. 5a는 시료의 가열 전에 있었던 알바이트 쌍정면(001)과 가열에 의해 생긴 트위드 구조와의 방향관계를 잘 예시하고 있는데, 한 방향은 (010)면의 trace와 거의 평행하고, 다른 방향은 (010) trace와 약 80°의 각도를 이루고 있음을 보인다. 이러한 트위드 구조가 시료의 전 영역에 걸쳐 고르게 분포하지 않는다는 사실을 Fig. 5b가 보여주고 있는데, 여기서는 트위드 구조가 발달한 지역과 전혀 발달하지 않은 지역이 일종의 면결함(planar defect)에 의해 뚜렷이 나뉘어

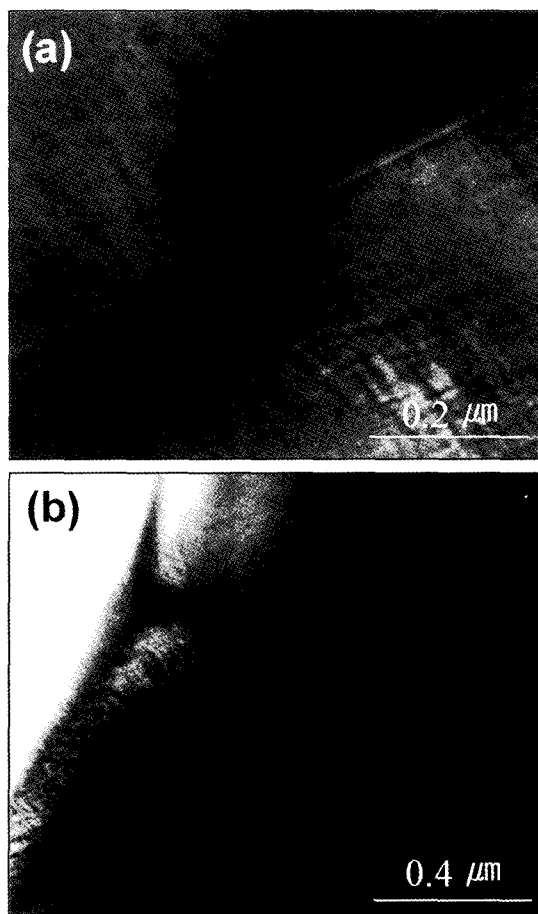


Fig. 5. Characteristics of tweed structure in annealed Amelia albite. (a) Tweed directions are roughly perpendicular to and nearly parallel to the traces of the pre-existing albite twin planes (1073°C-4d). (b) Tweed areas and tweed-free areas coexist (1073°C-3d).

있음을 알 수 있다. 이 두 지역은 전자회절도형으로 볼 때 서로 같은 결정학적 방향을 갖고 있는데, 트위드 구조가 가장 잘 발달된 시료들에서도 이와 같은 현상을 관찰할 수 있었다.

미세구조의 발달과 변화 양상은 고온(1073°C)과 저온(924°C)이 다르게 나타난다. 고온가열 시료에서는 두 방향을 가진 트위드 구조 대신, b^* 에 수직한 한 방향만을 가진 선상구조가 국부적으로 관찰되었는데, Fig. 6a에서 6c까지 그것을 예시하고 있다. 이 구조는 알바이트 쌍정과 유사하며 각 띠의 폭은 약 500 Å에 달한다.

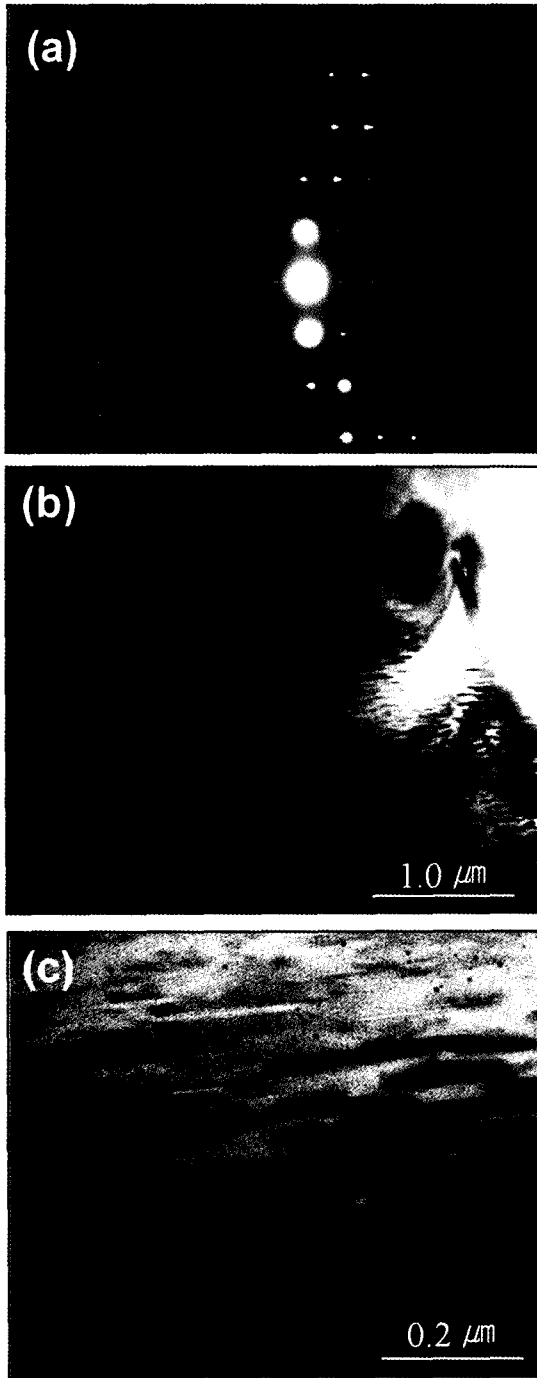


Fig. 6. Variation of tweed in albite annealed at 1073°C(a to c). All images are BF near [102]. Normal tweed is only weakly shown as background in (c).

각 띠의 경계면은 짧은 거리에 걸쳐서는 뚜렷한 직선상이나, 전체적으로는 제형선(en échelon)으로 배열되어 있다(Fig. 6c). 상응하는 전자회절도형에서는(Fig. 6a) b^* 방향으로 짧은 streaking을 보이는데, 점차 알바이트 쌍정에서와 같이 독립된 두 점으로 나누어지려는 경향을 보인다. 지역에 따라 경계면이 뚜렷치 않은 트워드 구조로부터 경계면이 뚜렷한 쌍정을 닮은 선상 구조로 전이하는 곳도 보였다.

저온가열 시료에서도 부분적으로 트워드 구조 대신 b^* 에 수직한 방향이 크게 발달한 선상구조가 관찰되었는데, 고온 시료와는 달리 그 경계면이 뚜렷치 않은 성장(growth) 도메인(domain)들이 뺏뺏이 들어서 있는 듯이 보였다(Fig. 7a부터 7c까지 참조). 각각의 도메인은 침상이나 긴 렌즈 상으로 그 폭이 약 500 Å 정도이며, 많은 지역에서 제형선(en échelon)으로 배열되어 있다(Fig. 7c). 전자회절에 의해 대비된 영상을 분석해 보면 각 도메인이 인접하는 이웃 도메인에 대해 약간의 방향차이가 있음을 알 수 있다. 비록 b^* 에 수직한 방향의 구조가 주로 발달되었지만, 대략 $(201)^*$ 에 수직한 방향의 구조도 아직은 완전히 소멸되지 않았음이 전자회절도형에서 보이는 두 방향의 streaking으로 짐작할 수 있다. 성장 도메인의 발달이 없는 지역을 자세히 관찰하여 보면(Fig. 7a와 7b 참조) 트워드 구조가 아직 있음을 알 수 있는데, 이는 성장 도메인이 트워드 구조를 차츰 잠식해 나간다는 것을 암시해 준다. 이러한 도메인 구조는 기존의 쌍정 경계면을 따라서나 혹은 쌍정대의 중앙 부분에 특히 잘 발달되어 있었다.

분석 및 토의

트워드 구조

트워드 구조는 투과전자현미경에 의해 여러 가지 광물, 금속 및 합금에서 관찰되었는데, 주로 어떤 상변화를 일으키기 전에 하나의 전조(precursor)로서 형성된다고 알려져 왔다(Wenk, 1976). 장식 광물로는 McConnell (1965)에 의해 자연산 아둘라리아(adularia, $Or_{87.2}Ab_{12.3}$)에서 처음 관찰되었는데, 약 100 Å의 주기를 가졌으며, 전자회절도형에서 b^* 에 수직인 방향과 평행인 방향의 십자형(+) streaking을 보이는 것이 그

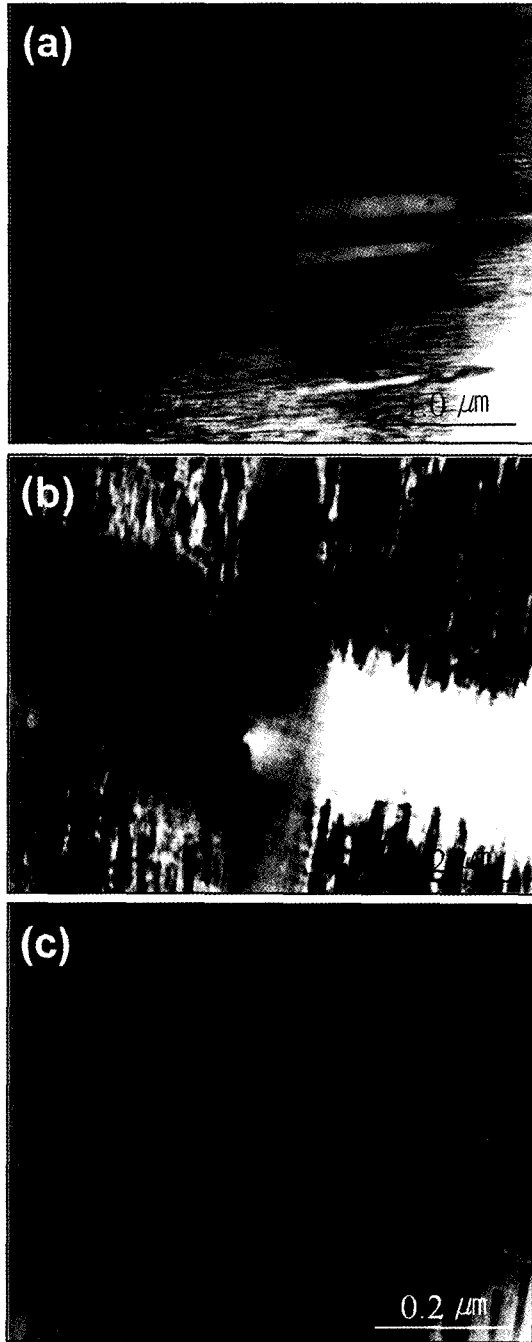


Fig. 7. Variation of tweed in albite annealed at 924 °C (a to c). All images are BF near [102]. Normal tweed is only weakly shown as background in (b).

특징이었다. 그 형성 원인으로서는 알칼리장석이 단사정계에서 삼사정계로 상변이할 때 단위

세포들의 변형에 의해 생기는 두개의 서로 직교하는 파장(two orthogonal transverse distortion waves)이 생겨, 기본격자에서 기인되는 회절 외에 추가적인 회절(여기서는 streaking으로 나타남)을 가져오고, 이로 인해 TEM 영상에서 트워드 구조를 보이는 대비(contrast)를 나타낸다고 제안하였다(Fig. 8).

그 후에도 이러한 트워드 구조는 K-장석에서 여러 번 보고되었고(McLaren, 1984; Sanchez-Munoz *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 2000), 현재는 정장석의 기본적인 미세구조로 인식되고 있다. 본 연구에서도 Na-장석과 K-장석이 용리(exsolution)되어 있는 시료를 등온가열한 시료(1073 °C 조건, 하루)에서 이러한 미세구조가 나타남을 관찰하였다. Fig. 9a는 트워드 구조를 보이는 K-장석과 트워드 구조가 발달하지 않은 얇은 띠상의 Na-장석이 같이 산출되는 것을 보여주는데, 서로 직교하는 100~200 Å 폭의 트워드가 뚜렷하게 나타나며(Fig. 9b), 상응하는 전자회절도형 상에서도(Fig. 9c) 십자형(+)의 직교하는 streaking이 K-장석의 회절점들에 함께 나타남을 볼 수 있다. 바로 인근에 있는 Na-장석의 회절점에서는 이러한 streaking이 보이지 않음이 주목된다.

K-장석에서 산출되는 트워드 구조에 대해 Mc Connell (1985)은 대칭성의 변이와 Landau 설을 이용한 열역학적인 해석을 시도하였다. 즉, 고온에서 T1 위치에 완전한 비배열상태(fully disordered state, topochemically monoclinic system)로 분포하고 있던 Al이 온도가 낮아짐에 따라 T1o나 T1m으로 분산이동하여 부분적인 비배열상태(partly disordered state, topochemically triclinic system)를 이루는데, 그 결과 일종의 비조화구조(incommensurate structure)인 트워드 구조를 형성함으로써 전체 계(system)의 자유에너지를 줄이는 역할을 하고, 이러한 구조는 열역학적으로도 안정하기 때문에 트워드 구조를 가진 K-장석이 널리 산출된다고 설명하였다.

이에 반해, 알바이트 장석에서 산출되는 트워드 구조는 아직까지 구체적으로 보고되지 않았는데, 위에서 설명한 K-장석에서 산출되는 트워드 구조와 외견상 유사하나 아래와 같이 크게 두 가지의 대비되는 점이 있다.

(1) K-장석의 트워드 구조는 단사정계에서 삼사정계로 대칭성이 바뀌는 과정과 완만한 속도의 냉각 과정을 거쳐 형성된 반면, 알바이트의

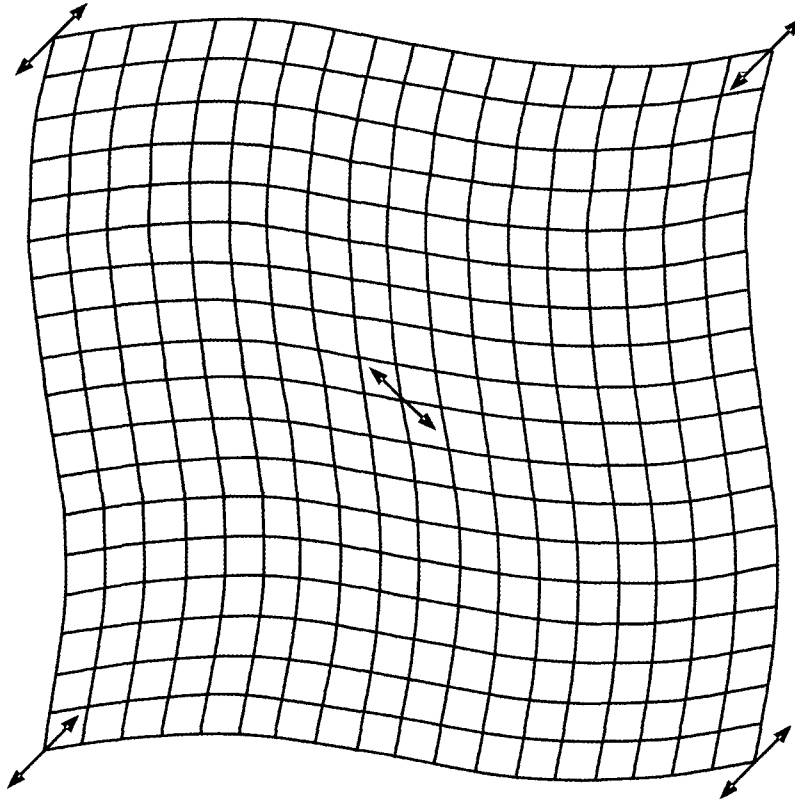


Fig. 8. Schematic diagram illustrating the effect of two transverse distortion waves on an initially orthogonal lattice point array. Arrowed regions have maximum distortion (after McConnell, 1965).

트워드 구조는 대칭성의 변화가 없는 비교적 급격한 가열과 급격한 냉각 과정의 결과 형성되었다.

(2) K-장석의 트워드 구조는 서로 직교하며 (orthogonal), T1 위치에 확률적으로 분포하던 Al이 대칭성이 같은 T1o와 T1m 위치로 어떻게 이동하고 배열하는가와 연관되는데 반해, 알바이트의 트워드 구조는 서로 직교하지 않으며 (non-orthogonal), T1o 위치에 배열해 있던 Al이 서로 대칭성이 같지 않은 T1m, T2o 및 T2m 위치로 어떻게 이동하고 배열하는가와 연관이 된다.

또 한 가지 알바이트에서 관찰되는 트워드 구조의 중요한 특성은 가열온도와 가열시간에 따른 변화상으로, 고온(1073℃)과 저온(924℃)에서 공통적으로 가열시간이 길어짐에 따라 두 방향의 트워드 중 알바이트 쌍정과 관련된 구조

만 발달하고 그와 대략 수직이 되는 방향의 구조는 쇠퇴하게 된다는 점이다. 이 중 후자는 pericline 쌍정과 관련된 구조로 판단되는데 저온가열의 경우에는는 최장 가열시료(924℃-140일)에서까지 그 구조가 완전히 소멸되지 않는 모습을 보여준다. 알바이트 쌍정과 관련된 구조의 발달도 특이한 제형의 배열(en échelon)을 보이는데, 이러한 형태의 배열은 정장석이 미사장석 (microcline)으로 전이되는 과정에 있는 중간단계의 미사장석에서 보이는 도메인 구조와 흡사하다(Eggleton and Buseck, 1980). Fig. 10은 이러한 미세구조를 도식적으로 나타낸 것으로 여기서는 왼손 방향의 삼사정계 도메인들과 오른손 방향의 삼사정계 도메인들이 서로 알바이트 쌍정을 이루면서 제형으로 배열되어 있고, 일정한 간격으로 다이아몬드 형태의 단사정계의 도메인들이 배열되어 있음을 보이는데, 이러한 미

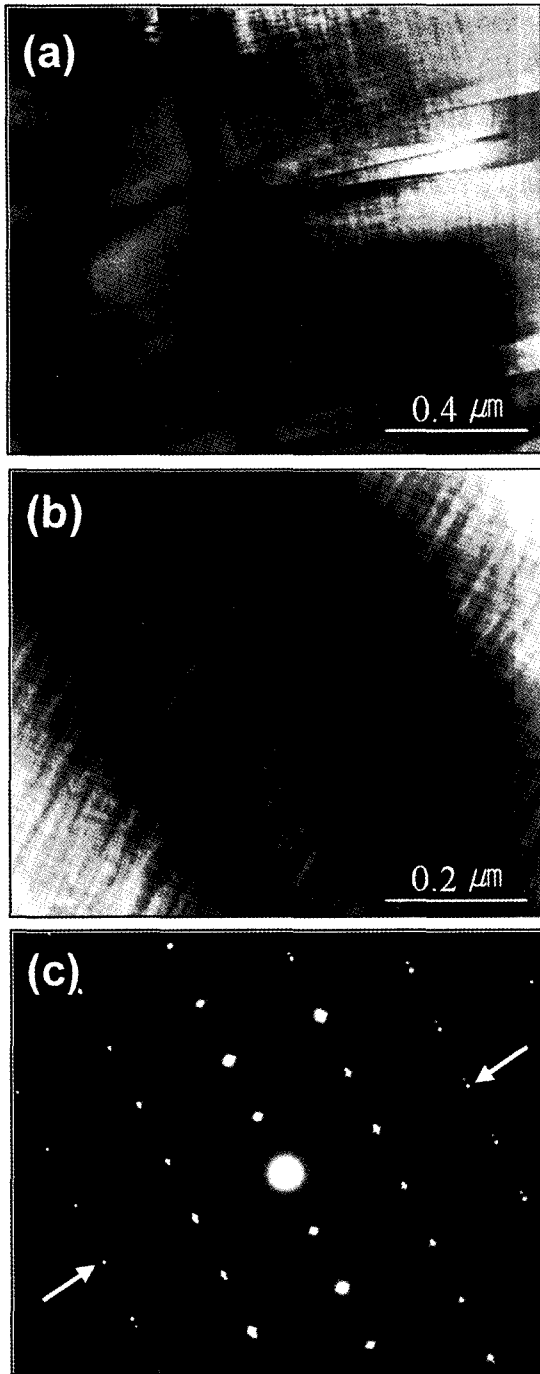


Fig. 9. (a) K-feldspar intergrown with Na-feldspar. (b) Enlarged K-feldspar area showing tweed structure. (c) [102] diffraction pattern showing cross-streaking (arrowed) from reflection of the fine tweed in K-feldspar.

세구조는 상변화 과정에서 생기는 응력(strain)을 최소화하려는 노력과 연관된다. 현재의 실험 자료로는 이러한 구체적인 모델을 제시할 수는 없지만, 미세구조의 산출 양상으로 보아 K-장석과 비슷한 형태의 알바이트 쌍정과 관련된 도메인 구조가 Na-장석에서도 발달할 가능성이 높다고 본다(Salje *et al.*, 1985).

위에서 언급한 특성들은 곧 알바이트에서 보이는 트워드 구조가 K-장석(orthoclase)의 트워드 구조와 성인 면에서 다를 수 있음을 시사해 준다. 특히, 후자는 야외의 시료에서 보고된 것으로 열역학적으로도 안정된 구조임에 비해, 전자는 실험실적으로 급속 가열과 급속 냉각 과정을 거쳐 생성된 것으로 열역학적으로 안정되지 않은 구조인데, 가열되지 않은 원시료(즉, low albite)와 고온으로 장기간 동안 가열된 시료(즉, high albite)에서는 트워드 구조가 보이지 않는 점을 보아서도 이를 알 수 있다. 따라서, 등온가열된 알바이트 시료에서 보이는 트워드 구조는 그 생성 조건으로 중간단계의 Al/Si의 배열(즉, intermediate albite) 외에도 급속 냉각으로 인한 격자의 변형(lattice distortion)이 중요한 요소임을 추정할 수 있다. 그의 구체적이고 정량적인 해석을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

Na-장석의 Al/Si 배열과 미세구조의 발달

전형적인 저온형 알바이트인 아멜리아 알바이트를 등온가열한 결과 연속적인 Al/Si의 비배열이 고온(1073°C)에서는 매우 빠른 속도로 진행되나 저온(924°C)에서는 매우 느리게 진행됨이 파악되었다. 비배열의 초기 과정에서 정장석에서 보이는 것과 유사한 트워드 구조가 형성되는데, 위에서 토의한 바와 같이 이 구조는 Al/Si의 재배열과 급속 냉각에 따른 격자의 불안정성(lattice instability)과 관련된 준안정상(metastable)의 구조로 생각된다. 그러나, 알바이트에서의 트워드 구조는 K-장석에서처럼 Al/Si 배열-비배열의 진행속도를 결정적으로 좌우하는 영향을 적어도 고온에서는 주지 않는다고 본다. 현재의 실험 결과로는 저온가열에서 형성된 미세구조의 Al/Si의 배열-비배열의 진행 속도에 대한 영향을 추정하기는 어려우나, 광범위한 미세구조의 발달과 매우 느린 비배열 속도를 고려할 때 그 영향의 가능성을 배제할 수 없다.

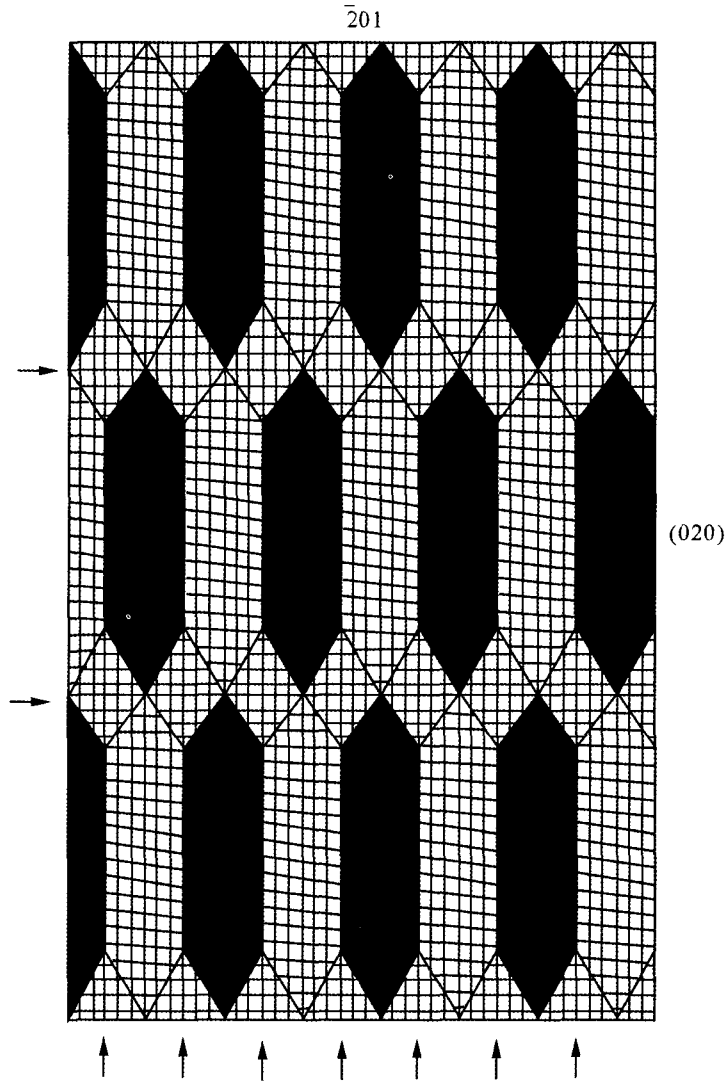


Fig. 10. Schematic diagram of domain structures in orthoclase showing en échelon arrangement of triclinic domains. Left-hand domains are black (after Eggleton and Buseck, 1980).

이러한 비배열 과정과 시료의 급속 냉각을 통해 겪는 격자구조의 응력(strain)은 매우 커, 고온 가열 시료에서는 트워드 구조가 부분적으로 알바이트 쌍정과 같은 구조로 변이하기도 하는데, 이러한 변화가 시료의 전 영역에 걸쳐 균일하게 발달하지 않은 점을 보아, 실질적인 트워드 구조의 발달은 시료의 국부적인 응력 상태와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. 또한, 알바이트 쌍정의 형성이 pericline 쌍정의 형성보다 에

너지적으로 유리함을 추정할 수 있다. 저온 가열 시료에서도 비슷한 현상을 보이는 것을 보면 야외의 Na-장석에서 항상 보이는 알바이트 쌍정과도 성인적으로 연관이 있을지도 모른다.

한 가지 실험상 유의할 점은 트워드 구조의 존재가 X-선 회절상에 영향을 미쳐 격자상수의 결정에 보다 많은 오차를 가져오기 때문에, X-선 회절 분석의 결과를 가지고 Al/Si 배열정도를 단순한 방법에 의해 정량화하는데는 주의가

필요하다(Xiao *et al.*, 1995). 역으로, Na-장석의 X-선 회절상에서, 특히 131이나 241 피크의 폭이 증가하거나 비대칭적으로 나타나는 경우에는 일단 트워드 구조의 형성을 의심해 볼 필요가 있다. 이런 점에서는 정확도는 떨어지지만 개별 입자나 분말로부터 직접 회절상을 얻을 수 있는 전자회절 분석법을 병행하는 것이 바람직하며 특히 정밀한 격자상수 값을 얻을 수 있는 수렴성빔전자회절(CBED: Convergent Beam Electron Diffraction)의 적용이 요구된다(이영부와 김윤중, 1999; 이영부 등, 2003).

고온 가열에서는 약 7일의 가열에 의해 Al/Si의 비배열이 거의 완료되어 그 이후부터는 고온형 알바이트 상태를 유지하는데, 여기서는 저온형 알바이트에서와 같이 트워드 구조가 전혀 관찰되지 않은 것으로 보아, 격자의 안정성과 트워드 구조의 형성과의 상관성을 짐작할 수 있다. 이와 관련된 이론적인 접근은 배열지수(order parameter)와 Landau설을 이용한 열역학적 및 역동적 해석으로(Salje, 1985, 1988; Wruck *et al.*, 1991), 트워드 구조는 비평형상태의 구조적인 상변이 과정에서 발생하는 배열지수의 요동(fluctuation)을 반영하는 것으로서, 대칭성의 변화와 관계없이 상변이 초기 단계에 형성되는 매우 일반적인 구조임을 제시하였다. 이는 한편으로 트워드 구조를 보이지 않는 저온형 또는 고온형 알바이트가 열역학적으로 안정상임을 시사하고, 트워드 구조를 보일 수 있는 중간단계의 알바이트는 불안정상으로 역동적인 과정에 의해 준안정상(metastable phase)으로만 존재할 수 있음을 암시하기도 한다. 광범위한 산상을 가진 야외의 Na-장석에서 아직까지 트워드 구조가 보고되지 않은 것이 이러한 불안정성과 빠른 속도의 Al/Si의 배열-비배열 과정을 반영하는 지도 모르나, 앞서서도 언급했지만 전자현미경을 이용한 트워드 구조의 관찰이 실험적으로 매우 어렵기 때문에, 앞으로 좀더 많은 연구가 필요하다 고 생각된다. 특히, 장기간의 저온 가열(924°C) 시료에서 보여주는 트워드 구조의 광범위한 발달과 도메인 구조로의 전이, 그리고 느린 속도의 Al/Si 배열-비배열 과정은 앞으로 야외의 Na-장석에서도 K-장석에서처럼 트워드 구조와 관련된 미세구조를 관찰할 기회가 있으리라 예측된다.

결 언

아멜리아 알바이트에 대한 등온가열 연구결과는 다음과 같이 요약할 수 있다:

- 1) Al과 Si의 비배열에 따른 격자상수의 변화는 1073°C의 고온 가열 시에 특히 두드러지며 가열된 시료의 급속 냉각에 따른 응력이 격자상수의 변화를 추가적으로 가져온다.
- 2) 1073°C 가열시 Al/Si의 비배열 속도가 빠르며, 약 7일 간의 가열에 의해 저온형 알바이트 상태에서 고온형 알바이트 상태로 전이하여 그 이후부터는 고온형 알바이트 상태로 남아 있다.
- 3) 924°C 가열시에는 Al/Si의 비배열 속도가 매우 느리며, 최장 기간(140일)의 등온가열 시료도 초기 단계의 중간단계 알바이트 상태로 남아 있다.
- 4) 이러한 내부 구조의 변화는 가열 초기에 100~200 Å 크기의 트워드 구조를 형성하는데, 이는 (가) 급격한 구조변화를 완충하기 위한 알바이트나 pericline 쌍정의 초기 단계 형성과정과 연관이 있거나, (나) 가열에 의한 Al과 Si의 재배열이 임의적이 아니라 제한된 경로를 밟는 것임을 시사한다.
- 5) 트워드 구조의 발달 및 변화는 고온(1073°C)과 저온(923°C)의 가열시료가 다른데, 전자는 국부적으로 알바이트 쌍정과 유사한 미세구조로 전이하며, 후자는 보다 넓은 지역에 걸쳐 알바이트 쌍정면이 우세한 도메인 구조로 전이한다.
- 6) 원시료(low albite)와 고온으로 7일 이상 가열한 시료(high albite)에서는 이러한 트워드 구조가 관찰되지 않는데, 이는 격자의 불안정성(lattice instability)이 트워드 구조의 형성과 밀접한 연관을 가짐을 시사한다.

참 고 문 헌

- 권세환 (1991) 부유선광 방법에 의한 장석정제. 요업 원료심포지움, 3, 21-25.
- 김용석, 지정만 (1994) 부여장석광상의 광화작용. 한국자원공학회지, 31, 269-284.
- 박부성, 지정만 (1994) 안양장석광상의 광화작용에 관한 연구. 자원환경지질, 27, 11-28.
- 정수진 (1990) (Na,Ca)(Al,Si)₄O₈의 불안정상의 결정 구조 정산. 한국결정학회지, 1, 49-56.
- 이영부, 김윤중 (1999) 전자회절도형을 이용한 무기 시료의 격자상수 측정법 연구. 한국전자현미경학회

- 지, 29, 75-81.
- 이영부, 김윤중, 이정후 (2003) Albite의 ordering에 대한 SADP 및 CBED 연구. (준비 중).
- 이종근, 최용식, 송창익, 진웅식, 손선희, 이경제, 이병하, 김영호, 이수영, 이기형 (1989) 장석중의 불순 광물의 존재특성과 정제. *요업재료의 과학과 기술*, 4, 97-106.
- Bansal, N.P. and Drummond, III (1993) Kinetics of hexacelsian-to-celsian phase transformation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1321-1324.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (2001) *Rock-Forming Minerals*, Vol. 4A, 2nd eds., Framework Silicates: Feldspars. The Geological Society, London, 972pp.
- Eggleton, R.A. and Buseck, P.R. (1980) The orthoclase-microcline inversion: A high-resolution transmission electron microscope study and strain analysis. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 74, 123-133.
- Harlow, G.E. and Brown, G.E., Jr. (1980) Low albite: an X-ray and neutron diffraction study. *Am. Mineral.*, 65, 986-995.
- Kroll, H. (1983) Lattice parameters and determinative methods for plagioclase and ternary feldspars. In: Ribbe, P.H. (ed.) *Feldspar Mineralogy*, Review in Mineralogy, 2, Mineral. Soc. Am., 101-119.
- Kroll, H. and Ribbe, P.H. (1983) Lattice parameters, composition and Al, Si order in alkali feldspars. In: Ribbe, P.H. (ed.) *Feldspar Mineralogy*, Review in Mineralogy, 2, Mineral. Soc. Am., 57-99.
- McConnell, J.D.C. (1965) Electron optical study of effects associated with partial inversion in a silicate phase. *Philosophical Magazine*, 11, 1289-1301.
- McConnell, J.D.C. (1985) Symmetry aspects of order-disorder and the application of Landau theory. In: Kieffer, S.W. and Navrotsky, A. (eds.) *Microscopic to Macroscopic*, Reviews in Mineralogy, 14, Mineral. Soc. Am., 165-186.
- McLaren, A.C. (1984) Transmission electron microscope investigation of the microstructures of microclines. In: Brown, W.L. (ed.) *Feldspars and Feldspathoids*, Reidel, Dordrecht, Netherland, 373-409.
- McLaren, A.C. (1991) *Transmission Electron Microscopy of Minerals and Rocks*. Cambridge Univ. Press, 387pp.
- Parsons, I. (ed.) (1994) *Feldspars and Their Reactions*. Kluwer Academic Publishers, 650pp.
- Salje, E. (1985) Thermodynamics of sodium feldspar I: Order parameter treatment and strain induced coupling effects in Na-feldspar. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 132-140.
- Salje, E. (1988) Kinetic rate laws as derived from order parameter theory I: Theoretical concepts. *Phys. Chem. Minerals*, 15, 336-348.
- Salje, E., Kuscholke, B., and Wruck, B. (1985) Domain wall formation in minerals: I. Theory of twin boundary shapes in Na-feldspar. *Phys. Chem. Minerals*, 12, 132-140.
- Sanchez-Munoz, L., Nistor, L., Van Tendeloo, G., and Sanz, J. (1998) Modulated structures in KAlSi_3O_8 : A study by high resolution electron microscopy and ^{29}Si MAS-NMR spectroscopy. *J. Electron Microscopy*, 47, 17-28.
- Smith, J.V. (1974a) *Feldspar Minerals. I. Crystal Structure and Physical Properties*. Springer-Verlag, Heidelberg, 627pp.
- Smith, J.V. (1974b) *Feldspar Minerals. II. Chemical and Textural Properties*. Springer-Verlag, Heidelberg, 690pp.
- Smith, J.V. and Brown, W.L. (1988) *Feldspar Minerals*. Springer-Verlag, 828pp.
- Wenk, H-R, (ed.) (1976) *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer-Verlag, 564pp.
- Wruck, B., Salje E., and Graeme-Barber, A. (1991) Kinetic rate laws derived from order parameter theory IV: Kinetics of Al,Si disordering in Na-feldspars. *Phys. Chem. Minerals*, 17, 700-710.
- Xiao, Y., Kirpatrick, R.J., Hay, R.L., Kim, Y.J., and Phillips, B. (1995) Investigation of Al, Si order in K-feldspars using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR. *Mineral. Mag.*, 59, 47-61.
- Xu, H., Veblen, R.D., Buseck, P., and Ramakrishna, B.L. (2000) TEM and SFM of exsolution and twinning in an alkali feldspar. *Am. Miner.*, 85, 509-514.
- Zhien, L., Ying, H., and Jianjun, Y. (1995) Study of the preparation process for $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powders by a two-step method. *J. Mat. Sci.*, 30, 405-409.

2003년 2월 26일 원고접수, 2003년 3월 15일 게재승인.