

유리질 암석으로부터 제올라이트 합성에 관한 연구(II) : 알칼리 용액에서 진주암의 용해 거동과 제올라이트의 합성

Synthetic Study of Zeolites from Some Glassy Rocks (II) : Dissolution Behavior of Perlite and Zeolite Synthesis in Alkaline Aqueous Solution

魯 振 煥 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangweon National University)

요약 : 화산 유리질 암석인 진주암을 대상으로 60-150°C의 온도 범위에서 다양한 농도의 알칼리 용액으로 수열 처리하므로써, 유리질 성분의 변질 양상 및 제올라이트의 합성 과정을 폐쇄계의 조건에서 연구하였다. 진주암을 속성 기원 제올라이트의 생성 환경에 해당되는 80°C 및 pH=8-12의 조건에서 100일간 처리하여도, 약간의 단순 용해 양상이 인지될 뿐 제올라이트는 합성되지 않았다. 여기서 처리 용액의 pH가 증가함에 따라, Si과 Al의 농도는 점진적으로 증가되지만 Si/Al의 농도비는 감소하는 경향을 나타내었다. 진주암을 0.1M 이상의 NaOH 용액으로 수열 처리하여 Na-P, 아날심, 체바자이트, Na-X와 같은 제올라이트를 합성하였다. 대개 100°C를 경계로 60-100°C의 온도 범위에서 Na-P, 그리고 100-150°C에서 아날심이 주로 합성되었다. Na-P의 합성 과정에서 시료에 대한 용액의 혼합 조성비가 낮은 경우(<10ml/g)에 체바자이트, 그리고 처리 용액의 NaOH 농도가 높은 경우 (>3M)에 Na-X가 Na-P에 수반되어 생성되는 양상을 볼 수 있다. 제올라이트 합성 과정에 있어서 진주암질 유리의 알칼리 용액에 의한 변질은 화산 유리의 속성 변질에 의한 천연 제올라이트 생성 과정과 같은 용해·변질 반응(incongruent dissolution)의 형식으로 진행되는 것으로 해석된다. 그러나 반응 속도론적인 측면에서 보면, 이 실험으로부터 도출된 제올라이트의 합성 조건들은 화산 유리의 속성 변질에 의한 천연 제올라이트 생성 조건의 해석에 직접 적용될 수 없을 것으로 생각된다.

ABSTRACT: Through the low-temperature (60-150°C) hydrothermal treatment of perlite with the alkaline solution at various NaOH concentrations, the mode of volcanic glass alteration and resultant zeolite formation were investigated in a closed system. At a temperature of 80°C and alkalinities of pH range 8 to 12, corresponding to the natural environments of diagenetic zeolite formation, only weak dissolution of perlitic glass occurs without zeolite formation despite the residence time of 100 days. Activities of Si and Al increase progressively, as a consequence of increasing pH, whereas activity ratios of Si/Al decrease. Zeolites were synthesized from perlite in the alkaline solution at above 0.1M NaOH concentrations. Below the temperature of 100°C Na-P was mainly formed, whereas analcime was the dominant zeolite at the temperature range of 100-150°C. During Na-P synthesis chabazite and Na-X were also formed as by-products in case of lower proportion of solution/sample (<10ml/g) and higher NaOH concentration (>3M), respectively. The alteration modes of perlite in the zeolite synthesis reflect that the formation of synthetic zeolites occurs as an incongruent dissolution likely with the diagenetic formation of natural zeolites from volcanic glass. Considering much difference in reaction kinetics between natural and synthetic systems, however, the evaluated synthetic conditions in these experiments were not directly applicable to the natural diagenetic system.

서 언

일반적으로 제올라이트의 합성은 상온에서부터 450°C에 이르는 온도 범위에서 가능하다. 그러나 제올라이트의 합성이 수열(hydrothermal) 조건에서 시행되기 때문에, 산업적으로는 보다 경제적인 100°C 이하의 저온 합성법이 제올라이트 합성 공정에 주로 적용되고 있는 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). 또한 속성 기원의 다양한 제올라이트 광물들의 생성 조건 및 과정을 해석하는 데에도 천연의 조건과 부합되는 100°C 내외의 낮은 온도에서의 합성 실험이 중요할 것으로 여겨진다.

최근에 ZSM-5와 AlPO_4 같은 제올라이트 유사 물질(zeolite-like material)의 등장으로 합성 제올라이트는 종래의 규산염 결정질 물질의 개념을 벗어 나고 있는 실정이지만, 아직도 주로 산업화되고 있는 것은 가격면에 있어서 유리한 규산염 제올라이트인 것으로 알려져 있다. 일반적으로 합성 제올라이트는 그 효능면에 있어서 천연 제올라이트보다 다양하고 우수하기 때문에 정밀 화학공업 분야에서 많이 사용된다. 현재 국내에서도 본격화 되고 있는 합성 제올라이트 산업에서 보다 효능이 뛰어난 제올라이트의 개발 못지않게 중요한 것은 보다 값싼 합성법의 개발이다. 소위 "Hydrogel Process"라고 불리는 규산염 제올라이트의 합성법에 사용되고 있는 합성 원료는 일종의 시약 형태의 고순도 물질들(sodium silicate, sodium aluminate 등)이다. 따라서 날로 증대되고 있는 합성 제올라이트의 수요를 충족시켜 주기 위해서는 보다 저렴한 천연의 암석 형태의 물질을 합성 원료로 개발하는 방안이 모색되어야 할 것이다. 이와 같은 취지에서 필자는 진주암, 및 응회암같은 화산 유리질 암석들이 합성 제올라이트 Na-P, Na-A 및 Na-X의 값싼 천연 원료가 될 수 있음을 보고한 바 있다(노진환, 1990).

천연의 환경에서 제올라이트는 열역학적으로 매우 낮은 생성 조건을 갖는 함수 망상 규산염 광물(hydrous tectosilicates)로서, 흔히 화산 유리질 물질이 변질 또는 변성되어 생성된다(Coombs, 1954; Hay, 1963). 퇴적 기원의 응회질 암석의 속성 변질 과정에서 흔히 수반되는 제올라이트의 생성은

알칼리 용액에 의한 화산 유리질 성분의 용해·변질(incongruent dissolution) 과정으로 알려져 있다(Mariner and Surdam, 1970; Dibble and Tiller, 1981; Noh and Boles, 1989). 화산 유리질 물질의 알칼리 용액 하에서의 용해 및 변질 거동은 천연 제올라이트의 생성 과정은 물론, 화산 유리질 물질을 출발 물질로 한 제올라이트의 합성 과정을 이해하는 데 매우 중요할 것으로 여겨진다. 따라서 필자는 이 연구를 통해서 알칼리 용액의 농도나 온도 조건에 따른 화산 유리의 용해·변질 과정과 여기에 수반되는 합성 제올라이트의 광물상의 규제 양상을 대표적인 화산 유리질 암석인 진주암을 대상으로 실험하여 밝히고자 하였다.

연구 방법 및 실험 과정

출발 물질

이 연구에서 사용한 진주암은 구룡포 진주암으로서 암석 화학적으로는 데사이트(dacite)에 해당되는 화학 조성을 보이는(Table 1) 일종의 함수 유리질 암석이다(Noh and Boles, 1989). 이 암석은 소위 "perlitic texture"라고 불리는 구상의 깨어짐이 특징적으로 발달하는 전형적인 유리질 암석으로 화산 유리가 전체의 93% 정도를 점유한다. 광물 성분으로는 사장석(6vol%), 흑운모(0.6vol%) 그리고 함철 광물(0.4vol%) 등이 반정으로 소량 수반된다. 유리질 성분들은 진주암 특유의 높은 함수량(대개 >6wt%)을 보인다. 이 암석은 300mesh 이하의 크기로 분쇄하여 이 실험의 출발 물질(starting material)로 사용하였다. 또한 화산 유리질 암석의 NaOH 수용액에 의한 변질 양상을 주사 전자현미경으로 관찰하고 변질물의 전자 현미 분석을 수행하기 위해서 100-120mesh 크기의 시료에 대해서도 실험하였다.

합성 실험 과정

100°C 이하의 합성 실험은 Teflon FEP 또는 PFA 재질의 병(30ml)을 반응 용기로 하여 항온 수조 내에서 시행되었다. 100°C 이상의 실험에는

Table 1. Representative chemical composition of perlite determined by a wet chemical analysis and an electron microprobe analysis.

	GP-1	GP-2	GP-3
SiO ₂	69.01	68.41	69.32
TiO ₂	0.22	0.23	0.22
Al ₂ O ₃	14.10	14.12	13.51
Fe ₂ O ₃	1.00	0.97	1.15*
FeO	0.45	0.50	n. d.
MnO	0.07	0.09	0.10
MgO	0.39	0.35	0.50
CaO	1.57	1.63	1.34
Na ₂ O	3.20	3.87	3.73
K ₂ O	3.94	3.33	3.47
H ₂ O(+)	5.77	6.23	6.66**
H ₂ O(-)	0.24	0.24	n. d.
Total	99.96	99.97	100.00

GP-1, -2; bulk analyses of perlite by a wet method.

GP-3; mean value of perlitic glass by an electron microprobe analysis.

*; calculated as total iron. **; calculated by difference.

H₂O(+), H₂O(-); determined by a thermogravimetric analysis.

내부가 Teflon 재질로 된 내압 용기(Teflon-lined pressure bomb)를 반응 용기로 사용하고 가열은 전기로에 의해서 시행되었다. 이때 고온용 온도계를 반응 용기에 접촉시켜 온도 편차를 극소화하였다. 모든 고체 대 액체의 반응은 폐쇄계(closed system)의 조건에서 시료 1g당 15ml 또는 10ml의 용액으로 처리하는 방식으로 이루어졌다.

제올라이트 합성 실험에 앞서 화산 유리질 성분들의 알칼리 용액 조건에서의 가수 분해 양상과 용해되는 화학 성분들의 거동을 파악하기 위한 실험을 80°C, pH 8-12의 조건의 알칼리 수용액으로 100일간 처리하는 방식으로 시행하였다. 제올라이트 합성은 60°C, 80°C, 100°C 및 150°C 조건에서 0.01-3M 농도 범위의 NaOH 용액과 반응시키고 또한 이를 반응 시간별(3시간, 1일, 3일, 7일)로도 단계적으로 검토하였다. 하루에 3-4회 심하게 진탕시키는 것 이외에 특별한 장치를 사용하여 지속적으로 교반 처리하지 않았다. 각 실험을 완료한 후에는 원심 분리기로 반응 산물들을

침전시켜 잔류 용액과 분리하여 3-4회 증류수로 세척하고 60°C에서 건조시켰다. 원심 분리 과정에서 남은 용액들을 다시 걸러서 고형 물질들을 재회수한 후에 잔류 용액의 일부는 용출된 화학 성분들의 농도 측정을 위해 플라스틱 용기에 보관하였다. 최종적으로 걸러진 고형 성분들은 60°C의 조건에서 충분히 건조시킨 후에 보관되었다.

분석 및 감정 방법

반응시킨 100-120mesh 크기의 시료에 대해서는 박편(grain-section)을 제작하여 편광 현미경 및 주사 전자 현미경으로 그 변질 양상이 조사되었다. 각 단계별로 반응 산물들은 분말 X-선 회절 분석(Rigaku model D/max-C)을 통해서 합성된 제올라이트의 광물상 및 그 변질 정도가 감정되었다. 합성된 제올라이트들의 결정도 입자 크기 및 형태를 주사 전자 현미경(PHILLIPS model SEM 505)을 통해서 관찰하였다. 출발 물질인 진주암의 화학 조성은 습식 화학 분석을 통해서 파악되었고 또한 진주암의 화산 유리질 성분만을 따로 전자 현미 분석기(ARL model EXM-SM)를 사용하여 분석하였다. 합성된 제올라이트의 화학 조성은 전자 현미 분석을 시행하여 구하였다. 여기서 전자 빔에 승화성이 큰 경량 원소인 Na은 WDS 방식으로 그밖의 원소들은 EDS로 분석하였다. 반응 후에 잔류된 용액의 화학 조성을 파악하기 위해서 플라즈마 분광 분석(ICPS: Inductively Coupled Plasma Spectral Analysis)을 실시하였다.

실험 및 분석 결과

화산 유리질 성분의 용해 양상

광상을 이를 정도로 대규모로 산출되는 천연 제올라이트의 대부분은 지화학적으로 매우 가변적인 성분인 화산 유리질 성분의 속성 변질 산물로 생성되는 것으로 알려져 있다(Deffeyes, 1959; Hay, 1966). 이와 같은 천연 제올라이트의 생성은 주로 알칼리 용액에 의한 완만한 가수·변질 반응에

의해서 진행되는 관계로 실험실 내에서 단지 수일 간의 반응에 의한 제올라이트 합성 결과로서 이를 해석하는 데에는 다소 무리가 뒤따른다(Hawkins, 1981). 따라서 이 연구에서는 천연의 조건에 가까운 낮은 알칼리 용액과 온도(80°C) 조건으로 100일간 반응시켜 그 변질 양상을 조사하였다.

반응시킨 3개의 시료들을 X-선 회절 분석 및 주사 전자 현미경 관찰한 결과, pH=12의 조건에서 스�멕타이트(smectite)가 약간 생성된 흔적은 있으나 제올라이트가 합성되지 않았다. 또한 이 실험에서는 Mariner와 Surdam(1970)이 보고한 젤(gel) 물질도 찾아 볼 수 없었다. 그러나 제올라이트와 침전을 기대할 수 없는 전반적으로 낮은 농도이지만, 진주암과 알칼리 용액 사이의 수화 및 용해 반응의 결과로 반응 용액에서 상당량의 Si과 Al이 검출된다(Table 2). 반응 용액의 pH는 pH=8의 경우를 제외하고는 반응 후에 모두 낮아지는 양상을 보인다. 이는 Al이 Al(OH)₄⁻의 형태로 용해되는 과정에서 용액 내의 OH⁻가 소거되었기 때문인 것으로 여겨진다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 반응시킨 용액의 pH가 증가할수록 용액 내에 진주암 성분으로부터 유리된 Si과 Al의 농도가 점차적으로 증가하는 경향을 보인다(Table 2). 그러나 용액의 Si/Al의 농도비는 이에 반해서 반응 초기의 용액의 알칼리 농도가 증가할수록 점차적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

Table 2. Chemical composition of residual solution after the treatment of perlite with alkaline solution of different pH concentrations at the residence time of 100 days.

pH	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
pH ¹	8.0	8.4	8.3	8.2	10.5
Si(ppm)	50.8	54.6	51.4	53.9	58.3
Al(ppm)	5.7	6.5	7.1	8.1	9.8
Si/Ai	8.9	8.4	7.2	6.6	5.9

1. pH after treatment

제올라이트의 합성

300mesh(0.05mm 이하)의 크기로 분쇄된 시료들을 60°C, 80°C, 100°C, 및 150°C 조건에서 다양한 농도의 (0.01, 0.1, 1, 3M) NaOH 용액으로 7일간 처리하여 제올라이트를 합성하였다. 처리 온도와 NaOH 농도 조건을 달리한 일련의 합성 실험을 통해서 Na-P, Na-X 및 아날심(analcime)과 같은 제올라이트들이 합성되었다(Table 3). 시료 1g당 15ml 용액으로 7일간 처리한 이 실험에서는 NaOH 1M 이상의 농도 조건에서 제올라이트의 합성이 이루어졌고 그 이하의 농도 조건에서는 0.1M의 농도에서 극소량의 Na-P와 아날심이 합성된 것을 제외하고는 제올라이트가 합성되지 않는 것으로 나타난다. 대개 100°C를 기준으로 하여 Na-P와 Na-X는 그 이하의 온도에서 아날심은 그 이상의 온도에서 합성되는 경향이 뚜렷하다(Fig. 1, Table 3). 150°C 조건에서 아날심 이외에 냉각된 잔류 용액에서 젤(gel) 물질이 많이 생성되었다. 60-80°C에서 시료 1g당 100ml 용액으로 처리할 경우에는 Na-P는 처리 용액의 NaOH 농도가 1M 이상으로 높고 반응 시간이 7일 이상 경과하면 일부 Na-X로 상전이 되는 것으로 나타났다. 제올라이트 합성 반응이 불완전하게 진행되고 합성과정의 조직적 관찰이 용이하도록 조립의 (100-120mesh) 진주암 쇄설편을 출발 물질로 사용하므로써, 출발 물질과 합성된 제올라이트(Na-P, 체바자이트)들이 혼재하는 양상을 관찰할 수 있었다.

Table 3. Synthetic zeolites formed from perlite precursor at different temperatures and NaOH concentrations of hydrothermal solution for 7 days in closed system.

Temperature (°C)	NaOH concentration			
	0.001M	0.1M	1M	3M
60	—	—	(Na-P)	Na-P, (Na-X)
	—	(Na-P)	Na-P, (chabazite)	Na-P, (Na-X)
80	—	(Na-P)	Na-P, analcime	Na-P, analcime
100	—		(chabazite)	
150	—	(analcime)	analcime, (Na-P)	analcime

— : no mineral formation

Traces of minerals are marked by ().

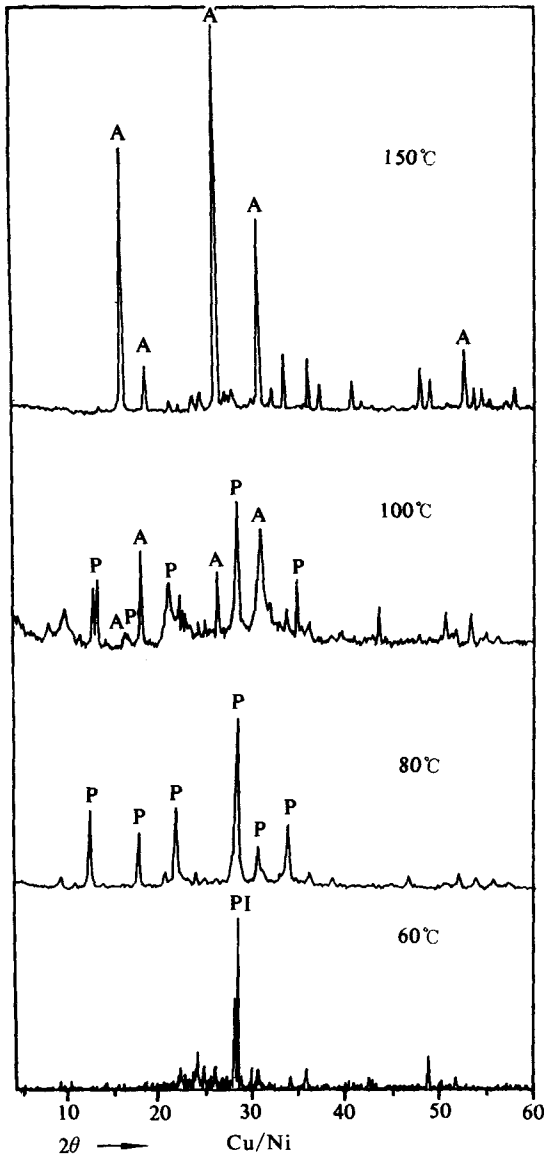


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of altered glass treated with 1M NaOH solution at various temperatures: P, Na-P, A, Analcime, Pl, plagioclase.

제올라이트의 감성

1M 이상의 NaOH 용액과 100°C 이하의 온도 조건에서 화산암들은 쉽게 Na-P는 변질된다는 사실은 이미 보고된 바 있다(노진환, 1990). Na-P는

100°C에서도 아날심과 함께 합성된다. Na-P의 특징적인 X-선 회절선으로 7.12Å(110), 5.01Å(002), 4.10Å(211), 3.17Å(310), 2.52Å(004) 등이 검출된다. 60-80°C 온도 범위에서 합성되는 Na-P는 Na-P₂에 해당된다(Taylor and Roy, 1964; Holler and Wirsching, 1985). 그러나 100°C에서 합성된 Na-P는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이(110)의 회절선이 7.13Å과 8.68Å 회절선으로 분리되는 특징을 나타낸다. 이는 Taylor와 Roy(1964)에 따르면 Na-P₁ 즉, Na-P의 정방 정계 변종에 속하는 것으로 해석된다.

합성된 제올라이트들은 대개 1μm 내외의 극미립 집합체를 이루고 (Fig. 2A), 생성 온도가 높으면 다소 조립화되는 경향을 보인다. Na-P₂는 다소 변형된 팔면체(octahedron) 또는 육팔면체(cuboctahedron)의 결정형을 나타낸다. 그러나 Na-P는 렌즈상의 다소 변형된 결정형을 이루며 서로 투입되어(intertwined) 집합체를 이룬다. 채바자이트는 렌즈상의 변종(phacolite)으로 합성되고 이들이 서로 투입되어 구형의 집합체를 이룬다(Fig. 2B, C). 아날심은 육면체 또는 변형된 육면체(pseudo-cubic)의 결정형으로 합성된다(Fig. 2D).

일반적으로 일정한 화학 조성을 갖는 것으로 알려진 아날심(Na₁₆Al₁₆Si₃₂O₉₆ · 16H₂O)을 제외하고 각 조건에서 합성된 제올라이트에 대해서 전자현미 분석하였다(Table 4). 제올라이트의 골격 조

Table 4. Representative chemical compositions of zeolites determined by an electromicroprobe analyser.

	Na-P		Na-X	chabazite	
SiO ₂	40.34	41.73	40.79	53.57	55.97
Al ₂ O ₃	24.67	24.72	34.64	21.81	20.16
Fe ₂ O ₃	2.02	0.32	0.13	0.59	0.71
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
CaO	2.35	1.63	1.00	4.48	0.76
Na ₂ O	12.74	12.73	11.05	6.12	6.59
K ₂ O	1.52	1.48	1.30	1.50	3.84
Total	83.64	82.61	88.91	88.07	88.16
Si/Al	1.39	1.43	1.00	2.08	2.36

*: calculated as total iron.

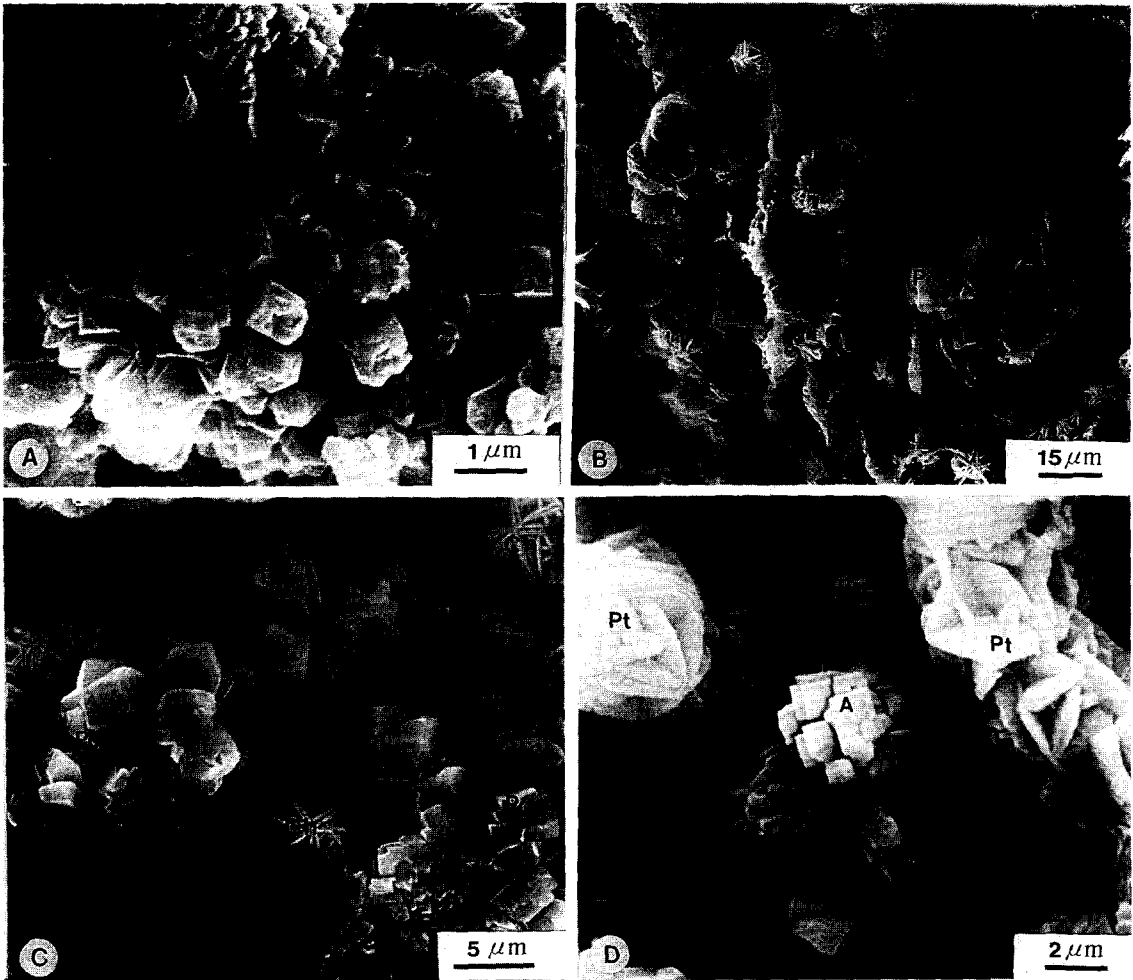


Fig. 2. Scanning electron micrographs showing characteristic morphology and habit of synthesized zeolites. A. Spherical aggregates of Na-P formed from perlite at the temperature of 80°C and 1M NaOH concentration. B. Na-P, (P) and chabazite (Ch) formed from perlitic glass (G) at the temperature of 60°C and 1M NaOH concentration. C. Enlarged view of figure B: P, Na-P, Ch, chabazite, D. Analcime (A) and Na-P, (P) formed from perlite at the temperature of 100°C and 1M NaOH concentration.

성 (framework composition)을 시사하는 Si/Al의 함유비에 있어서 Na-X는 소위 “Lowenstein limit, Si/Al=1(barrer, 1982)”에 이를 정도로 분석된 제올라이트 중에서 가장 낮은 값을 갖는다. Na-P는 1.3-1.5 범위의 Si/Al 함유비를 보이는 반면에 함께 합성된 체바자이트는 보다 규질의 (Si/Al: 2.0-2.4) 골격 조성을 보인다. 또한 주요 양이온인 Na의 함유 정도에 있어서 Na-P가 체바자이트보다 높은 것이 특기할만한 사실이다.

잔류 용액의 화학 조성

제올라이트 합성 과정에서 잔류된 처리 용액의 화학 조성은 반응 온도와 NaOH 농도 조건에 따라 뚜렷한 차이를 나타낸다 (Table 5). 특히 잔류된 용액의 Si/Al 농도비는 3.0-31.5로서 반응 조건에 따라 큰 차이를 보인다. 제올라이트의 합성이 원활하게 이루어진 60°C-3M NaOH, 80°C-1M 및 3M NaOH, 그리고 150°C-1M NaOH 조건에서의

잔류 용액의 Si/Al 농도비는 합성된 제올라이트(Si/Al: 1.0-2.4)나 출발 물질인 진주암(Si/Al: 4.4)에 비해서 현격하게 높은 9.1 이상의 값을 나타낸다. 용해된 Si 및 Al을 비롯한 양이온들의 농도는 처리 용액의 온도와 NaOH 농도가 높아질수록 기하 급수적으로 증가되는 경향이 있다. Na-P의 합성이 약간 이루어진 상태, 즉 대체로 제올라이트 합성의 시발 조건인 것으로 생각되는 60°C, 1M NaOH 용액 조건에서의 Si 농도가 1400ppm이고 Si/Al 농도비가 3.5 정도의 값을 갖는다는 것은 특기할만 하다. 양이온들중에서는 특히 K의 농도가 매우 높은 것으로 측정되고 이는 150°C 조건에서 Al과 함께 겔 물질의 형성에 밀접한 연관이 있는 것으로 분석된다(Table 5).

Table 5. Chemical composition of residual solution leached from altered perlitic glass at different NaOH concentrations and temperatures.

	60°C		80°C			150°C		
	NaOH concentration							
	0.1M	1M	3M	0.1M	1M	3M	1M	1M*
Si	270	1400	10000	343	2480	10150	7740	2260
	(ppm)							
Al	61	419	<317	117	<272	692	583	<1
Fe	<1	<1	6	<1	4	17	4	<1
K	40	233	1500	47	319	1470	1650	142
Ca	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

*: concentration at the residence time of 6 months after the deposition of aluminosilicate gel.

실험 결과의 해석 및 토의

제올라이트의 광물상

전술한 바와 같이 진주암으로부터 수열 합성된 제올라이트의 광물상은 처리 온도, 용액의 알칼리 농도, 및 시료와 처리 용액의 혼합비에 의해서 지배된다. 아날심과 Na-P는 대개 100°C를 경계로 전자는 그 이상의 온도에서 후자는 60-100°C 범위로 그 합성 온도 영역이 뚜렷이 구획되는 것

로 해석된다. 아날심의 합성 온도는 출발 물질의 종류에 따라 큰 차이를 나타내는 것으로 알려져 있지만, 진주암을 출발 물질로 사용한 아날심의 합성 실험 결과는 현재까지 보고된 바 없다. 현재까지 장석, 점토, 광물, 운모, 규산염 겔 물질 등 10여종의 다양한 출발 물질들을 사용하여 많은 학자들이 합성 실험하여 보고한 아날심의 합성 온도 조건은 150-500°C 범위인 것으로 알려져 있다(Barrer, 1982). 이 실험에서 밝혀진 아날심의 100-150°C 생성 온도는 위의 보고된 자료들과 비교하면 가장 낮은 온도 조건에 해당되는 것으로 여겨진다. 이는 이 실험에서 사용한 진주암이 합수 유리질 물질로서 반응성이 매우 큰 물질임을 시사하는 것으로 해석된다. Na-P는 80°C 정도의 온도가 최적의 생성 온도 조건이 되는 것으로 생각된다. Na-P 생성 온도의 상한인 100°C 가까이 온도가 증가하면 이 제올라이트는 Na-P₂에서 Na-P₁로 상 전이되는 것으로 여겨진다.

100°C 이하의 온도와 1M 이상의 NaOH 농도 조건에서 화산 유리질 물질은 이미 보고된 바와 같이 쉽게 Na-P로 변질된다(Aiello et al., 1980, 1982; 노진환, 1990). 이 실험에서도 3M NaOH 농도 조건에서 Na-X가 약간 수반되는 경향이 있지만, 대부분 Na-P가 주로 합성된다. 또한 처리 용액과 시료의 혼합 정도를 10ml/g으로 낮추면 1차적으로는 Na-P가 합성되지만 반응 말기에는 보다 규질의 제올라이트인 체바자이트가 합성되는 경향이 있다. 이는 폐쇄계(closed system)에서 이루어지는 이 Na-P 합성 과정에서 필연적으로 용액 내에 Si의 농도가 증가되고 그 정도는 시료 1g당 처리 용액의 양이 적을 수록 보다 더 커지기 때문인 것으로 해석된다.

제올라이트 합성과 원소의 거동

반응 시간을 줄이거나(5일 이내) 좀더 굵은 입자(100-120mesh)를 사용하여 의도적으로 불완전하게 반응시키므로써 제올라이트 합성 과정을 효과적으로 추적할 수 있었다. 주사 전자 현미경 관찰에 의하면 합성된 제올라이트는 출발 물질인 진주암 입자의 원래 윤곽을 따라 생성되지만, 잔

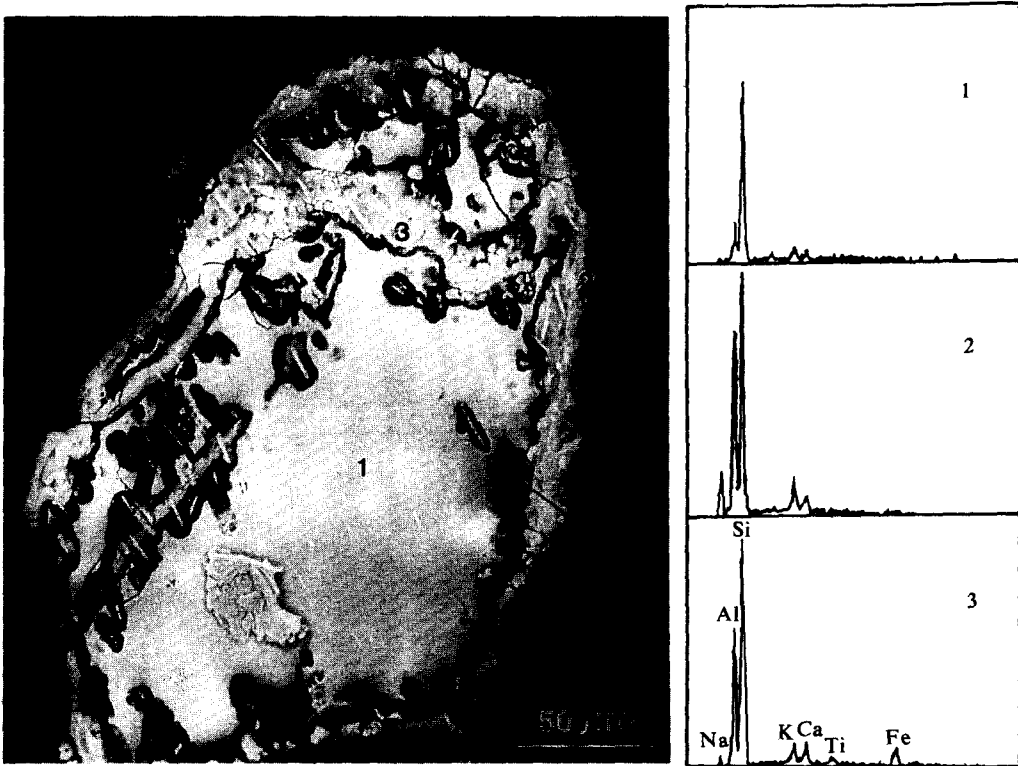


Fig. 3. Back-scattered electron image and EDS patterns of partially altered glass at the temperature of 60°C and 3M NaOH concentration: 1. fresh glass part, 2. altered part (Na-P), 3. altered part (chabazite).

류된 진주암질 유리와 제올라이트 사이에는 뚜렷한 경계가 존재한다는 사실(실제로는 미소 공극이 그 사이에 존재함)을 알 수 있다(Fig. 3). 이는 진주암으로부터 Na-P를 1차적으로 합성하는 과정은 일종의 용해·변질 반응(incongruent dissolution)의 방식으로 이루어짐을 시사하는 것으로 해석된다. 이 용해·변질 과정에서 원소들의 이동 경향은 출발 물질과 합성된 제올라이트의 화학 조성의 차이와 잔류된 용액의 조성을 분석하므로써 파악될 수 있을 것이다.

표 5와 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이, 보다 고규산질인 화산 유리가 용해·변질되면서 보다 저규산질인 Na-P가 합성되는 과정에서 필연적으로 Si, Ca 등의 원소들은 용액쪽으로 유리되고 Al, Fe, Ti 등은 변질물에 잔류되는 경향을 나타낸다. 이와 같은 원소의 거동은 진주암이 천연의 조건에서 스멕타이트(smectite)와 제올라이트로 속성

변질되는 경우와 흡사하다(Noh and Boles, 1989). 그러나 출발 물질인 진주암에 비교적 많이 함유되는 K은 천연의 조건과는 달리 용액쪽으로 많이 유리되는 경향을 보인다. 이는 천연의 조건에서는 흔히 제올라이트의 생성에 앞서 스멕타이트가 K을 고정시키며 정출되지만, 이 합성 과정에서는 스멕타이트 같은 점토 광물이 수반되지 않으면서 제올라이트가 생성되기 때문에 K이 일반적으로 비유동성 경향을 갖는 원소임에도 불구하고 용액에 상당량 해리되는 것으로 여겨진다. Na-P 이외에 체바자이트가 수반될 경우에는 K이 용액에 해리되는 경향이 현저히 줄어들는 바, 이는 체바자이트가 Na-P와는 달리 주요 양이온으로서의 K에 대한 선호도가 높은 제올라이트인 관계로 출발 물질로부터 유리된 K이 주로 여기에 고정되기 때문인 것으로 해석된다. 또한 3M NaOH 농도 조건에서 Na-P를 합성할 경우와 100°C 이상의 조건에

서 아날심을 합성하는 과정에서 잔류된 용액에 K의 농도가 특히 높은 것은 용액중에 산포되어 있는 겔 물질에 K이 농집되기 때문인 것으로 생각된다. 잔류된 용액을 6개월 이상 실온에서 방치한 후에 원심 분리하여 용액에 산포되어 있던 겔 물질을 완전히 제거하면 K의 농도가 Al과 함께 급격하게 낮아진다는 사실(Table 5)에 의거하여 위와 같은 해석이 가능하다.

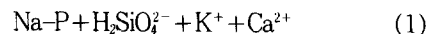
Si과 Al은 pH=9 이상의 알칼리 용액에서 용해도가 급격히 증가하면서 용액 내의 OH⁻기의 영향으로 음전하를 띠게 된다(Faure, 1991; Choquette, et al., 1991). 이 합성 실험에서의 매우 높은 알칼리 용액 조건을 고려하면, 해리된 Si과 Al은 각각 H₂SiO₄²⁻ Al(OH)₄⁻의 형태로 알칼리 용액 내에 존재할 것으로 해석된다. 높은 염도를 갖는 천연의 알칼리 호수에서 음전하를 띠는 Al은 규산염 겔을 잘 형성하는 경향이 있는 것으로 알려져 있다(Mariner and Surdam, 1970). 따라서 이 합성 과정에서 수반되는 양이온과 결합하므로써 형성된 것으로 볼 수 있다. 제올라이트가 생성되는 곳으로 알려져 있는 천연의 알칼리 호수인 아프리카의 Magadi 호수에서 Si의 농도가 1900ppm에 이른다는 사실(Eugster, 1969)을 감안하면, 천연에서 생각할 수 없는 이보다 훨씬 높은 알칼리 농도에서 이루어진 이 합성 실험에서의 1400-10150ppm 범위의 Si농도는 합당한 분석 결과인 것으로 생각된다.

제올라이트의 생성 과정에 대한 고찰

이 실험에서 진주암을 천연의 속성 환경에 부합되는 온도와 용액의 알칼리 농도 조건(80°C, pH=8-12)에서 100일간 처리하여도 제올라이트는 합성되지 않고 단지 화산 유리질 성분이 일부 용해된다는 사실을 확인할 수 있었다. 이와 같은 실험 결과는 수천년 이상 지속적으로 진행된 천연의 변질 작용을 짧은 시간내에 실험실에서 유사한 온도와 농도 조건으로 재현한다는 것이 반응 속도론적인 측면에서 거의 불가능하다는 사실을 시사한다. 일반적으로 제올라이트는 다른 규산염 광물들에 비해서 상대적으로 낮은 생성 온도 영

역을 갖기 때문에, 제올라이트의 수열 합성 실험의 결과를 통해서 천연 제올라이트의 생성 조건을 해석하는 데에는 보다 많은 제한이 뒤따를 것으로 여겨진다. Hawkins(1981)는 합성 실험 결과로 도출된 클리놉틸로라이트(clinoptilolite)와 모오데나이트(mordenite)의 합성 온도가 천연의 수열 환경에서 산출되는 이 천연 제올라이트들의 생성 온도 조건과는 많은 차이를 보인다는 사실을 지적한 바 있다. 다시 말해서 합성 실험의 결과를 천연의 조건에 상응하여 적용할 수 없고, 합성 실험에서 도출된 온도 조건은 단지 천연의 수열 환경에서 생성된 해당 제올라이트의 최고 온도 수준을 시사한다는 것이다. 따라서 옹회질 또는 유리질 암석이 적어도 수천년 이상 오랜 기간에 걸쳐서 지속되는 속성 변질 작용을 받아 생성되는 속성 기원의 제올라이트에 있어서 그 생성 온도에 관한한 합성 실험 결과는 정량적으로는 거의 의미가 없을 것으로 생각된다. 그러나 Höller와 Wirsching(1978)이 시도한 바와 같이, 천연의 유리질 물질을 사용한 제올라이트 합성 실험을 통해서 천연 제올라이트의 생성 과정, 즉 화산 유리질 성분의 용해·변질 양성과 이에 따른 제올라이트의 정출 및 상전이 과정, 용액의 조성 변화 추이 등에 대한 정성적인 해석은 가능할 것으로 생각된다.

Na-P 합성 과정에서 진주암과 알칼리 용액과의 반응은 다음과 같은 "incongruent dissolution" 형식의 모식적인 반응식으로 표현될 수 있다.



이 반응식에 제시된 바와 같이 출발 물질과 Na-P의 화학 조성상의 차이에 의해서 진주암질 화산 유리로부터 Na-P가 생성되는 과정에서 필연적으로 많은 양의 H₂SiO₄²⁻와 K⁺, Ca²⁺같은 양이온들이 용액쪽으로 유리될 수밖에 없다. 이와 같은 반응은 100°C 이상의 온도에서는 Na-P 대신에 아날심이 생성된다. (1)의 반응이 진행됨에 따라 용액 내에서는 [H₂SiO₄²⁻]와 [K⁺][Ca²⁺]/[Na⁺]가 증가하게 되고, 그 포화 정도에 따라 결과적으로 보다 규질의 제올라이트인 체바자이트 생성 반응으로 대체되는 것으로 생각된다. Na-P에서 체바자이트

로의 제올라이트 생성 경로의 변화는 용액대 시료의 비율을 100ml/g 이하로 낮추었을 경우에 볼 수 있는 현상이라는 것과 체바자이트가 Na-P보다 Si/Al 함유비가 높고 K을 보다 선택적으로 잘 함유한다는 사실들이 위와 같은 해석을 뒷받침한다. 진주암이 속성 변질 작용에 의해서 제올라이트로 변질될 경우에 잔류된 진주암질 유리를 중심으로 외곽부쪽으로 변질 광물들이 소위 “미소 분대(fine-scale zoning: glass/mordenite/clinoptilolite/smectite)”를 이루는 바, 이는 진주암질 유리의 속성 변질 과정 동안에 공극수의 $[H_2SiO_4]$ 의 지속적인 증가 추세에 따른 변질 광물들의 일련의 상전이 양상이라는 연구 결과가 보고된 바 있다(Noh and Boles, 1989). 이 합성 실험에서도 이와 유사한 잔류된 출발 물질과 변질물간의 미소 분대(glass/chabazite/Na-P) 양상이 관찰된다(Figs. 2B, 3). 이는 속성 변질된 진주암 내에서의 클리놉틸로라이트와 모오데나이트의 생성 관계와 마찬가지로, 용액의 Si/Al 농도비가 증가함에 따라 Na-P→chabazite로 상전이 되는 것이 아니라 (1)의 반응에서 glass→chabazite 반응으로의 전환을 시사하는 것으로 생각된다.

결 언

진주암을 다양한 농도의 알칼리 용액하에서 용액·변질시켜 100-150°C 온도 영역에서 아날집을 그 이하의 온도에서는 Na-P를 합성하였다. Na-P에 수반되어 높은 NaOH 농도 조건(3M NaOH)에서 Na-X, 그리고 처리 용액과 시료의 조성비가 100ml/g 이하일 경우에는 체바자이트가 약간 생성되었다. 진주암 시료를 천연의 속성 변질 조건에 사용하는 80°C, pH=8-12의 조건에서 100일간 반응시켰음에도 불구하고 제올라이트는 생성되지 않았고, pH의 증가에 따라 용액의 Si/Al 조성비가 점차적으로 낮아지는 경향을 보이면서 일부 단순 용해되는 양상만 인지되었다. Na-P는 합성 온도에 따라 Na-P₁(60-80°C)에서 Na-P₂(100°C)로 결정상의 변화를 갖는다.

이 실험에서 제올라이트 합성 반응은 일종의 “incongruent dissolution” 방식으로 진행되며 이 과

정에서 필연적으로 많은 양의 Si을 용액쪽으로 유리시키게 된다. 폐쇄계에서의 이와 같은 $H_2SiO_4^{2-}$ 의 농집은 Na-P 대신에 출발 물질로부터 보다 규질의 제올라이트인 체바자이트의 생성을 조장시킬 수 있는 것으로 여겨진다. 화산 유리질 암석에서 제올라이트의 천연의 생성 조건을 실험실 내에서의 합성 조건에 연계시켜 해석하는 것은 반응 속도론적인 측면을 고려하지 않고는 불가능하지만, 생성 과정에 있어서는 서로 흡사한 변질·반응 추이를 갖는 것으로 해석된다.

사사: 이 연구는 학술진흥재단의 1989년도 자유 공모과제 지원 계획에 의해서 시행되었다. 이 연구를 수행하는 데 필요한 전자 현미경 관찰과 전자 현미 분석에 도움을 준 이성록 선임 연구원(한국 자원 연구소)과 최현수 석사(서울대학교)에게 감사한다. 또한 자료 정리를 도와준 최명영 학사(강원대학교)에게도 감사한다.

참 고 문 헌

- 노진환과 김기업 (1988) 감포 지역 제 3기층의 속성 변질. 지질학회지, 23, 397-416.
- 노진환 (1989) 장기 지역 제 3기층의 불석화 작용. 지질학회지, 25, 30-43.
- Aiello, R., Colella, C., Casey, D. G., and Sand, L. B. (1982) Use of natural products for zeolite synthesis: v. Self-bonded zeolite pellets from rhyolitic pumice. Zeolites, 2, 290-294.
- Barrer, R. M. (1982) Hydrothermal chemistry of zeolites. Academic Press, London-New York, 360p.
- Barrer, R. M. (1984) Zeolite Synthesis: Some Chemical Aspects. In: Olson, D. and Bisio, A. (Eds.) Proceedings 6th Int. Zeolite Conf., Butterworth, 1007 p.
- Choquette, M. Berube, M., and Locat, J. (1991) Behavior of common rock-forming minerals in a strongly basic NaOH solution. Can. Miner. 29, 163-173.
- Coombs, D. S. (1954) The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New

- Zealand. Trans. Roy. Soc. New Zealand, 82, 65-609.
- Dibble, W. E. and Tiller, W. A. (1981) Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. *Clays Clay Miner.*, 29, 323-330.
- Eugster, H. P. (1969) Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contr. Mineral. Petrol.*, 22, 1-31.
- Raure, G. (1991) Principles and applications of inorganic geochemistry. MacMillan Publishing Co., New York, 626 p.
- Hawkins, D. B. (1981) Kinetics of glass dissolution and zeolite formation under hydrothermal conditions. *Clays Clay Miner.*, 29, 331-340.
- Hay, R. L. (1963) Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Oregon. *Calif. Univ. Publ. Geol. Sci.*, 42, 199-262.
- Höller, H. and Wirsching, U. (1978) Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses. In : Sand, L. B. and Mumpton, F. A. (Eds.) *Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Use*. Pergamon, New York, 329-336.
- Höller, H. and Wirsching, U. (1985) Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Miner.*, 63, 21-43.
- Mariner, R. H. and Surdam, R. C. (1970) Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science* 170, 977-980.
- Noh, J. H and Boles, J. R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays Clay Miner.*, 37, 47-58.
- Taylor, A. M. and Roy, R. (1964) Zeolite studies iv : Na-P zeolites and ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P. *Amer. Miner.*, 49, 656-682.