

사암에서 산출되는 속성 기원 홀란다이트-클리놉틸로라이트의 복합 결정상과 그 결정화학적 의의

Composite Crystal Phases of Authigenic Heulandite-clinoptilolite from Sandstones and Its Crystal-chemical Significance

노진환 (Jin Hwan Noh)

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University)

요약 : 포항 지역 연일층군의 천북층 내의 사암 중에 단결정상으로 산출되는 조립질 (0.05~0.2mm) 불석 결정들은 홀란다이트와 클리놉틸로라이트가 한 결정 내에 혼재되는 복합 결정상을 이루고 있다. 이 결정들은 결정의 외곽부에서 안쪽으로 갈수록 Si/Al 함유비와 알칼리 양이온들의 함유도, 즉 $(Na+K)/(Ca+Mg+Na+K)$ 가 증가하는 경향을 보인다. 또한 특이하게 한 결정 내에서 규질 홀란다이트에서 클리놉틸로라이트에 걸친 Si/(Al+Fe)의 지속적인 누대 조성 분포 (3.56~4.10)를 이룬다. 이와 같은 화학조성상의 누대 조성에 기인하여, 이 제올라이트는 시차열 분석과 고온 X-선회절 분석에 있어서 홀란다이트와 클리놉틸로라이트의 분석치들이 중첩된 복합적인 양상을 나타낸다. 이와 같은 한 결정 내에서의 화학 성분들의 변화와 홀란다이트-클리놉틸로라이트의 복합상 결정의 존재는 이 두 광물이 화학적으로 $K^+Si^{4+}=Ca^{2+}Al^{3+}$ 형식의 쌍쌍치환 고용체를 이룬다는 것을 지시한다.

ABSTRACT : The coarse-grained (0.05~0.2mm) zeolites occur as the single-crystal cement in the sandstones of the Chunbuk Formation in the Pohang area. The zeolite cements unusually consist of the composite phases of heulandite and clinoptilolite in a crystal. The zeolite crystals show chemical zoning ranging from 3.56 to 4.10 in Si/(Al+Fe), and tend to become continuously more silicic and alkalic from the margin toward inside of the crystal. The DTA and high-temperature XRD analyses also show complex patterns of both zeolites. Such a composite crystal showing chemical zoning and complex thermo-chemical behaviors indicates that heulandite and clinoptilolite are constituting a solid solution resulted from the coupled substitution of $K^+Si^{4+}=Ca^{2+}Al^{3+}$.

서 언

현재까지 발견된 46종의 천연 제올라이트 (zeolite) 광물들 중에서, 일반적으로 홀란다이트 (heulandite)와 클리놉틸로라이트 (clinoptilolite)는 가장 흔히 산출된다. 이 홀란다이트군 (heulandite group) 제올라이트들은 특히 환태평양 지역에서

화산쇄설성 퇴적암의 속성 내지 저변성 조건의 지시자 역할을 하는 주요 변질 광물로서 잘 알려져 있다 (Utada, 1971; Boles, 1977; Noh and Kim, 1986). 이들은 또한 응회암류의 변질 산물로서 고품위의 광체를 잘 이룰뿐만 아니라, 응용광물학적 제반 특성이 다른 천연 제올라이트보다 우수하기 때문에 산업광물로서의 잠재성도 다른 천연 제올

라이트에 비해 보다 높게 평가된다.

흘란다이트와 클리놉틸로라이트는 Brooke (1822)와 Shaller (1923)에 의해서 각각 처음으로 발견되어 보고되었지만, 이들이 결정화학적으로 매우 유사한 양태를 보이기 때문에 오랫동안 그 분류 체계나 식별 기준 등에 있어서 많은 논란이 있었다 (Bramlette and Posnjak, 1933; Hey and Bannister, 1934; Mumpton, 1960; Mason and Sand, 1960; Alietti, 1972; Boles, 1972; 노진환, 1989; Slaughter and Yu, 1995). 최근에는 Si/Al 함유비, 양이온 조성 그리고 고온에서의 상변화에서의 뚜렷한 차이에도 불구하고, 구조상의 유사성을 근거로 일종의 고용체 (solid solution)로서 간주되고 있는 실정이다 (Gottardi and Galli, 1985; 노진환, 1989; Slaughter and Yu, 1995). 그러나 이들이 동일 암석계 내에서 공생하지 않고 열화학적 거동에 있어서 현격한 차이를 나타내기 때문에, 아직도 그 명칭과 감정 기준에 대해서 다소 혼란이 야기되고 있는 실정이다.

노진환 (1995)은 최근에 포항 지역의 제3기 역암 및 사암에서 조립질의 흘란다이트가 속성 광물로서 산출됨을 보고한 바 있다. 이 흘란다이트는 속성 기원 제올라이트로는 조립질을 이룰뿐만 아니라 Si/(Al+Fe) 함유비에 있어서 흘란다이트에서 클리놉틸로라이트에 걸치는 광범위한 화학 조성상의 변화를 동일 결정 내에서 나타낸다. 이는 매우 특이한 양상으로서 흘란다이트-클리놉틸로라이트 간의 결정화학적 관계를 해석하는데 매우 유용한 정보를 내포하고 있는 것으로 여겨진다. 따라서 저자는 이 논문을 통해서 이 흘란다이트 교결물 (heulandite cement)의 화학조성상의 누대 조성 (chemical zoning)과 열화학적 거동을 밝히고 이에 대한 결정화학적 의의를 해석하고자 한다.

연구 방법 및 분석 과정

연일층군 천북층의 사암과 역암의 사질부에서 속성기원의 조립질 (0.05~0.2mm) 입간 교결물로서 산출되는 흘란다이트에 대한 제반 기기분석을 시행하기 위해서 연마박편과 순수시료를 준비하였

다. 연마박편은 흘란다이트를 함유하는 사암이 매우 취약한 관계로 점도가 낮은 에폭시 수지 (low-viscosity epoxy)로 고결시키고 미세절단 및 연마하여 제작되었다. 이 과정에서 흘란다이트의 취약한 물성을 고려하여 미세한 연마제 (diamond paste: 1~0.25 μ m)만을 사용하여 연마하고 연마된 박편을 초음파진탕기로 세척하였다. 흘란다이트의 순수 시료를 얻기 위해서 (1) 초음파 진탕기와 증류수를 사용한 분쇄 및 산포, (2) 소형 표준체에 의한 습식 입도 분리 (wet sieving: 100~300mesh), (3) 중액 분리 (dibromomethane, CH₂Br₂: S.G = 2.48), 그리고 (4) 실체현미경 하에서의 수선별 (hand-picking)의 순서로 분리 과정이 단계적으로 이루어졌다. 분리 효율을 높이기 위해서 (3)의 과정을 3회 반복하였고 (4)의 과정을 거쳐 최종적으로 30mg 정도의 순수 시료를 준비하였다. 또한 제올라이트의 습도에 대한 가변성을 고려하여, 건조제 (Ca(NO₃)₂)를 사용해서 상대습도 50%로 조절되어 있는 데시케이타 (desiccator) 내에 분리된 시료를 보관하였다.

흘란다이트의 화학조성은 전자현미 분석기 (EMPA: CAMECA model SX-51)를 이용하여 분석되었다. 이 분석은 파장분산형 검출기 (WDS)를 사용하여 15kV의 가속전압과 10nA 및 5 μ m의 전자빔 조건하에서 이루어졌다. 또한 흘란다이트 단결정 내에서의 Si, Al, K 및 Ca의 함유 분포를 정밀히 조사하기 위해서, 0.1mm 정도의 흘란다이트 결정을 1 μ m 전자빔 크기로 0.09 μ m씩 이동시키면서 연속적으로 분석하는 방식 (continuous scanning mode)으로 분석하였다. 여기서 분석된 자료는 전자현미 분석기에 내장된 컴퓨터 프로그램을 이용하여 색수차로서 영상 처리되었다.

흘란다이트의 열화학적 특성과 고온상변화 양상을 파악하기 위해서 시차열 분석 (differential thermal analysis)과 고온 X-선회절 분석 (high-temperature X-ray diffracton analysis)을 시행하였다. 시차열 분석 (DTA: Rigaku model TAS 100)은 DT-TG 동시 분석법으로 공기중에서 분당 10 $^{\circ}$ C의 승온율과 실온에서 500 $^{\circ}$ C 온도 범위 조건에서 이루어졌다. X-선회절 분석 (XRD: Rigaku model D-max 2200V)은 고온 회절분석 장치를 이용하여

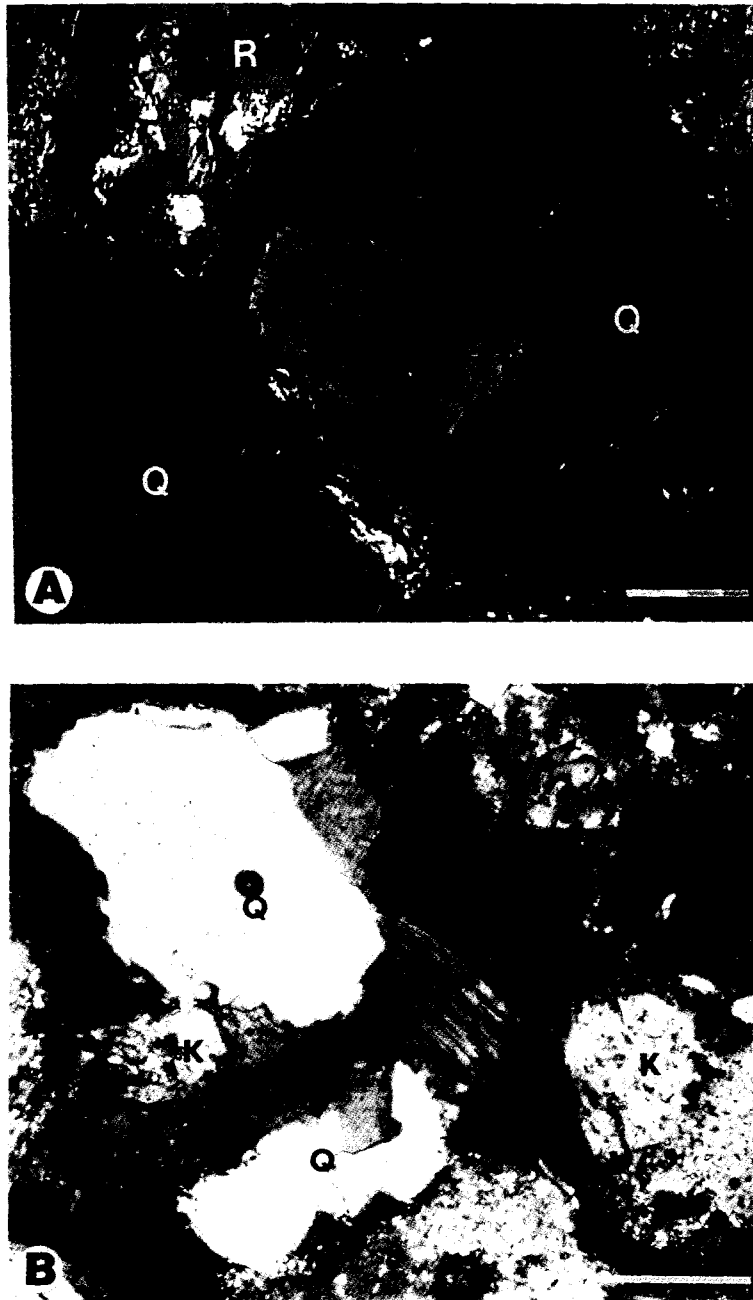


Fig. 1. Polarizing micrographs showing heulandite occurrence in sandstones (crossed nicols). A. A euhedral heulandite crystallized in the intergranular cavity (scale bar=0.1mm): Q, quartz, R, rock fragment. B. A heulandite crystal cementing detrital grains of quartz (Q) and K-feldspar (K) (scale bar=0.1mm): Note the lower birefringent part (clinoptilolite) within the crystal.

사암에서 산출되는 속성 기원 흘란다이트-클리놉틸로라이트의 복합 결정상과 그 결정화학적 의의

실온, 150°C, 250°C, 350°C 및 450°C에서 단계적으로 실시되었다. 이 실험은 CuK α 의 X-선으로 주사 범위 5°~40°에서 분당 1°의 주사속도 및 10°C의 승온을 조건에서 시행되었다.

결과 및 해석

산출상태 및 광학적 특징

이 연구에 사용된 흘란다이트는 포항 지역 연일층군의 천북층에서 산출되는 세 가지 형태의 흘란다이트들 중에서 최후기에 정출된 것으로, 노진환 (1995)에 의해서 최근에 그 생성 기원과 과정이 보고된 바 있다. 역암 및 사암의 속성 광물로서 존재하는 이 제올라이트는 속성작용 후기에 조립질 (0.05~0.2mm)의 단결정상 교결물로서 산출되는 것이 특징이다 (Fig. 1). 퇴적립과의 접촉부를 제외하고는 대부분 서양관상 (coffin-shaped)의 자형을 이룬다 (Fig. 1A). 스멕타이트 (smectite)와 적철석 (hematite)을 약간 수반하기도 하지만, 대체로 뚜렷한 공생광물 없이 단독으로 퇴적립 사이의 공극에서 정출된 양상으로 산출되는 것이 특징이다. 간혹 미립의 스멕타이트가 흘란다이트 결정 내에 포획상으로 수반된다. 대부분 C축에 평행인 방향, 즉 (010)의 현저한 벽개가 발달하고 간혹 쌍정 (sectored twin)이 관찰된다. 다소 불규칙한 비균일 소광 (undulatory extinction) 현상을 보이는 경우가 흔하다. 이 흘란다이트는 편광현미경 하에서 최대 간섭색으로서 전반적으로 회색 (1° grey)을 띠지만, 결정 내에 이보다 상대적으로 낮은 암회색의 간섭색을 나타내는 경우가 흔히 관찰된다 (Fig. 1B). 흘란다이트에 비해서 클리놉틸로라이트가 상대적으로 낮은 복굴절율 (birefringence) 값을 갖는다는 사실을 고려하면 (Boles, 1972; Noh et al., 1986), 위와 같은 광학적 누대 현상은 지금까지 흘란다이트 결정에서 보고된 바 없는 매우 특이한 양상이다. 다시 말해서 이 흘란다이트 교결물이 적어도 결정광학적으로는 외곽부의 흘란다이트와 내부의 클리놉틸로라이트로 구성된 복합 결정상을 이루는 것으로 볼 수 있다.

화학조성상의 특징

흘란다이트의 주요 원소에 대한 화학조성을 구하기 위해서 전자현미 분석법으로 분석하였다. 분석된 자료들은 제올라이트 분석치 검정 기준 (Gottardi and Galli, 1985)에 의해서 선별되었다. 또한 흘란다이트 분석치의 전하보상 오차 (E% : charge balance error)가 10% 미만일 경우에만 가용 자료로서 채택하였다.

이 흘란다이트의 화학조성은 결정 내에서의 분석점의 위치에 따라 사뭇 다르게 나타난다 (Table 1). 사면체 구조 단위의 조성 (tetrahedral composition), 즉 Si/(Al+Fe)의 함유비가 3.56~4.10의

Table 1. Electron microprobe analyses of heulandite-clinoptilolite solid solution from the Chunbuk Formation.

	margin			inside		
SiO ₂	63.95	61.82	64.11	66.25	66.96	65.37
Al ₂ O ₃	13.91	13.83	14.27	13.86	13.92	13.70
Fe ₂ O ₃ *	0.19	0.08	0.06	0.13	0.00	0.38
MgO	1.43	1.30	1.38	1.66	1.33	1.50
SrO	0.61	0.00	0.00	0.17	0.17	0.00
CaO	4.68	4.17	4.48	4.33	4.89	4.48
Na ₂ O	0.16	0.34	0.61	0.18	0.30	0.49
K ₂ O	0.67	1.21	1.20	0.68	0.70	0.91
Total	85.59	82.75	86.15	87.25	88.41	86.83
		O=72			O=72	
Si	28.64	28.59	28.53	28.92	28.92	28.79
Al	7.34	7.54	7.49	7.13	7.09	7.11
Fe	0.06	0.03	0.02	0.04	0.00	0.13
Mg	0.96	0.90	0.92	1.08	0.86	0.99
Sr	0.16	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00
Ca	2.24	2.07	2.14	2.02	2.26	2.11
Na	0.14	0.31	0.53	0.15	0.25	0.43
K	0.38	0.71	0.68	0.38	0.39	0.51
Si/(Al+Fe)	3.87	3.78	3.80	4.03	4.08	3.98
E(%)	2.24	8.90	2.15	5.16	0.31	1.47

* total iron as Fe₂O₃

E(%): balance errors = 100*(Al+Ti+Fe)-(Na+K)-2(Mn+Mg+Sr+Ca)/(Na+K)+2(Mn+Mg+Sr+Ca)

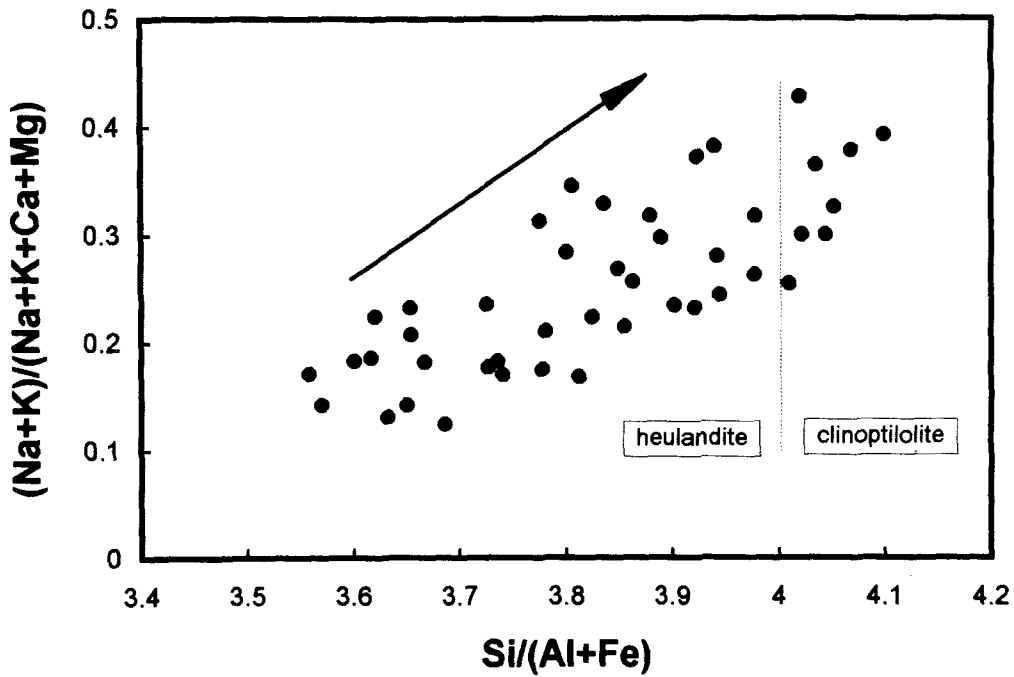


Fig. 2. A chemical variation of Si/(Al+Fe) vs. alkali abundance within the single-crystal of heulandite: An arrow indicates a variation trend toward inside the crystal.

범위에 걸쳐 변화되는 양상을 보이고 K이 주를 이루는 알칼리 양이온의 함유도, 즉 (Na+K)/(Na+K+Ca+Mg) 함유비는 0.10~0.45에 이른다 (Fig. 2). 이 함유비는 Si/(Al+Fe)의 함유비와 뚜렷한 정(+)의 상관 관계를 나타낸다. 화학조성상이 제올라이트는 규질 흘란다이트에서 Ca-형 클리놉틸로라이트에 걸친 복합 조성을 이루는 것으로 볼 수 있다. 또한 주요 양이온으로서 Ca 이외에 Mg도 흘란다이트군 제올라이트로서는 상당히 높은 함유 수준 (1.3~1.7wt%)을 보인다 (Table 1). 결정들마다 그 변화 범위에 있어서 다소 차이를 보이기는 하지만, 대체로 결정의 외곽부에서 안쪽으로 갈수록 Si/(Al+Fe) 함유비가 증가하는 양상을 보이는 것이 특징이다 (Fig. 2). 이 흘란다이트 결정 내부에는 Boles (1972)에 의해서 제안된 흘란다이트와 클리놉틸로라이트의 화학조성상의 구분 기준치 (Si/Al=4.0) 보다도 큰 값을 갖는 결정 부분, 즉 클리놉틸로라이트로 간주될 수 있는 부분이 존재한다. 이는 전술한 바 있는 편광

현미경 하에서 관찰된 상대적으로 낮은 간섭색을 띠는 부분과 일치한다. 여기서 또한 특기할만한 것은 한 결정 내에서의 Si/(Al+Fe) 값이 연속적인 변화 추이를 보인다는 사실이다 (Fig. 2, 3).

흘란다이트 결정 내에서 주성분인 Si와 Al의 함유 수준의 평면적 분포 상황을 파악하기 위해서, 미세 간격 (0.09 μ m)으로 연속주사하는 방식으로 전자현미 분석하고 그 결과를 컴퓨터를 이용하여 색수차로서 영상화 하였다 (Fig. 3). Si/Al의 값의 차이를 색수차로 변환시킨 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이, Si/Al의 함유비는 결정의 외곽부에서 내측부로 갈수록 점진적으로 증가되는 경향을 나타낸다. 그러나 동일 조성대의 분포 상황이 다소 불규칙하고 각 조성대 간의 구획이 뚜렷치 않은 양상을 나타낸다. 여기서 주목해야 할 사항은 특정 범위에서의 성분적 결함 (compositional gap)이 존재하지 않는다는 사실이다. 다시 말해서 Si/Al=3.5-4.2의 범위 내에서 이 흘란다이트 결정은 연속적인 화학조성상의 변화 양상을 나타낸다. 이

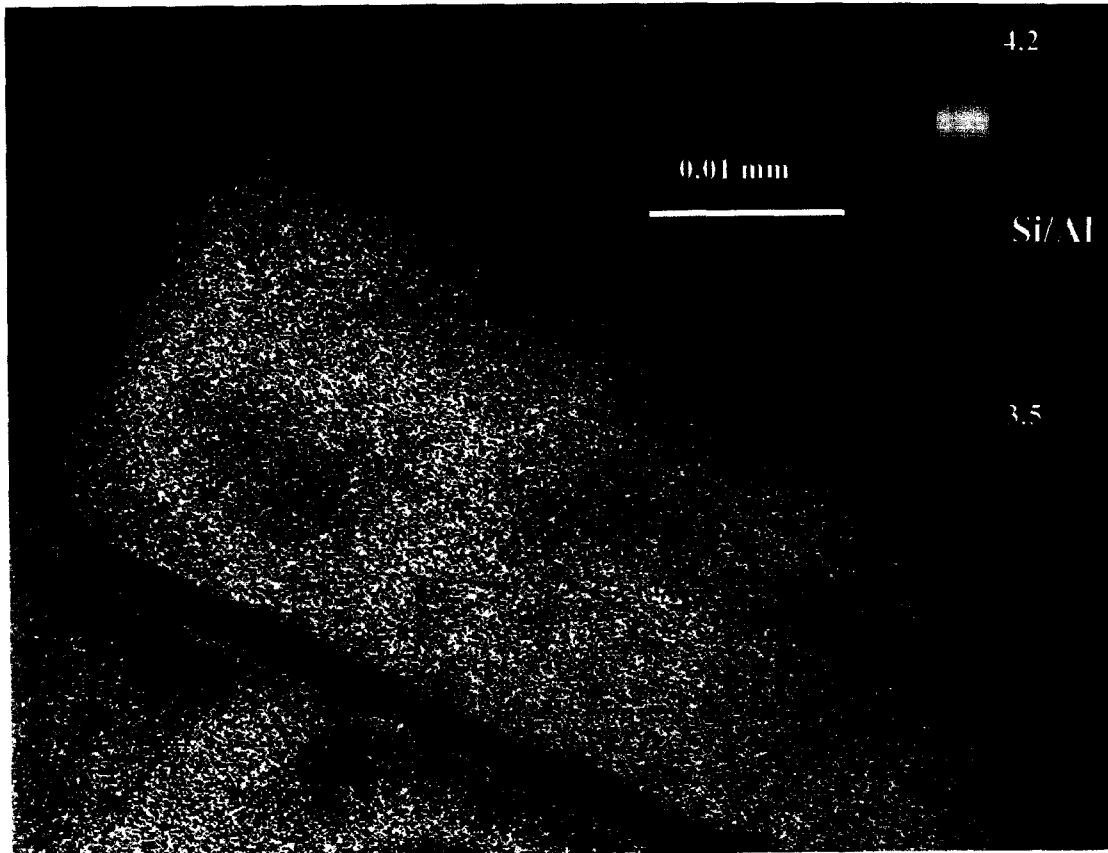


Fig. 3. A synthesized X-ray dot image for Si/Al representing a chemical zoning within a heulandite crystal.

와 같은 양상은 이 흘란다이트가 성분적으로는 $K^+Si^{4+}=Ca^{2+}Al^{3+}$ 형식의 치환 관계를 갖는 일종의 고용체를 이루는 광물임을 시사한다.

시차열 분석

Rinne (1923)와 Slawson (1925)이 흘란다이트군 광물의 고온에서의 상변화 양상을 보고한 이래, Mumpton (1960)은 시차열 분석을 통해서 230°C 부근에서 흘란다이트의 상변화 (heulandite A → heulandite B)를 클리놉틸로라이트와의 식별 기준으로 삼을 것을 제안한 바 있다. 또한 흘란다이트는 교환성 양이온의 종류나 함유 정도에 따라 열적 거동에 있어서 다소 차이를 보이지만 대개 500°C 이상에서는 구조 붕괴되어 비정질로 변화

는데 비해서, 클리놉틸로라이트는 750°C까지도 상변화를 수반하지 않으면서 그 구조형을 유지하는 것으로 보고되었다 (Shepard and Starkey, 1966; Alietti, 1972; Boles, 1972; Kudoh and Takeuchi, 1983). 따라서 시차열 분석법 (DTA)은 흘란다이트군 제올라이트의 열화학적 특성은 물론 이들의 결정상 감정도 매우 유용한 것으로 알려져 있다.

실온에서 500°C까지 승온을 10°C로 공기 중에서 시행한 시차열 분석 (DTA) 및 열중량 분석 (TGA) 결과, 이 제올라이트가 흘란다이트의 열적 거동이 우세하지만 전체적으로는 다소 복합적인 열적 양상을 보인다 (Fig. 4). 열중량 분석에서 볼 수 있듯이 제올라이트 특유의 물 (zeolitic water)의 이탈은 상온에서부터 시작되어 온도가 증가함에 따라 점진적으로 진행된다. 또한 500°C까지의

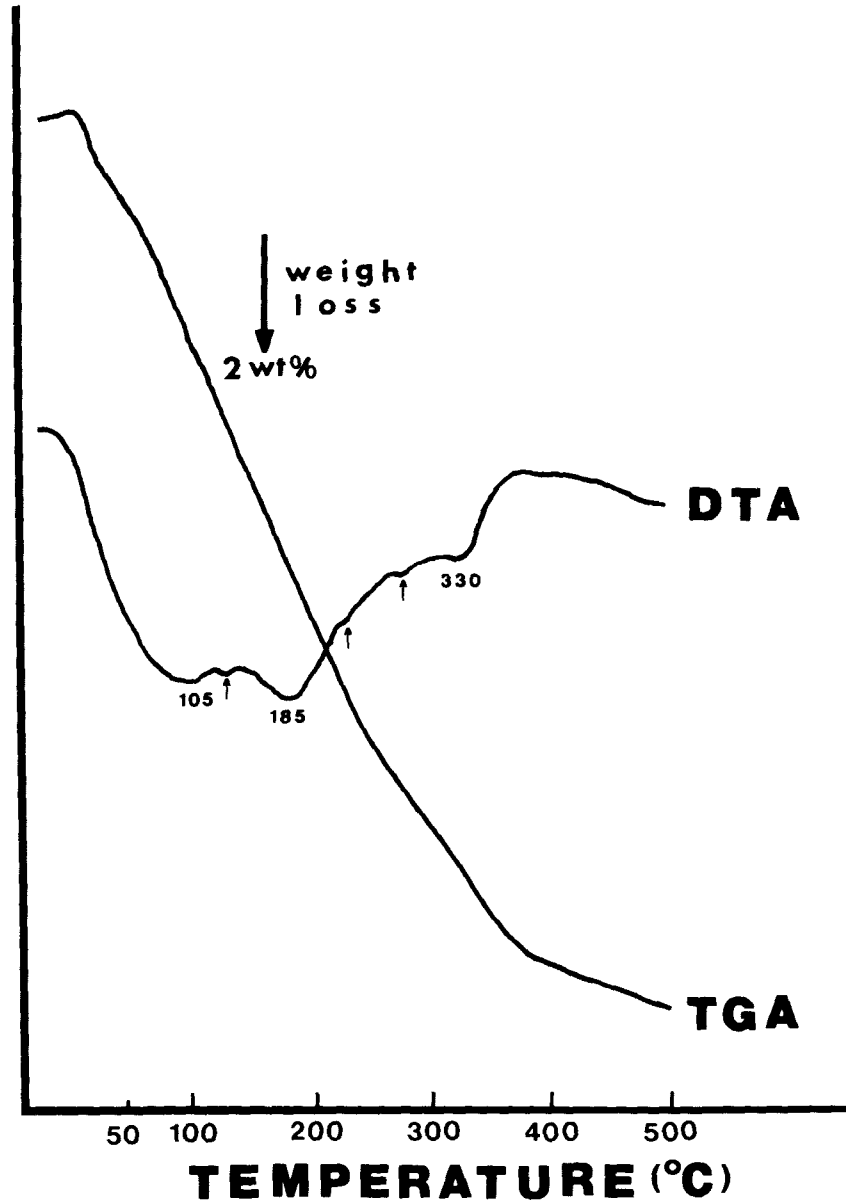


Fig. 4. Differential thermal curves (DTA and TGA) of the heulandite: Note the small shoulder peaks (arrow) including the first dehydration peak at 105°C due to the composite crystal phases of the heulandite and their variation in cation abundance.

탈수량은 15.2wt%로서 거의 전부 이 온도 이전에 이탈됨을 알 수 있다. 이와 같은 탈수량은 시료의 사전 처리 조건에 따라 다소 차이를 보이지만 (노진환, 1989), 클리놉틸로라이트 (12~14wt%) 보

다는 흘란다이트의 경우 (15~17wt%)에 해당되는 것으로 여겨진다. DTA 곡선상에서 185°C의 탈수 반응대와 고온상 변화를 시사하는 330°C에서의 흡열 반응대는 흘란다이트에 해당된다. 그러

사암에서 산출되는 속성 기원 흘란다이트-클리놉틸로라이트의 복합 결정상과 그 결정화학적 의의

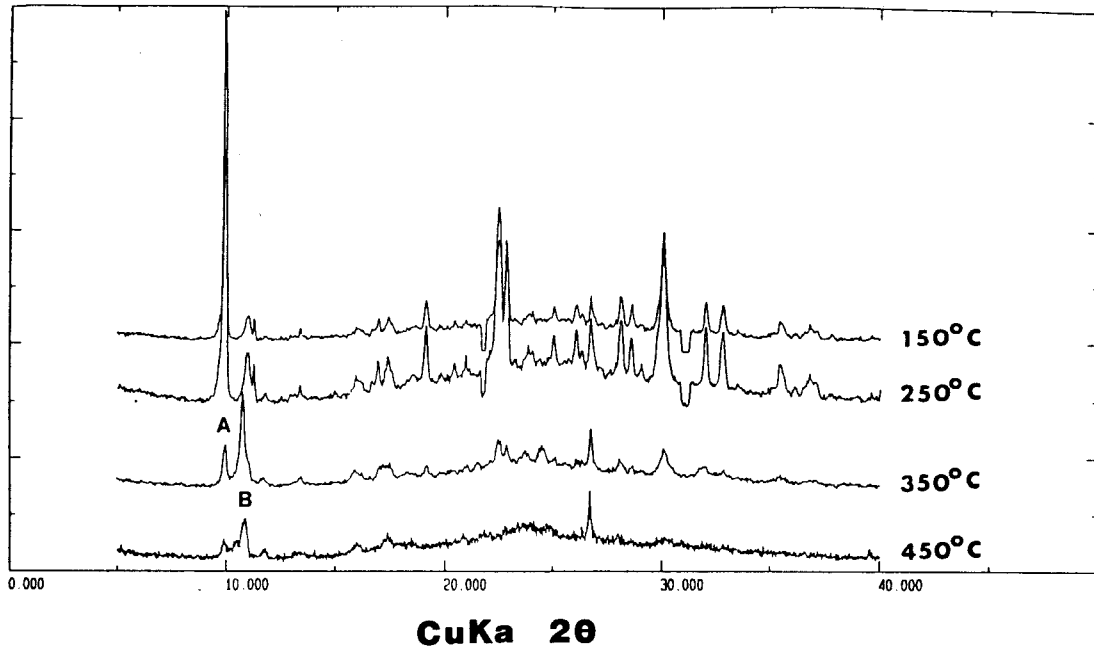


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the heulandite at elevated temperatures: A. (020) reflection of natural phase of heulandite (heulandite A) and/or clinoptilolite, B. (020) reflection of high-temperature phase of heulandite (heulandite B).

나 105°C에서의 반응대와 화살표로 표시한 약한 흡열 반응대들의 존재는 이 제올라이트가 흘란다이트만의 단순 조성을 이루는 것이 아니라는 점을 시사한다 (Fig. 4). 특히 가열 실험 전에 상대 습도 50% 조건에서 충분히 건조시켰음에도 불구하고, 소위 “loosely-bound zeolitic water (Knowlton et al., 1981)”의 이탈 반응이 105°C와 185°C에서 이중적으로 이루어진다는 것은 이 제올라이트가 흘란다이트와 클리놉틸로라이트의 복합상을 이룬다는 사실을 지시한다. 또한 Fig. 4상에서의 화살표 표시의 약한 흡열 반응대는 이들의 중간 형태의 결정상 또는 복합적인 양이온 조성 (Ca, Mg, K)의 존재에 기인한 것으로 해석된다 (노진환, 1989).

고온 X-선회절 분석

포항 흘란다이트의 고온 상변화를 추적하기 위해서 승온율 10°C로 가열하고, 시차열분석 결과를 토대로 150°C, 250°C, 350°C 및 450°C에서 X-선회

절 분석하였다. 각각의 정치 온도에서의 X-선회절도 분석 및 상호 대비를 통해서 이 흘란다이트의 고온상 변화 (heulandite A → heulandite B)가 350°C에서 인지되었다 (Fig. 5). Mumpton (1960)은 230°C에서부터 흘란다이트의 고온상 변화가 시작되는 것으로 보고한 바 있지만, 이 흘란다이트는 250°C까지의 가열 과정에서 주회절선들의 전반적인 회절강도의 저하외에는 특별한 상전이 양상이 인지되지 않았다. 이 상변화 온도는 실제로 Si/Al 함유비 및 양이온 조성, 특히 K/Ca 함유도에 따라 큰 차이를 보이는 것으로 알려져 있다 (노진환, 1989; Bish, 1995). 따라서 시차열 분석상의 온도로 330°C에서 인지되었던 이 상변화 온도는 이 흘란다이트가 흘란다이트로서는 비교적 높은 Si/Al 및 K/Ca 조성을 이루기 때문인 것으로 해석된다.

Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 흘란다이트의 고온상의 주된 회절선인 (020)의 회절강도가 450°C에서는 현격히 감쇄되는 양상을 나타낸다. 이는 흘란다이트 고온상 (phase B)의 붕괴, 즉 비

정질로의 상전이를 시사한다 (노진환, 1989). 여기서 고온상의 붕괴가 시발되는 온도에서도 천연상 (phase A)의 (020) 회절선이 아직도 일부 잔존된다는 것은 주목할만한 양상이다. 450°C에서 지속적으로 장시간 (12시간) 가열하여도 이와 같은 양상이 유지되는 바, 이는 이 홀란다이트 결정의 내부에 일부 존재하는 클리놉틸로라이트의 회절선에 기인한 것으로 해석된다. 클리놉틸로라이트는 고온상 변화를 보이지 않기 때문에 450°C에서도 회절선의 강도 저하만을 수반할뿐 그 천연상을 유지하는 것으로 알려져 있다 (Mumpton, 1960; Allietti, 1972; Boles, 1972). 실제로 이 홀란다이트를 600°C까지 가열해도 이 회절선이 잔존되었다. 따라서 고온에서의 상변화 거동으로 볼 때, 전술한 광학적, 화학조성, 및 시차열분석에서의 경우와 마찬가지로, 이 홀란다이트는 홀란다이트와 클리놉틸로라이트의 복합상을 이루는 것으로 해석된다.

토의 및 결론

일반적으로 홀란다이트와 클리놉틸로라이트는 동일 암석계 내에서 공존하지 않는 것으로 알려져 왔다. 그러나 전술한 바와 같은 관찰 및 분석 결과들은 포항 지역의 속성 기원 홀란다이트가 홀란다이트와 클리놉틸로라이트의 성분적으로 연속적인 변화를 갖는 복합 결정상을 이룬다는 사실을 시사한다. 이는 Sheppard와 Gude (1969)가 응회암에서 최초로 기재한 한 결정 내에서 단속적인 경계를 갖는 클리놉틸로라이트-홀란다이트 복합상과는 그 생성 환경과 산출 양상에 있어서 차이를 보인다. 그 당시에는 이 제올라이트들이 확고하게 각각 별개의 광물들로서 인정되고 있던 상황이었기 때문에, 이와 같은 복합 결정상을 공극수의 화학적 친이에 따른 일종의 홀란다이트 과성장 (overgrowth)으로 해석하고 별다른 의미를 부여하지 않았다.

최근에 이루어진 클리놉틸로라이트와 홀란다이트의 결정 구조에 대한 연구를 통해서 이들이 기본적으로 동일한 구조 (C2/m)를 갖지만, 사면체 구조상의 T2 자리에서의 Al 함유 정도와 이에 따

른 양이온 구성에 따라 열적 안정성이 달라지는 것으로 알려졌다 (Armbuster and Gunter, 1991; Armbuster, 1993; Bish, 1995). 그렇지만 이와 같은 구조적 해석에도 불구하고, 홀란다이트와 클리놉틸로라이트의 (1) 자연계에서의 상호 배타적인 공생 관계, (2) Si/Al=4.0의 값을 기준으로 설정된 화학조성상의 단속적인 변화 성향 (Boles, 1972), 그리고 (3) 양자간의 현격한 열적 거동상의 차이 등의 이유로 아직도 이들 사이의 결정화학적 관계가 고용체로서 명확하게 설명되지 못하고 있는 실정이다.

이와 같은 상황에서 한 결정 내에 홀란다이트와 클리놉틸로라이트가 공존할 뿐만 아니라, Si/Al=3.5-4.2의 범위에 걸쳐서 연속적인 조성 분포를 보인다는 사실은 이들 사이의 고용체상의 결정화학적 관계를 지시하는 것으로 해석된다. 한정된 자료로서 이들의 단성분 조성을 구할 수는 없지만, 전체적으로 $K^+Si^{4+}=Ca^{2+}Al^{3+}$ 형식의 치환 고용체를 이루는 것으로 보인다. 이는 홀란다이트와 클리놉틸로라이트 감정에 있어서 Boles (1972)의 화학조성상의 구분 기준 (Si/Al=4.0)이 더 이상 그 의의를 유지할 수 없음을 시사한다. 이와 같은 해석에 대한 가능성은 응회암에서 산출되는 홀란다이트 및 클리놉틸로라이트의 화학분석치의 통계적 처리 결과로도 이미 검토된 바 있었다 (노진환).

Mumpton (1960)에 의해서 제안된 230°C에서의 상변화 양상도 이 연구에서도 알 수 있듯이 엄밀한 구분 기준이 될 수 없을 것으로 여겨진다. 최근에 활발히 이루어진 홀란다이트의 고온상에 대한 열화학적 및 구조 해석 결과들이 상호보완적으로 위와 같은 해석을 뒷받침한다 (Koyama and Takeuchi, 1977, 노진환, 1989; Armbuster and Gunter, 1991; Bish, 1995). 즉, 홀란다이트와 클리놉틸로라이트는 기본적으로 동일한 구조를 갖고 이 양자 사이의 열적 거동의 차이는 사면체 구조 단위의 조성 (Si/Al)뿐만 아니라 교환성 양이온 조성에도 의존된다는 것이다. 실제로 클리놉틸로라이트를 인위적으로 Ca이나 Mg으로 치환시킬 경우 고온 상변화가 야기되는 반면에, 홀란다이트를 K으로 치환시키면 상변화를 수반함이 없이 열적

안정성이 증대된다 (Galli et al., 1983; 노진환, 1989). 따라서 화학조성상의 차이에 따라 상변화 온도 영역이나 양태가 크게 달라질 수 있기 때문에, 홀란다이트의 고온 상변화 양상은 천연 결정상의 구분 기준으로는 타당하지 않은 것으로 해석된다. 이 연구에서의 시차열 분석 결과와 고온 X-선회절 분석에서 볼 수 있는 복합적인 열적 거동 양상들은 한 결정에서의 화학성분들의 누대적 분포 상황에 기인한 것으로, 위와 같은 해석을 뒷받침 하는 단적인 증거가 될 수 있을 것으로 여겨진다.

요컨대 클리놉틸로라이트와 홀란다이트는 별개의 광물로 취급될 수 없고 결정화학적으로 $K^+Si^{4+} = Ca^{2+}Al^{3+}$ 형식의 치환관계를 갖는 일종의 고용체, 즉 클리놉틸로라이트-홀란다이트 계열로 인식되어야 할 것으로 여겨진다. 포항 지역의 사암에서 산출되는 홀란다이트에서 나타나는 복합결정상, 화학조성 및 열화학적 특징들은 이와 같은 해석을 뒷받침 한다.

사 사

이 연구는 연암문화재단의 '95 교수 해외연수 지원 사업의 일환으로 수행되었다. 또한 한국과학재단의 특정연구과제 (과제번호: KOSEF 94-0703-04-01-3)에 의해서도 일부 지원되었다. 이 연구 수행 과정에서 자료 검토와 토의를 해준 J. R. Boles 교수 (UCSB)와 전자현미 분석을 도와준 Dave Piers (UCSB)에게 감사한다.

참고문헌

- 노진환 (1989) 영일 지역산 홀란다이트군 불석에 대한 열화학적 연구. 지질학회지, 25, 123-136.
- 노진환 (1995) 제3기 연일층군 역암 및 사암에서의 속성기원 홀란다이트 교결물의 생성. 지질학회지, 31, 499-511.
- Alietti, A. (1972) Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. Amer. Miner., 57, 1448-1462.
- Armbruster, T. (1993) Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100K. Amer. Miner. 78, 260-264.
- Armbruster, T. and Gunter, M. E. (1991) Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. Amer. Miner., 76, 1872-1883.
- Bish, D. (1995) Thermal behavior of natural zeolites: In, Ming, D. W. and Mumpton, F. A., eds, Natural Zeolites '93: Occurrences, Properties, Use. International Committee on Natural Zeolites, New York, 14420.
- Boles, J. R. (1972) Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. Amer. Miner., 57, 1463-1493.
- Bramlette, M. N. and Posnjak, E. (1933) Zeolitic alteration of pyroclastics. Amer. Miner., 18, 167-171.
- Brooke, H. J. (1822) On the comptonite of Vesuvius, the brewsterite of Scotland, the stilbite and the heulandite. Edinb. Phil. J., 6, 112-115.
- Galli, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisinger, A., and Pasaglia, E. (1983) The structure of potassium exchanged heulandite at 293, 373, and 539 K. Acta. Cryst., B39, 189-197.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985) Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 409.
- Hey, M. H. and Bannister, F. A. (1934) Studies on the zeolites: clinoptilolite, a silica-rich variety of heulandite. Miner. Mag., 23, 556-559.
- Kudoh, Y. and Takeuchi, Y. (1977) Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. Z. Kristallogr., 145, 216-239.
- Knowlton, G. D., White, T. R., and McKague, H. L. (1981) Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. Clays Clay Miner., 29,

- 403-411.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960) Clinoptilolite from Patagonia : The relationship between clinoptilolite and heulandite. *Amer. Miner.*, 45, 341-350.
- Mumpton, F. A. (1960) Clinoptilolite redefined. *Amer. Miner.*, 45, 351-369.
- Noh, J. H. and Kim, S. J. (1986) Zeolites from Tertiary tuffaceous rocks in Yeongil area, Korea : In, Murakami, Y., Iijima, I, and Ward, J. M., eds., *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Kodansha, Tokyo, 1091.
- Noh, J. H., Kim, S. J., and Shin, K. (1986) Thermal properties of high-silica zeolites from Yeongil area. *Jour. Geol. Soc. Korea*, 22, 200-211.
- Rinne, F. (1923) Bemerkungen und Röntgenographische Erfahrungen über die Umgestaltung und den Zerfall von Kristallstrukturen. *Z. Kristallogr.*, 59, 230-248.
- Shaller, W. T. (1923) Ptilolite and related zeolites. *Amer. Miner.*, 57, 887-895.
- Shepard, A. O. and Starkey, H. C. (1966) The effects of exchanged cations on the thermal behavior of heulandite and clinoptilolite. *Mner. Soc. India, Int. Miner. Assoc.*, 155-158.
- Sheppard, R. A. and Gude, A. J. 3rd (1969) Diagenesis of tuffs in the Barstow formation, MudHills, San Bernadino County, California. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper* 634.
- Slaughter, M. and Yu, J. (1995) Binding energies and structural properties of the heulandite-clinoptilolite series : In, Ming, D. W. and Mumpton, F. A., eds, *Natural Zeolites '93 : Occurrence, Properties, Use*. International Committee on Natural Zeolites, New York, 14420.
- Slawson, C. B. (1925) The thermo-optical properties of heulandite. *Amer. Miner.*, 10, 305-31.
- Utada, M. (1971) Zeolitic zoning of the Neogene pyroclastic rocks in Japan. *Sci. Paper Coll. Gener. Educ. Univ. Tokyo*, 21, 189-221.