

딕카이트와 엽납석에 대한 적외선 분광학적 연구: 원적외선 및 중간적외선 영역

Infrared Spectroscopic Studies on Dickite and Pyrophyllite: Far-IR and Mid-IR Regions

추창오 (Chang Oh Choo)* · 김수진 (Soo Jin Kim)**

*경북대학교 지질학과

(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, E-mail: chooco@knu.ac.kr)

**서울대학교 지구환경과학부

(School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul, 151-742)

요약: 주구성 양이온이 Si와 Al인 딕카이트와 엽납석에 대하여 적외선분광분석(FTIR)을 실시하였다. 원적외선(Far-IR)영역과 중간적외선(Mid-IR)영역을 이용하였으며, 특히 200 cm^{-1} 이하의 Far-IR영역에서 처음으로 딕카이트의 흡수선들을 제시하였다. 딕카이트의 경우 일부 시료에서 소량의 카올리나이트나 나크라이트 층이 소량으로 협재되어 있다. 카올리나이트의 결정도를 나타내는 Hinckley지수는 딕카이트의 결정도와는 관련성이 적게 나타났다. 엽납석의 경우, 수산기와 관련된 신축진동흡수띠($3673\sim 3676\text{ cm}^{-1}$)는 약간 이상적인 구조에서 벗어나 있는데, 아마도 미량의 철에 의한 영향이나, 삼사형과 단사형이 섞여 있기 때문인 것으로 보인다.

주요어: FTIR, 딕카이트, 엽납석, 카올리나이트, 나크라이트, 결정도.

ABSTRACT: FTIR spectroscopic study was undertaken on dickite and pyrophyllite with Si and Al cations in the far-infrared(Far-IR) and mid-infrared (Mid-IR) regions, respectively. Attempts were made to present bonding information and make assignments on the absorption bands of dickite in the Far-IR region. Dickites contain a small proportions of kaolinite or nacrite layers. FTIR can be used as a potential tool for characterizing the presence of mixed-layer with different polytypes of the kaolin minerals. There is no clear relationship between Hinckley index and crystallinity of dickite. Although pyrophyllite shows a strong OH stretching band at $3673\text{-}3676\text{ cm}^{-1}$ corresponding to an inner hydroxyl group, the weak band at $3645\text{-}3648\text{ cm}^{-1}$ seems to be due to the symmetric vibration if the symmetry of the structure is not ideal, probably due to the presence of trace Fe or mixture phases of 1Tc and 2M polytypes.

Keywords: FTIR, dickite, pyrophyllite, kaolinite, nacrite, crystallinity.

서 언

적외선 분광분석법(Infrared spectroscopy, IR)은 적외선의 흡수 정도를 조사하여 광물내의 흡수에너지 모드를 연구하는데 유용하며, 특히

분자결합 규모의 정보를 제공하기 때문에 점토 광물의 구조나 층간결합 연구에 널리 이용되어져 왔다(Farmer, 1974; Ishii *et al.*, 1967; Tateyama *et al.*, 1977; Velde and Couty, 1985; Brindley *et al.*, 1986). 적외선의 중간영역(Mid-infrared

region, Mid-IR)은 파수(wavenumber)가 4000 cm^{-1} 에서부터 400 또는 200 cm^{-1} 범위를 일컫는데, 광물내의 분자간, 혹은 원자간의 진동모드(vibration mode)를 이용하여 결정내의 polaron 흡수를 연구함으로써 수소이온이나 수산기의 결합, 사면체자리의 Si-O나 Al-O결합, 팔면체자리의 양이온과 수산기의 결합을 해석하는데 유용하다.

한편, 원적외선 영역(Far-infrared region, Far-IR)은 자유전자들의 동역학 연구나 격자내의 phonon 연구에 사용되고 있는데, 파수 범위가 200 cm^{-1} 이하로서 Mid-IR 영역에 비하여 흡수선의 강도가 매우 약하다. 또한, 이같은 적외선 흡수선을 얻는 데는 간섭현상이 많이 발생하므로 고전적인 적외선분광 분석법으로는 기기상 한계가 있다. 최근 들어 푸리에변환 적외선분광기(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)가 널리 사용되면서부터 Far-IR영역에서의 광물학적 연구도 활기를 띠고 있다(Prost *et al.*, 1989; Johnston *et al.*, 1990; Frost and Van Der Gaast, 1997; Choo and Kim, 2000). 그러나, 아직까지는 Far-IR범위에서 점토광물의 결합방식에 대한 분광학적 자료가 제한적이어서 이 영역에서 나타나는 다양한 흡수띠(absorption band)를 이해하는데 어려움이 많다. 특히, 디카이트에 관한 Far-IR영역의 분광학적 자료는 아직까지 보고된 바가 없다.

디카이트(dickite)와 엽납석(pyrophyllite)의 구조식은 각각 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 와 $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 이고, 이들을 구성하는 주요 양이온은 Si와 Al 뿐이다. 이들은 세 개의 팔면체 자리 중에 하나가 비어 있는 이팔면체(dioctahedral) 구조가 특징적이다. Si는 사면체자리, Al은 팔면체 자리를 채우지만, 간혹 팔면체자리에 미량의 Fe가 들어가기도 한다.

본 연구에서는 비록 시료가 제한적이지만 김해지역에서 산출하는 디카이트와 엽납석을 대상으로 Mid-IR과 Far-IR 범위에서 이들 내의 중요한 분자들의 결합방식을 해석하였다.

시료 및 실험 방법

시 료

본 연구에 사용된 디카이트와 엽납석은 경남 김해군 덕봉광산과 부산시 강서구 김해광산(현

재 폐광상태임)에서 산출하는 것으로서 이들 광산은 백악기 후기의 유전층군 안산암질 응회암과 백악기 세일이 열수변질작용을 받아 형성되었다(Choo, 1996). 덕봉광산에서는 디카이트가 가장 풍부한 점토광물이며 엽납석과 다이아스포아(diaspore)가 소량 수반되며 석영과 황화물이 부수적으로 산출된다. 김해광산에서는 엽납석이 주구성 광물이며, 소량의 디카이트와 명반석(alunite)이 수반되며, 석영과 황화물이 부수적으로 산출된다.

본 연구에서는 덕봉광산산 디카이트와 김해광산산 엽납석을 사용하였다. 덕봉광산의 디카이트를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰해 보면 육각형(hexagonal) 또는 마름모꼴(rhombic)의 결정들이 자형의 형태로서 치밀하게 적층되어 있다(Choo, 1996; 추창오, 2001). 카올린광물의 구조적 결합이나 결정도는 Hinckley index(HI)로써 흔히 나타내는데, 이 지수는 비록 카올린광물의 결정도를 반정량적으로 판단하는 기준이지만 XRD 결과로써 간단하게 계산할 수 있기 때문에 널리 이용되어져 왔다. 그러나, HI의 오차는 최소 ± 0.05 이므로 사용시에는 주의를 요한다(Brindley *et al.*, 1986). 일반적인 카올린광물의 HI는 0.2~1.5 범위이고, 이 지수가 클수록 결정도는 증가한다(Plançon *et al.*, 1988). 예를 들면, 결정도가 높은 Georgia 카올리나이트는 0.9 이상이 혼한 것으로 알려져 있다(Hinckley, 1963). Plançon *et al.*(1988)은 HI가 0.43 이상이면 저결함 카올리나이트와 중-고결함 카올리나이트의 혼합물로 구성된 것이며, HI가 0.18~0.43 범위이면 저결함구조의 카올리나이트로 구분한 바 있다.

본 연구에서 사용된 디카이트의 Hinckley지수는 0.69~0.86 범위를 나타낸다. 단위포당 Si의 함량은 1.94~2.05 범위이고, 팔면체 자리의 Al은 1.93~2.02 범위이다. 철이나 기타 다른 양이온의 존재는 무시할 만한 수준이다. 카올리나이트에서의 철함량이 높을수록 구조적 질서도가 낮으므로(Brindley *et al.*, 1986), 본 디카이트는 비교적 결정도가 좋은 편임을 나타낸다. 한편, 엽납석은 고온형인 1Tc와 저온형인 2M이 혼합되어 있다. 주로 Si와 Al로 구성되며, 다른 양이온의 존재는 구조식 계산에서 무시할 만한 수준이다. 참고로 김해광산산 엽납석의 경우 단위구조식당 Si는 3.89~3.97, Al은 1.99~2.02

이고, 덕봉광산산 엽납석의 경우, Si는 3.87~3.96, Al은 2.01~2.03 범위이다.

실험 방법

딕카이트와 엽납석의 시료는 중력침전법(gravity sedimentation method)을 이용하여, 석영이나 기타 불순물들을 분리하였다. 그런 다음, X-선회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 순수한 단일광물종으로 구성됨을 확인한 후, 본 실험에 사용하였다. 적외선분광분석을 위하여 서울대학교 기초과학교육연구 공동기기원의 FTIR을 사용하였으며, 모델명은 Bomem DA-8 FTIR Spectrometer이다. 이 FTIR은 Michelson-type 간섭계(interferometer)를 장착하고 있고, 최대 분해능은 $>0.026 \text{ cm}^{-1}$ 에 달한다. 분광분석이 가능한 파수의 범위는 최대 $30\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ 범위이나, 본 실험에서는 비교적 데이터 획득이 쉬운 $40\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위를 사용하였다. 본 FTIR은 KBr 빔분할기(beam splitter)를 장착하고 있으며, Mid-IR 영역에서는 액체질소로써 77 K로 낮추어 검출하는 수은-카드뮴-텔루라이드(Mercury-Cadmium-Telluride, MCT)를 사용하였다.

Far-IR영역에서는 Bolometer를 장착하여 사용하였는데, 이로써 액체헬륨의 온도에서 검출기가 작동하므로 미세한 스펙트럼을 얻는데 방해가 되는 간섭현상은 상당히 최소화될 수 있다. 또한, 분석도중에 공기와의 접촉 및 이와 관련된 오염가능성을 차단하기 위하여 질소가스를 계속 주입하면서 진공상태($< 1 \text{ torr}$)를 유지시켰다.

매질물(matrix)의 경우 Mid-IR영역에서는 KBr을 사용하였다. KBr은 사용 전에 550°C 에서 완전탈수시켰으며, KBr 200 mg에 시료 2 mg을 균일하게 혼합하여 적절한 압력하에서 펠렛(pellet)으로 제작하였다. 펠렛은 적외선분석 전에 120°C 에서 하루밤 동안 오븐에서 건조시켜 시료의 표면에 흡착될 수 있는 수분을 제거하였다. Mid-IR영역에서는 파수 $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 분해능을 1 cm^{-1} 로 유지하였다.

파수가 200 cm^{-1} 이하인 Far-IR영역에서는 KBr과 같은 물질은 자체에서 발생하는 간섭흡수선 때문에 매질물로 사용할 수 없다. 그 대신에 단결정, 지지막(self-supporting film), 실리콘 반도체 와이퍼(wifer)를 쓰거나, 분말재료의 경

우는 폴리에틸렌(polyethylene) 분말을 사용해 왔다(Tateyama *et al.*, 1977; Velde and Couty, 1985; Johnstone *et al.*, 1990; Prost and Laperche, 1990; Laperche and Prost, 1991). 본 연구에서는 테플론(Teflon)을 매질물질(matrix)로 사용하였는데, 테플론은 예비실험에서도 Far-IR 영역에서 흡수선이 전혀 나타나지 않아서 매질로 사용하기에 무난한 것으로 판단되었다. 테플론분말을 아세톤으로 녹이면서 점토광물과 균질하게 혼합한 다음, 이를 펠렛으로 제작하였다. 시료에 대한 테플론의 중량비율을 1 : 99, 3 : 97 및 10 : 90으로 하여 이들의 적절한 배합비를 사전 시험한 결과, 시료와 테플론의 중량비가 1 : 99일 때 흡수선의 강도가 가장 뚜렷하게 나타났으며, 테플론의 비가 증가할수록 빔의 투과율은 상당히 감소하였다. 또한, 펠렛의 두께가 3 mm일 때 적외선 흡수선의 검출이 가장 효율적이었다. 따라서 본 연구에서의 모든 Far-IR 분석시료는 이와 같은 기준으로 제작하였다. Far-IR 분석시 검출기의 분해능은 0.2 cm^{-1} 로 조절하였다.

적외선의 흡수강도는 투과율의 역수로서 환산할 수 있으며, 본 연구에서는 흡수율 대신에 투과율로써 강도를 표시하였다.

결 과

딕카이트

Mid-IR 영역

카올린광물에서는 수산기(OH group)와 관련된 신축흡수띠(stretching absorption band)가 특징적으로 나타나는데, 3700 , 3670 , 3650 및 3620 cm^{-1} 의 흡수띠를 각각 ν_1 , ν_2 , ν_3 및 ν_4 로 표시한다. 앞의 세 개의 수산기는 팔면체 시트의 바깥표면을 형성하는데 이들을 내부표면 수산기(inner surface hydroxyl group)라 한다. 한편 3620 cm^{-1} 의 ν_4 흡수띠를 내부 수산기(inner hydroxyl group)라 하는데, 이는 사면체와 팔면체에 의하여 공유되어 비어있는 팔면체자리 쪽으로 향하여 있다(Farmer and Russell, 1964). 카올리나이트는 구조식당 네 개의 수산기를 가지므로 네 개의 서로 다른 OH 환경이 존재한다 (Farmer and Russell, 1964; Farmer, 1974; Bish and Johnston, 1993). 이에 비하여, 딕카이트에는 ν_1 , ν_3 , ν_4 의 세 개의 OH 신축

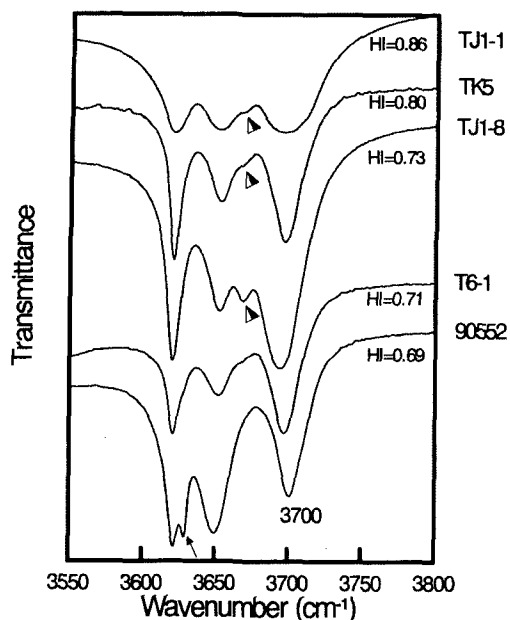


Fig. 1. Mid-infrared spectra of dickites from the Deogbong deposit showing OH stretching bands. Small triangles denote the presence of kaolinite layers and an arrow at the bottom represents the presence of nacrite layer in dickite. HI: Hinckley index.

흡수띠가 존재 한다(Brindley *et al.*, 1986; Johnston *et al.*, 1990).

딕카이트의 경우, 3655 cm^{-1} 에서 나타나는 신축흡수띠(ν_3)는 OH2와 OH4로 해석되었으며(Johnson *et al.*, 1990), 이들은 흡사한 환경에 놓이는 것으로 알려져 있다(Bish and Johnstone, 1993). 3620 cm^{-1} 에서 나타나는 신축흡수띠(ν_4)는 내부수산기의 진동에 의한 것이며(Ledoux and White, 1964; Rouxhet *et al.*, 1977), 3693~3700 및 3668 cm^{-1} 의 신축흡수띠는 각각 비대칭과 대칭진동의 조합에 의한 것으로 알려져 있다(Farmer and Russell, 1964; Farmer, 1964; 1974). 그리고 3651 cm^{-1} 은 여전히 논란의 여지가 있으나(Brindley *et al.*, 1986), Bish and Johnston (1993)은 이 신축흡수띠를 OH2와 OH4 수산기 그룹의 조합으로 간주하였다. 또한 이는 3685 cm^{-1} 에 위치한 in-phase 진동과 동류에 해당하는 out-of-phase에 해당된다(Frost and Van der Gaast, 1997).

TJ1-1시료는 3620, 3650 및 3700 cm^{-1} 에서 강한 수산기의 신축흡수띠를 나타낸다(Fig. 1).

TK5시료에도 3621, 3652 및 3700 cm^{-1} 에서 신축흡수띠가 관찰된다. 그러나, 3668 cm^{-1} 부근에서 약한 shoulder가 나타나는데, 이것은 카올리나이트에서만 존재하는 ν_2 신축흡수띠이다. 특히, TJ1-8시료의 경우 3623, 3650, 3668 및 3695 cm^{-1} 의 네 개의 신축흡수띠가 뚜렷하게 나타난다. 여기서 ν_4 신축흡수띠는 사면체와 팔면체간에 위치한 내부 수산기에 의한 것이고, 나머지 세 개의 신축흡수띠는 내부표면 수산기에 기인한다. 이처럼 ν_1 과 ν_3 사이에 ν_2 신축흡수띠가 관찰되는 것으로 보아 소량의 카올리나이트층이 딕카이트내에 함유되어 있음을 알 수 있다.

T6-1시료의 경우는 ν_4 , ν_3 , ν_1 흡수띠가 잘 나타나나, 카올리나이트층의 존재를 나타내는 ν_2 흡수띠는 거의 인지하기 어려우므로 전형적인 딕카이트의 구조로 보아야 할 것이다. 90552 시료의 경우는 3622 cm^{-1} , 3628 cm^{-1} , 3647 cm^{-1} , 및 3702 cm^{-1} 에서 네 개의 흡수띠를 보이는데, 3628 cm^{-1} 의 흡수띠는 딕카이트에서는 보고된 바가 없다. 참고로, 나크라이트(nacrite)의 경우 3628 cm^{-1} 에서 내부수산기의 흡수띠가 나타남이 알려져 있다(Farmer, 1974; Prost *et al.*, 1989). 그러므로, 이 흡수띠는 딕카이트 구조에서 일부 나크라이트 층이 존재할 가능성을 의미한다. 그렇지만 XRD 분석결과에 따르면 이 시료는 딕카이트의 특징을 보인다.

한편, 1200~950 cm^{-1} 범위에서 나타나는 흡수띠는 Si-O-Si와 Si-O-Al 비대칭 신축영역에 해당한다. Fig. 2는 중간적외선 영역 중에서 1000 cm^{-1} 이하에서 나타나는 Si-O-Al 진동이나 Si-O 결합의 흡수띠를 보여주고 있다(Stubičan and Rustum, 1961; Farmer and Russell, 1964). 이 중에서 1000 cm^{-1} 부근의 강한 흡수띠는 Si-O 결합이고, 800~500 cm^{-1} 범위에서 나타나는 여러 흡수띠는 Si-O-Si 및 Si-O-Al 대칭적 신축진동의 흡수띠에 해당한다. 내부표면 OH- 변형흡수띠는 938 cm^{-1} , 내부 OH는 915 cm^{-1} 에서 AlAl-OH의 굽힘 흡수띠를 보인다(Farmer, 1974; Johnston *et al.*, 1990). 본 연구에서는 딕카이트의 938 cm^{-1} 에서 흡수띠의 강도는 3700 cm^{-1} 에서의 ν_1 흡수선의 강도와는 어느 정도 관련된다. 이같은 현상은 ν_1 의 강도는 b-축에 대한 전기적 벡터의 회전각에 대한 938 cm^{-1} 흡수띠의 강도증가와 관련되기 때문이다 (Johnston *et al.*, 1990).

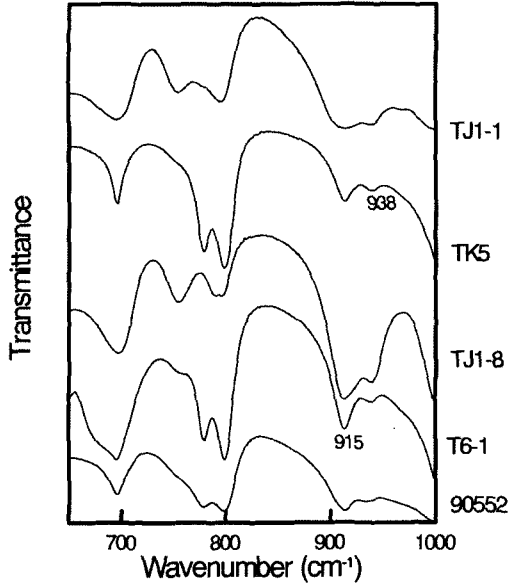


Fig. 2 Mid-infrared spectra of dickites from the Deogbong deposit showing Si-O and Si-O-Al absorption bands.

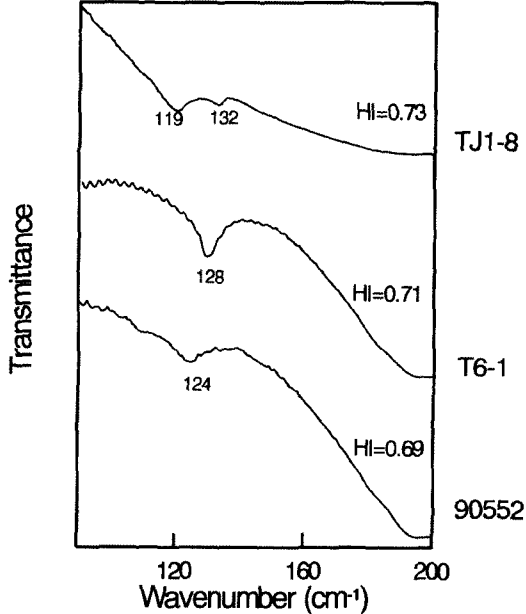


Fig. 3. Far-infrared spectra of dickites from the Deogbong deposit. HI: Hinckley index.

Far-IR 영역

Far-IR 영역에서 딕카이트는 두 개의 흡수띠를 보인다(Fig. 3). 119~128 cm^{-1} 에서 약한 흡수띠가

나타나며, 195 cm^{-1} 부근에서 강한 흡수띠가 나타난다. 딕카이트와 카올리나이트가 혼합되어 있는 시료인 TJ1-8에서는 119 cm^{-1} 과 132 cm^{-1} 에서 두 개의 흡수띠를 나타낸다. 그러나, 195 cm^{-1} 에서는 흡수띠인지 배경치인지 잘 구분이 되지 않는다. 현재까지 문헌상으로는 딕카이트에 대한 Far-IR 영역의 결합정보가 전무한 상태이다. 그러나, 카올리나이트에 관한 자료를 응용하여 해석할 수 있을 것으로 보인다. Velde와 Couty (1985)에 따르면, 카올리나이트의 경우 118 cm^{-1} 에서 약한 흡수띠가 나타나며, 192 cm^{-1} 에서 강한 흡수띠가 나타난다. 이들은 이 흡수띠들이 수산기와 팔면체 양이온간 결합과 관련된 것으로 해석하였다. 따라서 딕카이트에서 관찰되는 흡수띠들은 카올리나이트와 큰 차이를 보이지 않으므로 이들은 수산기와 팔면체간의 결합과 관련된 흡수띠로 볼 수 있다. 딕카이트의 흡수띠의 파수가 카올리나이트 보다 약간 더 큰 것을 볼 때, 수산기와 팔면체간의 결합에서 딕카이트가 카올리나이트보다 약간 더 강한 결합에너지를 가지는 것으로 해석된다. 본 연구에서는 Hinckley지수와 Far-IR흡수선의 파수간에는 뚜렷한 상관성이 관찰되지 않는다.

엽납석

Mid-IR 영역

수산기그룹의 진동간의 결합(coupling)은 두 개의 진동을 일으키게 되며, 이 가운데 하나는 대칭성에 대하여 비대칭이 되는 180° out-of-plane으로부터 기인한다(Farmer and Russell, 1964). 따라서 엽납석은 내부수산기에 해당하는 3673~3676 cm^{-1} 범위에서 강한 하나의 OH 신축 흡수띠를 보인다(Fig. 4). 3645~3648 cm^{-1} 에서 미약하게 나타나는 흡수띠는 엽납석의 구조적 대칭이 이상적인 엽납석 구조에서 벗어나는 경우 적외선에서 비활성(inactive)이라도 대칭적 진동으로부터 발생한다. 예를 들면 Al과 Fe 이온간에 공유된 OH그룹에 기인하기도 한다(Farmer and Russell, 1964). 본 연구에서의 엽납석은 FeO의 함량이 0.1~0.5 wt.% 이하로서 미량이지만(Choo, 1996), 이같은 효과가 조금 나타난 것으로 보인다. 또한, 본 엽납석에는 단사형과 삼사형의 두 다형이 혼합되어 있으므로 이들에 의한 영향일 가능성이 있다.

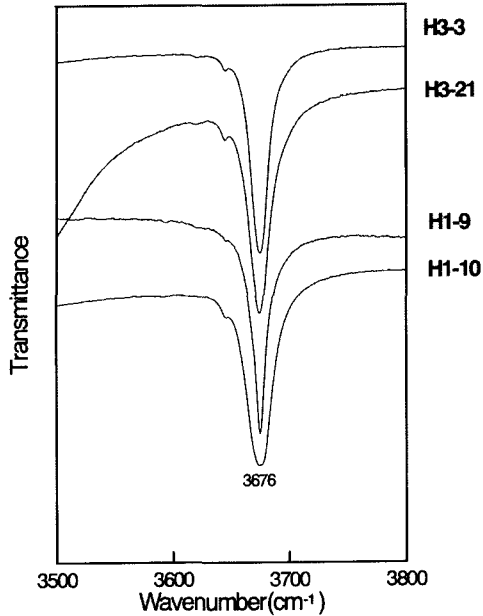


Fig. 4. Mid-infrared spectra of pyrophyllites from the Kimhae deposit showing OH stretching bands. Note weak shoulders around the main bands.

그 외에도 엽납석은 다른 점토광물들과 유사한 적외선 흡수띠를 보여 주는데, 950 cm^{-1} 의 흡수띠는 Al-OH 굽힘의 in-plane OH에 기인한 것이다(Stubčan and Rumstum, 1961). Fig. 5는 Si-O, Si-OH 진동에 의한 흡수띠를 나타낸 것으로서 851 , 833 및 812 cm^{-1} 의 흡수띠들은 Si, Al-OH 굽힘진동에 의한 것으로서 이들은 팔면체 양이온의 진동 및 수산기 진동과 결합하여 나타난다. 730 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 Si-O-Al에 기인하며, 690 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 Si-O 진동에 의한 것이다. 620 cm^{-1} 에서도 Si-O에 의한 전형적인 흡수띠가 관찰된다. 그런데 이 같은 영역에서 각 시료마다 흡수띠의 위치나 양상이 약간 상이한 것은 실험에 사용된 엽납석 시료에 미량의 석영이나 다른 불순물이 함유됨으로써 나타나는 현상으로 보인다.

Far-IR 영역

최근까지도 엽납석의 Far-IR 영역에 관한 분광학적 연구는 Ishii *et al.*(1967), Velde and Couty(1985) 및 Laperche and Prost(1991)를 제외하면 극히 드문 편이다. Velde and Couty (1985)는 엽납석의 경우 Far-IR 영역에서 두 개

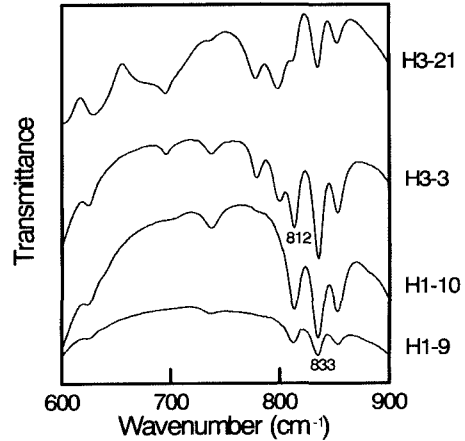


Fig. 5 Mid-infrared spectra of pyrophyllites from the Kimhae deposit showing Si-O and Si-O-Al absorption bands.

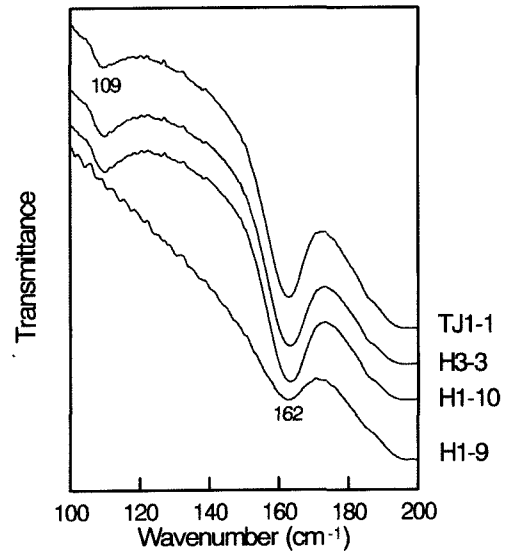


Fig. 6. Far-infrared spectra of pyrophyllites. Sample TJ1-1 was obtained from the Deogbong deposit and the others were collected from the Kimhae deposit.

의 흡수띠가 나타나는데, $155\sim 160\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 나타나는 강한 흡수띠는 수산기와 관련된 진동으로 보았으며, 또한, 110 cm^{-1} 부근에서 약한 shoulder를 관찰하였다. Fig. 6에서 보듯이 본 엽납석의 경우, $162\sim 163\text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡수띠와 109 cm^{-1} 에서 약한 흡수띠가 나타난다. 이 중 강한 흡수띠는 Si-O 및 Al-O 격자모드의

흡수띠이며(e. g., Velde and Couty, 1985), 엽납석에 존재하는 수산기와 관련된 진동에 기인하는 것으로 해석된다. Velde and Couty(1985)는 층간 양이온을 갖는 판상구조광물의 경우 $125 \sim 145 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 층간이온의 신축진동, 규소중합체 및 팔면체 양이온과 산소간의 진동에 기인하는 Si-O와 Al-O의 격자진동 흡수띠가 나타난다고 가정하였다. 그러나, 본 엽납석에서는 이 범위에서 흡수띠가 나타나지 않는다. 처음으로 점토광물을 Far-IR로 해석한 Ishii *et al.* (1967)은 엽납석에서는 130 cm^{-1} 이하에서는 흡수선이 전혀 나타나지 않으며, 백운모의 경우 $111 \sim 114 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 흡수띠는 층간양이온 K-O의 진동모드에 해당한다고 보았다. 본 실험에서는 109 cm^{-1} 에서의 약한 흡수띠는 H1-9를 제외한 시료에서 관찰되는데, 이는 일라이트나 백운모에서 나타나는 K-O결합의 in-plane dichroic 특성 때문이 아니라, 아마도 수산기와 관련된 진동에 의한 것으로 보인다. 왜냐하면, 109 cm^{-1} 의 흡수띠는 3645 cm^{-1} 의 약한 흡수띠와 항상 수반되어 나타날 뿐 아니라, 수산기의 신축진동 영역에서는 일라이트의 존재가능성이 확인되지 않기 때문이다.

토 의

혼합층상광물처럼 딕카이트구조에는 흔히 다른 카올린광물의 층들이 일부 혼합된다(Ruiz Cruz and Moreno Real, 1993; Ruiz Cruz, 1996; Beaufort *et al.*, 1998). 질서도가 높은 삼사정계의 카올리나이트 구조가 에너지 측면에서 보다 안정한데, 대부분의 자연산 카올리나이트가 상당한 정도의 무질서도를 보이는 사실은 질서도가 높은 구조에 비하여 준안정적임을 의미한다(Artioli *et al.*, 1995). 따라서 카올린 광물은 불안정한 할로이사이트로부터 시작하여, 카올리나이트, 딕카이트, 나크라이트로 전이하여 점차 안정적인 구조로 변해 갈 수 있다. 퇴적분지의 경우 카올리나이트가 딕카이트로의 전이는 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 에서 이루어지는데, 온도가 증가함에 따라 더 잘 일어나므로 이같은 전이현상을 지질온도계로서 이용하기도 한다(Ehrenberg *et al.*, 1993). Ehrenberg *et al.*(1993)은 심도와 온도에 따라서 일정한 비율로 나타나는 카올린광물을 대상으로 $3500 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 흡수스펙트럼을 통

하여 딕카이트와 카올리나이트의 두 다형의 상대적인 비를 실험적으로 측정할 바 있다. 이들의 계산방식을 적용할 경우 카올리나이트를 함유하는 TJ1-8시료의 경우, 딕카이트가 60%, 카올리나이트가 40% 정도로 구성되어 있다. 그러나 일반적인 XRD분석법으로는 이같은 함량비를 추정하기가 매우 어렵다.

내부수산기 흡수띠(ν_4)는 HI 지수에 무관하게 거의 일정한 파수를 보이는데, 이 파수는 내부표면 수산기의 수소결합의 변화에도 영향을 받지 않는다(Brindley *et al.*, 1986). ν_1 흡수띠의 파수는 결합이 많은 딕카이트로부터 카올리나이트층을 함유하는 딕카이트, 및 순수한 딕카이트로 갈수록 증가한다. 이는 층간의 수소결합이 카올리나이트를 함유하는 딕카이트에 비하여 순수한 딕카이트구조에서 보다 강함을 의미한다. 즉, 카올린광물에서 딕카이트 층의 수가 증가할수록 ν_1 흡수띠의 파수는 증가한다(Brindley *et al.*, 1986).

Muller *et al.*(1990)은 XRD 회절선을 이용하는 Hinckley지수 대신에 적외선 분광분석에서의 3670 cm^{-1} 에 대한 3650 cm^{-1} 의 흡수선의 강도비를 이용하여 새로운 무질서도 지수(disorder index)를 제안하였는데, 이 강도비는 질서도가 커질수록 증가하는 것으로 보았다. 이같은 기준의 강도비는 Hinckley지수가 작을수록 높게 나타난다(Fig. 1). 본 실험에서 사용된 딕카이트 시료의 경우, Hinckley지수는 카올리나이트를 일부 함유하는 딕카이트 경우보다도 도리어 더 낮게 나타난다. 이같은 결과는 Hinckley 지수만으로 카올린광물의 다형의 결정도를 판정하는데는 다소 문제가 있음을 시사한다. Plançon *et al.*(1988)도 이와 마찬가지로 카올린광물의 결합정도를 해석하는데 있어서 Hinckley지수의 한계점을 지적한 바 있다. 그러나, 여전히 이 지수는 결정도를 이해하는데 중요하게 사용되고 있으므로 앞으로 다양한 방법을 이용한 검증과 비교검토가 요구된다.

대체적으로 김해광산과 덕봉광산의 엽납석의 적외선흡수선은 서로 흡사한 양상을 나타낸다. 이는 아마도 엽납석의 주요 양이온이 Si와 Al로만 구성되기 때문에 화학조성이 단순할 뿐만 아니라, 엽납석을 형성시킨 물리화학적 조건도 크게 다르지 않기 때문에 비슷한 결정화학적 특성을 가지는 것으로 보인다.

점토광물에 대한 FTIR 연구는 시료의 방향성이 뚜렷한 단결정과는 달리 결정축에 따른 결정구조 해석이 상대적으로 어려운 것이 사실이다. 또한 아직도 Far-IR 영역에서 관찰되는 여러 흡수띠의 해석은 난제로 남아있다. 그러나, 수산기의 진동영역과 관련된 흡수띠의 해석과 더불어, 다양한 화학조성 범위와 결정도를 갖는 시료를 대상으로 측정한다면 보다 체계적인 해석이 가능할 것으로 기대된다.

결 론

딕카이트의 경우, 일부시료에서 소량의 카올리나이트나 나크라이트 층이 소량으로 협재되어 있을 가능성을 확인하였다. 카올린광물에서 서로 다른 다형이 혼합층상구조처럼 섞여 있는 경우, FTIR은 XRD에 비하여 더 정확한 정보를 제공할 수 있을 것으로 보인다. 수산기와 팔면체간의 결합에서 딕카이트가 카올리나이트보다 약간 더 강한 결합에너지를 가지는 것으로 해석된다. Hinckley지수는 딕카이트의 결정도와는 관련성이 적게 나타났다. 엽납석의 경우, 수산기의 신축진동에 관련된 흡수띠는 이상적인 엽납석구조에서 약간 벗어난 특징을 보이는데, 이는 미량으로 존재하는 Fe의 영향이나, 단사형과 삼사형이 섞여 있기 때문에 나타난 현상일 가능성이 있다. Far-IR 영역의 강한 흡수띠는 Si-O 및 Al-O 격자모드에 관련되며, 수산기의 진동에도 영향을 받는 것으로 보인다.

사 사

초교의 미비한 부분과 문제점을 지적해 주시고, 건설적인 비평을 해 주신 경상대학교 조현구 교수님과 한국지질자원연구원의 고상모 박사님께 심심한 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

- 추창오 (2001) 김해 덕봉납석 광산산 딕카이트의 결정형과 정벽의 특징. 지질학회지, 37권, 4호 (인쇄중)
- Artioli, G., Bellotto, M., Gualtieri, A., and Pavese, A. (1995) Nature of structural disorder in natural kaolinites: A new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation. *Clays Clay Miner.*, 43, 438-445.
- Beaufort, D., Cassagnabere, A., Petit, S., Lanson, B., Berger, G., Lacharpagne, J. C., and Johnsen, H. (1998) Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Miner.*, 33, 297-316.
- Bish, D. L. and Johnston, C. T. (1993) Rietveld refinement and Fourier transform infrared spectroscopic study of the dickite structure at low temperature. *Clays Clay Miner.*, 41, 297-304.
- Brindley, G. W., Kao, C-C., Harrison, J. L., Lipsicas, M., and Raythatha, R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays Clay Miner.*, 34, 239-249.
- Choo, C. O. (1996) Mineralogy and genesis of Napseok (sericite, pyrophyllite, dickite) in the Kimhae area, Korea. Ph.D. dissertation, Seoul National University, Korea, 190 p.
- Choo, C. O. and Kim, S. J. (2000) Fourier transform infrared spectroscopic studies of hydrothermal illites. *Jour. Miner. Soc. Korea*, 13, 36-42.
- Ehrenberg, S. N., P. Aagaard, M. J. Wilson, A. R. Fraser, and D. M. L. Duthie (1993) Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Miner.*, 28, 325-352.
- Farmer, V. C. (1964) Infrared absorption of hydroxyl groups in kaolinite. *Science*, 145, 1189-1190.
- Farmer, V. C. (1974) The layer silicates. In: Farmer, V.C. (Ed.) *The infrared spectra of Minerals*. Miner. Soc. London, 331-364.
- Farmer, V. C. and Russell, J. D. (1964) The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta*, 20, 1149-1173.
- Frost, R. L. and Van Der Gaast, S. J. (1997) Kaolinite hydroxyls - a Raman microscopy study. *Clay Miner.*, 32, 471-484.
- Hinckley, D. N. (1963) Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, 11, 229-235.
- Ishii, M., Shimanouchi, T., and Nakahira, M. (1967) Far infrared absorption spectra of layer silicates. *Inorg. Chim. Acta*, 1, 387-392.
- Johnston, C. T., Agnew, S. F., and Bish, D. L. (1990) Polarized single-crystal Fourier-transform infrared microscopy of Ouray dickite and Keokuk kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 38, 573-583.
- Laperche, V. and Prost, R. (1991) Assignment of the far-infrared absorption bands of K in micas. *Clays Clay Miner.*, 39, 281-289.
- Ledoux, R. L. and White, J. L. (1964) Infrared study

- of selective deuteration of kaolinite and halloysite at room temperature. *Science*, 145, 47-49.
- Muller, J. P., Ildefonse, Ph., and Calas, G. (1990) Paramagnetic defect centers in hydrothermal kaolinite from an altered tuff in the Nopal uranium deposit, Chihuahua, Mexico. *Clays Clay Miner.*, 38, 600-608.
- Plançon, A., Giese, R. F., and Snyder, R. (1988) The Hinckley index for kaolinites. *Clay Miner.*, 23, 249-260.
- Prost, R., D. E., Huard, and Leydecker, J. P. (1989) Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K. *Clays Clay Miner.*, 37, 464-468.
- Prost, R. and Laperche, V. (1990) Far-infrared study of potassium micas, *Clays Clay Miner.*, 38, 351-355.
- Rouxhet, P. G., Samudacheata, N., Jcogs, H., and Anton, O. (1977) Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. *Clay Miner.*, 12, 171-179.
- Ruiz Cruz, M. D. (1996) Dickite, nacrite and possible dickite/nacrite mixed-layers from the Betic cordilleras(Spain). *Clays Clay Miner.*, 44, 357-369.
- Ruiz Cruz, M.D. and Moreno Real, L. (1993) Diagenetic kaolinite/dickite (Betic cordilleras, Spain). *Clays Clay Miner.*, 41, 570-579.
- Stubičan, V. and Rumstun, R. (1961) Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am. Miner.*, 46, 32-51
- Tateyama, H., Shimoda, S., and Sudo, T. (1977) Estimation of K-O distances and tetrahedral rotation angle of K-micas from far-infrared absorption spectral data. *Am. Miner.*, 62, 534-539.
- Velde, B. and Couty, R. (1985) Far infrared spectra of hydrous layer silicates. *Phys. Chem. Miner.*, 12, 347-352.
-
- 2001년 4월 13일 원고접수, 2001년 5월 10일 게재승인.