

내화물용 원료광물의 광물학적 및 물리화학적 특성

조 현 구

경상대학교 지구환경과학과

내화물용 원료로 이용되는 광물은 개별적인 수요에 따라 적합한 특성이 모두 다르지만, 기본적으로는 다음과 같은 물리-화학적 성질을 지녀야 한다. 물리적으로는 원하는 온도까지 용융되지 않아야 하며, 열적 스트레스에 대하여 균열이 가거나 깨어지지 않아야 하며, 화학적으로는 제조 과정에서 같이 혼합하는 다른 물질과 반응하거나 용해되지 않아야 한다. 내화물용으로 주로 사용되는 광물은 납석, 보크사이트, 저어콘, 마그네사이트 등이다. 이들 각각에 대한 광물학적 특성과 물리화학적 특성은 다음과 같다.

납석(pyrophyllite, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$)

납석은 부드럽고 지방감을 주는 광석으로 활석과 유사하지만, 광물조성과 용도에 있어서는 전혀 다른 광석이다. 납석은 일반적으로 엽납석을 주로 하는 광석으로 알려져 있지만, 엽납석이 거의 없고 카올린 광물이나 견운모(또는 일라이트) 등이 주구성광물인 납석도 상당히 많이 존재한다(조현구, 1998; 안중호, 2005). 그러나 좁은 의미의 납석은 엽납석을 포함하는 것을 지칭하므로 여기에서는 엽납석에 관해서만 기술하기로 한다. 납석이란 이름은 'pyro(fire)' 와 'phyllous(leaf)' 를

의미하는 그리스어에서 유래하였는데, 불로 가열하면 나뭇잎처럼 얇은 판으로 갈라지기 때문이다.

엽납석은 2:1층의 층상규산염 광물로서, 팔면체 판은 이팔면체로 구성되어 있다. 2:1층은 중간에 있는 하나의 팔면체판(octahedral sheet)의 양쪽에 2개의 사면체판(tetrahedral sheet)이 마주보고 결합한 형태가 기본구조를 이루고 있다(그림 1). 팔면체판을 구성하는 최소 단위는 3개의 팔면체인데, 이들 팔면체의 중심에 있는 양이온이 모두 채워져 있으면 삼팔면체(trioctahedral), 3개의 자리 중 2개만 채워져 있고, 하나는 비어있을 때 이팔면체(dioctahedral)가 된다. 일반적으로 Mg, Fe^{2+} 등 2가 양이온이 팔면체 자리에 들어갈 때에는 삼팔면체를 이루는데 반하여, Al, Fe^{3+} 등 3가 양이온이 이 자리에 들어가게 되면 이팔면체를 이룬다.

엽납석은 팔면체 양이온이 모두 Al이기 때문에, 팔면체 자리 중 하나가 비어있는 이팔면체를 이루고 있다. 비어있는 팔면체 자리는 다른 팔면체 자리보다 크기가 매우 크고, 이 자리 주변으로 6개의 Al로 채워진 팔면체가 에워싸고 있다. 팔면체들은 서로 능을 공유(edge-sharing)하여 결합하는데, Al로 채워진 팔면체의 능의 길이는 비어있는 팔면체의 능에 비하여 길이가 짧다. 엽납석은 2M, 1Tc 및 disordered form 등 3종류

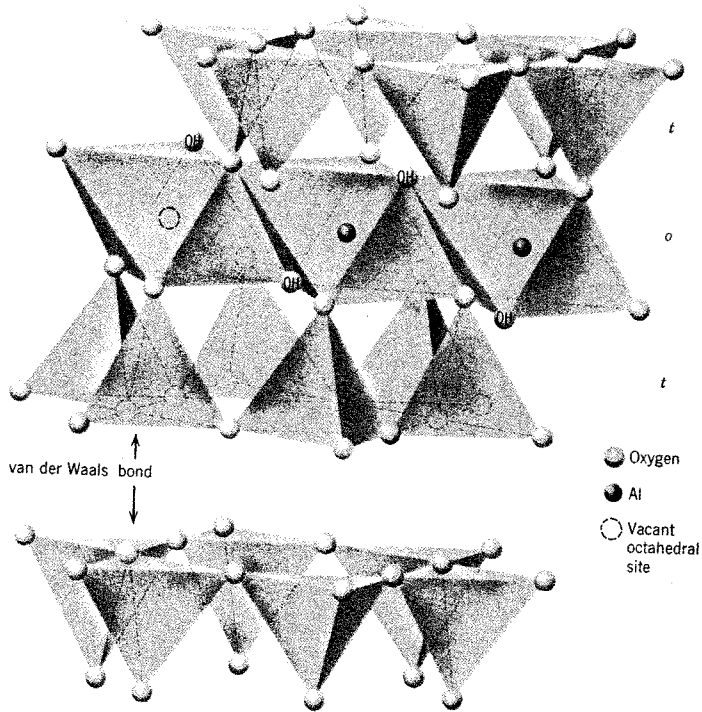


그림 1. Diagrammatic sketch of pyrophyllite structure. (After Grim, 1968).

의 다형(polytype)이 존재하는데(표 1), 이 중 2M 다형이 가장 흔하게 산출된다(Evans and Guggenheim, 1988).

엽납석의 이상적인 화학조성비는 SiO₂ 66.7%, Al₂O₃ 28.3%, H₂O 5.0%이다. 기존에 보고된 엽납석의 화학 분석 자료들을 검토하여

보면 높은 SiO₂와 낮은 Al₂O₃를 가지는 것과, 낮은 SiO₂와 높은 Al₂O₃를 가지는 것 등 2가지로 구분할 수 있다. 사면체를 이루는 Si을 Al이 치환하기도 하지만, 그 양은 아주 작다. 팔면체 양이온은 대부분 Al이지만, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg, Ti 등이 약간 치환되어 있는 경우도 알려져 있다

표 1. Unit cell parameters of pyrophyllite polytypes

polytype	2M	1Tc	ferripyrophyllite
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic
locality	Honami, Japan Brindley and Wardle (1970)	New Zealand Wardle and Brindley (1972)	Strassenshaft, Kazakhstan Chukhrov et al. (1979)
parameter	a = 5.172 Å b = 8.958 Å c = 18.676 Å β = 100.0°	a = 5.161 Å b = 8.957 Å c = 9.351 Å α = 91.03° β = 100.0° γ = 89.75°	a = 5.26 Å b = 9.10 Å c = 19.1 Å β = 95.5°

(Evans and Guggenheim, 1988). 엽납석의 Fe³⁺ 변종에 해당하는 ferripyrophyllite는 중앙 카자흐스탄의 저온 열수광상에서 보고된 바 있다 (Chukhrov et al., 1979).

엽납석은 백색, 녹색, 회색, 갈색 등 다양한 색상을 띠며, 진주광택을 가지며, 경도는 1-2, 비중은 2.8이다. 엽납석은 한 방향({001})의 완전한 쪼개짐(cleavage)을 가지며, 엽상으로 산출된다. 가끔 엽상 입자들이 방사상으로 집합체를 이루기도 한다. 가장 흔하게 산출되는 2M 다형은 이축성 (-)이고, 굴절률은 α 1.552, β 1.588, γ 1.600이며, 2V(광축각)은 57도이다.

엽납석과 함께 흔히 산출되는 광물로는 남정석(kyanite), 다이아스포어(diaspore), 강옥(corundum), 카올리나이트(kaolinite), 명반석(alunite), 석영, 견운모(sericite) 등이 있다.

엽납석을 가열하면 500-800℃ 사이에서 엽납석의 결정구조가 유지되는 상태에서 탈수반응이 일어나지만, 1,000℃부터는 탈수작용과 함께 결정구조가 파괴되어 몰라이트(mullite)와 크리스토팔라이트(cristoballite)가 생성되기 시작한다(Zaremba, 1995).

보크사이트 (bauxite)

보크사이트는 다이아스포어(diaspore), 깁사이트 및 보에마이트 등과 같은 수산화알루미늄

광물의 집합체를 가리키는 광석명으로써, 보통 산화철광물, 점토, 실리카 광물 등의 불순물이 포함되어 있다. 이 세 광물의 단위포에 대한 결정구조적 차이는 표 2와 같다. 보크사이트는 알루미늄의 가장 중요한 광석으로, 상업적 보크사이트는 최소 50-55%의 Al₂O₃ 함량을 가진다.

깁사이트를 가열하면 중간 단계에서 보에마이트를 형성하다가 알루미늄으로 바뀐다. Al₂O₃-H₂O 계(system)에서, 깁사이트는 낮은 온도에서 안정하며, 다이아스포어는 높은 온도에서 안정한 반면, 보에마이트는 준안정상(metastable)으로 존재한다.

보크사이트는 보통 두상(pisolitic)으로 산출되지만, 괴상이나 토상 등으로도 산출되기도 한다. 경도는 1-3, 비중은 2-2.55, 무염-토상광택을 띠며, 백색, 회색, 적색을 가진다. 보크사이트를 이루고 있는 3가지 중요한 광물들의 특징은 다음과 같다.

다이아스포어 (diaspore, α -AlO(OH))

공간군 Pbnm에 속하는 다이아스포어의 결정구조는(그림 2)에 나타나 있다. 산소와 수산(OH)는 육방최밀패킹(hexagonal closest packing)으로 싸여 있으며, Al³⁺와 팔면체 배위 결합을 한다. c 축을 따라 연장되는 Al(O,OH)₆ 팔면체는 사슬 구조(chain)를 이루며, 각 사슬 내에서 팔면체들은 능을 공유하며, 사슬들끼리

표 2. Unit cell parameters of bauxite forming minerals

mineral	diaspore	boehmite	gibbsite
system space group	orthorhombic Pbnm	orthorhombic Amam	monoclinic P2 ₁ /n
parameter	a = 4.396 Å b = 9.426 Å c = 2.844 Å Z = 4	a = 2.868 Å b = 12.227 Å c = 3.700 Å Z = 4	a = 8.641 Å b = 5.070 Å c = 9.719 Å β = 94° 34' Z = 8

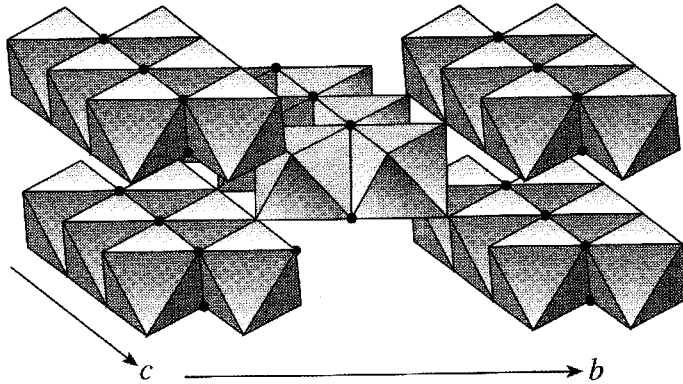


그림 2. The structure of diaspore. The double chains of $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ octahedra run parallel to the c axis. Only (OH) groups are indicated; all unmarked apices of octahedra represent oxygen (After Klein and Hurlbut, 1993).

는 정점 산소를 공유하면서 결합되어 있다.

다이아스포어는 백색, 회색, 노란색, 녹색을 띠며, 투명-반투명하고, 유리광택을 가진다. 경도는 6.5-7이며, 비중은 3.35-3.45이고 한 방향($\{010\}$)의 완전한 쪼개짐(cleavage)이 있다. 결정형은 도변상(bladed), 엽상, 괴상, 산점상을 보인다.

광학적으로는 이축성 (+)이며, 굴절률은 α 1.702, β 1.722, γ 1.750이며, 2V(광축각)은 85도이다.

다이아스포어의 이상적인 화학조성비는 Al_2O_3 85%, H_2O 는 15%이며, 소량의 Fe나 Mn 이온이 Al을 치환할 수 있다.

보에마이트 (bohemite, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$)

보에마이트는 다이아스포어와 동질이상의 관계에 있다. 공간군 Amam에 속하는 다이아스포어의 결정구조는 (그림 3)에서 보는 바와 같이 팔면체 양이온의 결합 방식이 다이아스포어와

약간 다르다. 팔면체들은 정점을 공유하여 사슬을 형성하며, 각 사슬들은 팔면체의 능을 공유하면서 결합되어, $\{010\}$ 에 평행한 주름잡힌 판(corrugated sheet)을 만든다. 이 판들은 마주보는 산소들 사이에서 발생하는 수소결합에 의하여 약하게 결합되어 있다. 이런 결합은 Fig. 3에서 (OH)기에 의하여 표시되어 있다.

보에마이트는 백색이고, 경도는 3.5-4, 비중은 3.01-3.06이다. $\{001\}$ 방향에 나란한 판상체의 결정 형태를 취하지만, 다수의 결정들이 모여 포도상 형태의 덩어리로 산출되는 경우도 많다(김원사, 1998). $\{010\}$ 방향으로 양호한 쪼개짐이 존재한다.

광학적으로는 이축성 (+)이며, 굴절률은 α 1.64-1.65, β 1.65-1.66, γ 1.66-1.67이며, 2V(광축각)은 74-88도이다.

깁사이트 (gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$)

깁사이트는 Al^{3+} 이온이 (OH)기와 팔면체 배

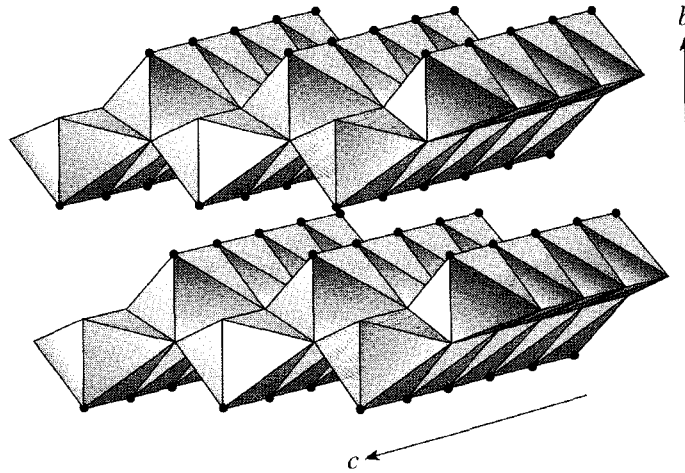


그림 3. The structure of boehmite, showing the arrangement of $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ octahedra. The corrugated sheets are parallel to (010). Only (OH) groups are indicated; all unmarked apices of octahedra represent oxygen (After Klein and Hurlbut, 1993).

위 결합을 하고 있으며, 이 팔면체들은 능을 공유하면서 층(layer)을 이룬다(그림 4). (OH)기와 결합할 수 있는 팔면체 양이온의 수는 3이지만, 팔면체 자리에 Al^{3+} 이온이 점유하는 겹사이

트의 경우 전기적 중성을 이루어야 하기 때문에 3자리 중 한 자리는 비어 있어야 한다(그림 4). 즉, 팔면체 양이온이 점유할 수 있는 3자리 중 2자리만 점유되어 있고 한 자리는 비어있는 이

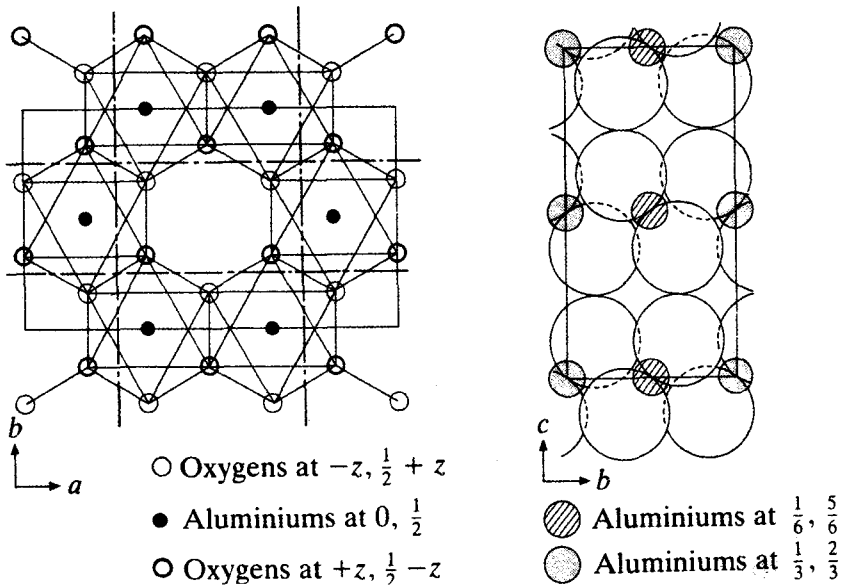


그림 4. Ideal structure of gibbsite. (left) projection on xy plane assuming $\beta = 90^\circ$ (true $\beta = 94^\circ 34'$); (right) projection along x axis (After Megaw, 1934).

팔면체 층(octahedral layer)을 이룬다. 육방 최밀패킹에서 산소층들은 ABBAABBA...와 같은 순서에 따라 쌓여있다. 그러므로 깃사이트의 이상적인 결정구조에서 층의 바닥에 있는 산소는 바로 아래 층 꼭대기에 있는 산소 바로 위에 정확하게 위치하게 된다. 그러나 실제 깃사이트의 결정구조는 이상적인 형태로부터 약간 변형되어 있으며, 각 단위포 내에 2개의 층이 존재하게 된다.

깃사이트의 분석치에서 소량의 Fe_2O_3 또는 다른 원소들이 거의 항상 포함되어 있다. 이것은 Fe^{3+} 또는 다른 이온들이 Al^{3+} 이온을 치환할 수 있음을 지시한다.

깃사이트는 백색, 회색, 녹백색, 적백색 등 다양한 색을 가지며, 경도는 2.5-3.5, 비중은 2.4이다. 얇은 판상체로 산출되는 것이 일반적이지만, 주상 결정이나 방사상 형태의 결정 집합체로도 산출된다. {001} 방향의 완전한 쪼개짐이 발달한다.

광학적으로 이축성 (+)이며, α 1.56, β 1.56, γ 1.58, 광축각은 0-40도 이다.

저어콘 (Zircon, $ZrSiO_4$)

독립사면체형 규산염 광물에 속하는 저어콘의 결정구조는 (그림 5)에 제시되어 있다. 저어콘의 기본적인 구조는 능을 공유하는 $[SiO_4]$ 사면체로 이루어진 사슬(chain)과 ZrO_8 삼각 십이면체(triangular dodecahedron)으로 구성된 사슬이 c축에 나란한 방향으로 교호하면서 연장되어 있다. 각 규소 원자들은 4개의 산소 원자에 의하여 둘러싸여 사면체를 이루며, 사면체에서 규소와 산소 원자 사이의 길이는 약 1.61Å이다. 저어콘 높 원자들은 2.15Å 거리에 있는 4개의 산소와 2.29Å 거리에 있는 또 다른 4개의 산소 사이에 위치한다. 이런 사슬 때문에 주상 결정형, {110} 방향의 쪼개짐, 높은 복굴절률을 가지게 된다.

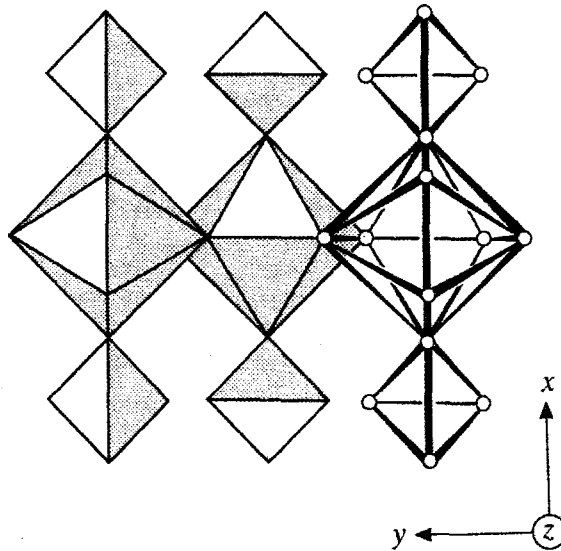


그림 5. The structure of zircon, showing chains of alternating edge-sharing SiO_4 tetrahedra and ZrO_8 triangular dodecahedra projected on (001) and showing the edge-sharing between dodecahedra (After Robinson et al., 1971).

표 3. Optical and physical properties of zircon (After Deer et al., 1992)

	Density	ω	ϵ	birefringence	radioactivity
normal zircon	4.6-4.7	1.924-1.934	1.970-1.977	0.036-0.053	low
intermediate	4.2-4.6	1.903-1.927	1.921-1.970	0.017-0.043	medium
metamict zircon	3.9-4.2	1.782-1.864	1.827-1.872	0-0.008	high

저어콘은 정방정계에 속하며, 공간군은 $I4_1/amd$ 이다. $a = 6.61\text{\AA}$, $c = 5.99\text{\AA}$ 이다.

저어콘의 이상적인 화학조성비는 ZrO_2 67.2%, SiO_2 32.8%이다. 거의 모든 저어콘은 하프늄(Hf)을 포함하고 있는데, 일반적으로 1% 정도의 하프늄을 가지며, Hf/Zr 비는 0.02-0.04 정도이다. 이 비는 하석 섬장암(nepheline syenite) 내 저어콘의 경우 0.015 정도로 가장 낮고, 화강암 내 저어콘의 경우 0.04로 가장 높다. 하프늄은 화강암의 분화작용이 진행됨에 따라 증가하게 된다.

많은 저어콘에서 우라늄(U)과 토륨(Th)이 포함되어 있는 것이 발견된다. 저어콘에 들어있는 방사성 원소인 우라늄이나 토륨으로부터 알파입자가 방출되어 저어콘의 결정구조의 일부 또는 전부가 비정질화(metamict)된다. 비정질화가 많이 진행될수록 비중이 최대 16% 감소하고, 굴절률도 작아진다. 결정구조가 거의 완전한 경우를 고온형 저어콘(high zircon), 거의 비정질화된 것을 저온형 저어콘(low zircon)이라고 한다(김원사, 1998). 비정질화가 된 결정을 1,000-1,450°C에서 수 시간 가열하면 원래의 결정구조로 복원된다. 메타믹트 상태인 일부 결정에서는 SiO_2 와 ZrO_2 가 혼합되어 있는 것으로 알려져 있다.

저어콘은 무색, 갈색, 회색, 녹색, 적색을 띠며, 햇빛 아래 오래 두면 퇴색된다. 유리-아금강광택을 가지며, 투명 내지 반투명하다. 결정형은 주상 결정에 양추가 결합된 취형을 가지며, 경도는 7.5이지만 이쇄성이 매우 높기 때문에 모서리가 쉽게 마모되거나 부서진다. 비중은 4.68이지

만, 비정질화가 될수록 3.9 정도로 감소한다. {010} 방향의 불량한 쪼개짐이 있다. 광학적으로 일축성 (+)이고, ω 1.922-1.960, ϵ 1.961-2.015이다. 방사성 원소의 함량과 광학적-물리적 성질과의 관계를 (표 3)에 제시하였다.

마그네사이트 (Magnesite, $MgCO_3$)

마그네사이트의 결정구조는 방해석과 비슷하지만, 마그네슘 이온의 크기가 칼슘 이온보다 작기 때문에 방해석보다 약간 작은 단위포를 이룬다. 삼방정계에 속하며 공간군은 $R\bar{3}c$ 이고 $a = 4.633\text{\AA}$, $c = 15.016\text{\AA}$ (방해석의 경우, $a = 4.990\text{\AA}$, $c = 17.061\text{\AA}$)이다.

마그네사이트의 이론적인 화학조성비는 MgO 47.8%, CO_2 52.2%이다. Mg와 Fe의 치환에 의하여 능철석(siderite, $FeCO_3$)와 완전고용체를 형성한다. Mg를 치환하는 Mn이나 Ca의 양은 매우 적다(그림 6).

마그네사이트의 색은 백색, 회색, 황색, 갈색이고, 투명-반투명하며, 유리광택을 가진다. 능면체가 전형적인 결정형이지만 결정으로 산출되는 경우는 매우 드물고, 미정질의 토상 집합체로 산출된다. 경도는 3.5-5, 비중은 3.0-3.2이다. 광학적으로 일축성 (-)이며, $\omega = 1.700$, $\epsilon = 1.509$, 복굴절률은 0.191이다.

찬 뭍은 염산에는 약간 용해되며, 따뜻한 염산에는 거품을 내며 용해된다.

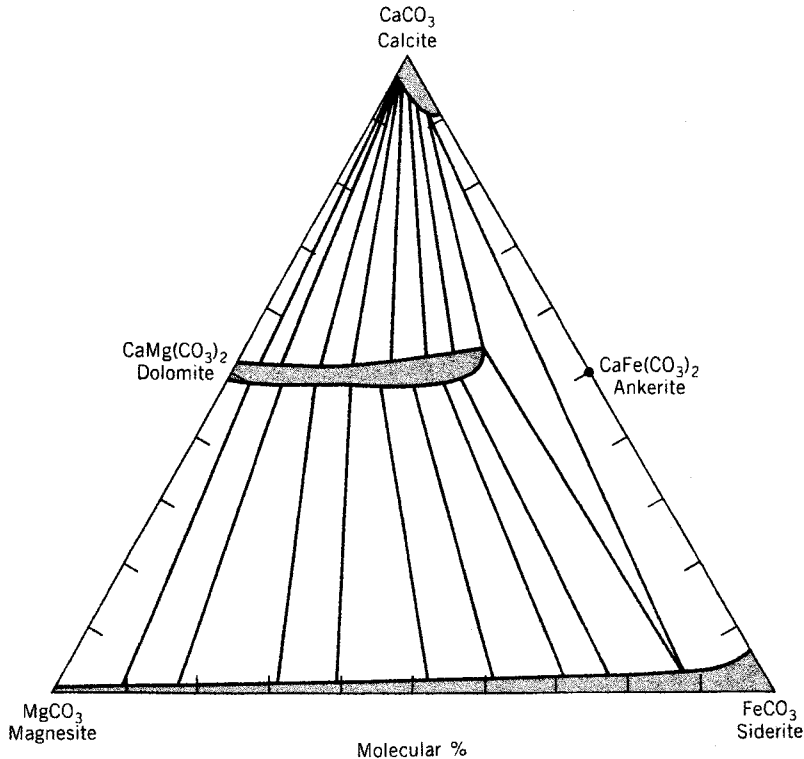


그림 6. Carbonates and the extent of the solid solution in the system CaO-MgO-FeO-CO₂ (After Anovitz and Essence, 1987).

맺음말

내화물용으로 사용되는 광물에는 납석, 보크사이트, 저어콘, 마그네사이트 등 매우 다양한 광물들이 내화물용으로 사용되고 있다. 납석은 부드럽고 지방감을 주는 광석으로서, 일반적으로 엽납석이 주구성광물이지만, 카올린 광물이나 견운모(또는 일라이트) 등이 주구성광물인 납석도 상당히 많이 존재한다. 보크사이트는 수산화알루미늄 광물의 집합체를 가리키는 광석인데, 일반적으로 산화철광물, 점토, 실리카 광물 등의 불순물이 포함되어 있다. 보크사이트는 알루미늄의 가장 중요한 광석이며, 최소 50-55%의 Al₂O₃ 함량을 가진 것이 상업적인 가치를 가지고 있다.

저어콘은 독립사면체형 규산염 광물이며 정방정계에 속한다. 마그네사이트는 삼방정계에 속하며, 결정구조는 방해석과 비슷하지만, 마그네슘 이온의 크기가 칼슘 이온보다 작기 때문에 방해석보다 약간 작은 단위포를 이룬다.

참고문헌

- 김원사 (1998) 조암광물학. 대우학술총서 자연과학 132, 민음사, 서울, 429p.
- 안중호 (2005) 납석 광물의 광물학적 특징. 제 6회 산업광물심포지움 논문집, 납석과 그 응용, 산업광물은행, 12-20.

- 조현구 (1998) 납석(pyrophyllite) 광상. 한국
의 광상, 박희인교수 정년퇴임기념집, 서울
대학교 대학원, 189-205.
- Anovitz, L.M. and Essene, E.J. (1987) Phase
equilibria in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-}$
 FeCO_3 .
- Brindley and Wardle (1970) Monoclinic and
triclinic forms of pyrophyllite and
pyrophyllite anhydride. *Amer. Mineral.*,
55, 1259-1272.
- Chukhrov, F.V., Zvyagin, B.B., Drits,
V.A., Gorshkov, A.I., Ermilova, L.P.,
Goilo, E.A. and Rudnitskaya, E.S.
(1979) The ferric analogue of
pyrophyllite and related phases. In:
M.M. Mortland and V.C. Farmer,
eds., *Int'l Clay Conf.*, Oxford, 1978,
Elsevier, Amsterdam, 55-64.
- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J.
(1992) *An Introduction to the Rock-*
Forming Minerals (2nd Ed.). Longman
Scientific & Technical, 696pp.
- Evans, B.W. and Guggenheim, S. (1988) Talc,
Pyrophyllite, and Related Minerals. In:
Hydrous Phyllosilicates. S.W. Bailey Ed.
Miner. Soc. Amer. 226-294.
- Grim, R.E. (1968) *Clay Minerals*.
McGraw-Hill Int. Series in the Earth
and Planetary Sciences, McGraw-Hill
Book Comp., New York, 596p.
- Klein, C. and Hurlbut, C.S. Jr., (1993)
Manual of Mineralogy (after J.D.
Dana) (21th Ed.). John Wiley &
Sons, INC., New York, 681p.
- Megaw, H.D. (1934) The crystal structure
of hydrargillite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Zeitschrift*
fur Kristallographie, 87, 185-204.
- Robinson, K., Gibbs, G.V., and Ribbe,
P.H. (1971) The structure of zircon:
A comparison with garnet. *Amer.*
Mineral., 56, 782-790.
- Wardle, R. and Brindley, G.W. (1972)
The crystal structures of pyrophyllite,
1Tc, and its dehydroxylate. *Amer.*
Mineral., 57, 732-750.
- Zaremba, T. (1995) Thermal transformation
of synthetic pyrophyllite. *Geologica*
carpathica-Clays, 4, 67-72.