

## 같은 함탄산수용액에서 $\text{CaCO}_3$ 변종들의 공생에 대한 연구

량홍모, 심학철, 허철학

우리 나라를 비롯하여 세계 여러 나라들의 카르스트동굴들에는  $\text{CaCO}_3$  변종들인 방해석, 산석, 구상방해석집괴들이 각이한 모양으로 발달되어있다.  $\text{CaCO}_3$ 의 이러한 변종들은 같은 카르스트용액으로부터 형성된것으로서 그것들의 형성조건에 대한 연구가 심화되고있다.

카르스트동굴들에는 룡방정계방해석과 공생하면서 침상으로 나는 사방정계산석이 방해석에 비하여 훨씬 적게 분포되어있다. 선행연구들[2-4, 7]에서는 산석이  $\text{CaCO}_3$ 수용액속에  $\text{Mg}^{2+}$ 과 작은 유기분자들이 존재하기때문에 형성된다는것을 밝혔다.

선행연구들[5, 6]에서는  $\text{CaCO}_3$ 수용액에  $\text{Mg}^{2+}$ 이 포함되어있는 물질을 첨가하여 산석형성실험을 진행하고 Mg함량이 0.36질량%이상일 때 산석이 형성된다는것을 밝혔다.

론문에서는 Mg가 없는 경우에도 산석이 형성될수 있다는것을 밝히고 같은 함탄산수용액에서 방해석과 산석의 공생조건을 해명하였다.

### 1. 방해석, 산석과 그것의 배태암인 석회암의 용해도와 방해석과 산석의 성장속도

방해석과 산석의 용해도를 아는것은 그것들의 성장조건을 밝히는데서 매우 중요한 문제이다.

선행연구[1]에서는 각이한 온도에서 방해석, 산석 및 석회암의 용해도를 실험적으로 결정하였다.(그림 1)

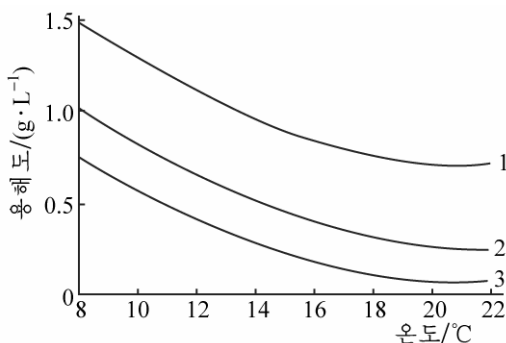


그림 1. 온도에 따르는 방해석(2),  
산석(1) 및 석회암(3)의 용해도

정하였다.(그림 1)

그림 1에서 보는바와 같이 방해석, 산석 및 석회암의 용해도는 온도가 높아짐에 따라 같은 경향성을 나타낸다. 특히 산석의 용해도는 방해석보다 크기때문에 방해석이 성장할 때에도 산석은 용해될수 있다.

실제로 함탄산석회암수용액에서 방해석과 산석의 성장속도는 각이하게 나타났다. 그것을 증명하기 위하여 우선 12°C에서  $\text{CO}_2$ 로 포화된 탄산수용액 1 000mL에 룡문대굴배태암인 석회암을 가루내어 10g정도 넣고 12°C에서 석회암이 잘 풀

리도록 용기를 자주 흔들어주었다. 5d후에 12°C에서 탄산수용액이 석회암으로 포화되었다고 보고 그 용액을 100mL씩 분취하여 4개 삼각플라스크에 넣었다. 매 삼각플라스크에 분석저울로 평량한 산석과 방해석을 따로따로 같은 높이에 매달아놓고 마개를 막아 12, 17, 19,

22℃의 항온조에 보관하였다. 10d 후에 시료들을 꺼내어 건조로에서 말린 다음 분석저울로 평량하였다. 다음 시료들을 석회암으로 포화된 탄산수용액에 넣기 전의 질량과 비교하였다.(표)

표. 방해석과 산석의 성장실험결과

| 온도/℃ | 방해석/g   |         |          | 산석/g    |         |          |
|------|---------|---------|----------|---------|---------|----------|
|      | 실험전     | 실험후     | 변화량      | 실험전     | 실험후     | 변화량      |
| 12   | 1.714 8 | 1.712 3 | -0.006 1 | 0.540 5 | 0.521 6 | -0.018 9 |
| 17   | 1.186 6 | 1.124 8 | 0.008 2  | 0.553 7 | 0.550 4 | -0.003 3 |
| 19   | 2.475 6 | 2.488 4 | 0.012 8  | 0.651 7 | 0.653 2 | 0.001 5  |
| 22   | 1.908 4 | 1.920 4 | 0.015 7  | 0.292 2 | 0.297 0 | 0.004 8  |

표에서 보는바와 같이 방해석은 12℃에서는 용해되고 다른 온도들에서는 성장하였으며 산석은 12, 17℃에서는 용해되고 19, 22℃에서는 성장하였다. 또한 방해석과 산석은 온도가 높을수록 더 많이 성장하였다. 같은 온도에서 방해석의 성장속도는 산석에 비하여 19℃에서는 8.5배, 22℃에서는 3.5배 빨랐다.

## 2. 같은 함탄산수용액에서 방해석과 산석의 공생조건

카르스트동굴들을 관찰해보면 카르스트수가 많이 흐르는 곳에서는 방해석종유석과 석순이, 카르스트수가 매우 적게 흐르는 곳에서는 동굴의 구체적환경에 따라 방해석 혹은 산석이 형성된다는것을 알수 있다. 이로부터 우리는 같은 함탄산수용액에서 방해석과 산석의 공생조건을 밝히기 위한 실험을 진행하였다.

연구대상인 룡문대굴에서 채취한 석회암( $\text{CaO}$  48.51질량%,  $\text{MgO}$  7.91질량%)을  $70\mu\text{m}$  정도로 분쇄하였다. 20g의 시료를 500mL의 물에 넣고 15℃에서 용기를 흔들어주면서 15d 동안 방치하였다. 다음 바닥의 중심부가 도드라진 샤레(직경 100mm, 높이 20mm)에 용액을 도드라진 부분에서부터 1mm정도 되게 넣고 22℃에서 10d간 방치하였다. 용매가 모두 증발된 다음 샤레바닥에 생긴 결정들을 투광현미경(《PZ0》15×20)으로 관찰하였다.(그림 2)

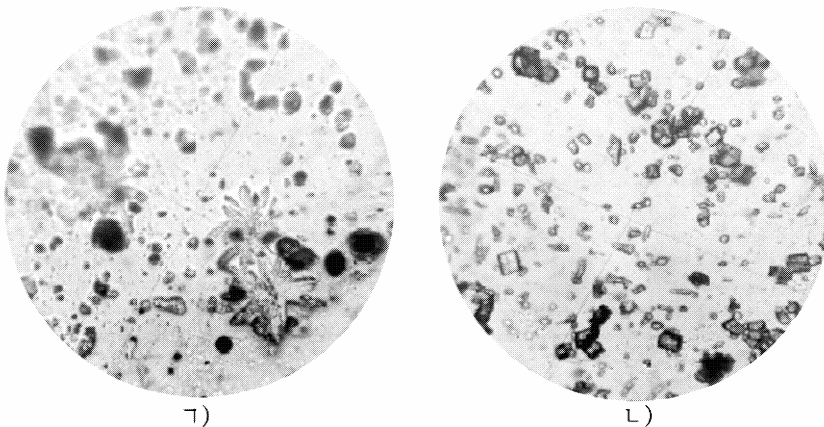


그림 2. 결정성장샤레의 각이한 위치에서 생긴 산석(ㄱ)과 방해석결정(ㄴ))

얻어진 산석과 방해석결정에 대한 X선분석을 진행하였다.(그림 3, 4)

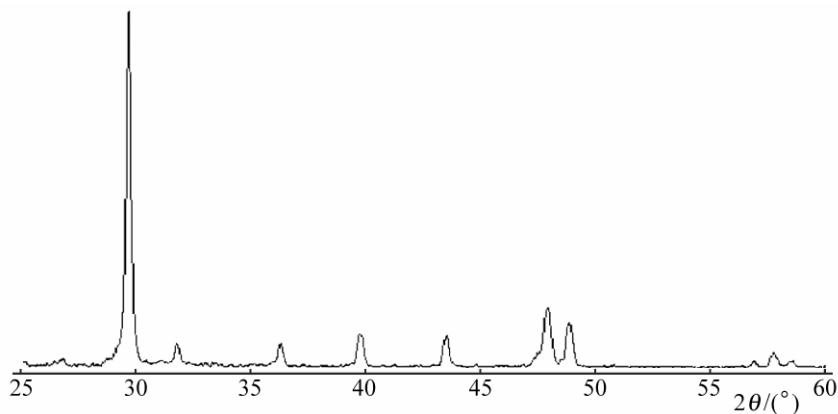


그림 3. 합탄산수용액에서 형성된 방해석의 X선회절도형

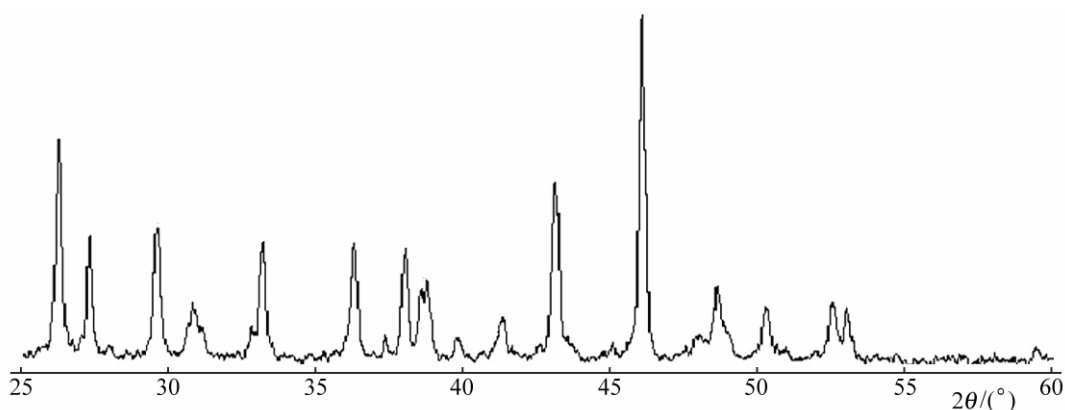


그림 4. 합탄산수용액에서 형성된 산석의 X선회절도형

그림 3, 4에서 보는바와 같이 같은 합탄산수용액에서  $\text{CaCO}_3$ 의 변종들인 방해석과 산석이 동시에 형성되었다. 이러한 현상은 용액의 조성차이로 설명할수 없다. 이러한 현상이 나타나는것은 결정성장사태의 중심부가 변두리에서보다 산석의 용해도에 더 빨리 도달하기때문이다. 다시말하여 결정성장사태의 변두리에서는 아직 산석의 용해도에 도달하지 못하였기때문에 방해석의 성장이 우세하지만 중심부에서는 산석이 성장할수 있는 조건이 주어진다. 이로부터 산석의 용해도에 도달한 중심부에서는 산석과 방해석이 동시에 형성될수 있다.

방해석의 용해도에 도달한 합탄산수용액의 온도를 높여 산석의 용해도에 도달하게 하면 이때 역시 산석과 방해석이 한 용액안에서 동시에 성장하게 된다.(그림 5)

Mg가 전혀 포함되어있지 않는 깨끗한 방해석을 용해시킨 용액에서도 산석이 형성되는가를 고찰하였다.  $17^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$ 로 포화시킨 용액에 빙주석을 용해시키고 온도를  $25^\circ\text{C}$ 로 높였을 때 용액에서 방해석과 산석이 함께 형성되는것을 관찰하였다. 그리고 카르스트동굴에서 채취한 산석결정들을 용해시킨 용액들에서도 온도변화에 따라 산석과 방해석이 동시에 형성되었다.

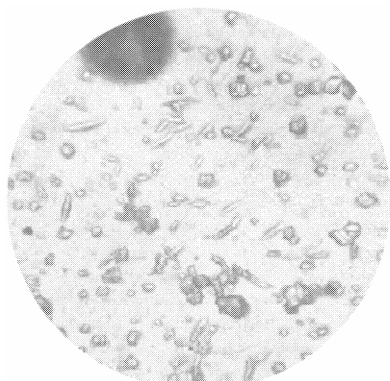


그림 5. 합탄산수용액에서 공생하는 산석과 방해석결정들

## 맺 는 말

- 1) 같은 합탄산수용액에서 방해석과 산석이 함께 형성되는 중요한 조건의 하나는 방해석과 산석의 용해도차이이다.
- 2) 합탄산수용액의 용해도가 산석의 용해도에 도달하는 경우 산석과 방해석이 동시에 형성되며 산석의 용해도에 도달하지 못하는 경우에는 방해석만 형성된다.
- 3) 산석은 용액속에 Mg가 없는 경우에도 형성된다.

## 참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 4, 180, 주체96(2007).
- [2] I. Lee et al.; Adv. Mater., 13, 1617, 2001.
- [3] D. Walsh et al.; Nature, 377, 320, 1975.
- [4] Y. Dta et al.; Ceram. Soc., 78, 1983, 1995.
- [5] Debabrata Rautaravy et al.; Adv. Mater., 15, 15, 2003.
- [6] Zeshan Hu et al.; J. of Mater. Pros. Tech., 209, 1607, 2009.
- [7] Wan Zhong Yin et al.; International Journal of Mineral, Metallurgy and Material, 21, 3, 304, 2014.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

### Paragenesis of $\text{CaCO}_3$ Variety Crystallized from the Carbonic Acid-Bearing Aqueous Solution

*Ryang Hung Mo, Sim Hak Chol and Ho Chol Hak*

We discussed the conditions for paragenesis of calcite and aragonite in the carbonic acid-bearing aqueous solutions. The experiment results show that the important factor controlling the paragenesis of calcite and aragonite in the carbonic acid-bearing aqueous solution is the difference in solubility between them.

Key words: calcite, aragonite, paragenesis, karst