

甘浦地域 Ca—몬모릴로나이트의 鑛物學的 및 熱的特性 : 竹田 및 龍洞里地域 鑛床 比較研究

文熙壽*· 安載榮*· 崔善卿*· 金枚榮**· 디.제이.모간***

Thermal and Mineralogical Characterization of Ca-montmorillonite from Gampo area : Comparison between Jugjeon and Yongdongri deposit

Hi-Soo Moon*, Jae Yeong Ahn*, Sun Kyung Choi*,
Moon Young Kim** and D. J. Morgan***

Abstract: Eight under 2 micron size fractions of the montmorillonite from Jugjeonri area, Gyeongsanbug-do, were studied and then this result has been compared with data from Yongdongri area.

Montmorillonites occurring at the same stratigraphic horizon in each area show limited variation in chemical composition, but shows some degree of differences in exchangeable cation compositions and total layer charges of montmorillonites from Jugjeonri to Yongdongri area. In general, samples from Jugjeonri show higher amount of exchangeable Na and layer charge due to relatively higher substitution of Mg for Al in octahedral sites than those from Yongdongri area. But Their dehydroxylation endothermic peaks of the samples from both areas are abnormal type with a small range of variation of peak temperature. This variation seems to reflect tetrahedral substitution of Al for Si for samples from Yongdongri whereas samples from Jugjeonri do not show such a tendency. However, samples from Jugjeonri proved to be relatively higher dehydroxylation peak temperatures than those of the other. DSC data for sample from Jugjeonri also show that divalent-cation saturated montmorillonite have relatively a higher endothermic heat capacities than monovalent-cation saturated one as shown in previous work.

Two different morphologies of montmorillonites, honeycomb structure and closely packed intergrowth, by SEM were observed in samples from both areas but the later one is common. The scalloped type is relatively abundant in the sample from Yongdongri than the other. The dominant habit by TEM are irregularly shaped foliated aggregates and platy shaped particles. In general, foliated aggregates which are easy to disperse are relatively abundant in the samples from Jugjeon compared with those from Yongdongri area.

序 言

慶尙南-北道 第3紀層이 분포되는 장기, 감포 및 하서 지역에 산출되는 몬토나이트에 대한 鑛物·鑛床學의 연구가 이루어지고 있으나, 이들 鑛物資源의 産業的 活用 및 鑛物學의 特性의 이해에 필수적인 熱의 特性에 관한 연구는 미흡한 실정이었다. 1980년대에 이르면서 특정산출지의 몬토나이트에 관한 鑛床學의 觀點에서의 연구가 수행되었으며(김중환 등, 1978, 1980, 1981, 1982), 그 이후 鑛物學의 및 成因의 연구가 수행되어(문희수, 1984, 1985; 노진환 등, 1983; 노진환, 1984; 김수진 등, 1985) 鑛物學의 特徵

및 續性作用에 의하여 火山灰로부터 형성되었음을 밝혔다. 物理化學의 特性에 관한 연구가 Moon and Morgan(1983) 및 문희수 등(1987)에 의하여 수행된 바 있다. 物理化學의 特性은 시료의 층간양이온의 조성비 및 이들 광물의 集合體를 이루는 정도의 차에 의하여 규제되며, 이는 산출지의 上部堆積層厚가 중요한 요인으로 작용하고 있음을 지적하였다. 三紀層 분포지역 중 주요한 산출지로부터 채취된 대표시료를 이용하여 이들의 熱의 特性에 관한 연구가 수행되었으며(Moon, 1985), 그 결과로 이들의 脫水作用에 의한 吸熱피크의 온도에 따라 “正常型”과 “非正常型”으로 산출지마다 차이를 나타내는 것으로 보고하였다. 당시 연구에서는 각개 산출지로부터 대표시료 1개씩을 선정하여 연구한 결과로서 동일한 산출지에서도 이 광물의 化學組成이 비교적 다양한 置換範圍를 나타내는 점을 고려할때 미흡한 점이 있으며, 內部置換의 차이에 따른 열적성질에 미치는 영향을 고려할 수 없었다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 물리화학적 성질에 큰

* 연세대학교(Department of Geology, Yonsei University, 134 Sinchondong, Seodaemunku, Seoul, 120-749, Korea).

** 한국동력자원연구소(KIER, 219-5, Garibongdong, Kuroku, Seoul 152-600, Korea)

*** 영국지질조사소(British Geological Survey, Keyworth, Nottingham NG12 5GG, U.K.)

영향을 주는 交換性 양이온의 組成比가 차이를 보이는 비교적 인접한 두 산출지인 용동리 및 죽전지역의 광상을 선정, 체계적인 시료를 채취하여 동일한 산출지에서 層位變化에 따른 화학조성의 변화, Si-四面體 및 Al-八面體層에서의 기원된 負電荷의 비를 규명하고 이들이 열적성질과 어떤 관계를 갖는지를 고찰하였다. 또한 산출지에 따른 이들 결정형의 형태적 특징을 기재하고 열적 및 광물화학적 특성과 어떠한 관계가 있는지를 검토하였다. 용동리지역에서 산출되는 시료들에 관한 연구 결과 및 電子顯微鏡에 의한 형태적 특징은 既報告(Moon et al., 1988; 문희수와 최선경, 1988) 되었으므로 여기서는 孝洞里火山岩類내에 배태되는 죽전광상 등의 시료들에 관한 연구결과를 중심으로 既報告된 용동리지역의 연구결과와 對比를 하였다.

試料 및 研究方法

試料採取

試料은 甘浦地域의 竹田里一帶에 分布하는 第3紀層中 孝洞里火山岩類에 胚胎된 죽전, 자부, 장아골 및 대수광상에서 시료를 채취하였다. 실제 전자현미경관찰시 많은 시료가 이용되었으나 기재의 편의상 본문 도표에 사용된 시료만을 略述하면 다음과 같다.

주 연구대상인 몬모릴나이트는 Fig. 1에 제시된 바와 같이 상기한 4개 광상에서 시료를 채취하였다. 자부광상에서 비교적 순수한 벤토나이트층에서 色의 차이에 따라 하부, 중부, 상부에서 각각 하나씩, 그리고 하부 응회암층에서 1개 등 총 4개의 複合試料을(G-46계열) 채취하였다(Fig. 1A). 鑛體의 水平延長은 불연속적이고 하부의 벤토나이트가 상

부의 것에 비하여 순수하며 황회색(5Y 8/1) 내지는 황백색(10YR 8/2)을 띤다.

장아골광상(Fig. 1B)에서는 분홍빛(5R 7/4)을 띤 하부 벤토나이트에서, 그리고 凝灰岩層 상부의 벤토나이트에서 각 1개씩, 2개의 시료를(G-56-p 및 G-56-3) 채취하였다. 광체의 주향과 경사는 주변 응회암의 것과 일치한다.

竹田鑛床(Fig. 1C)에서는 벤토나이트층 내의 위치에 따라서 G-66계열의 시료를 채취하였다. 벤토나이트의 層厚는 15m내외로 매우 두꺼우나 岩屑을 비교적 많이 함유한다. 벤토나이트는 황회색(5Y 8/1)에서 녹회색(10Y 6/2)을 띤다.

대수광상(Fig. 1D)에서는 角礫이 우세한 부분을 경계로 하부에서 1개 상부에서 2개의 시료를 채취하였다. 본 광체는 상부와 하부로 구분되는데 상부로 갈수록 밝은 색을 띠며 斜層理와 같은 堆積構造를 보이는데 이로 미루어 상부의 광체는 原地性이 아닌 reworked된 堆積物임을 알 수 있다.

이상과 같이 4개 광상에서 총 12개의 시료를 채취하였다. 몬모릴로나이트의 함량은 대체로 70% 정도로 용동리지역의 시료보다 높다. 불순물의 含有比는 용동리지역 시료들보다 약간 낮으나 長徑이 0.5-1.5cm의 크기를 갖는 安山岩의 岩屑을 포함하는 것이 특징이며, 副成分鑛物로 불석을 극히 미량 함유하는 것이 차이점이다. 죽전지역 광상에서 채취된 시료들은 G-계열로 표기하였다. 이들과 對比를 위한 용동리지역 시료들은 B-계열로 표기하였으며 시료에 대한 記載은 Moon et al. (1988)이 既報告한 바와 같

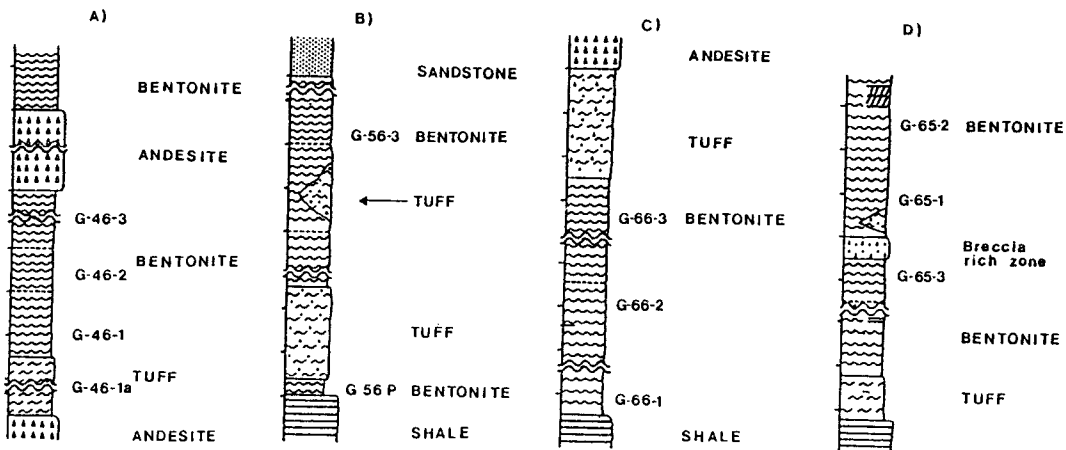


Fig. 1. Columnar sections of bentonite deposits showing sampling sites in Jugjeon area : A) Jabut, B) Jang-a-gol, C) Jugjeon and D) Daesu deposit.

다.

研究方法

原試料(bulk sample)의 화학분석을 위해서 상온에서 건조 후에 破碎시킨 다음 主成分 元素와 微量元素를 분석하였다. 精製試料는 堆積法에 의한 粒度分離法을 이용 2 μ m 이하의 입자를 분리, 40 $^{\circ}$ C에서 건조하여 사용하였다. 精製된 몬모릴로나이트는 Ca이온으로 置換시켜준 後 常溫에서 건조시킨 후에 Jarrell-Ash ICAP-500을 사용하여 분석하였으며, FeO는 KMnO₄로 適定하였고, 水分含量은 熱重量分析方法(TG)을 사용하여 측정하였다.

X-線回析分析은 Philips PW 1730을 사용하였으며 분석시의 조건은 Cu-target, 가속전압 및 전류는 45KV / 25mA, divergent slit 1mm, receiving slit 1mm로 하였다.

赤外線吸光分析을 위해 Shimadzu Infrared Spectrometer IR-435를 사용하였으며, KBr은 100 $^{\circ}$ C에서 충분히 건조시킨 후 250mg을 시료 2mg과 함께 mechanical vibrator를 사용해 잘 섞어준 후, 이 중 46mg을 5분간 진공시킨 후 750001b / sq. inch의 압력을 가해 투명한 직경 12mm의 film을 만들어 NaCl prism을 사용해 scan time 6분 20초로 분석하였다. 示差熱分析(DTA)은 시료 40mg, 기준시료 α -Al₂O₃, 질소가스 환경하에서 上昇溫度 12 $^{\circ}$ C/min의 조건으로 SEIKO IE TG / DTA 30을 사용하여 분석하였다. 示差走査熱量分析(DSC)은 精製된 몬모릴로나이트 및 Ba, Ca, Mg, K 및 Na이온으로 Microtip을 부착시킨 ultrasonic generator와 원심분리기를 사용, 충분히 交換反應 시켜주고 세척후에 AgNO₃로 殘留鹽의 유무를 확인하였다. 이렇게 얻어진 시료와 기준물질을 알루미늄 용기에 밀폐시키고 열의 방출을 돕기 위해 작은 구멍을 뚫어 주었다. 시료 20mg을 취하여 상승온도 10 $^{\circ}$ C/min으로 25-400 $^{\circ}$ C 구간을 분석하였다. 低溫領域에서의 DSC는 액체질소와 isopropanol을 섞어 영하 40 $^{\circ}$ C로 장비와 시료의 온도를 일치시킨 후 완전히 용기를 밀폐하여 분석하였다.

陽이온交換能과 推出가능한 陽이온은 정제된 시료를 그대로 암모늄 아세테이트 방법을 사용하여 분석하였다. 추출가능한 양이온을 시료 1.1xxxg과 1N-NH₄OAc(pH7) 36ml를 원심분리기 튜브에 넣어 15분간 攪拌시킨 후 하룻밤을 방치시킨다. 그 다음 15분간 7500r.p.m.의 회전속도로 원심분리시킨 뒤 餘液을 250ml 플라스크에 따라낸다. 그 후 신선한 35ml의 1N-NH₄OAc 용액을 넣어 15분간 반응시킨 후 원심분리시키는 과정을 4번 반복하여, 浸澱物을 제외한 餘液을 Shimadzu AA-640-13을 사용 Ca, Mg, K

및 Na를 측정하였다.

表面積測定은 Carter등(1965)에 의해 제안된 Ethylene Glycol Monoethyle Ether를 이용한 방법을 이용하였다. 粘土表面 1m²를 單一層으로 덮기 위해 EGME 2.86 \times 10⁻⁴g을 필요로 한다는 가정하에(Carter et al., 1965) 表面積을 계산하였으며 그 표면적을 기준으로 몬모릴로나이트의 함유량을 계산하였다.

走査電子顯微鏡은 JCSA-733을 사용하였다. 실내의 常溫에서 건조된 原試料의 신선한 면을 조준 후, 粉塵을 제거시킨 후, 탄소 및 금으로 이중코팅 한 후 관찰하였다. TEM관찰을 위해서는 <2 μ m 입자를 분리 사용하였으며, 특히 粒子의 集合體를 이루는 程度를 측정하기위해서 다시 원심분리기를 이용 <0.2 μ m 입자를 분리 사용하였으며, 동일한 分散方法을 적용하였다. 입자의 두께에 대한 정보를 얻고자 雲母片上에 粘土粒子가 희석된 현탁액 몇방울을 떨어뜨린 후 常溫에서 건조시킨 후, Pt-shadow 시켰다. 그 후 탄소로 코팅한 뒤에 물위에 浮游시킨후, TEM 관찰을 위하여 grid 상에 옮겨 건조시킨 후에 관찰하였다.

一般地質

본 지역의 지질은 다데이와(1924)에 의해서 처음으로 조사되어 第3紀層의 層序가 하부로부터 陸成層인 장기층군 및 상부의 海成層인 연일층군으로 구분되었다. 그 후 본역의 지질 및 층서등에 관한 연구가 국내 여러 학자들에 의하여(윤선, 1976, 1980; 봉필운, 1981 등) 수행되었다. 本域의 층서는 아직 명확히 설정되지 못하였으며 論難이 있으나 최근 火山岩類의 絶對年代測定結果(진명식 등, 1987) 시대가 古第3紀層에 해당됨이 밝혀지고 있다. 본 연구에서는 죽전광상주변의 地質記載時 최위탄 등(1988)에 의하여 제안된 층서를 이용하였으며 벤토나이트를 배태한 지층을 중심으로 略述하고자 한다.

본 역은 하부의 중생대 퇴적암류 및 화강암류를 不整合으로 第3紀層이 被履한다. 第3紀層은 하부로부터 甘浦礫岩, 魚日玄武岩 및 玄武岩質凝灰岩, 孝洞里火山岩類가 오며, 이를 不整合으로 효동리층군이 被履한다. 효동리층군은 臥邑里凝灰岩, 안동리역암, 효동리용회암 및 역암으로 세분된다. 整合으로 상부에 安山岩質凝灰岩 및 凝灰質礫岩이 오며 호암리층이 이를 被履한다. 이를 不整合으로 松田里層이 덮는다. 이 송전리층은 延日層群의 하부에 對比되는 海成層임이 윤선(1976)에 의하여 記載되었다. 이들 지층 중 本域에서는 孝洞里火山岩類 및 용동리용회암이 주요한 벤토나이트광상을 배태한다. 상기한 두 지층 외에도

어일층에서 수평연장이 좋지않은 소규모 광체를 배태한다.

죽전지역의 벤토나이트광상은 효동리화산암류 중 협체된 응회암층내에 배태된다. 효동리화산암류는 안산암과 粗面岩質安山岩 그리고 응회암으로 구성되어 있으며, 안산암내에 응회암이 交互된다. 효동리화산암류는 죽전리 일대에서 세일과 흑운모화강암을 피복하며, 이를 송전리층이 不整合的인 관계로 덮고 있다. 安山岩은 담회색 내지 담갈색을 띠며, 미약하게 伸張된 長石斑晶을 발달시킨다. 곳에 따라서는 粘土鑛物로 充填된 杏仁狀構造를 보이며, 柱狀의 節理가 발달한 粗面岩質 組織을 보이기도 한다. 응회암은 대체로 안산암과 불규칙한 경계부를 갖는다. 또한 角礫을 많이 포함하는 角礫質凝灰岩으로 角礫은 주로 안산암질로서 화강암역과 세일의 礫도 소량 포함하며, 크기는 0.2-0.5cm에서 1-수cm에 이르기까지 매우 다양하다. 벤토나이트층은 응회암내에 배태되며, 곳에 따라 凝灰岩의 基質部가 粘土鑛物로 變質되어 가는 양상을 관찰할 수 있다.

原試料의 鑛物組成

Table 1은 죽전지역의 벤토나이트와 이와 隨伴되어 산출되는 암석의 X-線廻折分析 結果이다. 벤토나이트의 主構成鑛物은 몬모릴로나이트이며 그 밖의 副成分 鑛物로는 흑운모, 석영, 장석, 크리스토팔라이트가 존재한다. 죽전지역의 일부 試料에서는 불석광물인 클리네틸로라이트 및 할로사이트가 소량 混在된다. 本 域의 벤토나이트내에 들어있는 몬모릴로나이트는 d(001)값이 15.3-16.4Å으로 層間 陽이온은 2가이온이 우세함을 알 수 있으며, (060)값을 측정해 본 결과 $1.5 \pm 0.1\text{Å}$ 으로서 dioctahedral임을 지시한

다(Brindley and MacEwan, 1953).

몬모릴로나이트의 理論的 表面積값은 이상적인 화학식을 $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{3.33}\text{Mg}_{0.67})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ 로 가정하고, a 및 b축의 길이를 각기 5.15 및 8.9Å으로하여, 모서리면적 $60\text{m}^2/\text{g}$ (Ormerod and Newman, 1983)을 더하면 몬모릴로나이트전체의 理論的인 表面積값은 $810\text{m}^2/\text{g}$ 으로 계산된다. 벤토나이트 原試料의 測定된 表面積은 Table 1에 記載한 바와 같으며 이로부터 몬모릴로나이트의 含水量을 추정하였다. 측정된 비표면적은 $742-289\text{m}^2/\text{g}$ 이며 이로부터 계산한 벤토나이트내의 몬모릴로나이트함량은 $92\%(G56-P)-36\%(G65-28)$ 의 범위로서 산출지에 따라 함유량의 차이가 큰 것을 알 수 있다.

副成分 鑛物 중 흔히 隨伴되는 광물을 간단히 記載하면 다음과 같다.

석영은 벤토나이트와 불석광체 어디서나 산출되는데 석영입자는 대부분이 silt크기로 透明度가 좋고 貝殼狀 조개짐을 보이기도 하며, 석영의 원마도가 나쁜 것으로 보아 碎屑性起源으로 보기는 어렵고 火山起源으로 여겨진다. 장석은 주로 사장석으로 구성되며 EPMA 및 X-선회절분석 결과 oligoclase에서 andesine 조성을 가지며, 대부분이 自形으로 산출되나 표면이 融蝕된 것이 쉽게 관찰된다. 크리스토팔라이트는 벤토나이트와 불석광체내에 모두 존재한다. 本 域에서 산출되는 것은(101)피크가 4.06Å 을 갖는 것으로서, 低温型 α -크리스토팔라이트와 소량의 disordered 트리디마이트가 混在되는 타입이다. 흑운모는 모든 시료에 들어있으며 六方形의 自形이 우세하고 표면이 화학적으로 融蝕된 것이 관찰되기도 한다. 불석광물은 클리네틸로라이트와 모오테나이트가 주로서, 벤토나이트내에 몬모릴로

Table 1. Mineralogical compositions of bulk bentonites from Jugjeon area.

Sample No.	Predominant Mineral	Other clay minerals	Nonclay minerals	Montmorillonite d(001)spacing(Å)	Surface Area(m ² /g)	Mont. content.(%)
G56-3	Mont.	Ha.	Cl,Fd,Cr,Qz	15.3	625	77
G56-P	Mont.	-	Cl,Qz,Fd	15.3	742	92
G46-1	Mont.	-	Cri,Fd,Qz	15.8	615	76
G46-2	Mont.	-	Qz,Fd,Cri	16.1	582	72
G46-3	Mont.	Ha	Qz,Fd,Cri	15.8	480	59
G46-4	Mont.	Ha	Fd,Qz,Cri	15.8	604	75
G65-1	Mont.	-	Cri,Qz,Fd,Cl	16.1	395	49
G65-2	Mont.	Ha	Fd,Qz,Cl	15.8	439	54
G65-3	Mont.	Ha	Qz,Fd,Cri	15.9	289	36
G66-1	Mont.	Ha	Qz,Fd,Cri	15.9	603	74
G66-2	Mont.	-	Fd,Cri,Qz	15.8	672	83

Keys : Mont ; montmorillonites, Mi ; Mica, Ha ; Halloysite, Fd ; Feldspar, Cri ; Cristobalite, Cl ; Clinoptillorite, Md ; Mordenite

나이트와 共存하는 경우 클리네티로나이트는 결정 성장이 잘 안된 他形式로 산출되는 것이 더 흔하다. 벤토나이트 氣孔內에서 극히 드물게 로우몬타이트가 발견되기도 한다. 그 외에도 아주 소량으로 산출되는 광물은 다음과 같다. 六方 柱狀形式로 나타나는 인회석이 관찰되며 녹니석, 자철석, 저어콘 및 녹염석 등이 산출된다. 이러한 광물조성은 야외에서 인지할 수 있는바와 같이 화산기원임을 지지한다.

몬모릴로나이트의 特性

몬모릴로나이트의 結晶構造式

Table 2는 精製된 몬모릴로나이트의 ICP 분석에 의한 主元素 分析結晶이며, H₂O(+)와 H₂O(-)는 TG곡선에서 105°C를 기준으로 25-105°C 구간의 重量減少를 H₂O(-)

로, 이 후 1100°C까지의 重量減少量을 H₂O(+)로 계산하였다. 이들 화학분석 및 XRD, IR로 확인된 不純物 補正을 한 후에 MacKenzie(1960) 방법에 의하여 계산된 구조식은 Table 3과 같다. Table 3에서는 對比를 위하여 용동리지역 시료들의 결과도(Moon et al., 1988) 함께 기재하였다. 精製된 시료는 분석하기 전에 Ca 이온으로 交換시켜 계산시 Ca이온은 交換性 陽이온으로하여 Mg 이온으로부터 오는 오류를 피하였다.

四面體內의 Si를 Al이 置換한 양은 單位格子當 0.08-0.18로서 이로인한 層準電荷는 全體 電荷의 16.18-36.30%를 차지하는 것으로 보아, 대부분의 層準電荷는 八面體 內의 置換에 起因한다는 것을 알 수 있다. 四面體에서 置換되는 Al量으로 몬모릴로나이트와 바이델라이트를 구분한 Weir and Green-Kelley(1962)와 Schultz(1969) 등의 실험결과와 비교해 볼 때, 대부분의 置換이 八面體 內에서 이루어진 것

Table 2. Chemical analyses of the under 2 micron size fractions of the montmorillonites from Jugjeon area.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Total
G46-1	53.74	16.75	2.81	0.28	-	4.02	3.44	0.52	0.25	10.00	8.20	99.52
G46-2	50.20	17.10	1.90	0.27	-	3.79	3.38	0.31	0.15	10.00	12.40	99.50
G46-3	53.50	17.10	3.30	0.31	-	3.40	3.91	1.41	0.47	5.60	9.70	99.81
G65-1	57.68	15.56	2.00	0.34	0.07	2.49	2.67	0.40	0.59	7.33	10.37	99.68
G65-2	51.84	16.71	3.59	0.27	0.07	2.93	-	0.46	0.46	8.34	11.57	99.57
G66-1	52.57	18.58	2.82	0.38	-	2.83	3.23	-	0.34	6.12	12.30	99.17
G66-2	55.84	17.22	3.02	0.37	0.03	4.56	3.83	-	0.04	7.20	7.20	99.31
G66-3	52.90	14.60	4.07	0.34	0.02	4.08	3.36	0.05	-	8.30	1.30	100.01

Table 3. Structural formulae of the montmorillonites from Jugjeon and Yongdongri area.

Sample	Tetrahedral		Octahedral				Total Cations Octahedral	Layer Charge	
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺		Oct.(%)	Total
G46-1	7.84	0.16	2.65	0.36	0.04	1.04	4.09	82.29	0.91
G46-2	7.83	0.17	2.83	0.24	0.03	0.96	4.06	82.45	0.94
G46-3	7.84	0.16	2.71	0.43	0.04	0.89	4.07	80.80	0.83
G65-1	7.85	0.15	2.92	0.29	0.05	0.72	3.98	83.84	0.92
G65-2	7.83	0.17	2.71	0.49	0.04	0.80	4.04	81.87	0.87
G66-1	7.84	0.16	2.96	0.33	0.05	0.67	4.01	80.69	0.83
G66-2	7.86	0.14	2.64	0.35	0.05	1.06	4.10	85.50	0.91
G66-3	7.88	0.12	2.47	0.53	0.04	1.06	4.10	87.20	0.87
B -1	7.89	0.11	2.80	0.50	0.03	0.67	4.00	86.42	0.81
B -2	7.82	0.18	2.94	0.41	0.03	0.62	4.00	78.31	0.83
B -3	7.87	0.13	2.91	0.42	0.02	0.65	4.00	83.75	0.80
B -4	7.85	0.15	2.90	0.42	0.04	0.69	4.05	79.45	0.73
B -5	7.88	0.12	2.60	0.54	0.14	0.81	4.09	85.00	0.80
B -6	7.83	0.17	2.85	0.55	0.03	0.51	3.94	80.90	0.89
2B-1	7.86	0.14	2.72	0.47	0.07	0.80	4.06	83.13	0.83
2B-2	7.86	0.14	2.56	0.47	0.12	0.94	4.09	84.95	0.93
2B-3	7.92	0.08	2.96	0.37	0.09	0.54	3.96	90.36	0.83
2B-4	7.90	0.10	2.98	0.39	0.06	0.58	3.99	86.67	0.75

Data for B-series samples were taken from Moon et al.(1988)

으로 보아 바이델라이트가 아닌 몬모릴로나이트임을 알 수 있다. 八面體 內의 양이온 수는 單位格子당 3.96-4.10으로서 이상적인 dioctahedral의 4.00에 근접하다. 全體 層準電荷는 單位格子당 0.59-0.93으로 多樣하다.

結晶構造式으로 용동리지역과 죽전지역의 시료들을 비교 하면 두 시료그룹에서 뚜렷한 차이는 발견되지 않으나, 일반적으로 죽전지역의 시료들이 八面體 內에서 Mg 이온의 置換이 증가되어 全體 層準電荷가 용동리지역에 비하여 다소 높게 나타나는 것이 특징이다. 그러나 이들 두 그룹의 시료들이 全體 層準電荷中 八面體로부터 基因된 것은 대부분의 시료가 80-85%로서 매우 類似하다.

양이온교환능

本 研究에서는 15개의 精製된 몬모릴로나이트와 4개의 원시료로부터 抽出 가능한 양이온과 양이온교환능을 측정하였다. 이를 구조식에서 얻은 양이온교환능과 비교한 결과를 용동리지역 시료들의 결과와 함께 Table 4에 기재하였다.

構造式에서 얻은 CEC값은 88.66-129.53meq/100g으로 이 중 Ca이온의 含有比는 47.1-80.8%이며, 그 양은 35.61-74.85meq/100g을 차지한다. 본 실험결과는 한계 시료 G 66-1을 제외하고 교환가능한 양이온이 주로 Ca와 Mg으로 전체의 83.3-96.2%를 차지한다. 또한 교환가능한 양이

온이 많을수록 측정된 CEC는 증가하는 관계를 보이며 構造式에서 얻은 CEC는 不純物 補正을 해준 CEC보다 잘 일치하는 결과를 나타낸다(Fig. 2).

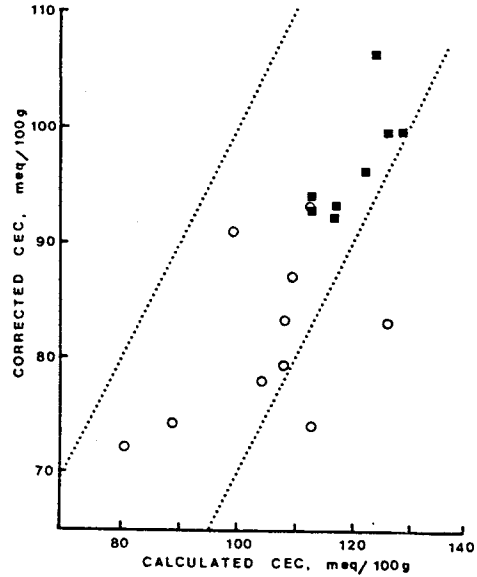


Fig. 2. Relationship between corrected CEC and calculated CEC from structural formulae. Filled square; samples from Jugeon area; open circle; sample from Yongdongri area.

Table 4. Cation exchange capacities and extractable cation data for Montmorillonites from Jugeon and Yondongri area.

Sample No.	CEC(meq/100g)			Extractable Cation (meq/100g)				Total
	Calculated	Measured	Corrected	Ca	Mg	Na	K	
G46-1	123.68	86.5	96.00	65.43	16.60	3.21	1.30	85.25
G46-2	129.53	92.2	99.60	73.91	15.96	10.37	1.23	100.25
G46-3	113.24	78.9	94.17	75.85	14.00	3.97	1.28	93.83
G65-1	126.22	78.5	99.64	67.03	18.49	5.51	1.93	91.05
G65-2	117.83	79.2	92.16	66.31	15.40	7.34	1.94	89.07
G66-1	113.69	87.4	92.90	43.22	17.56	30.93	1.31	91.72
G66-2	124.78	97.5	106.23	70.52	17.55	4.98	2.01	93.07
G66-3	118.13	83.4	93.17	68.73	18.84	5.38	2.54	92.98
B-1	108.99	72.2	83.30	38.39	22.59	3.97	5.77	70.72
B-2	113.47	76.4	93.40	38.82	20.00	4.29	5.92	69.03
B-3	109.38	71.8	87.20	35.61	24.51	4.56	6.18	70.86
B-4	99.56	75.1	91.10	36.29	26.89	2.93	4.28	70.39
B-5	108.05	68.0	79.10	38.30	18.00	4.64	6.63	67.57
B-6	104.76	61.9	78.00	37.37	13.30	3.96	5.72	60.35
2B-1	112.84	66.6	74.20	41.35	15.25	2.65	1.85	61.10
2B-2	126.12	68.7	82.80	47.00	26.20	3.26	5.09	81.55
2B-3	80.21	60.0	72.10	36.19	19.33	2.05	1.76	59.33
2B-4	88.66	67.9	74.30	41.43	20.23	2.32	2.21	66.19

Data for B-series samples were taken from Moon et al.(1988).

龍洞里 및 竹田地域 시료들 사이에서 발견되는 큰 차이 점은 죽전지역의 일부 시료 G 66-1 및 G46-2에서 각기 전체교환가능한 양이온 중 Na이온의 構成比가 33.7% 및 10.3%로서 용동리지역의 시료들보다 현저하게 높은 점이다.

赤外線 吸光分析

본 실험에서는 4000-400cm⁻¹구간을 분석하였으며, 그 결과는 다음과 같다(Fig. 3).

3610cm⁻¹에서 OH stretching 振動을 보이며, 이 띠의 특성을 알아보기 위해 Ba, Mg, Ca, K, Na 그리고 Li이온으로 置換 후, 분석하였다(Fig. 4). 交換反應 시킨 후에도 3610cm⁻¹에서의 변화가 없는 것으로 보아 이 띠는 層間에 분포하는 양이온의 종류에 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

몬모릴로나이트는 OH의 vibration 波數로 八面體 내의 양이온 조성을 알 수 있다고 하였다(Farmer and Russell, 1964,1967). 918cm⁻¹, 880cm⁻¹, 800cm⁻¹부근에서 나타나는 透光度를 吸光度로 換算한 후, 八面體 내의 Al, Fe 및 Mg양과 비교해 보았다. 이 결과는 Fig. 5와 같다. 840cm⁻¹에서의 吸光度와 팔면체내의 Mg양의 관계가 가장 좋은 상관관계를 보인다. 일반적으로 팔면체 내에서의 해당된 양이온이 많을수록 상대적으로 그 띠의 吸收量도 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 Fig. 5에서 예외가 보이는 몇개의 시료는 기기 자체의 分解能과, 피크가 작게 나타남으로 해서

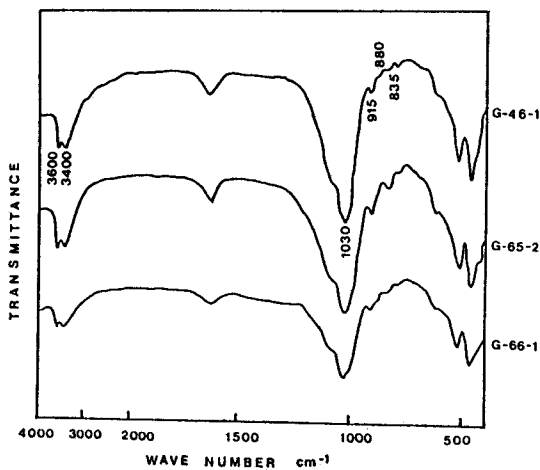


Fig. 3. Infrared spectra in the 4000-400cm⁻¹ region of some representative purified montmorillonites from Jugjeon area.

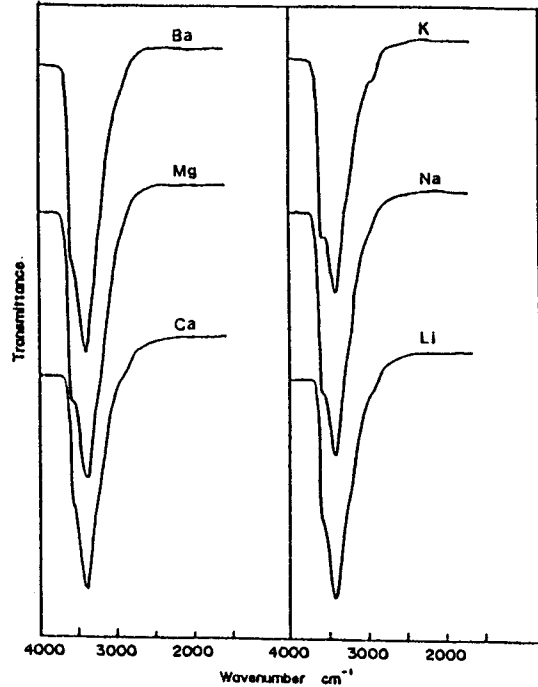


Fig. 4. Infrared spectra for Ba, Mg, Ca, K, Na and Li-saturated montmorillonite(sample G46-1) from Jugjeon area.

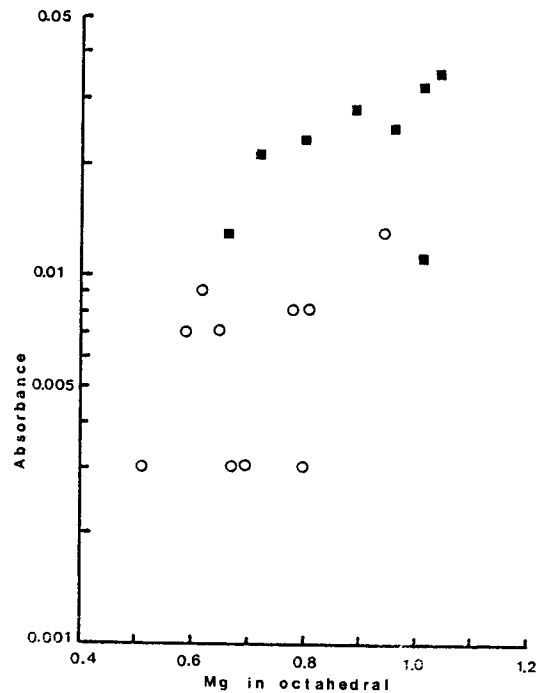


Fig. 5. Plot absorbances of 800cm⁻¹ against numbers of Mg atoms in octahedral positions. Symbols are the same as used in Fig. 2.

해석하는 과정에서의 오차 그리고 不純物補正에서 오는 구조식에서의 양이온의 수는 置換範位가 적을수록 그 오차가 크게 되는데, 이러한 요인들에 영향을 받았을 것이라고 본다.

몬모릴로나이트의 熱的特性

示差熱 및 熱重量分析

示差熱分析 및 熱重量分析曲線으로부터 측정된 결과를 Table 5에 정리하였다. 시차열분석곡선은 크게 세영역으로 나누어, 흡착된 물과 연관된 300°C 이하의 저온영역과, 結晶水離脫과 관계된 中溫領域인 400-800°C 영역과 몬모릴로나이트의 相轉移와 관계된 800°C 이상의 高溫領域으로 구분하는데, 여기서는 처음의 두 반응만 고려하였다.

低溫領域에서 나타나는 吸熱피크는 71-93°C의 범위에 놓이며 158-166°C 부근에서 적은 shoulder를 보이는데 이는 層間에 존재하는 양이온이 2가임을 지시한다 (MacKenzie, 1950; MacKenzie and Bishui, 1958). 하여튼

Table 5. Endothermic peak temperatures of the two regions of montmorillonites from Jugjeon and Yongdongri area.

Sample	Low temp. Endothermic peak T(°C)	Dehydroxylation temp.(°C)
G46-1	82	683
G46-2	89	659
G46-3	84	654
G46-4	88	642
G56-P	80	669
G56-3	77	640
G65-1	82	671
G65-2	79	669
G65-3	71	658
G66-1	87	674
G66-2	91	636
G66-3	84	659
B-1	83	633
B-2	80	612
B-3	92	623
B-4	85	618
B-5	92	622
B-6	90	625
2B-1	90	627
2B-2	86	622
2B-3	87	674
2B-4	93	651

Data for B-series samples were taken from Moon et al.(1988).

저온영역의 두번째 피크는 양이온의 조성과의 관계가 있는데, 이들의 변화 정도는 상대적으로 적어 이들 온도에 큰 영향을 미치지 못하였음을 알 수 있다.

結晶水の 離脫이 일어나는 온도는 612-683°C의 범위에 온다. 400-800°C에서 일어나는 흡열피크의 온도에 따라 몬모릴로나이트를 “正常型”과 “非正常型”으로 구분하는데, 본 시료들은 結晶水の 離脫溫度로 보아 “非正常型”이다. 아직 결정수의 이탈온도의 차가 생기는 이유는 확실하지 않다. Grim(1968)은 이중 피크가 구조적 불규칙성에 기인한 것이라고 했고, Grim and Kulbicki(1961)는 層의 混合에 기인된다고 하였다. MacKenzie(1957, 1970)는 결정구조내의 水酸基의 結合力 차이에 의한 것이라 설명했고, Schultz(1969)는 사면체내의 치환이 많아질수록 결정 수의 이탈이 일어나는 온도가 낮아진다고 하였다. 여기서 측정된 온도를 Schultz(1969)의 방법에 의해 사면체 내에서 Si를 치환한 Al의 양으로 圖示한 결과는 Fig. 6과 같다. 치환한 Al의 양이 많을수록 결정수의 이탈이 일어나는 온도가 낮아지는 경향을 보이는데, 이는 Schultz의 실험결과처럼 완전한 相關關係를 보이지는 않았으나 이들 두 지역의 시료중, 龍洞里的 경우는 좀더 밀접한 상관관계를 보이나(Moon et al., 1988) 竹田지역 시료의 경우 그 관계는 덜 명확하긴 하지만 그러한 경향성은 인지할 수 있다.

熱重量分析(TG) 결과는 모든 시료의 경우 약 200°C까지 급격한 重量減少가 서서히 진행되어 TG곡선의 경사가 아주 완만하게 변하여 약 500°C까지 진행된다. 마지막으로 結晶水の 離脫에 따라 곡선의 경사가 약간 증가되는 高溫

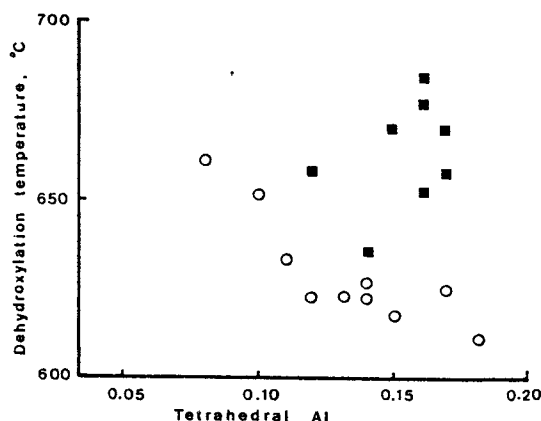


Fig. 6. Relationship between major dehydroxylation peak-temperatures and Al in tetrahedral positions. Symbols are the same as used in Fig. 2.

領域에서의 증량감소가 뒤따른다. 이들 중 흥미있는 것은 吸着水와 結晶水를 구분할 수 있겠으나 하는 점인데 TG곡선에서 관찰할 수 있는 것처럼 이들을 區分할 수가 없다.

Moon et al. (1988)은 DSC결과로부터 어느정도 양이온의 조성이 脫水傾向에 영향을 주기는 하나 전적으로 이에 의하지는 않음을 보고하였는데 죽전지역의 시료들로부터의 결과도 동일한 樣相을 보여준다. 하여튼 TG곡선만으로는 몬모릴로나이트 내에 존재하는 두 종류의 물, 層間水와 結晶水를 완전히 분리하기란 현재로서는 불가능하다.

熱分析結果 관찰되는 용동리지역 및 죽전지역의 시료들 사이에서 관찰되는 흥미있는 차이점은, 죽전지역 시료들의 경우 結晶水 離脫에 따른 온도가 일반적으로 높게 나타나는 점이다. 용동리 시료들의 경우 B2-3 및 B2-4를 제외하면 모두 612-633°C의 온도범위에 해당되나 죽전지역 시료들은 가장 낮은 G 66-2 를 제외하면 모두 640-683°C로서 높은 결정수 이탈온도를 보인다는 점이다. 이들의 원인을 본 실험결과로는 사면체내의 Al 치환으로만 설명하기는 어려우며, 이들 두 그룹 사이에서 화학조성상 차이점을 볼 때, 交換性 양이온의 구성비가 상대적으로 차이가 있는데 이들이 어떤 설명되지 못한 영향력에 의하여 規制하였을 가능성을 시사한다.

走査示差熱量分析(DSC)

몬모릴로나이트의 吸熱熱容量(이하 ΔH 로 기재함)과 赤外線吸光分析 결과 3610cm^{-1} 에서의 吸光度는 相關係數 0.69로 경향성을 제시해주고 있는데 즉, 3610cm^{-1} 에서의 흡수량이 증가할수록 ΔH 값도 증가하는 경향을 보여준다. 3610cm^{-1} 에서의 흡수량이 크다는 것은 층간의 물과 粘土構造에서 表面에 있는 산소 사이에 수소결합이 많다는 것이며 따라서 이를 분리시키는데 더 많은 熱量을 필요로 한 결과로 여겨진다.

다음은 몬모릴로나이트를 Ba, Mg, Ca, K, Na과 Li이온으로 교환시킨 후, 분석한 결과이며(Table 6), 이들 중 대표적인 한 개의 결과를 Fig. 7에 도시하였다. DSC 곡선을 보면 2개 또는 3개의 흡열피크를 보이는데 이는 저온에서부터 oriented, diffused water 그리고 양이온에 水化된 물이 빠져나감으로서 생기는 피크이다(Kato, 1959). Na 및 K와 같은 1가이온은 습도가 낮을 경우 단일피크를 보이나 본 시료는 2개의 피크를 보이는 것으로 보아, 이들의 기준으로 보면 시료자체의 습도가 40% 이상일 것으로 추정되며 이들 시료간의 相對濕度는 매우 유사하다. 여기서 측정된 ΔH 와 각각의이온이 갖는 電氣陰性度를 Fig. 8에 도시하였

Table 6. DSC results for Ba, Mg, Ca, K, Na and Li-saturated montmorillonites.

Saturate Cations	G56-3	G65-2	G46-1	B-6	2B-2	2B-2
Ba	326.9	264.6	328.1	409.9	433.7	401.5
Mg	-	331.4	430.1	482.4	484.0	478.0
Ca	410.3	307.0	462.5	258.4	465.4	482.9
K	183.8	148.7	205.3	371.2	299.5	433.9
Na	-	-	305.2	513.7	432.2	267.4
Li	300.5	-	348.1	422.9	440.5	422.6

- : not determined. unit : mj/mg.

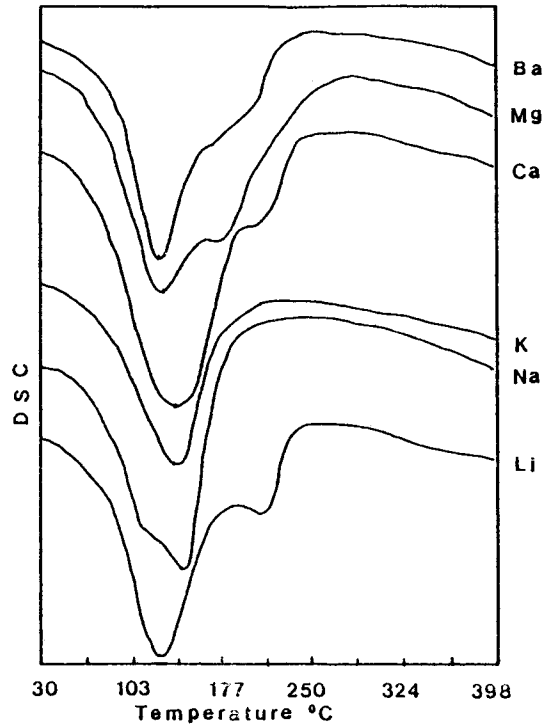


Fig. 7. DSC curves for the various cation saturated montmorillonite.

다. 이또한 龍洞里지역의 결과와(Moon et al., 1988) 마찬가지로 電氣陰性度가 낮은 K는 상대적으로 낮은 H값을 나타내며, 클수록 H도 높게 나타나는 경향을 보인다. CEC는 水化時的 熱量(Cal/g)과 비례한다는 사실을 고려하여 層準電荷密度와 이들의 ΔH 를(Table 7)圖示하여 본 Fig. 9의 좌측 1개이 시료를 제외하면 다소의 경향성을 보이는 듯 하지만 사용된 시료수가 제한적일 뿐만 아니라 절대적인 정확한 습도를 조정하지 않은 상태에서의 실험결과과 경향성을 확인할 수 있을 뿐 정확한 관계를 規明할 수 없었다.

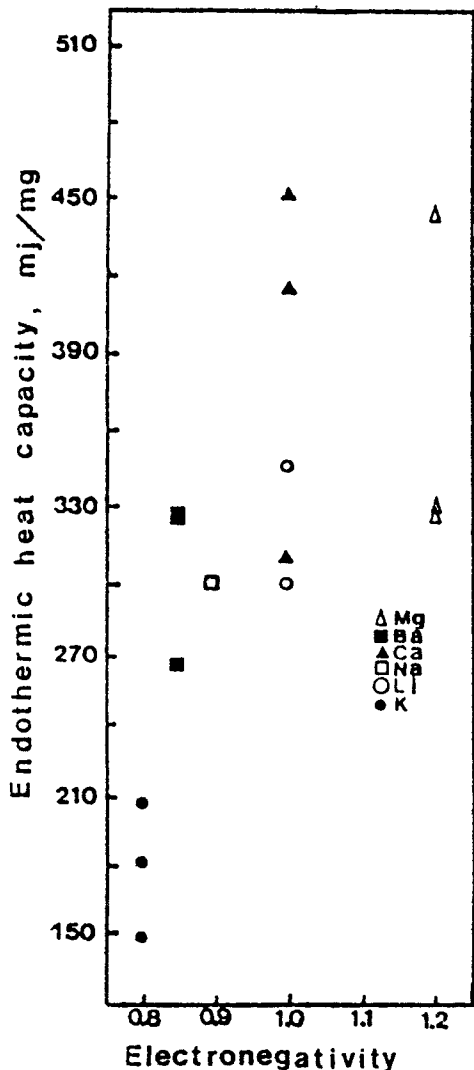


Fig. 8. Relationship between endothermic heat capacities and electronegativities of various cations.

Table 7. Endothermic heat capacities and charge densities of montmorillonites from Yongdongri area.

Sample No.	H (mj/mg)	Charge Density (eq/unit cell)
B-1	372.2	0.15
B-2	371.7	0.15
B-3	421.4	0.15
B-4	321.4	0.13
B-5	311.0	0.14
B-6	336.5	0.14
2B-2	447.5	0.17
2B-3	357.0	0.11
2B-4	461.9	0.12

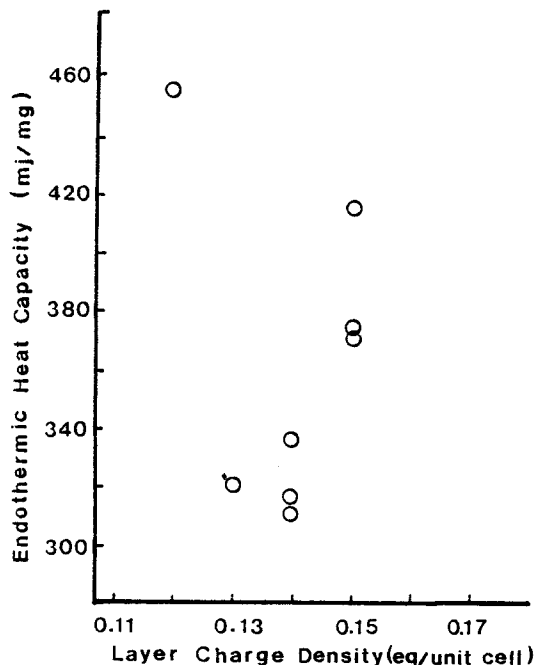


Fig. 9. Plot endothermic heat capacities against layer charge densities of samples from Yongdongri area.

電子顯微鏡에 의한 形態的 特性

전자현미경에 의한 본 역의 시료들에 대한 형태적 특징은 이미 別途로 報告하였으므로(문희수 및 최선경, 1988) 여기서는 이들 두 지역의 시료들에서 관찰되는 공통적인 특징과 산출지에 따른 형태의 차이점을 既 보고된 내용을 요약하여 간단히 소개하고자 한다.

모든 시료가 경우 공통적으로 관찰되는 것은 명확한 혹은 불명확한 火山琉璃質의 假象을 갖고 있는 점이다. 몬모릴로나이트는 SEM 관찰결과 氣孔내에서 성장한 경우 honeycomb구조가 우세하고 또다른 한가지 형태는 조밀하게 패킹된 구부러진 모양의 板狀의 集合體로 산출되는 경우이다. 이들 조밀하게 패킹된 몬모릴로나이트의 경우 scalloped된 형태(Keller, 1977 용어를 따름)가 더욱 흔히 용동리지역 시료에서 관찰된다. 可用한 空間이 충분한 경우 상대적으로 입자의 크기가 큰 葉狀의 몬모릴로나이트가 벌집모양-구조를 가지며 생성되고, 可用할 空間이 없는 경우 견고하며 조밀하게 패킹된 板狀의 몬모릴로나이트를 형성시키는 것을 알 수 있다.

TEM 관찰결과에서는 板狀과 불규칙한 葉狀의 粒子로

산출되는 것이 混在되는데 龍洞里試料의 경우 불규칙한 葉狀 및 板狀의 結晶이 상대적으로 흔하게 관찰되고 竹田地域의 시료의 경우 半自形 혹은 自形의 結晶이 상대적으로 용동리 지역의 시료들보다 흔히 관찰된다. 두 지역의 시료들 중 특히 竹田시료의 경우 각개 입자의(단위 layer) 分散 정도가 훨씬 양호하다.

討議 및 結論

본 지역 벤토나이트의 광물학적, 화학적 및 열적특성을 종합해 보면 다음과 같다. X-선회절분석결과 벤토나이트의 주 구성광물은 몬모릴로나이트이며, d(001) 低面 두께가 15-16Å이며 dioctahedral이다. 精製된 몬모릴로나이트의 Ethylene Glycol 처리결과 混合層相鑛物이 없거나, 混在된다 하더라도 檢出限界에 못미치는 소량임을 알 수 있다. 이러한 결과는 酸素 및 水素 安定同位元素를 이용한 연구결과(문희수, 1986) 몬모릴로나이트의 형성온도가 27-80°C의 범위에 해당되며, 관계된 上部堆積層厚가 1900m를 넘지 않을 것이란 기존의 연구결과와도 일치된다.

몬모릴로나이트의 구조식에서 사면체 내의 치환이 16.18-36.30% 범위에 오는 것과 팔면체 내에서의 총양이온 수 그리고 全體層準電荷를 기준으로 하여 몬모릴로나이트임을 확인하였다. Schultz(1969) 및 Brigatti and Poppi(1981)는 팔면체 및 사면체 내의 組成變化에 따라 Tatalia, Wyoming, Chambers(Cheto-Wyoming) 및 Otay(Cheto)型으로 분리하였으나 이들의 분류 또한 화학조성의 변화범위가 서로 重複되어 본 域에서 산출되는 시료의 경우 명확히 이들이 분류한 기준에 적용시키기는 어렵다. 그러나 대체로 Chamber형의 分類範圍에 해당됨을 알 수 있다. 그러나 Grim and Kulbicki(1961)의 熱的特性에 의한 분류는 체토, 와이오밍형 및 체토와 와이오밍형이 混在되는 형으로 분류하였고 이들의 화학조성상의 범위를 기재하였다. 그러나 이 역시, 변화범위가 서로 중복되어(Fig. 10) 이 기준만으로 명확히 어떠한 범주로 분류하기가 어렵다. 이상과 같은 관찰 결과는 몬모릴로나이트는 化學組成과 熱的性質에 의하여 간단히 구분될 수 없음을 示唆한다.

이들의 結晶化學式을 보면 동일한 產出地와 동일한 環境下에서 형성된 몬모릴로나이트라 할지라도 제한적인 범위 이긴하나 化學組成의 變化를 보인다. 산출지가 다른 용동리지역 및 죽전지역의 시료를 비교하면 특히 내부치환 중 팔면체 내의 Al을 치환한 Mg이온의 비가 용동리 지역의 시료에 비하여 죽전지역에서 산출되는 시료의 경우 더 크

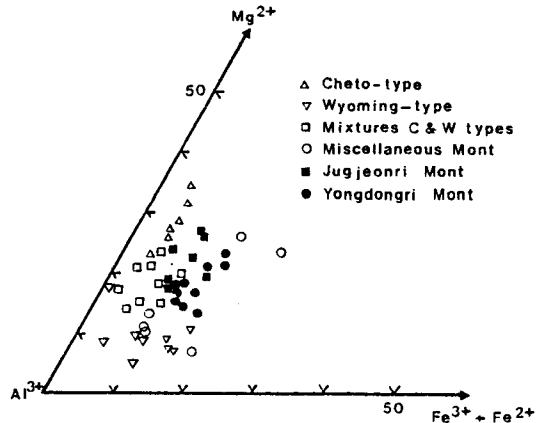


Fig. 10. Plot of atomic number of Al, Mg and Fe in octahedral position of the montmorillonites. Sources of other data : Grim and Kulbicki, 1961.

다. 이 결과로 죽전지역의 시료들은 層準電下 또한 약간 높게 나타나며, 당연한 결과로 양이온交換能 또한 약간 높게 나타난다. 교환가능한 양이온의 組成比를 보면 우세한 양이온은 2가의 양이온인 Ca 및 Mg이온으로서 산출되나 죽전지역의 일부 시료의 경우 Na이온의 구성비가 상대적으로 높게 나타난다. 정확한 이유는 본 연구결과로서도 밝힐 수 없으나 죽전지역의 경우 효동리화산암류에서 몬모릴로나이트가 산출되는데 용동리지역과는 달리 上部堆積層이 海成層인 松田層이 直上位에 오는데, 이는 문희수 등(1987)이 이미 지적한대로 벤토나이트가 松田層이 퇴적되는 동안 해수와의 접촉에 의하여 해수중의 풍부한 Na이온과 交換反應이 일어났을 가능성을 시사한다. 이러한 가능성 또한 문제점을 갖는데 위와같은 이유에서였다면 죽전지역의 시료들, 적어도 동일한 광상에서 산출되는 시료의 경우는 적어도 Na이온의 구성비가 같거나 유사한 범위에 와야하나 서로 차이가 있다는 점이다. 이러한 점은 이들이 지표에 노출되어 風化作用을 받는동안 地表水에 함유된 양이온과의 交換反應으로서 변화되었을 가능성은 있으나 정확히 단정지을 수는 없다.

양이온交換能은 구조식의 層準電荷로부터 계산된 값에 비하여 실험에서 직접 측정된 값이 B-5를 제외하고는 최하 14.9%에서 최고 28.3%까지 적은 값을 나타낸다. Schultz(1969)는 많은 既報告된 자료를 분석하고 평균 측정된 값에 130을 곱한 경우에 계산된 CEC와 일치되는 것을 보고한 바 있으며 이들의 값이 30% 이상 차이가 있는 경우에는 구조식으로부터 계산된 CEC가 더 정확한 값이 된다

고 하였다. 이런 관점에서 측정된 CEC는 이들 광물의 참 CEC를 반영한 것으로 여겨지며, 또한 계산된 구조식이 합리적임을 나타낸다. 하여튼 이러한 차이를 준 원인은 측정시의 많은 變數들로부터 오는 오차 즉, 불완전한 交換反應에 의하거나, Keren et al. (1977)이 지적한대로 몬모릴로나이트의 층간에 수산화알루미늄을 형성함으로 CEC를 감소시켰거나, Schram and Gwak(1984)이 보고한 바와 같이 지표에 오래 노출되어 水化作用에 따른 H이온과의 交換反應 등의 요인이 복합적으로 영향을 주었을 것이다. 이들이 나타내는 차이는 산출지의 차이 즉, 용동리지역과 죽전지역의 시료들에서 큰 차가 없는 것으로보아 다른 오차의 원인이 체계적인 오차로서 동일한 영향을 주었다고 가정하면 이들이 風化作用에 의한 영향도 유사하게 받았음을 시사한다.

DTA분석결과 結晶水の 離脫이 일어나는 온도를 기준으로 나눌때 “非正常型”에 속하여 이 온도는 용동리시료의 경우 사면체내에 Al의 양이 많아질수록 낮아지는 경향을 뚜렷하게 보이나, 죽전시료의 경우 이러한 경향성은 보이지 않으므로 일반화 시킬 수는 없다. 그러나 이들 두 지역의 시료들 사이에서 관찰되는 熱的特性的 차이는 일반적으로 죽전시료의 경우 結晶水の 離脫에 따른 온도가 상대적으로 높다는 점이다. 용동리지역 시료로부터 內部置換에 의한 영향을 추측할 수 있으나 죽전시료의 경우는 적용이 안되므로 일반화시키기에는 무리이나 이들이 영향을 주고 있음을 시사하며, 이들 두 그룹의 시료들 사이에서 화학조성상의 차이는 交換性양이온의 組成비이므로 Na이온이 이에 영향을 주었을 것으로 思料된다. 이러한 交換性양이온의 組成差는 형태적 특징에도 영향을 미치는 것으로 보이며, 죽전지역의 경우 입자가 세립으로 分散되고 집합체를 이루는 정도가 미약하다.

몬모릴로나이트의 赤外線吸光分析 결과에서는 팔면체내의 Al, Fe 및 Mg의 양은 각 해당원소들의 결합에 의한 띠의 吸光度가 증가할 수록 많아진다. 常溫과 低溫領域에서의 DSC분석은 다양한 양이온으로 교환시킨 몬모릴로나이트를 사용하여 상온에서 실험시 鑛物表面에 흡착된 물과 층간 양이온과 결합하고 있는 물을 제거시키는 데 필요로 하는 열량은 이온 自體의 特性과도 관계가 있으며, 또한 양이온과 물과의 綜合力의 세기에도 영향을 받는다는 것을 보여준다. 즉, 2가의 양이온이 1가의 양이온보다 ΔH 가 크게 나타나며 層準電荷密度가 클수록 ΔH 는 증가하는 경향을 보인다. 低溫領域에서의 실험결과와 진공조건하에서 물의 凝縮熱에 의한 문제점 등을 실험시 보완한다면 몬모릴

로나이트의 氣孔分布와 기공 크기에 따른 녹는점과 鑛物表面의 吸着水 그리고 層間에 분포하는 양이온과 결합하고 있는 물의 각각의 녹는점을 보다 명확히 구분지어 clay-water system을 이해하는데 유용한 많은 정보를 얻을 수 있으리라 생각한다.

몬모릴로나이트의 化學的 特性은 이 광물의 鑛物學의 特性과도 관계가 있음은 명확하며, 더 나아가 이들 광물을 主成分 鑛物로 하고 있는 벤토나이트의 물리적 특성을 영향을 미치는 요인이 된다.

謝 辭

본 연구는 韓國科學財團의 研究費 지원에 의하여 이루어졌음을 밝히고 이에 사의를 표한다. 실험에 기기사용을 허락하여 준 조선대학교 박영석 교수와 강원대학교 노진환 교수에게 감사드린다.

參 考 文 獻

- 김종환, 문희수(1978) 삼기층 퇴적암중 불석의 산출상태. 광산지질, 제11권, 제2호, p. 59-68.
- 김종환, 문희수, 유장한, 김용옥(1980) 구룡포 및 감포지역 불석, 벤토나이트 및 산성백토광상 연구. 자원개발연구소, 조사연구보고, 제8호, p. 99-148.
- 김종환, 문희수, 유장한, 김용옥(1981) 삼기층지역 불석, 벤토나이트 및 산성백토광상 연구. 자원개발연구소, 조사연구보고, 제10호, p. 105-124.
- 김종환, 김용옥, 문희수, 조한익(1982) 청하지역 삼기층 벤토나이트 광상연구. 자원개발연구소, 조사연구보고, 제13호, p. 143-166.
- 文熙壽(1986) 三紀層에 胚胎된 벤토나이트의 酸素 및 水素東位元素 研究. 광산지질, 제19권, 특별호, p. 131-138.
- 문희수, 유장한, 김종환(1986) 삼기층 분포지역의 벤토나이트 및 불석광상에 대한 광물-광상학적 연구. 한국동력자원연구소, 비금속광상조사연구, KR-86-8, p. 1-73.
- 文熙壽, 柳長漢, 金鍾換, 趙漢益(1987) 國內産 벤토나이트의 몇가지 物理-化學的 特性에 關하여. 광산지질, 20, 159-168.
- 문희수, 최선경(1988) 감포지역 Ca-몬모릴로나이트의 광물학적 및 열적특성 : 전자현미경에 의한 형태적 연구. 한국광물학회지, 제1권, p. 117-130.
- 봉필윤(1980) 감포지역 제3기층에 관한 고생물학적 및 층서학적 연구. 한국자원개발 연구소, 지질광상조사보고서, 제9호, p. 5-13.
- 진명식, 김성재, 신성천(1988) K/Ar 및 ھ릿트랙법에 의한 포항-감포일대 화산암류의 암석년령 측정연구. 한국동력자원

- 연구소, 동위원소지질연구, KR-87-27, p. 51-88.
 최위찬, 황재하, 윤옥, 김동학(1988) 어일 1 : 25000 도폭 및 설명서. 한국동력자원연구소.
- Anderson, D. H., and Tice, A. R.(1971) Low temperature phases of interfacial water in clay water systems. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, p. 47-54.
- Brigatti, M. F. and Poppi, L.(1981) A mathematical model to distinguish the members of the dioctahedral smectite series. *Clay Miner.*, 16, 81-89.
- Brindley, G. W. and MacEwan, D. M. C.(1953) Structural aspects of the mineralogy of Clays. *Ceramics-A Symposium*, 15-59. British Ceramic Society, Stoke-on-Trent.
- Cater, D. L., Heilman, M. D. and Gonzalez, C. L.(1965) Ethylene Glycol Monoethyl Ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Sci.*, 100, 356-360.
- Farmer, V. C. and Russell, J. D.(1964) The infrared spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta*, 20, 1149-1173.
- Farmer, V. C. and Russell, J. D.(1967) Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays Clay Min.*, 15, 121-142.
- Green-Delly, R.(1953) The identification of montmorillonoids in clays. *J. Soil Sci.* 4, 233-237.
- Grim, R. E.(1968) *Clay Mineralogy*(2nd edition). McGraw-Hill Book Co. Inc New York.
- Grim, R. E. and Kulbicki, G.(1961) Montmorillonite: High temperature reactions and classification. *Am. Min.*, 46, 1329-1369.
- Kato, C.(1959) Differential thermal analysis of clay minerals between the temperature of 0C and 195C. *J. Ceram. Assoc. Japan.* 67, 97-00.
- Keller, W. D.(1976) Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse origins-III. Influence of parent material on flint clays and flint-lide clays. *Clays Clay Miner.*, 24, 262-264.
- Keren, R., Gast, G. and Barnfrisei, R. I.(1977) Ion exchange reaction in nondried chambers montmorillonite hydroxy-aluminum complexes. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 41, 34-39.
- Kim, S. J., Noh, J. H. and Yu, J. Y.(1985) Mineralogy and genesis of bentonites from the Tertiary formations in Geumgwang-dong area, Korea. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, 18, 399-409.
- MacKenzie, R. C.(1950) The hydration of montmorillonite. *Clay Min. Bull.* 1, 115-119.
- MacKenzie, R. C.(1957) The montmorillonite differential thermal curves, 1, General variability in the dehydroxylation region. *Bull. Groupe Franc. Argiles*, 9, 7-15.
- MacKenzie, R. C. and Bishui, B. M.(1958) The montmorillonite differential thermal curve. II. Effect of exchangeable cation on the dehydroxylation of normal montmorillonite. *Clay Min.*, 13, 276-286.
- MacKenzie, R. C.(1960) The evaluation of clay mineral composition with particular reference to smectites. *Silicates Ind.* 25, 12-18.
- MacKenzie, R. C.(1970) Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-lide sheets. pp. 477, 536 in: *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1(R. C. MacKenzie, editor). Academic Press.
- Moon, H. S.(1985) Thermal behaviour of some montmorillonites related to their chemical composition. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, 18, 253-261.
- Moon, H. S. and Morgan, D. J.(1983) Some mineralogical and physico-chemical properties of fuller's earths from Tertiary sediments in South Korea. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, 16, 149-161.
- Moon, H. S., Choi, S. K. and Kim, M. Y.(1988) Thermal and mineralogical characterization of Ca-montmorillonite from Gampo area. *J. Korean Inst. Mining Geol.*, 21, 175-184.
- Noh, J. H., Kim, S. J. and Choy, J. H.(1983) Mineralogical and chemical characterization of bentonites from Tertiary tuffaceous sediments in the Donghae bentonite mine. *J. Geol. Soc. Korea* 19, 39-48.
- Ormerod, E. C. and Newman, A. C. D.(1983) Water sorption on Ca-saturated clays: II. Internal and external surfaces of montmorillonite. *Clay Miner.*, 18, 295-297.
- Schramm, L. L. and Gwak, C. T.(1984) Hydrolysis of alali and alkaline earth forms of montmorillonite in diluted solutions. *Soil Sci.*, 37, 1-16.
- Schultz, L. G.(1969) Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Min.*, 17, 115-149.
- Tateiwa, I.(1924) *Geological atlas of Chosen*, No. 2. Ennichi, Kyuryuko and Choyo sheets. *Geol. Surv. Chosen*.
- Weir, A. H. and Green-Kelly, R.(1962) Beidellite. *Am. Min.*, 47, 137-146.
- Wilburn, F. W.(1980) Criteria for quantitative DTA and DSC. *Analyt. Proc. Lond.* 17, 221-222.
- Yoon Sun(1980) Tertiary Stratigraphy of the Eoil Basin. *Korea Jour. Geol. Soc. Korea* 18, 173-180.