

포항-연일 및 감포-하서 지역 점토광물과 주변암의 물리적 특성 및 지구화학

김 경 응* · 전 호 택**

* 런던대학교 임페리얼칼리지 환경지구화학 연구그룹 박사과정

** 서울대학교 공과대학 자원공학과

Geochemistry and Physical Properties of Clay Minerals and Parent Rocks in the Pohang-Yeonil and Gampo-Haseo Areas, Korea

Kyoung-Woong Kim and Hyo-Taek Chon

* *Environmental Geochemistry Research Group, Imperial College,
London University, England*

** *Department of Mineral and Petroleum Engineering,
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

(Received 4 January 1990; accepted 2 February 1990)

요 약

본 연구에서는 포항-연일지역 및 감포-하서지역의 점토광물과 주변모암의 열팽창 특성, 지구화학적 및 물리적 특성, 그리고 성인에 대하여 고찰하였다.

포항지역 점토질 암석은 열팽창 실험을 통해 경량골재로서의 사용가능성을 보여주었다. 경량골재로의 이용을 위한 열처리실험의 최적조건은 1200-1250°C를 20분간 유지하는 것이다. 열팽창이 발생한 점토질암석과 발생하지 않은 점토질 암석사이의 화학조성의 차이는 규명키 어렵다.

열팽창특성은 광물조성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 경량골재로 적합한 점토질 암석의 주성분 광물은 카올리나이트이다. 벤토나이트의 주성분 광물은 몬모릴로나이트와 소량의 카올리나이트이며 제올라이트의 주성분 광물은 클리넨틸로라이트이다. 소성지수측정결과로부터 포항지역 점토질 암석은 카올리나이트영역에 속하며 벤토나이트는

Ca계 몬모릴로나이트영역에 속함을 알 수 있다. 그러나 제올라이트는 뚜렷한 특징을 보이지 않는다.

점토질암석과 그 이외의 벤토나이트 및 제올라이트사이의 Sr, Cu, V, Li과 La의 함량에는 차이가 있다. 또 C, H 및 N의 함량에도 차이가 발견된다. 벤토나이트는 특히 Fe-Ta-Co-V-Ti, Ca-La-Sr-Ce, K-Li과 Zr-Y이 양호한 상관관계를 갖는다.

Ti, Zr, Nb, Y과 Ce등과 같은 원소의 함량과 함량비로부터 포항지역 점토질 암석은 염기성 현무암기원이며 장성배기와 등념광산 벤토나이트도 현무암기원임을 알 수 있다. 그리고 나머지 벤토나이트 및 제올라이트는 안산암기원이다.

화학분석결과로부터 갈평광산의 모암인 GP-2에서 비교적 순수한 벤토나이트인 GP-10로 갈수록 Na와 K가 감소한다. 이는 벤토나이트의 물성예음의 상관관계를 가진 사장석의 감소에 기인한 것이다. 이는 XRF에 의한 분석결과와 일치함을 보

인다. 그러나 Fe, Ca, Mg, Mn과 P의 함량은 상대적으로 증가한다. 미량원소에 있어서 Sr, La, Li, Co, Cr과 Ce등의 함량도 상대적으로 증가하나 Cu는 감소한다. 그러나 Zr, Y과 V의 함량은 거의 변화가 없다.

Abstract

Thermal expansion, geochemical and physical properties of clay minerals and their parent rocks in the Pohang-Yeonil and Gampo-Haseo areas in Korea were studied in order to investigate their feasibility as lightweight aggregates and to induce their origin from the geochemical viewpoint. Geology of the studied area consists mainly of the volcanic, volcano-sedimentary and clastic sedimentary rocks of Tertiary age. These rocks cover the sedimentary and igneous rocks of Cretaceous age by unconformity. Bentonites and zeolites occur in Yeonil and Janggi series of Tertiary system. Quick firing tests indicated that the argillaceous rocks in the Pohang area are suitable for the production of lightweight aggregates. The optimum temperature of quick firing conditions ranges from 1200°C to 1250°C for 20min. It is difficult to find out chemical differences between the bloated and non-bloated argillaceous rocks. The expansion characteristics of the material are closely related to its mineralogical composition, and the major mineral of the clay materials suitable for the production of lightweight aggregates is kaolinite. The plastic index of bloating argillaceous rocks ranges from 13 to 23, whereas that of non-bloating clays is about 10. Plastic index of pure zeolites and bentonites varies from 11 to 25, and from 23 to 105, respectively. Bentonites containing considerable amounts of Ca-montmorillonite show high plastic index. Bentonite is composed mainly of montmorillonite with small amounts of kaolinite, and the major mineral of the zeolites is clinoptilolite. In case of bentonites, element group of Fe-Ta-Co-V-Ti, Ca-La

-Sr-Ce, K-Li and Zr-Y shows good correlation based on the similarity level. Judging from the contents of Ti, Zr, Nb, Y and Ce and their interelement ratios, Pohang argillaceous rock could be originated from alkalic basalt, and bentonites of Jangsungbaigi and Deungnum mine in Pohang-Yeonil area from basaltic rock. Most of other bentonite deposits in Pohang-Yeonil and Gampo-Haseo areas could be formed from the alteration of andesite. Contents of Na and K are relatively decreased from the parent rock (GP-2) during the formation of bentonite (GP-10) in Galpyeong mine, whereas Fe, Ca, Mg, Mn and P contents are relatively increased. In case of trace elements, contents of Sr, La, Li, Co, Cr and Ce are relatively increased, whereas Cu contents are decreased. Changes of Zr, Y and V contents are almost constant during the formation of bentonite (GP-10) from the rhyolitic parent rock (GP-2).

서론

bentonite는 응회암이나 화산재와 같은 유리질의 화성물질이 불투명화 또는 변질에 의해 형성된 montmorillonite 광물로 구성되어진 부드럽고 소성이며 공극이 많은 밝은색의 점토질 암석이다. zeolite는 흰색, 무색이나 때로는 붉은색이나 노란색의 장식과 유사한 조성을 가진 함수성 알루미늄 규산염 광물에 대한 일반적인 명칭이다. bentonite와 zeolite는 요업물질, 시추용 이수, 주조나 비료에 쓰이는 유용한 산업광물로서 국내에서는 경상도 포항, 연일, 감포, 하서 지역의 제 3기층에 부존하고 있다. 외국의 경우, bentonite와 zeolite의 기본적 성질, 광물 조성과 성인에 관하여 많은 연구가 이루어져 왔고^{1, 2, 3)}, 경량골재로 이용 가능한 점토질암석이나 세일에 대한 연구도 행해졌다^{4, 5)}.

국내에서는 최근에 제 3기층에서 산출되는 bentonite 및 zeolite광상의 광물조성 및 성인에 대한 연구가 문희수 등⁶⁾에 의해 수행되었고, 특히 이철규·전용원⁷⁾은 bentonite의 공학적 특성 및 지구화학적 특성에 대한 관계를 연구하였다. 전용원⁸⁾과

백환조·전효택^{*)}은 경량 골재로의 이용가능성을 밝히기 위해 국내 제 3기층 점토질암석의 열팽창 특성을 연구한 바 있다.

본 연구의 목적은 국내 제3기층의 점토질 암석 및 bentonite에 대하여 경량골재 생산원료로서의 이용가능성과 팽창특성 및 그 기구를 조사하고 점토질 암석, bentonite 및 zeolite의 물성과 지구화학 그리고 광물조성 및 성인 규명을 시도함에 있다.

지질 개요

본 연구대상지역은 제 3기의 화산암, 화산퇴적암 및 쇄설성 퇴적암으로 구성되어 있다. 이러한 암석들은 백악기 퇴적암 및 화성암을 부정합으로 덮고 있다(Fig.1 참조).

포항-연일지역의 연일통은 연암, 두호, 이동, 흥해, 학림층 및 천부역암으로 나뉘며 이 지역의

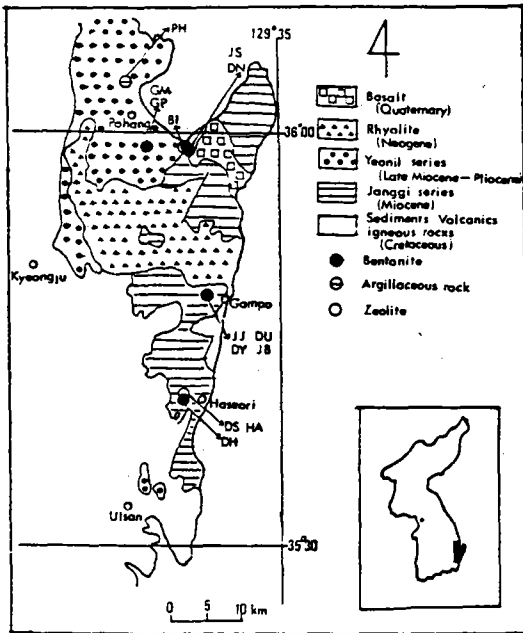


Fig. 1. General geological map of the studied area (after Moon, 1982) showing the sample location ; PH (Pohang area), GM (Gamagol mine) GP (Galpyeongdong mine), DU (Dusan mine), JS (Jangsungbaigi mine), JB (Jabut mine), JJ (Jugjeon mine), DN (Deungnum mine), DY (Dongyang mine), BI (Byeogil mine), DS (Daesung mine), DH (Daehan mine), HA (Hwaam mine)

장기통은 하부에서 상부방향으로 장기역암, 눌대리 응회암 및 조면암, 금광동 세일, 하부 함탄층, 하부 현무암질 응회암, 상부 함탄층, 금육리 안산암질 응회암 및 상부 현무암질 응회암으로 구성되어 있다. 일부 bentonite 및 점토질 암석은 포항지역 연일통에서 산출되며 대부분의 bentonite 및 zeolite는 장기통내의 하부 현무암질 응회암, 눌대리 응회암 및 조면암에 배태된다.

감포-하서지역의 장기통은 하서리 안산암, 하서리 안산암질 응회암, 감포역암, 효동리 화산암 및 어일층으로 구성되어 있다. 이 지역의 bentonite 및 zeolite는 장기통내의 효동리 화산암 및 하서리 안산암질 응회암 내에서 산출된다⁷⁾.

시료채취 및 분석

포항-연일-감포-하서 지역의 13개 지역에서 총 28개의 점토질 시료를 채취하였으며 15개의 모암도 채취하였다. 시료들은 공기중에 건조시킨 후, Jaw crusher를 사용하여 파쇄하였으며 이중 500g을 취하여 -45mesh로 분쇄하여 Atterberg 한계측정 및 열처리 실험에 이용하였다. -45mesh시료중 100g을 취하여 -200mesh로 미분쇄한 후 X선 형광분석(XRF), 시차열분석(DTA), X선 회절(XRD)분석, CHN분석 및 pH측정에 이용하였다.

화학분석은 시료 0.1g을 $HNO_3(2ml)-HClO_4(1ml)-HF(5ml)$ 의 강산을 이용하여 분해한 100배 혹은 10,000배 희석용액을 가지고 행하였다. Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Mn, Sr, Zr, Pb, Y, Ba, B, Cd, Cu, Li, La, Co, V, Cr, Ce, Ga, Gd, Nb, Se, Ta는 Inductively Coupled Argon Plasma (Model ICPQ-1000, Nippon Shimadzu)로 측정하였으며 K와 Na는 Atomic Absorption Spectrophotometer(Model AAS-885, Nippon Jarrell Ash)로 측정하였다.

원시료와 열처리 실험후의 시료에 대한 C, H와 N함량은 -200mesh의 시료를 이용하여 CHN cor-der로 측정하였다.

광물 기재

X-선 회절분석을 이용하여 시료들의 광물학적

조성을 조사하였다. Cu-target와 Ni-filter를 이용하여 2θ범위를 5°-60°로 지정하였다.

bentonite의 주 구성광물은 montmorillonite이며 소량의 clinoptilolite, kaolinite, cristobalite, 석영 및 사장석도 포함하고 있다. zeolite의 주 성분광물은 clinoptilolite이며 소량의 montmorillonite, 석영, 사장석 및 cristobalite를 포함하고 있다(Fig.2 참조).

X-선 회절분석 결과는 시차열분석 결과와 일치함을 알 수 있다. 즉 bentonite의 주 구성광물인 montmorillonite는 120°C 부근에서 층간수의 제거에 의한 흡열반응, 700°C에서 (OH)⁻기의 제거에 의한 흡열반응과 860°C에서 구조의 파괴에 의한 흡열반응을 보인다. zeolite의 주 성분광물인 clinoptilolite는 100°C 근처에서 흡착수의 제거에 의한 흡열반응 이외의 별다른 특징을 보이지 않는다(Fig. 3 참조).

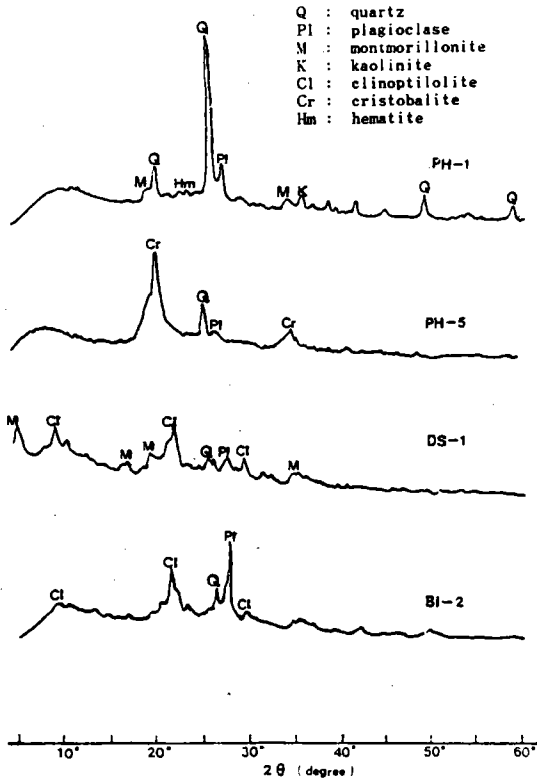


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the representative samples.
PH (Pohang area), DS (Daesung mine), BI (Byeogil mine)

Q : quartz
Pl : plagioclase
M : montmorillonite
K : kaolinite
Cr : cristobalite

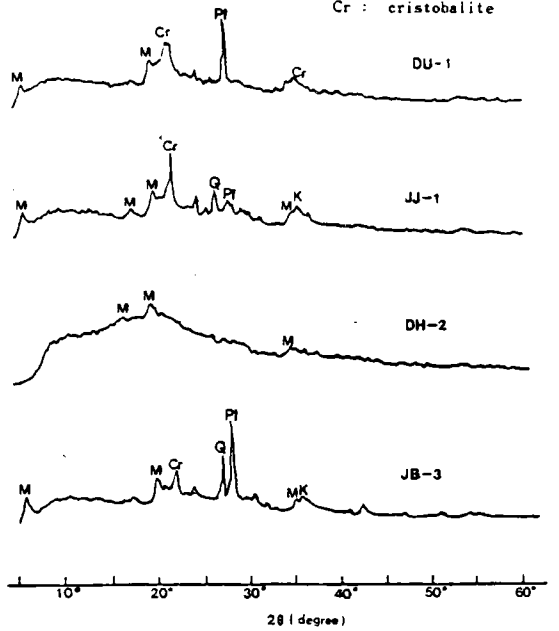


Fig. 2. _____ continued.
DU (Dusan mine), JJ (Jugeon mine), DH (Daehan mine), JB (Jabut mine)

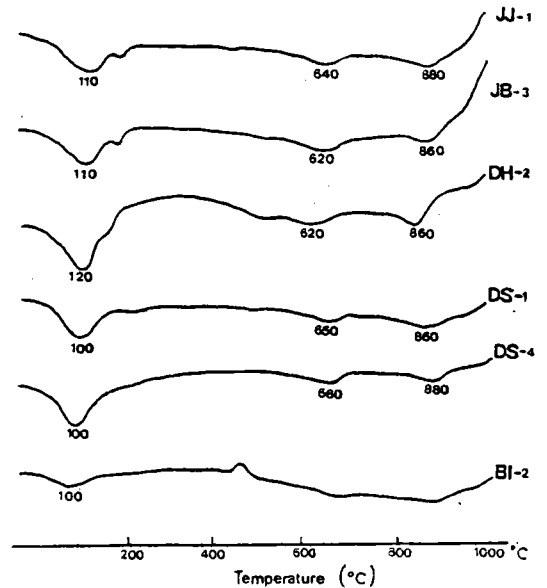


Fig. 3. Differential thermal analysis (DTA) curves for the representative bentonite (JJ, JB, DH and DS) and zeolite (BI) samples.
JJ (Jugeon mine), JB (Jabut mine), DH (Daehan mine), DS (Daesung mine), BI (Byeogil mine)

물리적 특성

1) 열팽창 특성

열처리 실험의 목적은 물질의 팽창특성을 규명하여 경량골재로 적합한 시료를 선택하기 위함이다. 원래의 시료를 -45mesh 파쇄하여 물과 반죽해 소성체로 만든다. 이러한 소성체로 부터, 직경 1 cm의 구형을 만들어 105°-110°C의 오븐에서 건조시킨다. 전기로에서의 열팽창 실험은 급열처리 실험으로 행하여지는데 이 실험은 rotary-kiln processing에서 적합한 시료선택과 kiln-operating 온도에 대한 기초실험이다. 몇개의 건조된 구를 도가니에 넣어 이미 950°C로 예열된 노에 5분간 넣은 후 꺼낸다. 노의 온도를 50°C 단계로 올려 같은 방법의 실험을 1250°C까지 행한다. 가열유지시간을 10분, 15분, 20분으로 하면서 똑같은 방법의 실험을 계속 행한다. 가비중 및 흡수율의 측정은 다음의 식에 따른다.¹¹⁾

$$\text{가비중} = \frac{A}{B-C}$$

$$\text{흡수율} = \frac{B-A}{A} \times 100(\%)$$

- 단, A=건조된 시료의 공기중의 무게
- B=24시간 동안 침수시킨 시료의 공기중의 무게
- C=24시간 동안 침수시킨 시료의 물속에서의 무게

점토의 경우 질량 감소는 탈수 현상, 탄산염으로부터 CO₂의 제거, 비점토 성분내에 존재하는 휘발성 성분의 제거때문에 일어난다.

2가의 철이나 망간이 존재한다면 그것들의 산화는 질량의 증가를 가져와 질량감소로 부터의 영향을 감소시킨다. 질량의 감소가 물질의 수축에 비해 상대적으로 작다면 물질은 부분적인 용해에 의해 온도가 증가함에 따라 수축하게 되어 결과적으로 가비중이 온도가 증가함에 따라 증가한다¹²⁾. 충분한 만큼의 가스가 생성된다면 열팽창이 발생해 가비중은 감소할 것이다. 가열유지시간을 15분으로 했을때 bentonite와 포항지역 점토질 암석의 가비중의 변화는 Fig.4와 같다. 포항지역의 PH-1, PH-2와

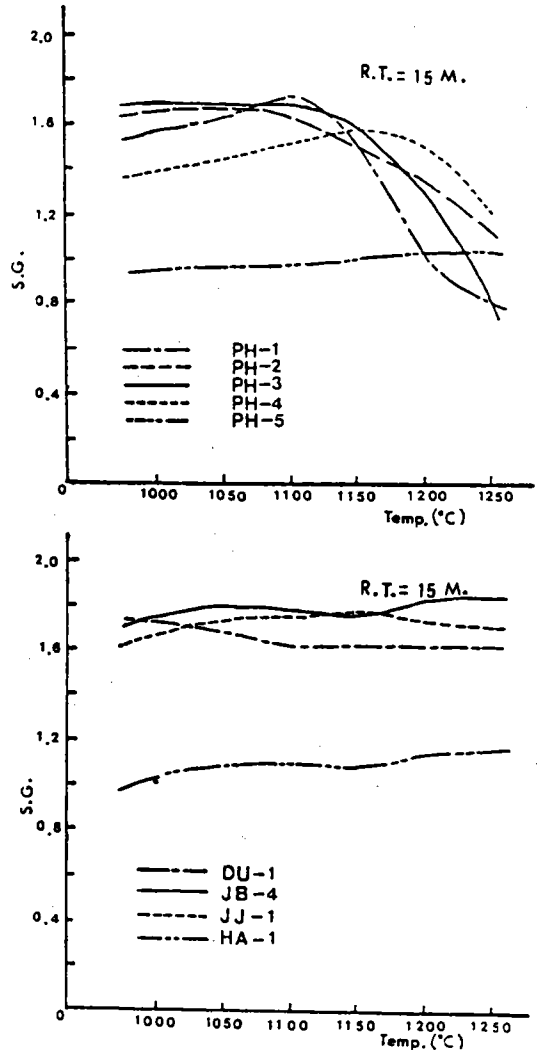


Fig. 4. Thermal expansion characteristic curves of the argillaceous rocks (upper) and bentonites (lower) with the increase of temperature. S.G. (=specific gravity) R.T. (=retention time)

PH-3은 1200°C에서 1.0보다 작은 가비중과 5.8% 정도의 낮은 흡수율로 좋은 팽창특성을 보여준다. 이것으로부터 점토질 암석 PH-1, PH-2와 PH-3은 경량골재로의 이용에 적합한 시료로 선택될 수 있다. 그러나 bentonite인 DU-1, JB-4와 JJ-1은 열팽창특성을 보여주지 않았다.

2) 가소성

가소성이란 어떤 응력하에서 파열됨이 없이 변

형되어 그 응력이 제거된 후에도 그 형태를 유지할 수 있는 물질의 성질로 정의된다. 점토질의 가스 성은 소량의 물과 섞었을 때 알 수 있다.

Atterberg 방법에서 분말의 점토가 응집체를 이룰 만큼의 수분함량(소성한계 : P.L.)에서 부터 작은 응력으로도 변형을 일으킬 수 있을 만큼의 수분함량(액성한계 : L.L.)이 측정된다¹³⁾. 액성한계와 소성한계의 차이가 소성지수(P.L.)이다.

점토의 소성은 간단하나 암석의 확인등에 유용하다. 이는 Atterberg의 소성한계와 소성지수를 이용해 가능하다. 즉 Na montmorillonite의 소성지

수는 300-600이며 Ca montmorillonite는 50-300인 반면 kaolinite의 소성지수는 1-40으로 주로 25 내외이다.¹⁴⁾ 열팽창이 발생한 점토질 암석의 소성지수는 13-23범위인 반면 열팽창이 발생하지 않은 암석의 소성지수는 10이다(Table 1). 이러한 포함지역 점토질 암석의 액성한계는 40 내외이며 열팽창이 발생하지 않은 점토질 암석의 액성한계는

Table 1. Plasticity of the representative samples.

PH (Pohang area), GM (Gamagol mine),
GP (Galpyeongdong mine), DU (Dusan mine),
JJ (Jangsungbaigi mine), JB (Jabut mine),
JS (Jugjeon mine), DN (Deungnum mine),
DY (Dongyang mine), BI (Byeogil mine),
DS (Daesung mine), DH (Daehan mine)

Area	Mine	Sample No.	Sample Name	Liquid Limit (L.L.)	Plastic Limit (P.L.)	Plastic Index (P.I.)	
Pohang -Yeonil	Pohang	PH-1	Bloated a.rock	40.8	23.6	17.2	
		PH-2	Bloated a.rock	40.4	27.3	13.1	
		PH-3	Bloated a.rock	42.0	18.8	23.2	
		PH-4	Non-bloated a.rock	59.2	49.1	10.1	
	Galpyeong	GP-10	Bentonite	57.0	25.1	31.9	
	Gamagol	GM-1	Bentonite	42.0	16.6	25.4	
		GM-2	Bentonite	59.0	18.5	40.5	
	Jangsung	-Baigi	JS-1	Bentonite	47.2	15.3	31.9
			JS-2	Bentonite	43.0	19.0	24.0
			JS-3	Bentonite	59.4	23.7	35.7
		Byeogil	BI-1	Zeolite	47.0	22.0	25.0
			BI-2	Zeolite	38.5	20.5	18.0
		Deungnum	DN-1	Bentonite	65.0	20.0	45.0
	DN-2		Bentonite	114.0	28.9	85.1	
	Gampo -Haseo	Daesung	DS-1	Zeo.&Ben.	98.0	32.4	65.6
			DS-2	Zeolite	65.8	41.5	24.3
			DS-3	Zeolite	51.2	39.7	11.5
			DS-4	Zeo.&Ben.	105.8	31.4	74.4
Daehan		DH-1	Bentonite	71.5	23.3	48.2	
		DH-2	Bentonite	114.5	53.1	61.4	
Dongyang		DY-1	Bentonite	99.0	28.0	71.0	
		DY-2	Bentonite	53.0	24.4	28.6	
Jabut		JB-2	Bentonite	44.1	21.1	23.0	
		JB-3	Bentonite	64.0	27.2	37.0	
		JB-4	Bentonite	54.8	19.4	35.4	
		JB-5	Bentonite	123.8	18.7	105.1	
		Dusan	DU-1	Bentonite	65.0	22.2	42.8
Jugjeon		JJ-1	Bentonite	66.0	22.5	43.5	

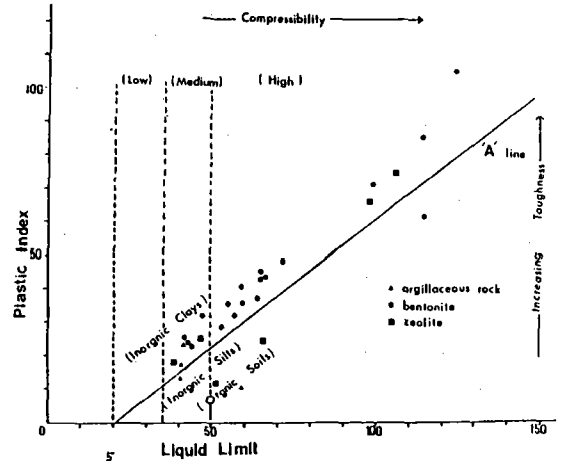


Fig. 5. Relationship of the liquid limit (L.L.) and plastic index (P.I.) of the studied samples on the plasticity chart proposed by Bain (1971). (An empirical boundary called the 'A' line, with a slope expressed by the equation ; plastic index = 0.73x ((liquid limit) - 20))

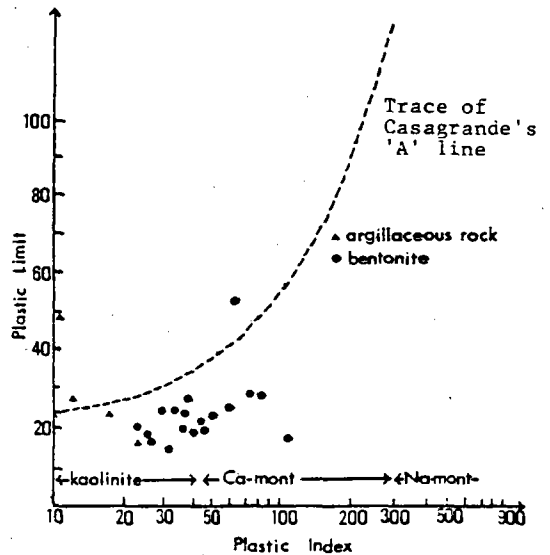


Fig. 6. Relationship of plastic limit (P.L.) and plastic index (P.I.) of the studied samples plotted on the clay identification chart proposed by Bain (1971).

60으로 높다.

순수한 zeolite의 액성한계는 38-65이고, 소성지수는 11-25값으로서 중간내지 높은 액성한계를 갖는 무기질 점토영역에 속함을 알 수 있다. bentonite의 액성한계와 소성지수는 각각 44-124, 23-105의 값을 가지며 따라서 Ca montmorillonite 영역에 속하고 중간내지 높은 액성한계를 갖는 무기질 점토에 속한다. 일반적으로 bentonite가 낮은 액성한계를 보이면 bentonite내에 존재하는 kaolinite의 영향 때문이다(Fig.5, 6 참조).

3) pH와 비중

bentonite는 산성에서 염기성에 이르기까지 넓은 영역의 pH값을 가진다. bentonite의 pH값은 7.22-9.90이며 zeolite는 6.69-8.99의 값을 보이나 열팽창이 발생한 점토질 암석은 낮은 pH값을 가진다(Table 2). 열팽창 특성과 pH사이의 관계는 아직 알려져 있지 않다.

진비중을 측정하기 위해 점토질 암석은 충분히 분산되어야 하며 105°C에서 일정한 무게가 될때까지 건조시켜 이를 비중측정에 이용해야 한다.

일반적으로 점토의 비중은 2.00-2.70사이의 값을 가지며 본 실험에서의 비중은 2.00-2.45의 값을 가진다. 열팽창이 발생한 시료의 비중이 다른 시료보다 큰 비중을 가진다. bentonite의 비중은 montmorillonite의 양, 팽창도, 층간수의 양과 흡착능력에 따라 변하는 것으로 알려져 있다.

지구화학

점토질 암석, bentonite와 zeolite를 포함한 암석들의 원소함량은 Table 3, 4, 5에 나타나 있다. 팽창이 발생한 점토질 암석과 발생하지 않은 점토질 암석사이의 화학조성의 차이는 뚜렷하지 않으며 또한 bentonite와 zeolite 사이의 화학조성에도 큰 차이는 없다(Fig.7). bentonite의 Fe₂O₃ 함량은 점토질 암석이나 zeolite보다 높다. 점토질 암석, bentonite와 zeolite의 다른 주성분 원소들은 전형적인 점토질 암석의 화학조성을 보여준다. bentonite와 zeolite의 미량원소함량이 유사하나 zeolite의 Li함량은 bentonite보다 낮다(Fig.8).

Table 2. Specific gravity and pH of the representative bentonite, zeolite and argillaceous rock samples. DH (Daehan mine), DY (Dongyang mine), JB (Jabut mine), GM (Gamagol mine), JS (Jangsunbaigi mine), DU (Dusan mine), GP (Galpyeong mine), JJ (Jugjeon mine), DN (Deungnum mine), DS (Daesung mine), BI (Byeogil mine), PH (Pohang area)

Area	Sample Name	Specific Gravity	pH
Pohang -Yeonil	GM-1 Bentonite	2.25	9.01
	GM-2 Bentonite	2.16	8.62
	JS-1 Bentonite	2.31	8.95
	JS-2 Bentonite	2.00	7.22
	JS-3 Bentonite	2.03	8.17
	GP-10 Bentonite	2.18	9.75
	DN-1 Bentonite	2.30	8.86
	DN-2 Bentonite	2.49	8.55
	BI-1 Zeolite	2.08	9.29
	BI-2 Zeolite	2.16	9.56
	PH-1 argil. rock	2.44	3.98
	PH-2 argil. rock	2.45	3.45
	PH-3 argil. rock	2.44	7.50
	PH-4 argil. rock	2.28	2.69
Gampo -Haseo	DH-1 Bentonite	2.29	9.13
	DH-2 Bentonite	2.25	9.34
	DY-1 Bentonite	2.30	9.04
	DY-2 Bentonite	2.29	8.98
	JB-2 Bentonite	2.37	8.76
	JB-3 Bentonite	2.32	9.03
	JB-4 Bentonite	2.10	7.75
	JB-5 Bentonite	2.15	9.20
	DU-1 Bentonite	2.30	8.76
	JJ-1 Bentonite	2.04	9.90
	DS-1 Zeolite	2.18	8.99
	DS-2 Zeolite	2.39	7.26
	DS-3 Zeolite	2.17	7.72
	DS-4 Zeolite	2.59	6.69

점토질 암석은 bentonite나 zeolite에 비해 Cu, V, Li와 Nb함량이 높고 La와 Sr 함량이 낮다. C, H, N 함량은 점토질 암석들이 bentonite 및 zeolite와 비교하여 상대적으로 높은 C 함량을 보이고, N과 H 함량은 상대적으로 낮다(Fig.9).

원소들의 상관관계는 대표적으로 V-TiO₂가 상

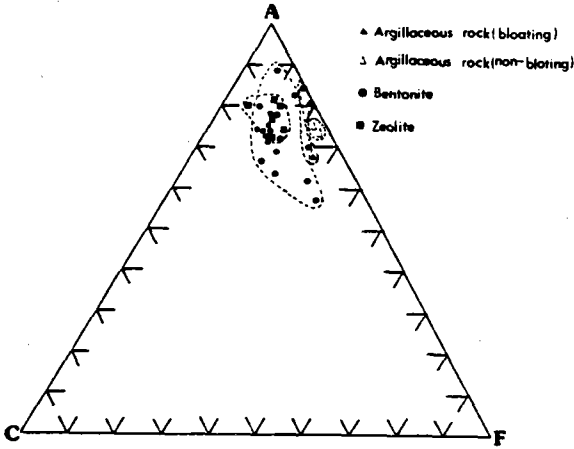


Fig. 7. ACF diagram of the representative samples
(A : Al₂O₃, C : CaO, F : Fe₂O₃)

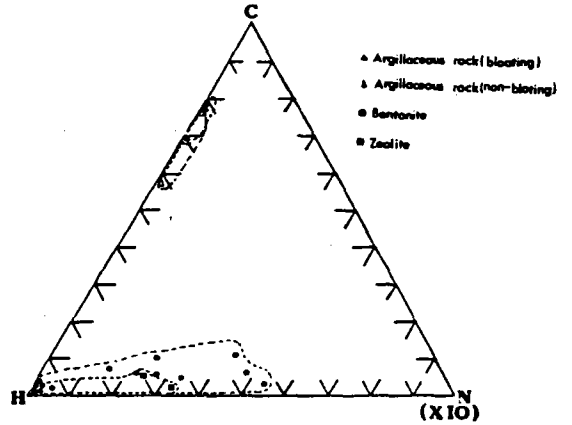


Fig. 9. A triangular plot of C, H and N contents of the representative argillaceous rock, bentonite and zeolite samples.

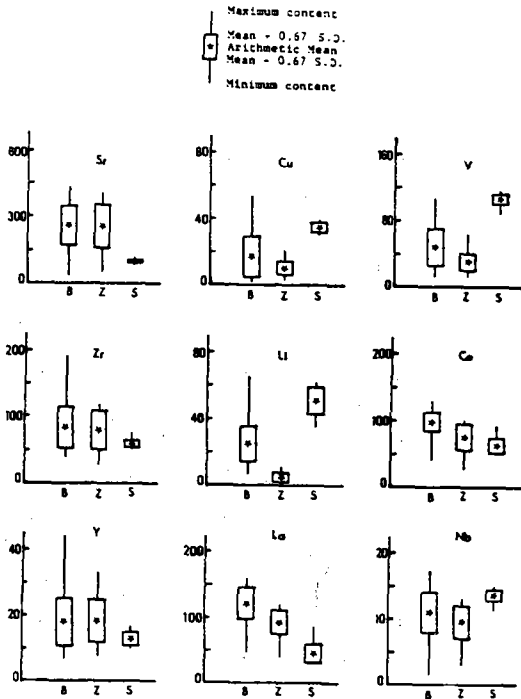


Fig. 8. Distribution of some trace elements in bentonites, zeolites and argillaceous rocks.
(B : bentonite, Z : zeolite, S : argillaceous rock)

관계수 0.88로 높은 양의 상관관계를 보이며 또한 Y-Zr도 상관관계수 0.85로서 양호한 상관성을 보인다(Fig.10). 그 이외에도 상관관계가 양호한 원소들은 Ta-Fe₂O₃, Co-Fe₂O₃, Co-TiO₂, La-CaO 이다(Fig.11, 12).

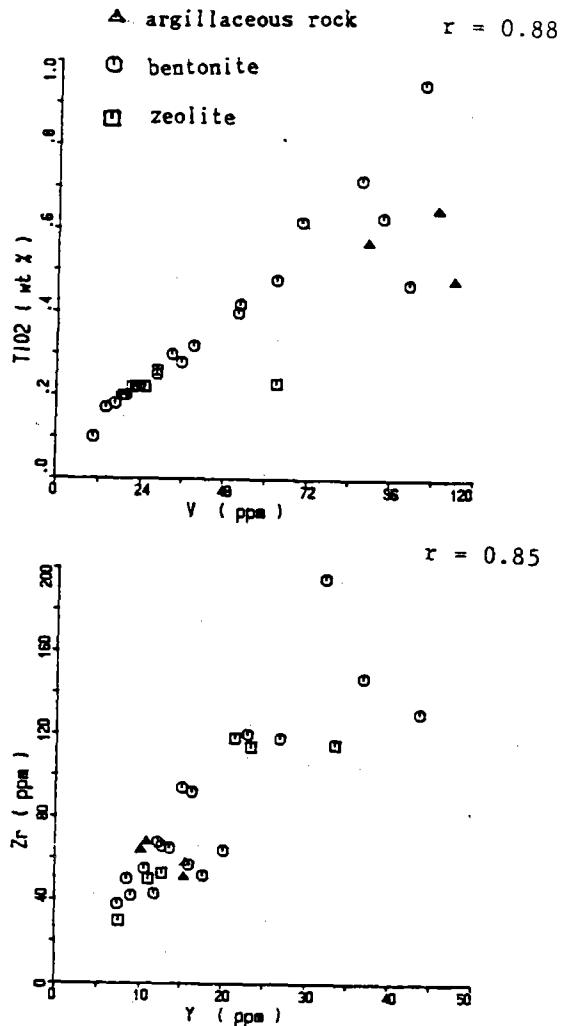


Fig. 10. Correlation of TiO₂-V and Zr-Y.

bentonite의 화학조성자료와 물리적 자료들 전체를 대상으로 cluster analysis결과 구해진 dendrogram이 Fig.13이다. Fe₂O₃-Ta-Co-V-TiO₂ 그룹과 CaO-La-Sr-Ce 그룹 그리고 K-Li와 Zr-Y가 양호한 수반관계를 나타내고 있으며 비중이나 pH 및 소성지수와 같은 물리적 특성들은

Table 3. Chemical composition of the representative bloated and non-bloated argillaceous rocks (PH-1 and PH-4), and rhyolitic parent rock (GP-2) and bentonite (GP-9).

	Sample No.			
	Bloated argil. rock (PH-1)	Non-bloated argil. rock (PH-4)	Rhyolite (GP-2)	Bentonite (GP-9)
SiO ₂	75.23	75.88	76.11	75.03
TiO ₂	0.72	0.59	0.24	0.22
Al ₂ O ₃	16.36	14.00	14.09	15.01
Fe ₂ O ₃	0.87	1.70	0.24	0.58
FeO	1.58	3.06	0.44	1.04
MnO	0.01	0.07	0.01	0.16
MgO	0.69	1.20	0.02	1.18
CaO	0.12	0.32	0.11	1.96
Na ₂ O	1.42	0.93	4.47	2.49
K ₂ O	2.89	2.12	4.20	2.21
P ₂ O ₅	0.06	0.08	0.02	0.06
Total	99.89	99.95	99.95	99.94
Q	54.30	58.49	33.70	45.61
Or	17.09	12.54	24.84	13.09
Ab	12.07	7.93	37.83	21.12
An	0.16	1.07	0.40	9.34
Lc	0.00	0.00	0.00	0.00
Ne	0.00	0.00	0.00	0.00
C	10.82	9.76	2.03	5.08
Wo	0.00	0.00	0.00	0.00
Di	0.00	0.00	0.00	0.00
Hy	2.72	6.38	0.29	4.31
Ol	0.00	0.00	0.00	0.00
Mt	1.27	2.47	0.36	0.84
Hm	0.00	0.00	0.00	0.00
Il	1.38	1.12	0.45	0.43
Ap	0.15	0.19	0.05	0.14
Wo	0.00	0.00	0.00	0.00
En	1.72	2.99	0.05	2.95
Fs	1.00	3.38	0.24	1.36
Fo	0.00	0.00	0.00	0.00
Fa	0.00	0.00	0.00	0.00
C.I.	5.53	10.17	1.17	5.74
D.I.	94.29	88.75	98.41	84.91

Table 3. continued.

Element	Sample No.			
	Bloated argil. rock (PH-1)	Non-bloated argil. rock (PH-4)	Rhyolite (GP-2)	Bentonite (GP-9)
Rb	126.5	96.8	121.3	77.4
Sr	102.3	86.4	74.3	322.8
Ba	438.2	248.4	918.1	874.7
Y	17.3	25.9	34.1	19.7
Zr	187.7	121.5	243.3	148.4
V	101.9	119.1	8.5	10.5
Cr	70.8	63.1	0.0	0.0
Co	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	25.4	50.5	2.0	0.0
Cu	28.5	32.1	4.4	4.1
Zn	64.6	185.4	68.9	44.8
Ga	19.9	15.2	14.0	13.6
Pb	25.2	26.9	39.7	20.9
Nb	11.9	8.0	14.6	8.6
Sc	11.1	9.4	1.3	3.2
Th	9.2	9.6	14.0	11.5

Table 4-a. Element contents of Pohang argillaceous rocks.

Element	Range	Mean	C. V.
Al ₂ O ₃ (%)	11.77 - 14.02	13.01	7.15
Fe ₂ O ₃ (%)	2.33 - 4.46	3.64	27.37
CaO (%)	0.07 - 0.97	0.39	103.90
MgO (%)	0.72 - 1.24	0.97	23.71
K ₂ O (%)	1.57 - 2.53	2.21	19.95
Na ₂ O (%)	0.42 - 0.79	0.65	24.65
TiO ₂ (%)	0.48 - 0.65	0.59	13.78
MnO (%)	0.01 - 0.06	0.04	63.48
P ₂ O ₅ (%)	0.07 - 0.09	0.07	13.67
Sr (ppm)	77.0 - 115.0	89.0	19.65
Zr (ppm)	51.0 - 68.0	60.3	12.30
Y (ppm)	10.0 - 15.5	12.9	22.93
Cu (ppm)	29.7 - 40.5	35.8	12.52
Li (ppm)	34.5 - 63.1	51.5	23.72
La (ppm)	30.0 - 77.2	44.2	50.71
Co (ppm)	8.3 - 13.9	11.0	27.88
V (ppm)	89.0 - 113.8	105.2	10.50
Cr (ppm)	56.8 - 61.5	59.9	3.50
Ce (ppm)	50.5 - 84.7	62.5	24.87
Gd (ppm)	5.2 - 25.5	12.1	77.96
Nb (ppm)	11.5 - 15.0	13.8	11.41
Ta (ppm)	15.1 - 28.9	22.5	27.23

Table 4-b. Element contents of the bentonites.

Element	Range	Mean	C. V.
Al ₂ O ₃ (%)	11.01 - 17.91	14.17	11.67
Fe ₂ O ₃ (%)	1.26 - 8.97	3.21	61.66
CaO (%)	0.52 - 4.07	0.89	40.82
MgO (%)	0.70 - 3.65	0.63	36.14
K ₂ O (%)	0.12 - 3.01	0.60	84.58
Na ₂ O (%)	0.08 - 1.87	0.86	56.28
TiO ₂ (%)	0.10 - 0.95	0.38	59.34
MnO (%)	0.01 - 0.15	0.05	65.97
P ₂ O ₅ (%)	0.03 - 0.25	0.10	57.06
Sr (ppm)	40.0 - 439.0	260.8	46.00
Zr (ppm)	38.0 - 195.0	83.1	51.92
Y (ppm)	7.3 - 43.5	18.4	55.42
Cu (ppm)	0.1 - 54.3	17.1	100.06
Li (ppm)	6.3 - 63.5	25.3	60.31
La (ppm)	46.2 - 160.6	122.0	25.62
Co (ppm)	3.3 - 17.1	8.0	47.79
V (ppm)	10.6 - 105.0	47.7	66.84
Cr (ppm)	17.5 - 44.0	31.9	20.90
Ce (ppm)	42.3 - 129.5	99.4	20.33
Gd (ppm)	13.4 - 56.5	40.8	28.96
Nb (ppm)	1.6 - 17.5	11.0	34.40
Ta (ppm)	9.8 - 53.8	24.9	44.82

Table 4-c. Element contents of the zeolites.

Element	Range	Mean	C. V.
Al ₂ O ₃ (%)	6.59 - 12.20	10.94	19.71
Fe ₂ O ₃ (%)	0.84 - 2.18	1.61	28.14
CaO (%)	0.84 - 2.05	1.54	30.50
MgO (%)	0.56 - 1.45	0.94	35.79
K ₂ O (%)	0.96 - 3.10	1.95	48.69
Na ₂ O (%)	0.32 - 1.24	0.87	38.89
TiO ₂ (%)	0.22 - 0.26	0.23	7.02
MnO (%)	0.01 - 0.09	0.05	71.05
P ₂ O ₅ (%)	0.03 - 0.12	0.07	53.07
Sr (ppm)	44.0 - 408.0	248.2	54.69
Zr (ppm)	30.0 - 118.0	80.0	49.86
Y (ppm)	7.5 - 33.4	18.2	52.89
Cu (ppm)	2.8 - 19.7	9.7	61.72
Li (ppm)	1.3 - 10.4	5.1	73.18
La (ppm)	44.8 - 114.4	91.4	27.84
Co (ppm)	2.9 - 5.4	4.1	25.77
V (ppm)	21.4 - 63.5	30.6	53.18
Cr (ppm)	9.3 - 24.6	17.8	29.20
Ce (ppm)	27.0 - 97.8	77.3	34.16
Gd (ppm)	16.7 - 40.1	30.7	28.88
Nb (ppm)	2.9 - 13.0	9.5	37.95
Ta (ppm)	9.6 - 19.8	13.5	27.27

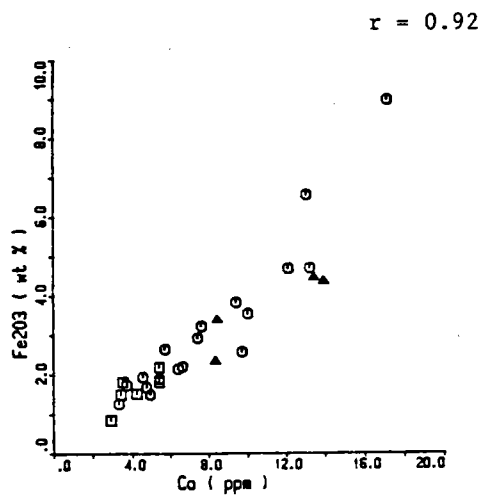
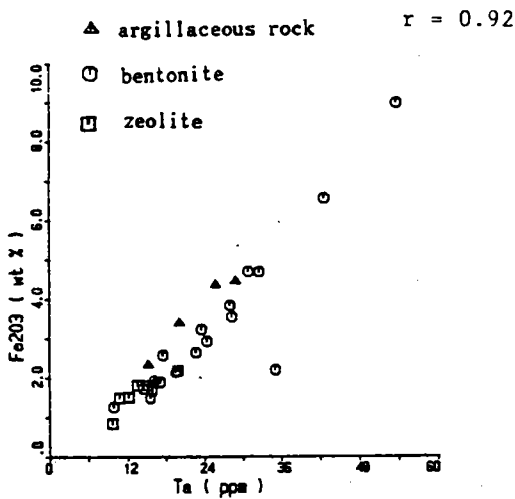


Fig. 11. Correlation of Fe₂O₃-Ta and Fe₂O₃-Co.

Table 5. C, H and N contents of the representative samples.

PH (Pohang area), GM (Gamagol mine),
 GP (Galpyeongdong mine), DU (Dusan mine),
 JS (Jangsungbaigi mine), JB (Jabut mine),
 JJ (Jugjeon mine), DN (Deungnum mine),
 DY (Dongyang mine), BI (Byeogil mine),
 DS (Daesung mine), DH (Daehan mine),
 HA (Hwaam mine)

Area	Sample Name	Description (Firing Temperature ; Retention Time)	C (%)	H (%)	N (%)	
Pohang area	PH-1	Raw sample (Argil. rock)	1.43	0.60	0.00	
		Bloated samples				
		(1100°C ; 15Min.)	0.00	0.35	0.00	
		(1150°C ; 20Min.)	0.16	0.02	0.03	
		(1200°C ; 20Min.)	0.09	0.04	0.00	
		(1250°C ; 10Min.)	0.17	0.46	0.00	
	PH-5	(1250°C ; 15Min.)	0.19	0.00	0.00	
		(1250°C ; 20Min.)	0.27	0.00	0.00	
		Raw Sample (Argil. rock)	0.80	0.58	0.00	
		Non-bloated samples				
	PH-5	(1100°C ; 15Min.)	0.22	0.12	0.03	
		(1150°C ; 15Min.)	0.08	0.08	0.00	
		(1200°C ; 15Min.)	0.15	0.06	0.04	
		(1250°C ; 15Min.)	0.17	0.04	0.00	
	PH-2	Raw Sample (Argil. rock)	2.37	0.64	0.00	
	PH-3	Raw Sample (Argil. rock)	2.27	0.60	0.00	
	PH-4	Raw Sample (Argil. rock)	3.16	0.89	0.00	
	GM-1	Raw Sample (Bentonite)	0.13	0.56	0.06	
	GM-3	Raw Sample (Host rock)	0.08	0.26	0.07	
	JS-1	Raw Sample (Bentonite)	0.14	1.01	0.04	
GP-2	Raw Sample (Rhyolite)	0.68	0.21	0.00		
GP-6	Raw Sample (Bentonite)	0.08	1.28	0.00		
DN-1	Raw Sample (Bentonite)	0.20	1.70	0.18		
DN-2	Raw Sample (Bentonite)	0.18	2.07	0.11		
DN-3	Raw Sample (Sandstone)	0.05	0.90	0.11		
BI-2	Raw Sample (Zeolite)	0.00	1.02	0.00		
Haseong area	DU-1	Raw Sample (Bentonite)	0.00	1.09	0.00	
	JJ-1	Raw Sample (Bentonite)	0.00	1.26	0.00	
	HA-1	Raw Sample (Volcanics)	0.00	0.24	0.00	
	DH-2	Raw Sample (Bentonite)	0.21	2.01	0.04	
	DY-1	Raw Sample (Bentonite)	0.11	1.49	0.05	
	DY-3	Raw Sample (Iron stain)	0.56	0.42	0.04	
	JB-1	Raw Sample (Iron stain)	0.08	0.08	0.02	
	JB-3	Raw Sample (Bentpote)	0.10	1.30	0.05	
	JB-4	Raw Sample (Bentonite)	0.00	1.02	0.00	
	DS-1	Raw Sample (Zeolite)	0.09	1.39	0.05	
DS-3	Raw Sample (Zeolite)	0.06	1.26	0.06		

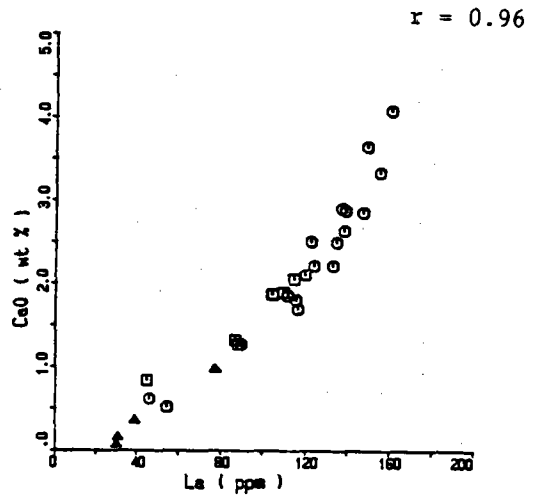
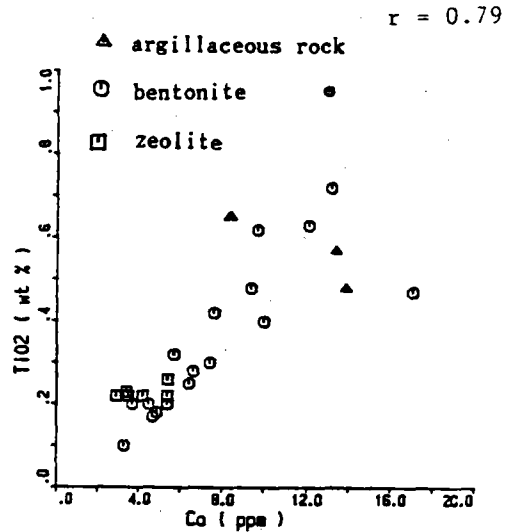


Fig. 12. Correlation of TiO₂-Co and CaO-La.

화학조성과 특별한 상관성을 보이지 않는다. 갈평 광산의 모암인 유문암(GP-2), bentonite로 변질이 진행된 암석(GP-9)과 bentonite(GP-10)를 채취 하여 bentonite의 생성중 화학성분의 변화를 관찰한 결과 주성분 산화물의 경우 모암으로부터 bentonite로 진행될수록 사장석의 감소로 인해 Al₂O₃, Na₂O와 K₂O 함량이 감소한 반면, 상대적으로 Fe₂O₃, CaO와 MgO의 함량이 증가하며, TiO₂의 함량은 모암에서 bentonite로 변하는 동안 거의 변화가 없었다(Fig.14). 미량원소의 경우 모암(GP-2)으로부터 bentonite(GP-10)로 변하는 동안 Zr, Ce, Li와 Y은 거의 변화가 없었으나 Cr, Sr, La, Co와

Cr은 증가하고 Cu는 감소하였다.

깊은 풍화 환경에서 일차 화성암류의 확인을 위하여 Ti와 Zr을 이용한 방법을 Fig.15에 나타내었다. 이 방법은 변질이나 풍화에 거의 영향을 받지 않은 Ti/Zr비값에 기초하고 있으며 주요 화성암류의 조성 영역을 규정하며 화산암의 경우, Ti/Zr비는

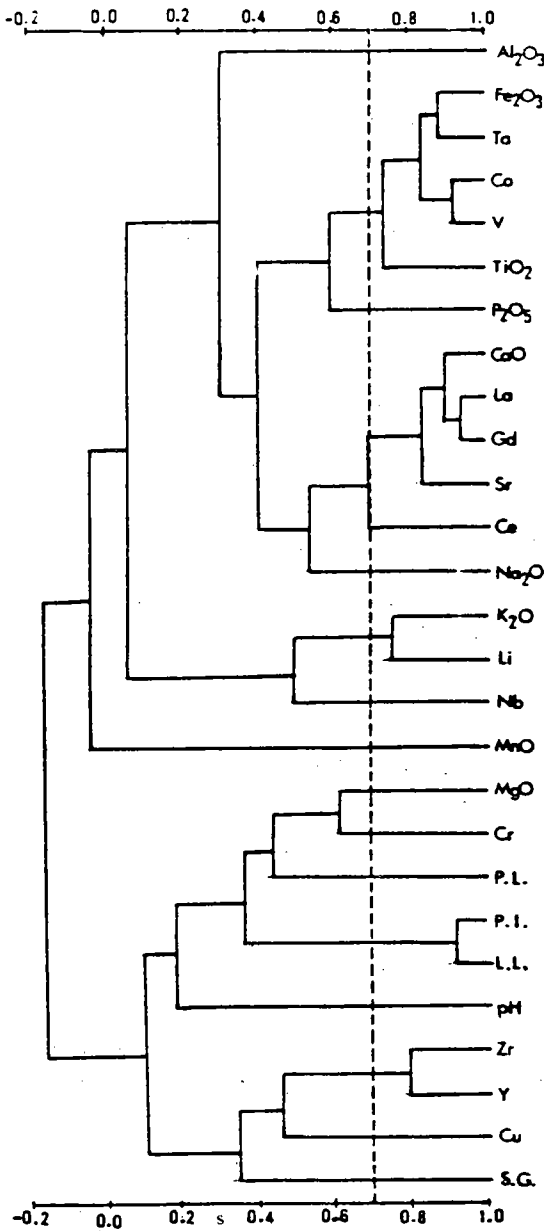


Fig. 13. Dendrogram showing the association of elements in bentonites.

유문암 < 4 < dacite < 12 < 안산암 < 60 < 현무암이다¹⁵⁾. 본 연구의 점토질 암석이나 일부 bentonite는 현무암 - 안산암 영역에 도시되나 나머지 bentonite와 zeolite는 안산암 - dacite 영역에 도시된다.

반염기성 현무암은 비교적 낮은 Zr/TiO₂와 낮은

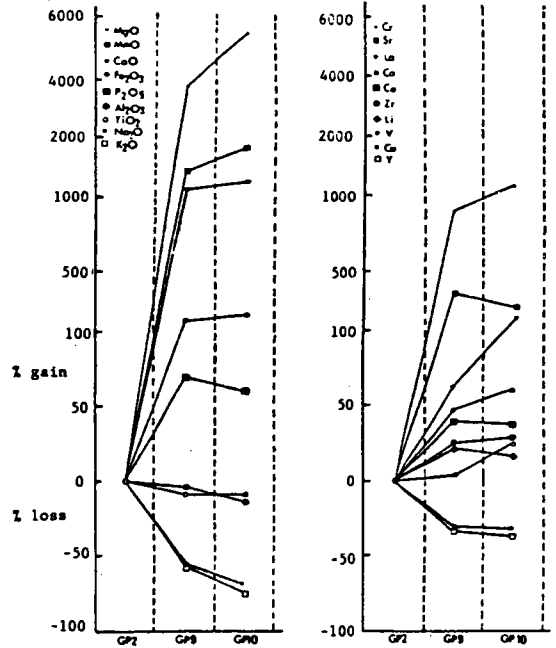


Fig. 14. Gain and loss of elements during the formation of bentonites from parent rock in Galpyeong mine.
GP2 : Host rock
GP9 : Intermediate stage
GP10 : Bentonite

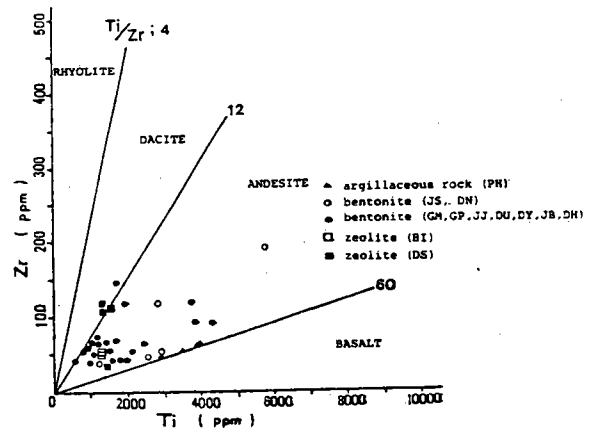


Fig. 15. Plot of Ti versus Zr for petrographical identifications of Pohang argillaceous rocks, bentonites and zeolites including surrounding rocks (Hallberg, 1984).

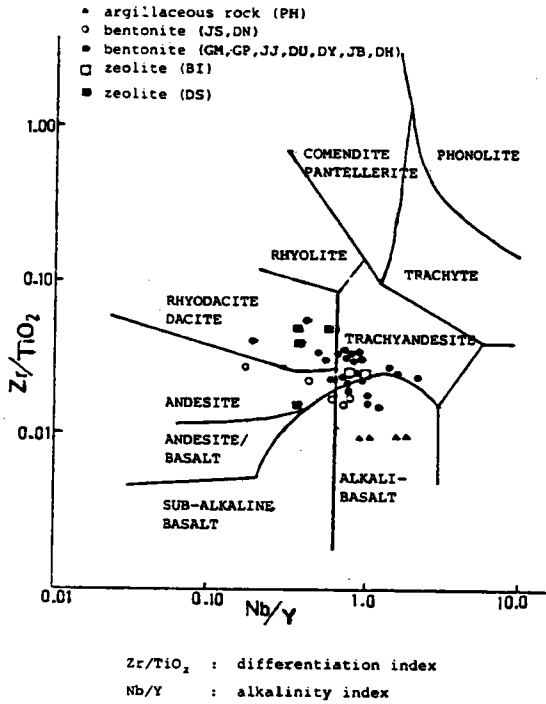


Fig. 16. Zr/TiO_2 - Nb/Y diagram showing the delimited fields for Pohang argillaceous rocks, bentonites and zeolites including surrounding rocks (Winchester, 1977).

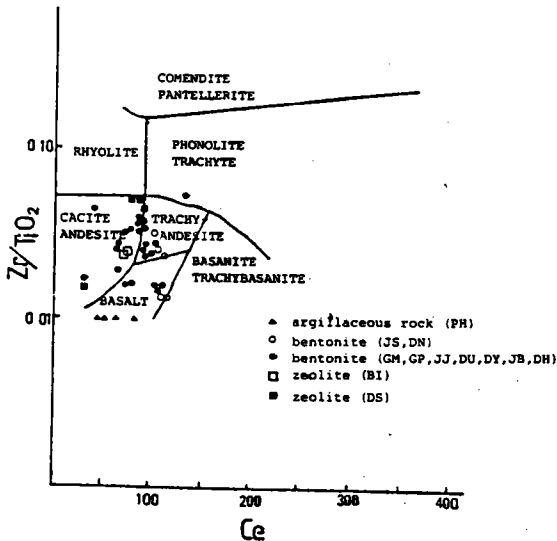


Fig. 17. Zr/TiO_2 - Ce diagram showing the delimited fields for Pohang argillaceous rocks, bentonites and zeolites including surrounding rocks (Winchester, 1977).

Nb/Y 로 특징지어지는 반면, dacite와 유문암은 높은 Zr/TiO_2 비와 낮은 Zr/Y 비값을 가진다(Fig. 16). 다른 염기성 암석과 같은 alkaline-basic 암

석은 낮은 Zr/TiO_2 비와 높은 Nb/Y 비를 가진다. 염기성 분별체는 높은 Zr/TiO_2 와 높은 Nb/Y 비를 가진다. 또한 Zr/TiO_2 와 Ce 를 이용한 Fig.17도 일반적인 화산암류를 구분하는데 이용할 수 있다²⁾.

이러한 그림으로부터 판단할 때, 포항 점토질 암석(PH)은 염기성 현무암으로부터 유래되었으며 포항-연일 지역 JS(장성배기)와 DN(등념)의 bentonite는 안산암 혹은 현무암기원이다. 이외의 포항-연일, 감포-하서지역의 bentonite와 zeolite는 안산암, dacite와 조면암의 변질로부터 생성되었을 것이다.

결 론

포항-연일-감포지역의 점토광물과 주변모암의 물리적 및 지구화학적 특성에 대한 연구 결론은 다음과 같다.

(1) 포항지역 점토질 암석은 열팽창 실험을 통해 경량골재로서의 사용가능성을 보여주었다. 경량골재로의 이용을 위한 열처리실험의 최적조건은 1200-1250℃를 20분간 유지하는 것이다. 열팽창이 발생한 점토질암석과 발생하지 않은 점토질암석사이의 화학조성의 차이는 규명키 어렵다.

(2) 열팽창특성은 광물조성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 경량골재로 적당한 점토질 암석의 주성분 광물은 kaolinite이다. bentonite의 주성분 광물은 montmorillonite와 소량의 kaolinite이며 zeolite의 주성분 광물은 clinoptilolite이다. 소성지수 측정결과로부터 포항지역 점토질암석은 kaolinite 영역에 속하며 bentonite는 Ca계 montmorillonite 영역에 속함을 알 수 있다. 그러나 zeolite는 뚜렷한 특징을 보이지 않는다.

(3) 점토질암석과 그 이외의 bentonite 및 zeolite 사이의 Sr, Cu, V, Li과 La의 함량에는 차이가 있다. 또 C, H 및 N의 함량에도 차이가 발견된다. bentonite는 특히 Fe-Ta-Co-V-Ti, Ca-La-Sr-Ce, K-Li과 Zr-Y이 양호한 상관관계를 갖는다.

(4) Ti, Zr, Nb, Y, Ce등과 같은 원소의 함량과 함량비로부터 포항지역 점토질 암석은 염기성 현무암기원이며, 장성배기와 등념 광산도 현무암기원임을 알 수 있다. 그리고 나머지 bentonite 및 zeolite는 안산암기원이다.

(5) 화학분석결과로부터 갈평광산의 모암인 GP-2에서 비교적 순수한 bentonite인 GP-10로 갈수록 Na와 K가 감소하는 반면 Fe, Ca, Mg, Mn과 P의 함량은 상대적으로 증가한다. 미량원소에 있어서 Sr, La, Li, Co, Cr과 Ce등의 함량은 상대적으로 증가하나 Cu는 감소하며 Zr, Y, V의 함량은 거의 변화가 없다.

사 사

본 연구는 1986년도 한국과학재단 목적기초 연구과제인 '비금속 광물자원의 탐사·개발 및 활용에 관한 종합적 연구'의 일부로서 연구비를 지원해준 과학재단에 감사드린다.

참 고 문 헌

- 1) Bain, J. A., A plasticity as an aid to the identification and assessment of industrial clays : clay Miner., **18**, 33-47(1971).
- 2) Winchester, J. A. and Floyd, P. A., Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products by immobile elements ; *Chem. Geol.*, **20**, 325-343 (1977).
- 3) Grim, R. E. and Guven, N., Bentonite, Elsevier, 412(1978).
- 4) Grosh, W. A. and Hamlin, H. P., Lightweight aggregates—expansion properties of clays, shales, and argillites of Minnesota : *U.S. Bureau Mines Rept. Inv.* **6313**, 30(1963).
- 5) Sweeney, J. W. and Hamlin, H. P., Lightweight aggregates—expansion properties of selected

- Illinois shales and clays : *U.S. Bureau Mines Rept. Inv.* **6614**, 34(1965).
- 6) 문희수 · 유장한 · 김종환, 3기층 분포지역의 벤토나이트 및 불석광상에 대한 광물 광상학적 연구 : 한국동력자원연구소 비금속광상조사연구(1), 73(1986).
- 7) 전용원 · 이철규, 국내 제 3기층에 산출되는 벤토나이트의 지구화학적 및 공학적 특성에 관한 연구 : 대한광산학회지, **23**, 97-106(1986).
- 8) 전용원, 우리나라 경량골재 원료자원의 개발활용에 관한 연구 : 대한광산학회지, **14**, 221-229(1977).
- 9) 백환조 · 전효택, 국내 제 3기층 점토질 암석의 열팽창 특성 : 대한광산학회지, **23**, 151-160 (1986).
- 10) 문희수, 불석 및 벤토나이트 광상 : 김옥준 교수 정년퇴임기념 한국의 지질과 광물자원, 연세대학교 지질학과동문회(1982).
- 11) Brown, E. T. (ed.), Rock characterization testing and monitoring (ISRM suggested methods) : McGraw-Hill, 596(1981).
- 12) Grim, R. E., Clay mineralogy : McGraw-Hill, 596(1968).
- 13) Grim, R. E., Applied clay mineralogy : McGraw-Hill, 20-37(1962).
- 14) Bell, F. G., Engineering properties of soils and rocks : Butterworth, 149(1981).
- 15) Hallberg, J. A., A geochemical aid to igneous rock type identification in deeply weathered terrain : *Jour. of Geochem. Explor.*, **20**, 1-8 (1984).