

성산광산과 범수광산에서 산출되는 토수다이트의 광물학적 특성

Mineralogical Characteristics of Tosudites from the Sungsan and Bubsso Mines, Korea

조현구(Hyen Goo Cho)* · 김원사(Won-Sa Kim)**

*충남대학교 지질학과 Post-Doc. 과정
(Post-Doc. Course, Department of Geology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea)

**충남대학교 지질학과
(Department of Geology, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea)

요약 : 성산광산과 범수광산에서 산출되는 토수다이트의 광물학적 특성을 X선회절분석, 화학분석 및 전자현미경분석에 의하여 수행한 후, 이들을 비교 연구하였다.

두 광산에서 토수다이트는 백악기의 화산쇄설성암이 열수변질작용을 받아 형성된 광물로서, 미정질의 석영, 디카이트, 일라이트/스멕타이트 또는 운모/스멕타이트 혼합층광물과 함께 산출된다. 토수다이트는 극미립의 엽편상집합체로서 발견되며, 입자의 크기는 성산토수다이트가 범수토수다이트 보다 더 크다. X선회절분석 결과는 토수다이트가 이팔면체형 스멕타이트와 이팔면체형 녹니석이 1:1로 규칙적으로 혼합층을 이루는 광물임을 지시한다. 범수토수다이트는 성산토수다이트에 비하여(00 ℓ) 회절선의 수가 더 많으며, 적층순서가 더 규칙적이다. 화학분석 결과, 토수다이트는 리튬을 포함하며, 바이델라이트형 스멕타이트와 돈바사이트의 혼합층광물이며, 층간이온은 칼륨이 주를 이루며, 쿠파이트 성분이 녹니석층 내에 약간 존재한다는 것이 밝혀졌다. 범수토수다이트는 성산토수다이트 보다 사면체자리에 더 많은 Al을, 팔면체자리에는 더 적은 Al을 가지며, 층간이온으로 더 많은 Ca를 가지고 있다.

토수다이트는 백운모에서 일라이트/스멕타이트나 운모/스멕타이트 혼합층광물로 변질되는 중간 단계의 산물로서 형성된 것으로 생각되며, 형성 온도는 100 °C부터 300~480 °C 범위인 것으로 추정된다. 열수변질을 일으킨 열수용액은 산성이고, 열수용액 내 Si와 Al의 농도는 높았고, K의 농도는 낮았던 것으로 생각된다.

ABSTRACT : Mineralogical characteristics of tosudite from the Sungsan and Bubsso mines were studied and correlated using X-ray diffraction analysis, chemical analysis and electron microscopy.

Tosudite occurs as an alteration product of Cretaceous volcanoclastic rocks in both mines. It is associated with microcrystalline quartz, dickite, illite/smectite or mica/smectite mixed-layer mineral. It forms cryptocrystalline aggregates with flaky habit. XRD analysis suggests that tosudite is an 1:1 regularly interstratified dioctahedral smectite/dioctahedral chlorite. Bubsso tosudite has more(00 ℓ) reflections and more periodic stacking sequence than Syngsan tosudite. Chemical analysis shows that tosudite is a Li-bearing aluminous 1:1 regularly interstratified mineral composed of K-bedellite and donbassite. Cookeite component may be present in the chlorite layer. Bubsso tosudite is more Al in tetrahedral site and Ca in interlayer, but less Al in octahedral site than Sugsan tosudite.

Tosudite may be formed as the intermediate alteration products, forming after muscovite and before illite/smectite or mica/smectite, with the range from 100 °C to 360~480 °C. The

hydrothermal solution forming tosudite may be acidic solution with high activities of Si and Al, but low activity of K.

서 언

토수다이트(tosudite)는 녹니석과 스�멕타이트가 1:1로 규칙적으로 혼합층을 이루고 있는 점토광물이다. 이 광물은 1954년 Sudo et al.에 의하여 저면간격(basal spacing)이 아주 큰(약 30Å) 광물로 처음 보고된 후, Frank-Kamenetskii et.al.에 의하여 토수다이트로 명명되었다(Frank-Kamenetskii et al., 1965). 이 광물의 연구 초기에는 일본의 구로코(Kuroko), 로세키(Roseki) 및 도세키(Doseki) 광장에서 그 산출이 주로 보고 연구되었지만(Mitsuda, 1957; Hayashi, 1961; kanaoka, 1968; Shimoda, 1969, 1978; Ichikawa and shimoda, 1976), 근래에 이르러 유럽과 미국에서도 자주 보고되고 있다(Brwon et al., 1974; Maksimovic and Brindley, 1980; Creech et al., 1986; Foord et al., 1986; Merceron et al., 1988).

많은 연구자들에 의하여 보고된 토수다이트는 광물학적 성질이 상당히 다양하므로, 점토광물학회 명칭위원회(The Clay Minerals Society Nomenclature committee)에서는 용어의 혼란을 피하기 위하여, 1) 녹니석과 스�멕타이트가 1:1로 규칙적으로 혼합층을 이루며, 평균 2팔면체형(dioctahedral)이며, 2) d(060) 값이 1.49~1.506Å인 혼합층광물에 관하여 토수다이트로 명명할 것을 추천하였다(Bailey et al., 1982). 많은 수의 토수다이트는 리튬(Li)을 함유하고 있으며(Brwon et al., 1974; Nishiyama et al., 1975; Merceron et al., 1968), 간혹 Cr을 포함하고 있는 것도 있다(Maksimovic and Brindley, 1980).

현재까지 국내에서 토수다이트가 산출되는 것으로 알려진 광산은 강원도 영월의 상동광산(Choi, 1981), 경북 청송의 법수광산(황진연, 1989), 전남 해남의 성산광산(Cho, 1990, 1991), 경남 밀양의 밀양광산(Kim 1991; Kim et al., 1992) 및 경기 안성의 안성광산 등이다. 이번 연구에서는 성산광산과 법수광산에서 산출되는 토수다이트에 관한 광물학적 특징을 밝히고, 그들의 특성을 비교 검토하였다. 성산광산은 노천 및 갭내 채굴을 통하여

월 5,000톤 정도의 납석 및 도석을 생산하는 광산이고, 법수광산은 주로 갭내 채굴을 통하여 월 300톤 정도의 도석을 생산하는 광산이다. 두 광산은 모두 중생대 백악기의 경상계 상부의 화산쇄설성 퇴적암류와 화산암류의 열수변질에 의하여 형성된 광산이다(문희수, 1975; 황진연, 1989; 조현구, 1990). 토수다이트의 광물학적 특성 외에 이 광물의 성인에 대해서도 간단하게 고찰하였다.

연구방법

성산광산과 법수광산에서 채취한 시료에 대하여 X선회절분석을 실시하여 토수다이트를 다량 함유하고 있는 시료를 선정하였다. 토수다이트를 많이 함유하고 있는 시료는 두 광산의 경우 모두 품질이 아주 좋은 광석으로 판매되고 있다. 토수다이트를 다량 함유하고 있는 시료로부터 침전법에 의하여 2 μ m 이하의 점토시료를 분리하여, 정밀한 X선회절분석, 화학분석 및 전자현미경분석을 실시하였다.

분리된 점토시료를 정향시편(preferred-oriented section)을 만들어, 1) 에틸렌글리콜(ethylene glycol)포화, 2) 글리세롤(glycerol) 포화, 3) 110 °C, 300 °C, 500 °C 및 550°C에서 3시간동안 가열 처리를 한 후, X선회절분석(Rigaku Rad-3C 회절분석기)을 실시하여 저면간격의 변화를 관찰하였다. 실험의 오차를 줄이기 위하여 3번씩 X-선회절분석을 실시한 후, 평균값을 사용하였다. 토수다이트의 X선 회절선은 Reynolds에 의하여 개발된 NEWMOD 프로그램을 이용하여 계산된 회절선과 비교하였다(Reynolds, 1985). d(060) 값은 비정향시편(randomly oriented section)을 만들어 step scan에 의하여 정확하게 측정하였다.

토수다이트의 화학성분은 전자현미경분석기(JEOL Superprobe 733)를 사용하여 측정하였다. 실험조건은 가속전압 15kV, 시료전류 10nA, 전자빔의 직경 5 μ m로 하였다. 리튬의 함량은 거의 순수하게 분리된 시료를 이용하여, 유도쌍 플라스마 분광분석기(ICP-MS; Inductively Coupled Plasma Mass

Spectrometer)에 의하여 구하였다.

토수다이트의 형태와 조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JEOL Superprobe 733)과 투과전자현미경(Phillips CM 20) 관찰을 실시하였다.

결 과

산출상태

성산납석광상은 백악기의 황산용회암층 내 유문암질용회암이 열수변질을 받아서 형성된 광상이다(문희수, 1975; 조현구, 1990). 납석은 주로 덕카이트와 미정질 석영으로 구성되며, 명반석이 포함된 경우도 있다. 토수다이트는 납석의 주구성

광물은 아니지만, 토수다이트를 다량 함유하는 광석은 백점으로 불리워지고 있다. 이 광물은 열수변질된 유문암질용회암 내에서 덕카이트, 일라이트/스멕타이트 혼합층 광물과 함께 산출되며, 모암 내의 작은 공동을 석영이나 나크라이트와 함께 충전하기도 한다(Fig. 1A). 편광현미경 하에서 토수다이트는 극미립의 엽편상집합체로서 관찰되며, 간혹 석영을 교대하는 경우도 보인다. 주사전자현미경으로 관찰할 경우, 토수다이트는 5~10 μm 정도의 작은 엽편상 입자로 구성된 것임을 알 수 있으며, 엽편상 입자는 약간 휘어져 있다. 투과전자현미경으로 관찰할 경우, 토수다이트는 결정의 윤곽이 불규칙한 판상체로 보인다(Fig. 1B).

범수도석광상의 모암은 백악기의 유문암과 주

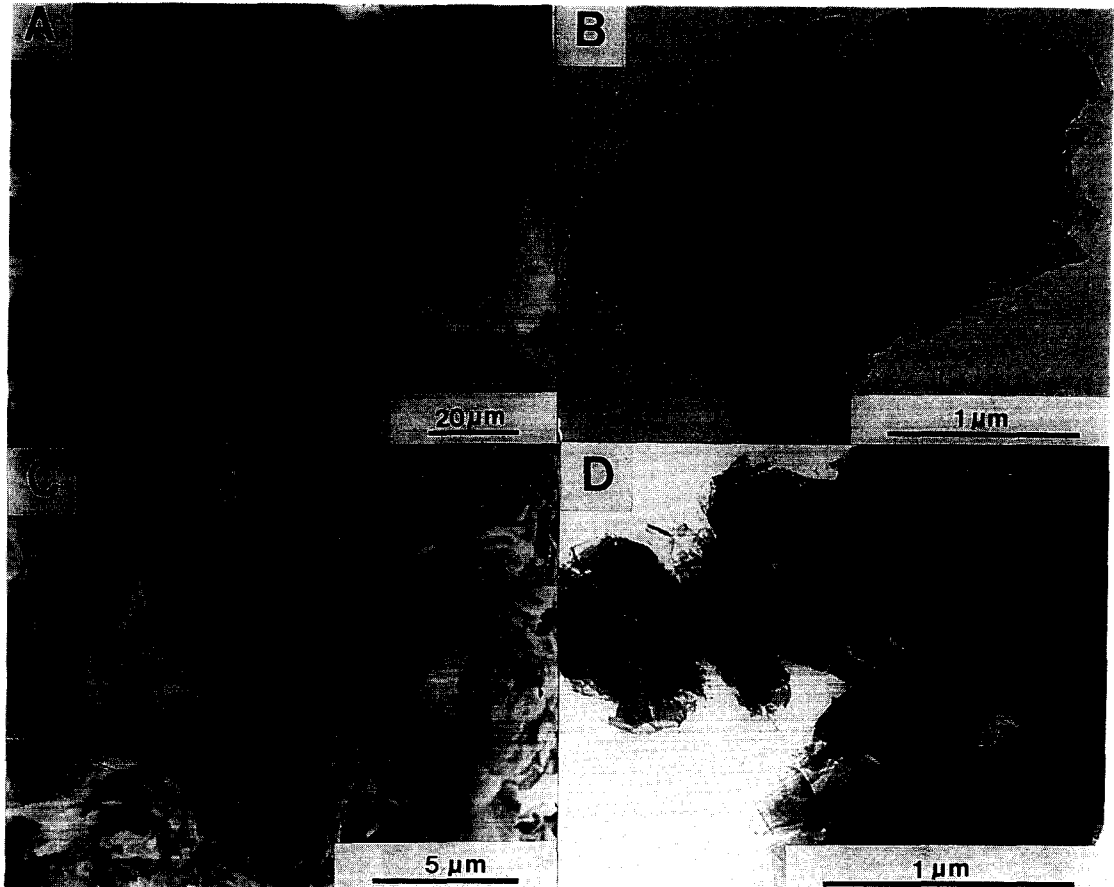


Fig. 1. Electron microphotographs of tosudite. A. SEM photograph of cavity-filling tosudite (Ts) and quartz (q) from the sungsan mine. Tosudite shows curled flaky habit. B. TEM photograph of tosudite from the Sungsan mine. Tosudite is composed of thin plates with irregular border. C. SEM photograph of tosudite from the Bubsoo mine. Tosudite consists of aggregates of thin flakes. D. TEM photograph of platy tosudite from the Bubsoo mine.

왕산화산암류(청소 도록의 경우 각력질안산암으로 기재)에 속하는 용결응회암이다(이흥규와 홍승호, 1973; 황진연, 1989). 용결응회암과 유문암은 동원기원으로 생각되며, 대부분 사장석, 석영, 백운모, 녹니석으로 구성되어 있다. 사장석은 심하게 견운모화 되어 있다. 도석은 미정질의 석영, 덕카이트, 운모/스펙타이트 혼합층광물, 토수다이트로 구성되어 있다. 열수변질작용이 진행됨에 따라 모암의 사장석, 녹니석, 백운모가 현저히 감소하는 것으로 보아, 도석을 구성하는 점토광물들은 모암 내 이들 광물이 변질되어 형성된 것으로 생각된다. 토수다이트는 극미립의 엽편상 집합체로서 산출되는데 전자현미경 하에서 입자 모양은 성산토수다이트와 거의 유사하다(Fig. 1 C와 D). 입자의 크기는 대체로 1~2 μm 정도로서, 성산토수다이트에 비하여 훨씬 작다.

X선회절분석

범수광산의 토수다이트를 여러 가지 방법에 의하여 처리한 후 X선 회절분석 한 결과는 Table 1 과 같다. 자연상태에서 건조시킨 경우, d(001)과 d(002)는 29.7Å과 14.7Å을 가지며, 매우 규칙적인(00 ℓ)회절선이 아주 잘 나타난다(Fig. 2). d(001)과 d(002)는 에틸렌글리콜 처리 후 31.0Å과 15.4Å으로, 글리세롤 처리 후에는 31.9Å과 15.9Å으로 각각 팽창한다. 그러나 이들은 110 °C로 가열할 경우 29.0Å과 14.4Å으로, 300 °C에서는 27.9Å과 13.8Å으로, 500 °C와 550 °C에서는 23.3Å과 11.9Å으로 수축된다. 또한 d(060) 값이 1.490Å을 가지는데, 이것은 이 광물이 2팔면체구조를 가짐을 지시해 준다.

이상과 같은 X선회절선들은 이 광물이 2팔면체형의 1:1 규칙형 녹니석/스펙타이트 혼합층광물로 되어 있음을 가리킨다. 이런 사실은 Reynolds 프로그램(NEWMOD)을 이용하여 이론적으로 계산된 토수다이트(이팔면체형 스펙타이트와 돈바 사이트의 규칙 혼합층)의 X선회절선과 비교할 경우 더욱 확실히 입증된다.

성산광산의 토수다이트는 범수광산의 것과 비슷한 X선회절분석 결과를 보여준다. 단지 범수광

Table 1. XRD data of tosudite from Bubsoo and Sungsan mines after various treatments (unit: Å).

hkl	Bubsoo						Sungsan	
	A	B	C	D	E	F	G	A
001	29.7	31.0	31.9	29.0	27.9	23.3	23.3	29.3
002	14.7	15.4	15.9	14.4	13.8	11.9	11.9	14.2
003	9.8			9.6	9.2			9.5
004	7.3	7.7	8.0	7.3	7.2	5.9	5.9	
						5.02	5.02	
005	5.86			5.74	5.54	4.71	4.73	5.71
						4.49	4.49	
006	4.89	5.15	5.29	4.85	4.81			4.78
007	4.17	4.42	4.55					
008	3.66	3.86		3.62		2.93	2.95	
009	3.26	3.44	3.52	3.24	2.92			
0010	2.93	3.08	3.18	2.91	2.64			2.85
0011		2.81	2.87					
Mean(00 ℓ)	29.35							28.66
CV*	0.49							1.15
060	1.490							1.492

A, air-dry; B, ethylene glycol saturation; C, glycerol saturation; D, heated at 110°C for 3 hrs; E, heated at 300°C for 3 hrs; F, heated at 500°C for 3 hrs; G, heated at 550°C for 3 hrs. *CV, Coefficient of Variation (Bailey et al., 1982).

산에 비하여(00 ℓ) 회절선의 수가 적으며, d(00 ℓ) 값이 약간씩 적은 차이점을 보이고 있다(Table 1). (00 ℓ)회절선의 규칙성과 주기성을 지시하는 변화 계수(CV, Coefficient of Variation, Bailey et al., 1982)가 성산광산의 경우 1.15%이고, 범수광산은 0.49%이다. 이것은 범수토수다이트가 성산토수다이트에 비하여 (00 ℓ)회절선들이 더 규칙성이 있음을 나타낸다. 즉, 적층순서(stack sequence)가 더 주기적임을 지시한다(Moore and Reynolds, 1989).

화학분석

Table 2는 성산광산과 범수광산의 토수다이트의 화학분석 결과를 보여준다. 두 광산의 토수다이트는 비슷한 화학조성을 가지고 있으며, 상당한 양의 리튬을 포함하며, Fe₂O₃와 MgO의 양은 극히 적다. 리튬은 녹니석 내 깃사이트시트(gibbsite sheet) 내에 존재하는 것으로 여겨진다(Nishiyama et al., 1975; Ichikawa and Shimoda, 1976).

산소수 50을 기준으로 계산된 구조식은 다음과 같다.

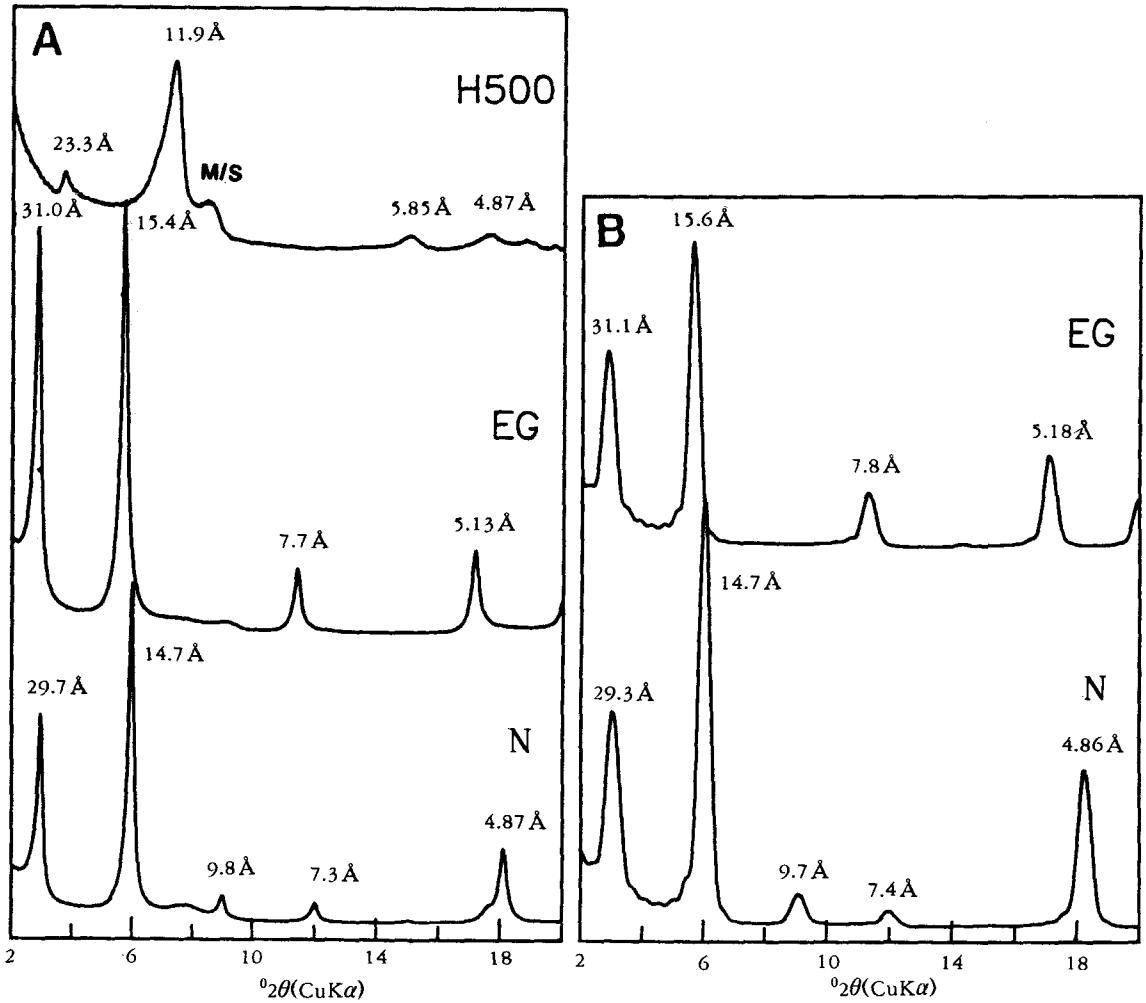


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of tosudite. A. XRD patters of Bubsoo tosudite. N, air dry; EG, ethylene glycol saturation; H500, heated at 500°C. B. Calculated XRD patterns of tosudite(regular interstratification of donbassite and dioctahedral smectite) using the NEWMOD program(Reynolds, 1985).

성산토수다이트 ;

층간이온 : $K_{0.82}Na_{0.04}Ca_{0.07} + nH_2O$

기사이트시트 : $Li_{0.55}Mg_{0.10}Fe_{0.10}Al_{4.24}(OH)_{12}$

규산염층 : $Al_{8.00}(Si_{13.21}Al_{2.79})O_{40}(OH)_8$

범수토수다이트 ;

층간이온 : $K_{0.74}Na_{0.05}Ca_{0.19} + nH_2O$

기사이트시트 : $Li_{0.56}Mg_{0.06}Mn_{0.01}Fe_{0.10}Al_{3.95}(OH)_{12}$

규산염층 : $Al_{8.00}(Si_{13.90}Al_{2.10})O_{40}(OH)_8$

사면체시트 내 Si를 치환하는 Al의 수로 볼 때 이팔면체형 스멕타이트층은 성산광산의 경우 바

이델라이트형(beidellitic)에, 범수광산은 몬모릴로나이트형(montmorillonitic)에 가까운 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 팔면체시트를 구성하고 있는 양이온은 거의 대부분 Al이어서, 두 광산의 경우 모두 스멕타이트는 바이델라이트형에, 녹니석은 돈바사이트(donbassite)에 가까운 구조를 가지고 있음을 지시해준다. 그러나 리튬의 존재는 녹니석층에 돈바사이트 외에 쿠키이트(cookeite) 성분도 있음을 암시해 준다. 층간양이온 칼륨이 우세하지만, 범수광산의 경우 칼슘도 어느 정도 들어 있다.

Table 2. Chemical analysis of tosudite from Sungsan and Bubsso mines.

	Sungsan mine							Bubsso mine						
	1	2	3	4	5	6	AVG	1	2	3	4	5	6	AVG
SiO ₂	40.17	39.91	40.84	41.30	40.48	41.09	40.63	42.20	42.23	45.14	45.55	44.21	44.07	43.90
Al ₂ O ₃	38.61	39.06	37.09	39.83	39.58	41.02	39.20	38.57	39.98	36.67	36.81	36.62	37.10	37.63
TiO ₂	0.03	0.00	0.01	0.04	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.05	0.02
Fe ₂ O ₃ *	0.31	0.47	0.41	0.50	0.33	0.41	0.40	0.34	0.33	0.40	0.41	0.73	0.35	0.43
MgO	0.20	0.22	0.21	0.21	0.22	0.19	0.21	0.16	0.14	0.22	0.16	0.15	0.17	0.17
MnO	0.02	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.11	0.01	0.00	0.02	0.03
CaO	0.19	0.27	0.25	0.13	0.17	0.12	0.19	0.82	0.65	0.45	0.57	0.38	0.47	0.56
Na ₂ O	0.04	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.11	0.06	0.13	0.10	0.08	0.03	0.08
K ₂ O	2.22	1.97	3.42	1.51	1.51	1.21	1.97	2.61	1.50	3.00	1.62	1.28	1.03	1.84
Li ₂ O**							0.42							0.44
Total	81.79	81.98	82.30	83.60	82.39	84.19	83.13	84.82	84.98	86.16	85.25	83.47	83.31	85.10

Numbers of cations on the basis of 50 oxygens

Si	13.31	13.18	13.56	13.31	13.24	13.13	13.21	13.54	13.40	14.23	14.36	14.21	14.15	13.90
Al ^{IV}	2.69	2.82	2.44	2.69	2.76	2.87	2.79	2.46	2.60	1.77	1.64	1.79	1.85	2.10
∑Tet.	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
Al ^{VI}	12.38	12.39	12.08	12.44	12.49	12.57	12.24	12.12	12.36	11.86	12.03	12.09	12.20	11.95
Ti	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Fe ³⁺	0.08	0.12	0.10	0.12	0.08	0.10	0.10	0.08	0.08	0.10	0.10	0.18	0.08	0.10
Mg	0.10	0.11	0.10	0.10	0.11	0.09	0.10	0.08	0.07	0.10	0.07	0.07	0.08	0.08
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01
Li							0.55							0.56
∑Oct.	12.57	12.62	12.29	12.68	12.69	12.78	13.00	12.28	12.53	12.10	12.21	12.34	12.39	12.71
Ca	0.07	0.10	0.09	0.04	0.06	0.04	0.07	0.28	0.22	0.15	0.19	0.13	0.16	0.19
Na	0.03	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.07	0.04	0.08	0.06	0.05	0.02	0.05
K	0.94	0.83	1.45	0.62	0.63	0.49	0.82	1.07	0.61	1.20	0.65	0.52	0.42	0.74
∑charge	1.10	1.07	1.67	0.75	0.79	0.62	0.99	1.70	1.08	1.59	1.09	0.84	0.76	1.17

* Total Fe as Fe₂O₃. ** Li₂O determined by ICP-MS.

토수다이트를 SiO₂-Al₂O₃-MgO 삼각다이하그램에 표시할 경우(Fig. 3), 성산토수다이트는 돈바사이트와 바이텔라이트로 구성된 가상적인 토수다이트 부근에 표시되지만, 범수토수다이트는 쿠파이트와 바이텔라이트로 구성된 토수다이트 부근에 투영된다.

Shimoda(1978)는 토수다이트의 경우 돈바사이트와 쿠파이트 사이에 연속고용체계열이 존재할 가능성이 있음을 제시하였다. 또 Merceron et al.(1988)은 토수다이트 내 녹니석층이 돈바사이트-쿠파이트 고용체를 형성할 경우 리튬의 함량은 Fig. 4의 B선

을 따라 분포할 것이라고 예상하였다. 지금까지 보고된 토수다이트 중, (Fe+Mg)의 양이 적은 것은 B선을 따라 분포하지만, (Fe+Mg)의 양이 많은 것은 이 선에서 상당히 벗어난다. 후자는 리튬을 포함하는 수도아이트(sudoite) 성분이 존재하기 때문일 것으로 간주된다. 성산광산과 범수광산의 토수다이트는 (Fe+Mg)의 양이 적기 때문에 B선을 따라 표시된다. 이것은 녹니석층 내에 수도아이트 성분은 거의 없음을 지시한다. 리튬의 함량만을 고려할 경우, 성산광산과 범수광산의 토수다이트는

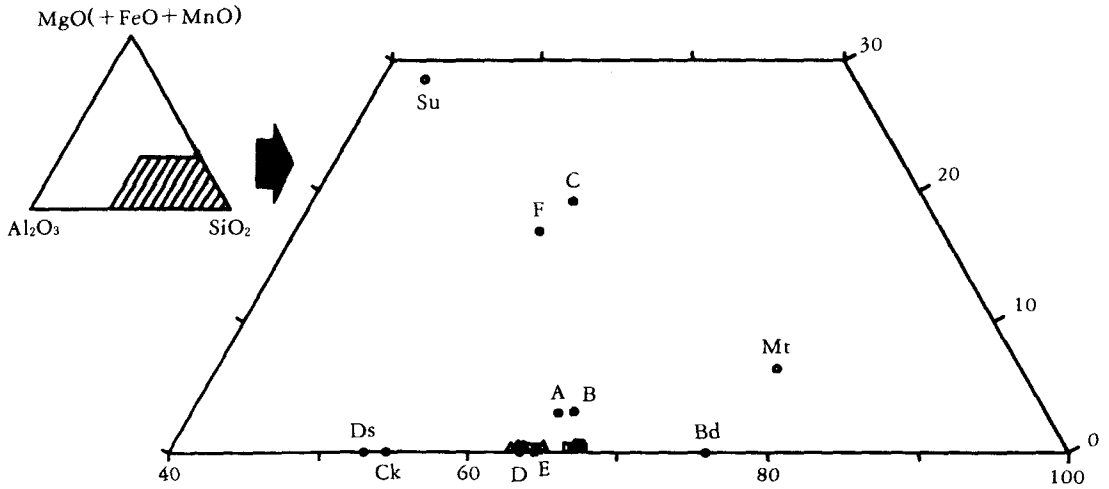


Fig. 3. Plot of mole% of SiO₂-Al₂O₃-MgO (+FeO+MnO) for tosudite and related minerals. Open circles: ideal dioctahedral smectites or dioctahedral chlorites (Bd, beidellite; Mt, montmorillonite; Ck, cookeite; Ds, donbassite; Su, sudoite). Closed circles: hypothetical tosudite between ideal dioctahedral smectite and dioctahedral chlorite (A, montmorillonite and donbassite; B, montmorillonite and cookeite; C, montmorillonite and sudoite; D, beidellite and donbassite; E, beidellite and cookeite; F, beidellite and sudoite). Triangles: tosudite from the Sungsan mine. Rectangles: tosudite from the Bubsoo mine.

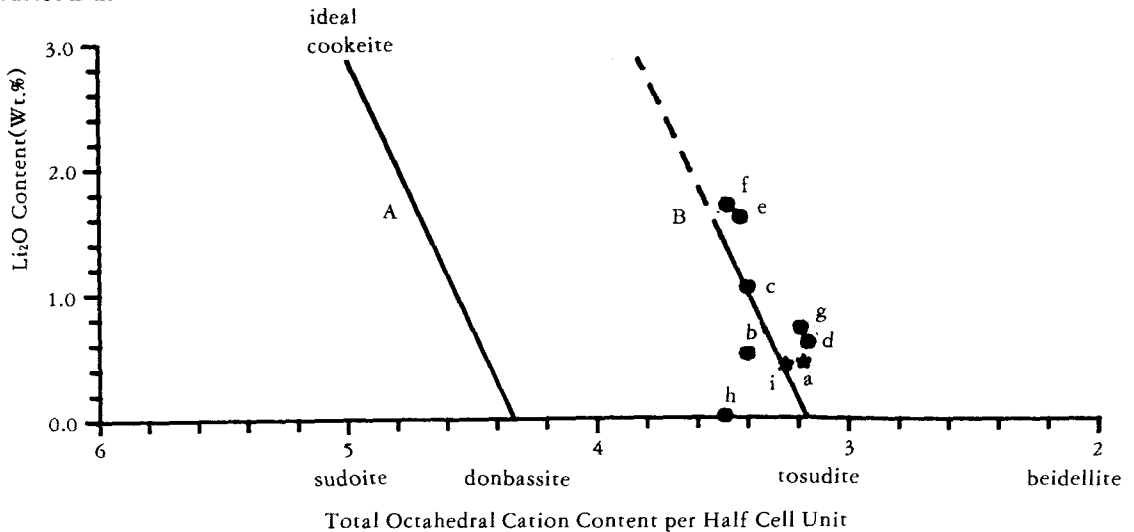


Fig. 4. Diagram showing the relationship between Li₂O and total octahedral cation content per half cell unit (after Merceron et al., 1988). Line A connects the ideal cookeite and ideal donbassite compositions. Line B connects the ideal tosudite composed of donbassite and beidellite and that of cookeite and beidellite. Analytical data on Li-bearing tosudites are given with their Mg+Fe cations per half cell unit. a, Bubsoo mine, Korea, Mg+Fe=0.05 (this study, 1993); b, Huy, Belgium, Mg+Fe=0.63 (Brown et al., 1974); c, Tooho, Japan, Mg+Fe=0.15 (Nishiyama et al., 1975); d, Hokuno, Japan, Mg+Fe=0.14 (Ichikawa and Shimoda, 1986); f, San Diego, USA, Mg+Fe=0.10 (Foord et al., 1986); g, Echassières, France, Mg+Fe=0.01 (Merceron et al., 1988); h, Makurazaki, Japan, Mg+Fe=0.85 (Kawano and Tomita, 1991); i, Sungsan mine, Korea, Mg+Fe=0.05 (this study, 1993).

녹니석 층 내에 쿠파이트 성분이 약 1/4정도 존재하는 것으로 고려된다.

상기한 화학분석치를 근거로 성산토수다이트와 법수토수다이트는 돈바사이트형의 녹니석과 바이델라이트형의 스펙타이트가 1:1로 혼합층을 이룬 토수다이트이며, 녹니석층내에 쿠파이트성분이 약 1/4 정도 존재하고, 층간이온은 K이 우세하다. 법수토수다이트는 성산토수다이트에 비하여 사면체 자리에 다소 많은 Al의 치환이 있고, 팔면체 자리에는 Al의 수가 더 적으며, 층간이온으로 Ca이 다소 많다.

고 찰

토수다이트의 형성에 대한 물리화학적 조건은 아직 완전하게 알려져 있지 않은 상태이다. Mastuda and Henmi(1973)는 불규칙 일라이트/스펙타이트 혼합층광물로부터 1kb의 수압과 360~480 °C의 조건에서 토수다이트를 합성하였으며, 480 °C 이상에서는 백운모로 변함을 관찰하였다. Ichikawa and Shimoda(1978)는 일라이트/스펙타이트 혼합층광물로부터 450 °C, 400 atm에서 토수다이트를 합성하였다. 또한 Velde(1985)는 백운모의 열수변질 산물로서 형성되는 토수다이트는 낮은 온도(<100 °C)에서 일라이트/스펙타이트 혼합층광물로 변화된다고 보고하였다. 이런 연구 결과는 토수다이트가 백운모로부터 일라이트/스펙타이트 혼합층광물로 변질되는 중간 단계의 산물이며, 토수다이트의 안정 온도는 100 °C와 450~480 °C 사이에 있음을 지시한다. 성산광산과 법수광산의 경우, 모암 내에 백운모가 존재하지만, 열수변질된 광석 내에서는 없거나 아주 소량으로 존재한다. 또한 토수다이트는 일라이트/스펙타이트 혼합층광물이나 운모/스펙타이트 혼합층광물과 밀접히 연관되어 산출되고, 백운모로부터 일라이트/스펙타이트 혼합층광물로 교대되는 양상이 관찰된다. 이러한 사실로 미루어 볼 때, 두 광산의 토수다이트는 백운모가 열수변질되어 형성된 것으로 생각된다.

Maksimovic and Brindley (1980)는 pH 감소에 의한 Si와 Al 농도의 증가가 토수다이트 형성에 필수적인 조건 중의 하나라고 제안하였다. Dudoig-

non et al. (1988)은 K-활동도의 감소와 Si-활동도의 증가에 의하여 합리튬 토수다이트가 형성될 수 있다고 제시하였다. 또한 Miyaji and Tsuzuki (1988)는 도석화가 진행됨에 따라 열수용액의 pH가 낮아진다고 하였다. 이런 연구 결과는 토수다이트를 형성한 열수용액은 대체로 산성이고, 열수용액 내 Si와 Al의 농도 증가 및 K 농도의 감소에 의하여 토수다이트가 형성됨을 지시한다.

법수광산과 성산광산에서 산출되는 토수다이트는 모두 리튬을 함유하고 있다. 이런 리튬을 함유하는 토수다이트의 형성에는 열수용액 내에 리튬의 존재가 필수적이다. 리튬의 공급원으로서 두 가지를 가정할 수 있다. 첫째는 열수용액이 모암과 반응하여 모암 내 리튬을 함유하는 광물을 용탈시켜 리튬을 가지는 것이며, 둘째는 원래 열수용액 내에 리튬이 존재하는 방법이다. 두 광산의 모암 내에는 리튬을 포함하는 광물이 없으므로, 리튬은 납석이나 도석을 형성시킨 원래의 열수용액 내에 포함되어 있었던 것으로 생각된다.

결 론

법수광산과 성산광산에서 산출되는 토수다이트에 대한 산출상태와 광물학적 특성을 비교하고, 그 형성에 관한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 토수다이트는 화산쇄설암의 열수변질에 의하여 형성된 것으로서, 미정질의 석영, 디카이트, 일라이트/스펙타이트 또는 운모/스펙타이트 혼합층광물과 함께 산출된다. 이 광물은 극미립의 엽편상집합체로서 발견되며, 성산토수다이트가 법수토수다이트에 비하여 입자의 크기가 더 크다.

2. X선회절분석 결과, 토수다이트는 규칙적 1:1 이팔면체형 스펙타이트/돈바사이트 혼합층광물이며, 법수토수다이트가 성산토수다이트보다 적층순서가 더 규칙적이다.

3. 화학분석 결과 토수다이트는 0.42~0.44%의 리튬을 포함하고 있으며, 스펙타이트층은 바이델라이트형에, 녹니석층은 돈바사이트형에 가까운 성분을 가지고 있다. 법수토수다이트는 성산토수다이트에 비하여 팔면체 자리에 Al의 양이 더 많고, 사면체 자리에는 Al의 양이 적으며, 층간이온은

로 칼슘을 더 많이 포함하고 있다.

4. 토수다이트는 백운모로부터 일라이트/스멕타이트 또는 운모/스멕타이트 혼합층광물로 변질되는 중간 단계의 산물로서 형성된 것으로 생각되며, 변질작용을 일으킨 열수용액은 pH가 낮고, Si와 Al의 활동도는 높고, K의 농도는 낮았던 것으로 추정된다.

사사: 이 연구는 한국과학재단의 1992년도 Post-Doc. 연수지원에 의하여 이루어졌다. 이러한 지원을 해준 동 재단에 대하여 깊은 감사를 드린다. 이 연구를 하는 동안 많은 조언과 실험실 사용을 허락하여 주신 서울대학교 김수진 교수님께 감사를 표하며, 전자현미분석과 주사전자현미경 관찰에 도움을 준 서울대학교 최현수 석사, 투과전자현미경 관찰에 도움을 준 서울대학교 신소재공동연구소의 맹기호 씨에게도 많은 고마움을 느낀다. 또 야외 및 갱내조사와 시료채취에 협력해 준 성산광산과 범수광산 관계자들에게 감사를 드린다.

참고문헌

- 문희수 (1975) 전남지역 명반석광상의 성인에 관한 연구. 광산지질, 8, 183~202.
- 이흥규, 홍승훈 (1973) 청송도폭, 1:50,000, 한국지질도. 국립지질광물연구소, 23p.
- 황진연 (1989) 경북 청송지역 도석광상에서 산출하는 점토광물, 광산지질, 22, 315~326.
- Bailey, S. W., Brindley, G. W., Kodama, H., and Martin, R. T. (1982) Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee for 1980~1981, nomenclature for regular interstratification. *Clays and Clay Minerals*, 30, 76~78.
- Brown, G., Bourguignon, P., and Thorez, J. (1974) A lithium-bearing aluminian regular mixed layer montmorillonite-chlorite from Huy, Belgium. *Clay Minerals*, 10, 135~144.
- Cho, H. G. (1990) Mineralogy of clays and their associated minerals in the Sungsan mine, Korea. Unpub. Ph. D. Thesis, Seoul Nat. Univ.
- Cho, H. G. (1991) Li-bearing tosudite from the Sungsan mine, Korea. *J. Mineral. Soc. Korea*, 4, 1~10.
- Choi, J. B. (1981) Mineralogy and genesis of tungsten ores and skarns in the Sangdong mine. Unpub. M. S. Thesis, Seoul Nat. Univ., 55p.
- Creach, M., Meunier, A., and Beaufort, D. (1986) Tosudite crystallization in the kaolinized granitic cupola of Montebras, Creuse, France. *Clay Minerals*, 21, 225~230.
- Dudoignon, P., Beaufort, D., and Meunier, A. (1988) Hydrothermal alteration and supergene alterations in the granitic cupola of Montebras, Creuse, France. *Clays and Clay Minerals*, 36, 505~520.
- Foord, E., Starkey, H., and Taggart, J. (1986) Mineralogy and paragenesis of pocket clays and associated minerals in complex granitic pegmatites, San Diego County, California. *Amer. Mineral.*, 71, 428-439.
- Frank-Kamenetskii, V. A., Logvinenko, N. V., and Drits, V. A. (1965) Tosudite—a new mineral, forming the mixed-layer phase in alushtite. In: *Proc. Int. Clay Conf.*, Stockholm, 1963, 2, 53-63.
- Hayashi, H. (1961) Mineralogical study on alteration products from altered aureole of some Kuroko deposits. *Mineral. J. Japan*, 5, 12~18.
- Ichikawa, A. and Shimoda, S. (1976) Tosudite from the Hokuno mine, Hokuno, Gifu Prefecture, Japan. *Clays and Clay Minerals*, 24, 142-148.
- Kanaoka, S. (1968) Long spacing clay minerals in Uebi stone from Ehime Prefecture and Izushi stone from Hyogo Prefecture. *J. Ceram. Assoc. Japan*, 11, 116-123.
- Kawano, M. and Tomita, K. (1991) Mineralogy and genesis of clays in postmagmatic alteration zones, Makurazaki volcanic area, Kagoshima Prefecture, Japan. *Clay and Clay Minerals*, 39, 597~608.
- Kim, S. J., Kim, J. J., and Choo, C. O. (1992) Mineralogy and genesis of hydrothermal deposits in the southeastern part of Korean Peninsula: (3)

- Miryang Napseok deposits. *J. Miner. Soc. Korea*, 5, 93~101.
- Kim, J. J. (1991) Mineralogy of clays and their associated minerals in the Miryang mine, Korea. Unpub. M. S. Thesis, Seoul Nat. Univ.
- Maksimovic, Z. and Brindley, G. W. (1980) Hydrothermal alteration of a serpentinite near Takovo, Yugoslavia, to chromium-bearing illite/smectite, kaolinite, tosudite, and halloysite. *Clays and Clay Minerals*, 28, 295~302.
- Matsuda, T. and Henmi, K. (1973) Hydrothermal behavior of an interstratified mineral from the mine of Ebara, Hyogo Prefecture, Japan. *J. Clay Sci. Soc. Japan*, 13, 87~94.
- Merceron, T., Inoue, A., Bouchet, A., and Meunier, A. (1988) Lithium-bearing donbassite and tosudite from Echassières, Massif Central, France. *Clays and Clay Minerals*, 36, 39~46.
- Mitsuda, T. (1957) Long spacing clay mineral from the Uku mine, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Mineral. J. Japan*, 2, 169~179.
- Miyaji, K. and Tsuzuki, Y. (1988) Hydrothermal alteration genetically related to the Mannen and Uebi pottery stone deposits in Tobe district, Ehime Prefecture. *J. Clay Sci. Soc. Japan*, 28, 183~199.
- Moore, D. M. and Reynolds, R. C., Jr. (1980) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, 332p.
- Nishiyama, T., Shimoda, S., Shimosaka, K., and Kanaoka, S. (1975) Lithium-bearing tosudite. *Clays and Clay Minerals*, 23, 337~342.
- Reynolds, R. C. (1985) Newmode, Computer Program for the Calculation of Mixed-Layered Clays. Publ. by author 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire.
- Shimoda, S. (1969) New data for tosudite. *Clays and Clay Minerals*, 17, 179~184.
- Shimoda, S. (1978) Interstratified minerals. In: Sudo, T. and Shimoda, S. (Editors) *Clays and Clay Minerals of Japan*. Elsevier, Amsterdam, 265~322.
- Sudo, T., Takahashi, H., and Matsui, H. (1954) A long spacing at about 30Å confirmed from a fire clay. *Nature*, 173, 261~262.
- Velde, B. (1985) *Clay Minerals: A Physico-Chemical Explanation of their Occurrence*. Elsevier, Amsterdam, 427p.