

## 산청지역 회장암내 단사녹니석의 풍화에 의한 녹니석/ 버미큘라이트 혼합층 광물 및 할로이사이트의 생성

### Formation of Mixed-layered Chlorite/Vermiculite and Halloysite from Clinochlore by Weathering in Anorthosite in the Sancheong District

정기영(Gi Young Jeong)\* · 김수진(Soo Jin Kim)\*\*

\*안동대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Andong National University, P. O. Box 203, Andong 760-600, Korea)

\*\*서울대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**요약** : 산청지역 회장암에 함유된 녹니석이 풍화되면서 겪는 광물학적, 조직학적, 화학적 변화를 X선 회절분석, 주사전자현미경 및 전자현미분석을 이용하여 연구하였다. 회장암에 함유된 녹색의 녹니석은 함철단사녹니석으로서 구조상 IIb형에 속한다. 단사녹니석은  $Fe^{2+}$ 의 산화와 층간 수화물층의 선택적인 용탈에 의해 버미큘라이트화하여 녹니석/버미큘라이트 규칙혼합층을 형성하며 이 광물은 별개의 버미큘라이트 단계를 거치지 않고 곧바로 할로이사이트로 풍화된다. 녹니석 패킷은 녹니석/버미큘라이트 규칙혼합층으로 변하면서 보다 얇은 패킷들로 갈라지며 할로이사이트화 과정에서는 큰 체적 증가와 함께 특징적인 부채 구조가 형성된다. 녹니석/버미큘라이트 규칙혼합층의 직접적인 할로이사이트화는 이 지역 회장암의 빠른 풍화속도에 기인한다.

**ABSTRACT** : Mineralogical, textural, and chemical changes of chlorite by weathering in anorthosite in the Sancheong district were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electron microprobe analysis. Chlorite in anorthosite corresponds to ferroan clinochlore with IIb structural type. It weathers firstly to regularly mixed-layered chlorite/vermiculite(C/V) and then, to halloysite without the intermediate stage of vermiculite. Clinochlore packet cleaves and transforms to several thin packets of C/V, which subsequently change to halloysite developing fan-shaped structures by large volume increase. Direct halloysitization of C/V is attributed to the rapid weathering of anorthosite.

## 서 언

각종 변성암에 혼한 조암광물인 녹니석은 지표 조건에 노출되면 불안정하게 되어 풍화작용을 겪게 된다. 일반적으로 녹니석은 녹니석/버미큘라이트 혼합층광물(C/V), 버미큘라이트, 스멕타이트를 거쳐 고령토 광물로 순차적으로 풍화되는 것으로 알려져 있다(Cho and Mermut, 1992; Barn-

hisel and Bertch, 1989; Proust et al., 1986; Rabenhorst et al., 1982; Ross and Kodama, 1976; Coffman and Fanning, 1975). 그러나 실제 이러한 순서를 모두 거치는 것은 아니며 그 지역의 기후조건, 모암의 종류, 풍화단면의 물리화학적 환경에 따라 그 순서와 생성광물의 종류는 다양하다. 더구나 녹니석 자체가 여러 가지 적층구조와 매우 복잡한 화학조성을 갖고 있기 때문에 더

욱 다양한 풍화양상을 보이게 된다. 이와 같은 측면에서 녹니석의 풍화작용은 광물학적 또 지화학적으로 매우 흥미로운 연구대상이라 할 수 있다. 그러나 K-장석, 사장석, 흑운모 등 보다 흔한 조암광물의 풍화작용에 관한 광범한 연구에 비하면 녹니석의 풍화에 관한 자세한 연구는 상대적으로 드문 편이다.

경남 하동-산청 지역에는 원생대의 회장암이 잔류풍화작용을 받아 형성된 고령토 광상이 분포하고 있다(Jeong, 1992). 고령토의 모암인 회장암은 90% 이상의 사장석으로 구성되어 있으며 그 외 각섬석을 비롯한 몇 종류의 유색 광물들이 10% 이하로 함유되어 있다. 유색광물들 중의 하나인 단사녹니석은 회장암이 광역적인 후퇴 변성작용을 받아서 생성된 변성광물이다(정지근과 이상만, 1986). 고령토의 성인에 관한 일련의 연구 과정에서 회장암에 소량 함유된 단사녹니석이 풍화가 진행됨에 따라 C/V와 고령토 광물로 순차적으로 변질됨이 관찰되었다. 본 논문에서는 풍화에 의한 회장암의 고령토화 작용시 단사녹니석이 겪는 광물, 조직 및 화학의 변화에 대해 논의하고자 한다.

## 실험방법

연구용 시료는 경남 산청군 금서면과 단성면 일대에 분포하는 고령토 광산에서 채취하였다. 녹니석을 함유한 신선한 회장암과 풍화산물들을 풍화 정도에 따라 체계적으로 채취하였으며 원 조직이 파괴되지 않도록 플라스틱병에 밀봉하여 주의하여 실험실로 운반하였다. 녹니석 및 녹니석 풍화산물의 동정을 위한 단체시료는 240-740 $\mu$ m 입도로 체질한 원시료 분말을 자력분리기를 이용하여 일차분리하고 실체현미경하에서 수선으로 최종 분리하였다. 분리된 시료는 보다 고운 분말로 파쇄한 후 정방위 시료와 무방위시료를 제작하여 Rigaku RAD3C X-선 회절분석기(XRD)로 광물조성을 분석하였다. 사용된 X-선은 35kV/20mA에서 발생한  $CuK\alpha$ 였다. 광물의 조직 관찰과 전자현미분석(EPMA)을 위해 조직이 보존된 원시료와 단체시료의 박편을 제작하였다. 박편은 진공하에서 시료에 Araldite 수지를 침투시켜 충

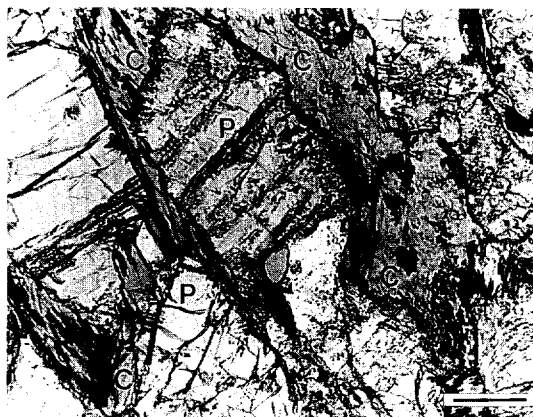


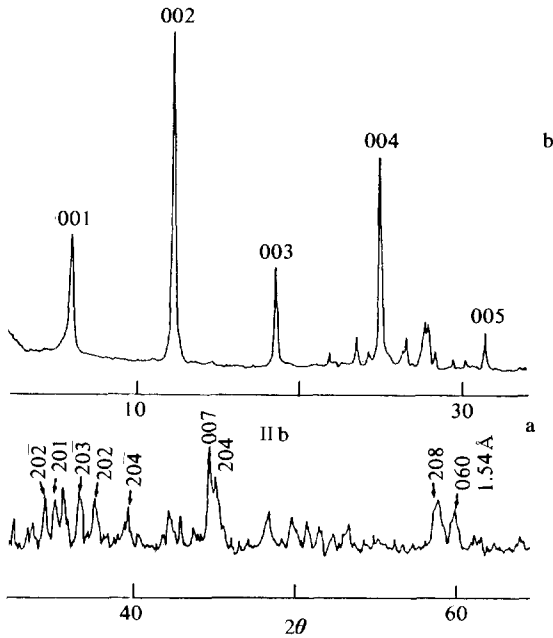
Fig. 1. Optical micrograph of chlorite (C) filling microfissures or replacing plagioclase (P) (open nicol). Scale bar=0.1mm.

분히 굳힌 후 제작하였으며 알루미늄 분말로 연마하였다. 조직관찰과 전자현미분석은 박편에 탄소를 진공증착시킨 후 JEOL JXA 733 Superprobe 기기를 이용하여 시행하였다. 조직은 가속전압 25kV에서 후방산란전자상(BEI)을 관찰하였으며 에너지분산 X-선(EDX) 분석기로 광물상을 정성적으로 감정하였다. EPMA에 의한 정량화학 분석은 가속전압 15kV, 빔전류 10nA, 빔직경 5 $\mu$ m의 조건에서 시행되었고 분석자료는 ZAF보정법으로 처리되었다.

## 결 과

### 단사녹니석

녹니석은 각섬석, 흑운모, 일메나이트, 녹염석, 조이사이트 등과 함께 압녹색의 반점 또는 얇은 층상의 집합체로 산출되는데 현미경하에서 연녹색을 띠며 주로 각섬석이나 사장석을 교대 또는 그 열극을 충전하고 있다(Fig. 1). 모암에서 분리한 시료의 무방위분말 XRD 패턴에 나타나는 전형적인 회절선들로 보아서 녹니석은 구조상 IIb 형에 속한다(Fig. 2a). 001 회절선에 대한 003 회절선의 강도비( $I_{003}/I_{001}$ )는 2:1 규산염층과 수산화물층의 팔면체 자리를 차지하는 원자의 분



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of chlorite. (a) Random powder. (b) Oriented powder. CuK $\alpha$  radiation. Other peaks are due to plagioclase.

포에 민감한 것으로 알려져 있다(Brown and Brindley, 1980). 정방위 시료에서 측정된  $I_{003}/I_{001}$ 는 0.70인데(Fig. 2b) Reynolds(1980)의 NEWMOD 프로그램을 이용하여 시물레이션을 시행한 결과 철 원자가 2:1 규산염층과 수산화물층 사이에 거의 균등하게 분포되어 있는 것으로 보인다.

Table 1에 주어진 EPMA 분석치와 구조식에 의하면 회장암에 함유된 녹색의 녹니석은 AIPEA의 분류상 합철단사녹니석(ferroan clinochlore)에 속한다(Bailey, 1980). 10개 분석치로부터 구한 평균 구조식은  $(Al_{2.60}Fe^{2+}_{4.23}Mg_{6.08}Mn_{0.04}Ti_{0.01})_{1.95}(Si_{5.47}Al_{2.53})_{8.00}O_{20}(OH)_{16}$  이다. 사면체 자리의 전하는 -2.53이며 팔면체 자리의 Al 함량은 사면체 자리와 거의 같다. 팔면체 자리 양이온의 총합은 거의 12에 가깝다.

**풍화산물**

**광물조성 :** 단사녹니석의 풍화산물은 고령토 내에서 중립질의 연녹색 가상으로 산출된다. 에틸렌

**Table 1.** Electron microprobe analyses of chlorite in anorthosite.

Sample Analysis No.	J89		B2		C5	
	2	7	1	5	21	31
SiO <sub>2</sub>	27.02	27.30	26.00	25.53	26.31	26.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.68	23.51	20.95	20.36	20.86	20.47
FeO*	22.98	21.54	18.70	21.03	24.50	21.79
MgO	15.88	15.57	16.10	14.98	16.52	15.99
MnO	1.26	1.64	0.28	0.19	0.22	0.15
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.09	0.01	0.01	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00
CaO	0.00	0.00	0.05	0.06	0.00	0.06
Total	89.86	89.65	82.15	82.16	88.50	84.89
Formulas on the basis of O <sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub>						
Si	5.476	5.504	5.639	5.620	5.462	5.620
Al(IV)	2.524	2.496	2.361	2.380	2.538	2.380
Sum	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al(VI)	2.895	3.092	2.996	2.902	2.566	2.769
Fe <sup>2+</sup>	3.896	3.633	3.393	3.870	4.252	3.889
Mg	4.798	4.680	5.204	4.926	5.112	5.088
Mn	0.216	0.279	0.051	0.036	0.038	0.027
Ti	0.000	0.000	0.014	0.001	0.002	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.013
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.001
Ca	0.000	0.000	0.011	0.013	0.000	0.014
Sum	11.804	11.684	11.669	11.738	11.986	11.809

\*Total Fe as FeO

글리콜 및 가열처리를 한 정방위 시료의 분말 XRD분석에 의하면 가상은 단사녹니석, 혼합층 광물 및 고령토 광물의 혼합체임을 알 수 있다(Fig. 3).

혼합층 광물은 처리하지 않은 시료의 31Å 조각자 회절선 및 이와 관련된 회절선들로 인지되며 에틸렌글리콜 처리시 31.6Å 정도로 거의 팽윤하지 않으나 550°C 가열시 수축되어 23Å과 12Å의 회절선들이 나타남으로 보아 혼합층 광물은 C/V로 해석된다. C/V 회절선들의 일부는 단사녹니석과 중첩되나 NEWMOD 프로그램을 이용한 대략적인 패턴 시물레이션에 의하면 C/V는 57%의 비미클라이트층과 43%의 녹니석층이 R1 방식의 규칙적인 호층을 이루고 있다. Table 2는 C/V의 EPMA 분석치와 O<sub>40</sub>(OH)<sub>20</sub>에 상당하는 구

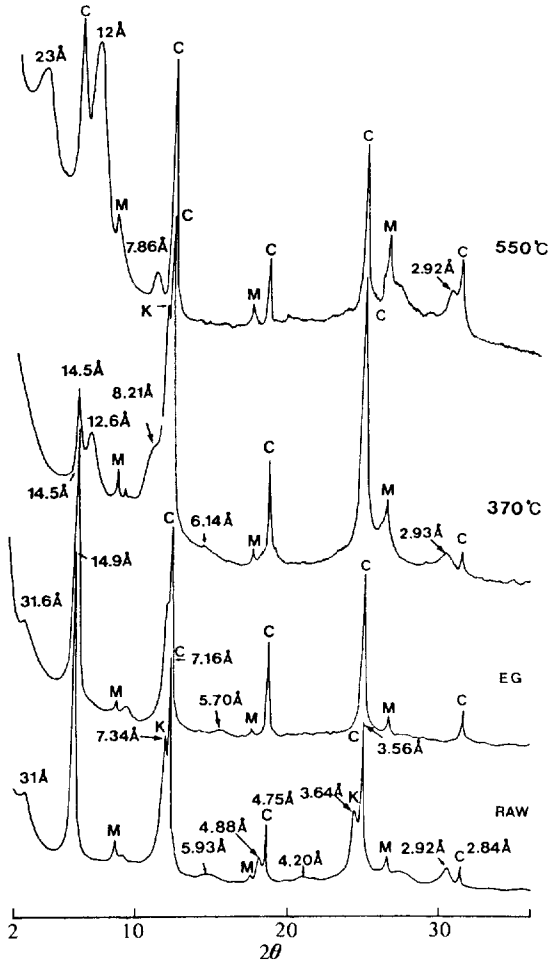


Fig. 3. Oriented powder X-ray diffraction patterns of the weathering products of clinocllore. C: clinocllore, M: muscovite, K: kaolin minerals. CuK $\alpha$  radiation.

조식이며 평균 구조식은  $K_{0.029}Na_{0.03}Ca_{0.12}(Al_{3.97}Fe^{2+}_{0.614}Mg_{8.08}Mn_{0.08}Ti_{0.01})_{18.46}(Si_{11.14}Al_{14.86})_{16}O_{40}(OH)_{20}$ 이다. 층간이온이 별도로 분석되지 않았으므로 이 구조식에서는 층간 Mg와 팔면체 자리의 Mg가 구별되어 있지 않다. 따라서 팔면체 자리에 있는 양이온의 합이 18을 초과하는 것은 Mg의 일부가 층간에 존재하기 때문이다.

단사육니석의 풍화산물로서 별개의 비미클라이트 또는 스멕타이트의 존재를 예측할 수 있다. 그러나 열처리한 시료의 XRD 패턴에서 관찰되는 미약한 10Å와 5Å 회절선을 처리하지 않은 시료의 것과 비교해 보면 이들은 비미클라이트나 스

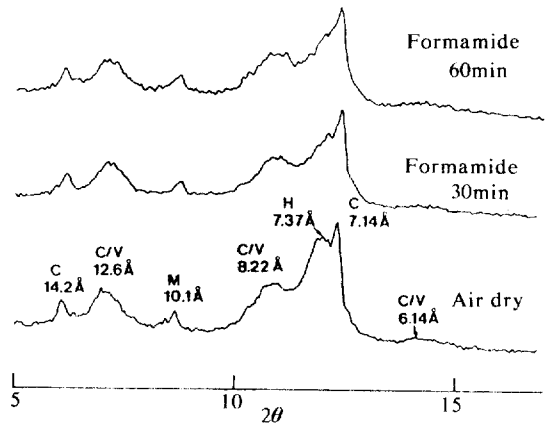
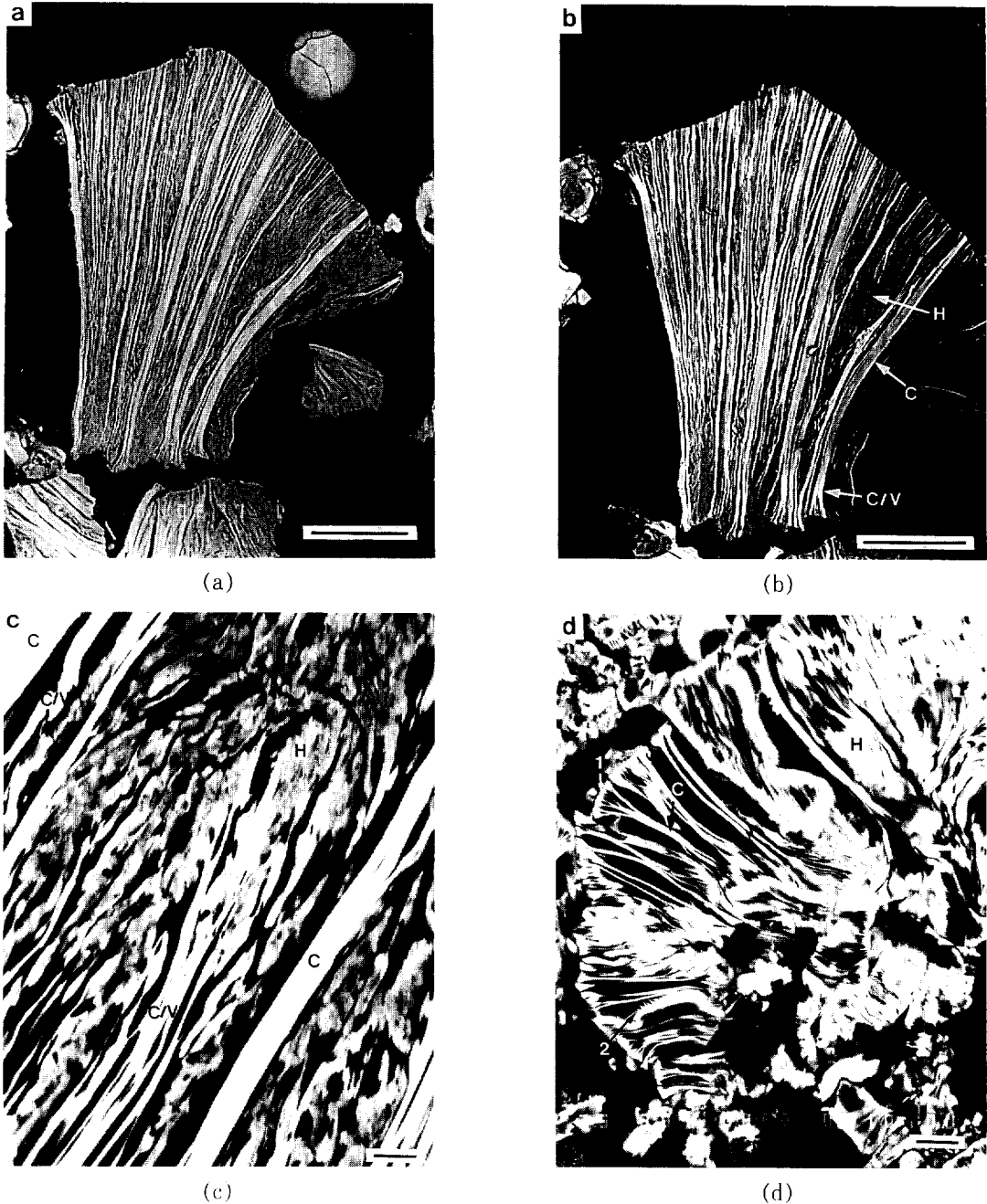


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of weathered clinocllore grain after formamide intercalation. C: clinocllore, C/V: mixed layered chlorite/vermiculite, M: muscovite, H: halloysite. CuK $\alpha$  radiation.

Table 2. Electron microprobe analyses and structural formulas of mixed-layered chlorite/vermiculite.

Sample Analysis No.	C5				Average
	23	25	28	36	
SiO <sub>2</sub>	28.55	28.25	28.84	28.06	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.54	17.90	20.41	18.89	
FeO*	19.81	18.06	18.07	19.40	
MgO	14.49	13.78	13.93	13.80	
MnO	0.35	0.28	0.23	0.20	
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.09	0.03	0.01	
K <sub>2</sub> O	0.06	0.10	0.07	0.02	
Na <sub>2</sub> O	0.03	0.04	0.05	0.03	
CaO	0.11	0.36	0.22	0.32	
Total	84.04	78.86	81.84	80.78	
Formulas based on O <sub>40</sub> (OH) <sub>20</sub>					
Si	10.996	11.333	11.074	11.153	11.139
Al(IV)	5.004	4.667	4.926	4.847	4.861
Sum	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000
Al(VI)	3.786	3.794	4.312	4.002	3.974
Fe <sup>2+</sup>	6.247	6.059	5.804	6.448	6.139
Mg	8.350	8.239	7.973	7.749	8.078
Mn	0.089	0.095	0.074	0.067	0.081
Ti	0.006	0.026	0.008	0.002	0.011
K	0.020	0.050	0.034	0.011	0.029
Na	0.038	0.032	0.037	0.022	0.032
Ca	0.096	0.156	0.092	0.136	0.120
Sum	18.632	18.451	18.334	18.437	18.464

\*Total Fe as FeO

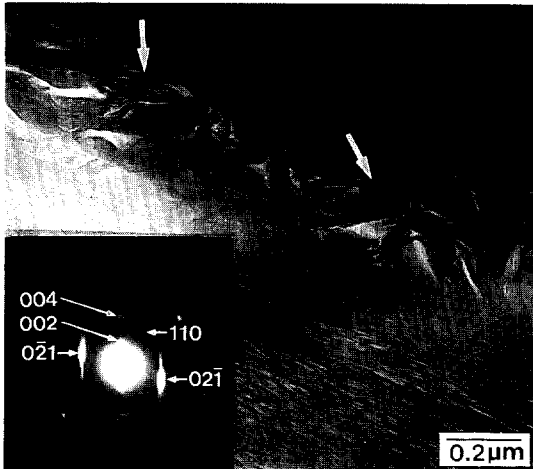


**Fig. 5.** Back-scattered electron images of the weathered clinochlore(thin section). **(a)** Moderately weathered clinochlore grain showing dense stack of clinochlore whose ends are cleaved and crinkles of halloysite aggregates. **(b)** The enhanced brightness of the mixed layered chlorite/vermiculite at the cleaved edges of dense clinochlore stacks after Cs-adsorption. **(c)** Enlarged view of the grain in **(a)**. **(d)** Highly weathered and expanded grain of clinochlore. Note the fan shaped structure at the cleaved edges of clinochlore stacks (arrow 1), the protuberances on the crumpled flakes (arrow 2), and free spaces between the stacks. C: clinochlore, C/V: mixed-layered chlorite-vermiculite, H: halloysite aggregates. Black: free spaces. Scale bar: **(a)** and **(b)** = 100  $\mu\text{m}$ , **(c)** and **(d)** = 10  $\mu\text{m}$ .

**Table 3.** Electron microprobe analyses of weathered clinocllore.

Sample	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C5	C13-2	C5	C5	C13-2	C5	C5	C5	
Analysis No.	9	1	18	10	7	4	11	7	20	8	9	6	21	22	
SiO <sub>2</sub>	23.45	25.45	26.58	28.48	33.44	36.67	39.30	42.87	41.70	40.31	43.32	43.66	44.08	43.84	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.45	20.93	20.34	22.32	25.81	31.25	30.55	35.74	33.90	33.13	34.90	33.78	36.44	34.90	
FeO*	22.93	21.33	20.41	18.06	17.18	8.75	6.93	7.58	5.60	5.51	4.32	3.42	1.62	2.59	
MgO	14.27	15.96	15.18	13.92	3.62	3.08	3.79	1.03	2.17	1.55	0.81	0.77	0.34	0.18	
MnO	0.23	0.29	0.18	0.25	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.11	0.08	0.09	0.02	0.03	0.02	0.03	0.00	0.00	0.03	0.18	0.27	0.06	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.05	0.05	0.04	0.00	0.00	0.03	0.61	0.58	0.85	
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.02	0.03	0.18	0.13	0.11	0.09	0.06	0.06	0.07	0.23	0.16	0.15	
CaO	0.02	0.07	0.29	0.36	0.50	0.51	0.30	0.04	0.19	0.29	0.06	0.61	0.14	0.17	
Total	83.43	84.14	83.08	83.57	80.82	80.47	81.05	87.42	83.61	80.87	83.58	83.27	83.63	82.75	
Formulas on the basis of 14 O															
Si	2.578	2.741	2.875	2.996	3.518	3.635	3.806	3.823	3.853	3.852	3.954	4.006	3.968	4.017	
Al	2.908	2.656	2.593	2.767	3.200	3.651	3.487	3.756	3.692	3.732	3.754	3.653	3.866	3.769	
Fe <sup>2+</sup>	2.108	1.920	1.847	1.589	1.512	0.725	0.561	0.565	0.432	0.440	0.330	0.262	0.122	0.199	
Mg	2.338	2.562	2.448	2.183	0.568	0.455	0.547	0.137	0.299	0.221	0.110	0.105	0.046	0.025	
Mn	0.021	0.027	0.016	0.022	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	
Ti	0.007	0.009	0.007	0.007	0.002	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.012	0.018	0.004	
K	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.006	0.006	0.005	0.000	0.000	0.003	0.971	0.067	0.101	
Na	0.004	0.000	0.004	0.006	0.037	0.025	0.021	0.016	0.011	0.011	0.012	0.041	0.028	0.027	
Ca	0.034	0.008	0.034	0.041	0.056	0.054	0.031	0.004	0.019	0.030	0.006	0.060	0.014	0.017	
Sum	9.962	9.923	9.824	9.620	8.898	8.553	8.462	8.307	8.306	8.287	8.175	8.212	8.128	8.15 8	

\*Total Fe as FeO



**Fig. 6.** Transmission electron micrograph of weathered clinocllore (thin section) showing the crinkles of halloysite (arrows). Selected area electron diffraction pattern (inset) of the crinkles is characteristic of 2-layer monoclinic halloysite.

백타이트가 수축되어 나타난 회절선이 아니라 단사녹니석에 섞여 있는 소량의 백운모 회절선임이 분명하며 버미큘라이트나 스멕타이트의 양은 극히 미미한 것으로 생각된다. 7.34 Å의 회절선이 550°C에서 사라짐은 이 회절선이 고령토 광물임을 지시한다. 이 고령토 광물이 할로이사이트 또는 캐올리나이트인지를 구별하기 위해 포름아미드 인터칼레이션 실험을 실시한 결과(Fig. 4), 고령토 광물의 7.34 Å 회절선의 강도가 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이 현상은 포름아미드-할로이사이트 복합체가 형성되었기 때문이며 고령토 광물의 대부분이 할로이사이트임을 지시한다 (Churchman et al., 1984). 그럼에도 단사녹니석의 7.14 Å 회절선이 저각도 쪽으로 끌리며 여전히 비대칭적인 모양을 하고 있다. 따라서 복합체를 형성하지 않는 캐올리나이트도 소량 존재하는 것으로 보인다.

**풍화조직 :** 주사전자현미경의 BEI로 관찰된 풍화된 녹색 단사녹니석 입자는 조밀한 적층상태를

보이는 보다 밝고 곱은 부분과 그 사이사이의 엉성하고 곱슬곱슬한 부분으로 구성되어 있는데 (Fig. 5a), EPMA 분석에 의하면 전자는 대부분 단사녹니석이며 후자는 고풍토 광물의 조성을 갖는데 이는 XRD 분석에서 확인된 미립의 할로이사이트 집합체로 생각된다. XRD 분석에서 확인된 C/V의 분포는 Fig. 5a에서는 불확실하지만 C/V에 Cs를 흡착시켜 명암을 향상시킨 후 관찰한 BEI(Fig. 5b) 내에서는 대부분의 C/V가 단사녹니석의 얇게 갈라진 가장자리에 단사녹니석에 연속되어 분포함을 알 수 있다. 단사녹니석은 먼저 판상 벽개면을 따라 입자 가장자리로부터 갈라진 다음 부피변화가 거의 없이 점이적으로 C/V로 변해가며 이 C/V는 끝부분에 주름이 잡히면서 계속해서 곱슬곱슬한 할로이사이트의 집합체로 점이적으로 변해간다(Fig. 5b, 5c).

좀 더 심하게 풍화된 단사녹니석은 원래 입자 체적의 몇 배로 팽창되어 수많은 얇은 엽편으로 분리되고 그 사이에 넓은 빈 공간이 형성된다 (Fig. 5d). 갈라진 엽편의 끝부분은 부채모양으로 펼쳐져 있는데 EPMA 분석에 의하면 엽편의 중간부분은 단사녹니석이며 부채의 안쪽은 C/V 그리고 부채 끝부분은 할로이사이트로 구성되어 있

다. Fig에서 단사녹니석이 C/V로 변할 때는 체적의 변화가 보이지 않지만 C/V가 할로이사이트화할 때는 체적이 몇 배로 크게 증가했음을 알 수 있다. 주로 녹니석과 C/V로 이루어진 엽편 사이에는 이들이 완전히 변질되어 형성된 엉성하고 물결무늬를 보이는 할로이사이트 집합체들이 채우고 있다. 이와 같은 물결무늬는 할로이사이트의 튜브들이 서로 평행하게 모여 있기 때문에 나타난 조직으로 생각된다. 특이한 것은 휘어진 엽편에 붙어 있는 톱니모양의 돌기로서 할로이사이트 튜브들의 원추형 집합체로 생각된다(Fig. 5d). 부채부분의 TEM 관찰에 의하면(Fig. 6) 0.1 $\mu$ m 두께의 주름들이 생성되어 있음을 볼 수 있으며 이들의 전자회절은 2층 단사구조를 갖는 할로이사이트의 특징적인 패턴을 보여준다(Chukhrov and Zvyagin, 1966; Honjo and Mihama, 1954; Kohyama et al., 1978). 이처럼 녹니석의 최종 풍화산물로서의 할로이사이트는 직접 확인되지만 캐올리나이트는 포름아미드 처리에서 간접적으로 소량 존재할 것으로 예측될 뿐인데 이는 할로이사이트가 그 특징적인 형태와 전자회절패턴으로 쉽게 확인 가능하나 캐올리나이트는 그렇지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 소량의 캐올리나이트

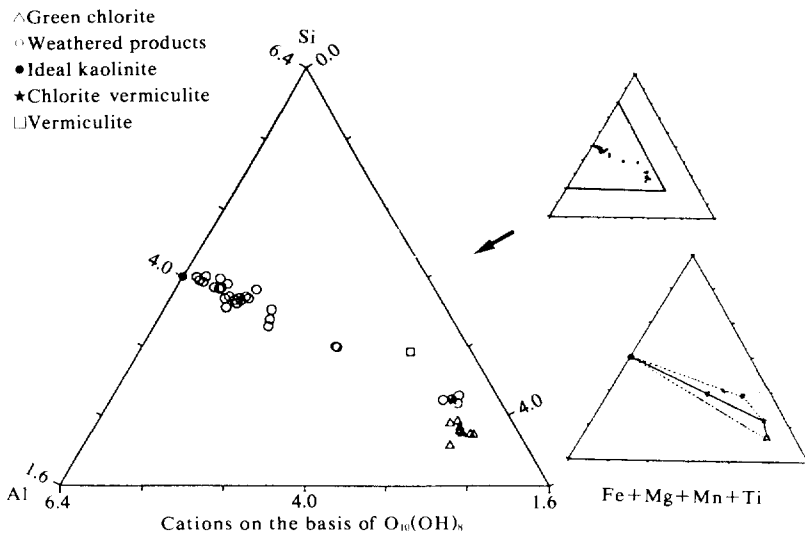


Fig. 7. Plot of the electron microprobe analyses of the weathered clinocllore grain on the Si-Al-(Fe+Mg+Mn+Ti) triangular diagram. Small triangle in the lower right shows the trend of clinocllore weathering

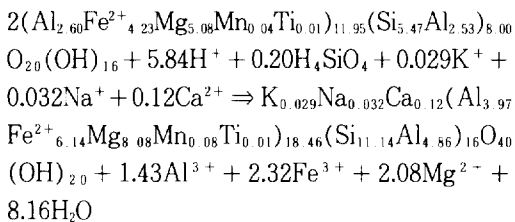
가 녹니석의 풍화산물로 할로사이트와 공존할 가능성은 있다.

**화학적 변화:** Table 3은 풍화된 단사녹니석 입자의 각 부분의 EPMA 분석 값이며 Fig. 7은 이 분석값을 Si-Al-(Fe+Mg+Mn+Ti)도에 표시한 것이다. 비교를 위해서 버미클라이트, 캐올리나이트, C/V, 단사녹니석의 화학조성을 동시에 표시하였다. Fig에서 대부분의 분석치는 캐올리나이트와 C/V를 연결하는 선상에 위치하며 이는 녹니석이 C/V를 거쳐 고령토 광물로 풍화됨을 지시한다.

## 토 의

### 단사녹니석의 C/V화 작용

조직 및 화학분석 결과 단사녹니석의 C/V화 작용은 녹니석 엽편의 가장자리에서 시작되어 층에 평행하게 안쪽으로 진행된다. 이때 C/V의 패킷이 여러 갈래의 얇은 패킷들로 갈라지기는 하지만 체적 자체의 변화는 매우 적은 것으로 보인다. 따라서 두 단위의 녹니석이 한 단위의 C/V로 전환된다고 가정한다면 단사녹니석의 C/V화는 다음과 같은 반응식으로 표현된다.



이 반응식은 인접한 두 개의 녹니석층 중에서 하나의 녹니석층이 수소이온의 공격을 받아 하나의 버미클라이트층으로 변할 때의 화학적 변화를 나타낸다. 녹니석 층의 2:1 규산염층은 큰 변화없이 버미클라이트 구조로 이어지는 반면 층간의 수산화물층은 다량의 Al, Fe, Mg가 용탈됨으로써 녹니석이 버미클라이트화함을 암시한다. 이는 층간 수산화물층이 선택적으로 용탈된다는 가정하에 녹니석의 분석치(No. 21과 31)에서 구한 C/V

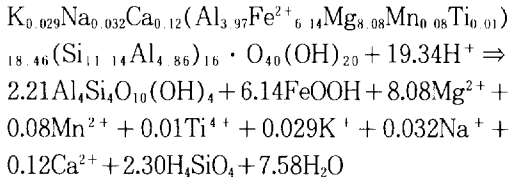
의 구조식  $\text{M}^{+}_{1.28}(\text{Al}_{3.90}\text{Fe}^{2+}_{6.34}\text{Mg}_{7.62}\text{Mn}_{0.06}\text{Ti}_{0.01})_{17.93}(\text{Si}_{10.95}\text{Al}_{3.05})_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_{20}$ 와 실제 C/V의 분석치가 거의 일치하는 사실에서 확인된다. 이와 같은 층간 수산화물층의 용탈은 주로  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화작용에 기인하는 것으로 알려져 있다. 산화제를 이용한 녹니석의 인공 풍화실험에 의하면 일반적으로  $\text{Fe}^{2+}$ 의 산화작용에 의해 구조적으로 뒤틀린 층간 수산화물 층은 용이하게 산성 풍화용액에 의해 수화용탈된다(Ross, 1975; Ross and Kodama, 1976).

녹니석의 버미클라이트화 과정에서 규칙 C/V가 생성되는 원인은 명확히 밝혀져 있지 않다. Ross and Kodama(1976)는 층간 수산화물층에 함유된  $\text{Fe}^{2+}$ 의 양이 교호하는 층 사이에 서로 다를 가능성이 있으며 이 경우 철이 많은 층이 선택적으로 제거되어 C/V가 생성될 수 있음을 제시하였다. 한편, Bailey(1975)는 층의 전하가 교호하는 사면체층 사이에서 서로 다를 수 있음을 제안하였는데 이 경우 전하가 작은 사면체층과 이에 접하는 층간 수산화물층 사이의 정전기력은 전하가 큰 사면체 층과 수산화물층 간의 정전기력보다 약하므로 수산화물층이 선택적으로 제거되어 규칙 C/V가 형성될 수 있다. 그러나 아직 녹니석 자체의 Fe 분포나 사면체층 전하의 불균질성이 증명되지 않았으므로 이상의 모델들이 일반적으로 인정되는 것은 아니다. 규칙 C/V의 생성은 녹니석의 화학조성상의 문제보다 버미클라이트화 과정 자체에 원인이 있을 수 있다. 즉 흑운모 풍화시 생성되는 흑운모/버미클라이트 규칙 혼합층의 생성원인에 관한 Norrish(1973)의 설명처럼 하나의 녹니석 층이 버미클라이트화하게 되면 2:1층의 OH 기의 수소가 열려진 버미클라이트 층간쪽으로 향하게 되어 인접한 녹니석의 수산화물이 보다 단단히 결합되므로 용탈이 지연되기 때문일 가능성이 있다.

### C/V의 고령토화 작용

일반적인 풍화환경에서 Al은 이동도가 극히 작아서 풍화단면에 잘 보존되는 것으로 알려져 있다. Al의 보존을 가정할 때 C/V로부터 할로사이트가 생성되는 반응식은 다음과 같다.





이 식에 의하면 1mol의 C/V가 고령토화되어 2.21mol의 고령토가 생성된다. 할로이사이트, 버미큘라이트, 녹니석의 단위포 체적이 각각  $336\text{\AA}^3$ ,  $693\text{\AA}^3$ ,  $692\text{\AA}^3$ 이므로 생성되는 할로이사이트의 체적은 원 C/V 체적의 절반 정도로 줄어야 한다. 그러나 실제 BEI에서는 3~4배 정도의 체적 증가가 관찰되며 특징적인 부채구조가 나타난다. 이와 같은 조직은 많은 양의 할로이사이트가 외부용액으로부터 도입된 Si와 Al로부터 생성되었을 가능성을 제기한다. 이러한 가능성은 Al의 이동도가 상당히 높아야 가능하므로 Al의 이동도에 관한 새로운 문제점을 제기한다. 그러나 미세한 할로이사이트 입자들이 엉성하게 뭉쳐 있어서 부채구조가 형성될 수도 있다. 특히 할로이사이트는 튜브 또는 주름진 판상의 형태로 산출되고 있어 개개 입자의 내부공간 또는 입자간의 미세한 빈 공간들이 무수히 많다면 BEI 스케일에서는 겉보기 체적이 증가한 것처럼 보일 수 있다고 해석된다. 따라서 풍화된 단사녹니석을 구성하는 할로이사이트가 전적으로 녹니석의 풍화산물인지 또는 일부가 외부에서 도입된 풍화용액으로부터 침전되었는지 밝히기 위해서는 투과전자현미경을 이용한 좀 더 자세한 조직연구가 필요하다.

### 풍화순서

Hayes(1970)는 IIb 녹니석 → 규칙 C/V → 불규칙 C/V → Ia 버미큘라이트의 풍화순서를 제안했으며 Coffman and Fanning(1975)은 그들의 녹니석질 변성현무암 위에 발달한 토양연구로부터 이 순서에 버미큘라이트 → 캐올리나이트 단계를 첨가하였다. Proust et al.(1986)은 각섬석편암의 풍화단면에서 녹니석 → 규칙 C/V → 버미큘라이트의 풍화단계를 기재하였다. 한편 버미큘라이트로부터 스�멕타이트가 형성됨이 보고되었다(Herbillon and Makumbi, 1975; Buurmann et al., 1976; Senkayi

et al., 1983). 이상의 연구로부터 녹니석의 일반적인 풍화순서는 녹니석 → C/V → 버미큘라이트 → 스�멕타이트 → 캐올리나이트로 종합할 수 있다. 기존 연구에서 밝혀진 다양한 풍화순서는 모암의 화학과 광물조성, 녹니석의 결정화학, 기후, 배수조건 등에 기인하는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 회장암 내의 녹니석이 녹니석 → 규칙 C/V → 할로이사이트로 풍화되고 있음을 보여 준다. 이는 일반적인 풍화순서와 비교하면 버미큘라이트와 스�멕타이트의 단계가 생략되었고 또 생성되는 고령토 광물의 종류가 할로이사이트라는 점에서 특이하다. 이 지역의 회장암은 용해성이 크므로 빠른 속도로 화학적 풍화작용을 받고 또 배수 조건이 비교적 양호하기 때문에 용해산물이 쉽게 빠져 나간다(Jeong, 1992; Jeong and Kim, 1993). 이러한 풍화조건에서는 녹니석 풍화의 중간단계인 버미큘라이트와 스�멕타이트의 단계가 생략되고 곧바로 고령토 광물이 형성될 수 있다. 이는 이 지역 회장암의 주 광물인 사장석이 스�멕타이트 단계를 거치지 않고 직접 고령토로 변질되는 현상과 일치한다. 녹니석의 최종 풍화산물이 할로이사이트인 점은 이 지역 회장암의 풍화산물인 고령토의 주 구성광물이 할로이사이트인 점과 일치한다.

### 결론

회장암에 함유된 녹색 녹니석은 함철단사녹니석으로써 구조상 IIb형에 속한다. 단사녹니석은 먼저 C/V로 풍화되고 곧이어 할로이사이트로 풍화된다.  $Fe^{2+}$ 의 산화와 중간 수화물층의 선택적인 용탈에 의해 녹니석이 버미큘라이트화하여 C/V가 형성되며 이는 곧바로 할로이사이트로 풍화된다. 녹니석/버미큘라이트 규칙혼합층의 형성과정에서 녹니석 패킷은 보다 얇은 패킷들로 갈라지며 할로이사이트의 형성과정에서 체적 증가와 함께 특징적인 부채구조가 형성된다. 중간단계가 생략된 풍화순서와 최종 풍화산물로서 할로이사이트의 생성은 이 지역 회장암의 빠른 풍화속도와 할로이사이트화 작용에 기인한다.

## 참고문헌

- 정지곤 · 이상만(1987) 하동-산청지역 회장암질암의 변성작용에 관한 연구, 이상만 교수 송수기념 논문집, 87-106.
- Bailey, S. W. (1975) Cation ordering and pseudosymmetry in layer silicates. *Amer. Miner.* 60, 175-187.
- Bailey, S. W. (1980) Summary of recommendation of AIPEA nomenclature committee. *Clay Miner.* 15, 85-93.
- Barnhisel, R. I. and Bertsch, P. M. (1989) Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite: in *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed., J. B. Dixon and S. B. Weed, eds., Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wisconsin, 467-525.
- Brown, G. and Brindley, G. W. (1980) X-ray diffraction procedures for clay mineral identification: in *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, G. W. Brindley and G. Goodman, eds. The Mineralogical Society, London, 305-359.
- Buurmann, P., van der Plas, L., and Slager, S. (1976) A toposequence of alpine soils on calcareous mica schists, northern Adula Region, Switzerland. *J. Soil Sci.* 27, 395-410.
- Cho, H. D. and Mermut, A. R. (1992) Evidence of halloysite formation from weathering of ferruginous chlorite. *Clays Clay Miner.* 40, 608-619.
- Chukhrov, F. V. and Zvyagin, B. B. (1966) Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species. *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem 1, 11-25.
- Churchman, G. J., Whitton, J. S., and Claridge, G. G. C., Theng, B. K. G. (1984) Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clays Clay Miner.* 32, 241-248.
- Coffman, C. B. and Fanning, D. S. (1975) Maryland soils developed in residuum from chlorite metabasalt having high amounts of vermiculite in sand and silt fractions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 39, 723-732.
- Hayes, J. B. (1970) Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays Clay Miner.* 7, 63-78.
- Herbillon, A. J. and Makumbi, M. H. (1975) Weathering of chlorite in a soil derived from a chlorite-schist under humid tropical conditions. *Geoderma* 13, 89-104.
- Honjo, G. and Mihama, K. (1954) A study of clay minerals by electron diffraction diagrams due to individual crystallites. *Acta crystallogr.* 7, 511-513.
- Jeong, G. Y. (1992) Mineralogy and Genesis of Kaolin in the Sancheong District, Korea. PhD Thesis, Seoul National University, 325p.
- Jeong, G. Y. and Kim, S. J. (1993) Boxwork fabric of halloysite-rich kaolin formed by weathering of anorthosite in Sancheong area, Korea. *Clays Clay Miner.* 41, 56-65.
- Kohyama, N., Fukushima, K., and Fukami, A. (1978) Observation of the hydrated form of tubular halloysite by an electron microscope equipped with an environmental cell. *Clays Clay Miner.* 26, 25-40.
- Norrish, K. (1973) Factors in the weathering of vermiculite. *Proc. Int. Clay Conf.*, Madrid, 1972, J. M. Serratos, ed. Div. Ciencias C. S. I. C., Madrid, 419-432.
- Proust, D., Eymery, J. -P., Beaufort, D. (1986) Supergene vermiculitization of a magnesian chlorite: iron and magnesium removal processes. *Clays Clay Miner.* 34, 572-580.
- Rabenhorst, M. D., Fanning, D. S., and Foss, J. E. (1982) Regularly interstratified chlorite/vermiculite in soils over meta-igneous mafic rocks in Maryland. *Clays Clay Miner.* 30, 156-158.
- Reynolds, R. C., Jr. (1985) NEWMOD a computer program for the calculation of one-di-

- mensional diffraction pattern of mixed-layered clays: R. C. Reynolds, Jr., 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire.
- Ross, G. J. (1975) Experimental alteration of chlorites into vermiculites by chemical oxidation. *Nature* 255, 133-134.
- Ross, G. J. and Kodama, H. (1976) Experimental alteration of a chlorite into a regularly interstratified chlorite-vermiculite by chemical oxidation. *Clays Clay Miner.* 24, 183-190.
- Senkayi, A. L., Dixon, J. B., and Hossner, L. R. (1981) Transformation of chlorite to smectite through regularly interstratified intermediates. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 650-656.