

양남 지역 제 3 기층에 부존하는 벤토나이트의 지구 화학 및 광물 생성 관계

Geochemistry and Mineral Paragenesis of Bentonite from
the Tertiary Formation in Yangnam Area

魯振煥 (Jin Hwan Noh) · 吳聲振 (Sung Jin Oh)

강원대학교 지질학과
(Department of Geology, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

요약 : 양남 지역의 제 3 기층인 하서리 응회암층의 중·상부에 부존되는 벤토나이트들은 원암의 암상과 화학 조성에 의존되는 광화 양상과 광물상을 나타낸다. 벤토나이트들은 대부분 안산암질 원암의 기원을 시사하는 희유 및 희토류 원소들의 함유 양상을 보이고, 현무암질 원암의 벤토나이트는 최상부의 일부 충준에만 그 산출이 국한된다. 이 지역의 벤토나이트는 주로 유리질 내지 라필리 응회암이 속성 변질된 것으로 이 과정에서 SiO_2 와 알칼리 (Na, K) 성분들이 고갈되는 화학 성분상의 유동 양상이 인지된다.

벤토나이트는 주된 광물 성분인 스메타이트 이외에 흔히 단백석 및 석영 같은 규산 광물과 훌란다이트, 모데나이트, 및 클리노틸로라이트 같은 불석 광물들을 수반한다. 스메타이트는 대부분 몬모릴로나이트 유형이지만 최상부 충준의 현무암질원 벤토나이트는 Fe-형 스메타이트인 논트로나이트를 함유하는 것이 특징이다. 몬모릴로나이트와 비교하여 논트로나이트의 광물화학, X-선회절 양상, 중간 화학 및 염화학적 특성 등이 논의되었다.

이 지역 벤토나이트의 형성 과정은 (1) 화산쇄설물의 급속한 퇴적, (2) 비이상적으로 높은 매몰 온도 ($<80^\circ\text{C}$) 조건, (3) 규산 광물의 침전에 의한 공극수 내의 H_2SiO_4 의 제거, (4) 원암의 낮은 Si/Al 함유비와 높은 Fe 함유도 등에 의해서 조장된 것으로 해석된다.

ABSTRACT : In Yangnam area, bentonites occur mainly in the middle to upper part of the Haseori Tuff of Miocene age. The mode and nature of bentonite mineralization largely depend on the lithology and chemical composition of their original rocks. Based on the abundance of trace elements and REE, most bentonites seem to be related to andesite in volcanic source. But the bentonite originated from basaltic eruption is found only in the uppermost part of the Tertiary formation. The bentonite is formed resulting from a diagenetic alteration of vitric to lapilli tuffs. A significant depletion of SiO_2 and alkalis (Na, K) occurs in process of the alteration.

Bentonite contains mostly smectite and minor amounts of silica minerals (opal-CT and chalcedonic quartz) and zeolites (heulandite, clinoptilolite and mordenite). Smectite is typically dominated by montmorillonite, but also presents as nontronite in the bentonite of basaltic source. The montmorillonite and nontronite are examined in its detailed mineralogy including mineral chemistry, XRD pattern, interlayer chemistry, and thermochemical characteristics.

The bentonite formation in this area is facilitated by (1) a rapid sedimentation of pyroclastic materials, (2) abnormally higher burial temperature ($<80^\circ\text{C}$), (3) an effective removal of H_2SiO_4 in pore fluid by the incipient precipitation of silica minerals, and (4) comparatively lower Si/Al ratio and higher Fe abundance in the chemical composition of source rocks.

서 언

Knight(1989)가 미국 와이오밍(Wyoming) 주의 백악기 “Benton” 층에서 비누와 같은 물성을 보이는 점토질 암석에 대해서 최초로 벤토나이트(bentonite)라는 일종의 광석명을 부여한 이래, 이 변질된 암석의 산출 상태, 광물 조성 및 성인 등에 대한 많은 연구들이 이루어져 왔었다. 그 결과로 벤토나이트가 화산 유리질 암석의 속성 변질 작용이나 천열수 변질 작용에 의해서 주로 생성되지만, 드물게 풍화 작용에 의해서도 형성될 수 있다는 사실이 오늘날 잘 알려지게 되었다 (Grim and Güven, 1978). 그러나 벤토나이트에서의 주요 성분인 Mg의 기원에 관한 문제(Ross and Hendricks, 1945; Patterson, 1955; Keramata, 1957)나, 최근에 Altaner와 Grim(1990)이 지적한 바 있는 화산 유리질 암석의 속성 변질상으로서의 벤토나이트와 불석(zeolite)의 암층 단위로의 빈번한 혼재 양상과 같은 벤토나이트의 생성 과정 및 기작(mechanism)과 연관된 사항들은 아직도 다소 불투명한 상태에 있는 것으로 보인다.

국내에서는 일제 시대에 일본 학자(吉澤保, 1943)에 의해서 함경남도 영흥 지역에서 벤토나이트가 보고된 바 있으나, 스멕타이트(smectite)로 주로 구성된 이 점토암에 대한 부존 자원으로서의 본격적인 조사는 1970년대 경상북도의 영일 및 감포 등지에서 동력자원연구소와 광업진흥공사에 의해서 수행되었다. 그 후에 관련 학계에서 영일 및 영남 지역의 제3기층에서 산출되는 벤토나이트에 대한 일련의 연구들이 비교적 활발히 수행되면서 (Noh et al., 1983; Noh, 1984; Kim et al., 1985), 국내산 벤토나이트의 속성 기원의 성인, 광물상 및 물리화학적 제반 특성 등에 대한 전반적인 이해가 증진되었다.

양남 지역의 벤토나이트 광상은 Moon(1984)에 의해서 속성 기원으로 그 성인이 설명된 바 있으나, 최근에 황진연과 박성완(1992)은 단층 선상에 부존하는 벤토나이트들은 열수 작용에 의한 영향을 받아 생성된 것으로 보고하였다. 또한 이들의 연구 결과로 양남 지역의 벤토나이트

는 그 산출상태 및 광물학적 특성 등에 있어서 비교적 잘 알려져 있다. 그러나 벤토나이트 생성 과정을 이해하는데 있어서 핵심을 이루는 사항, 즉 스멕타이트의 광물화학적 다양성과 수반 광물의 광물 조성을 규제하는 영향 요인을 해석하는 문제에는 아직 제대로 접근이 되지 않고 있는 실정이다.

양남 지역을 비롯한 우리나라 제3기층에서 산출되는 벤토나이트는 흔히 암층 단위로 불석과 혼재되거나 광물 조성상 불석을 수반하는 소위 “zeolithic bentonite (Kerr, 1931)” 형태를 이루는 것이 특징이다. 또한 광물화학적으로 국내산 벤토나이트들은 거의 전부 교환성 양이온의 조성상 Ca-형 스멕타이트로 구성된다 (Noh et al., 1983; Moon, 1984). 이와 같은 국내산 벤토나이트의 광물상의 특징들은 원암의 지화학적 조건에 크게 의존될 것으로 여겨지지만, 아직 이에 대한 검토가 이루어지지 않고 있는 실정이다.

따라서 필자들은 이 연구를 통해서 양남 지역 벤토나이트의 광물상, 화학 조성 및 광물화학적 특징을 밝히고 이들이 이 지역의 화산 활동 및 원암의 암석화학적 조건과 어떤 연관성을 갖는지 검토하고자 한다. 또한 벤토나이트의 생성 과정과 응회암의 변질 과정에서 유리질 성분의 가수 분해에 따른 화학 성분들의 거동 상황과 스멕타이트 및 기타 수반 광물들 사이의 성인적 연관성에 대한 해석을 도모하고자 하였다.

연구 방법 및 실험 과정

벤토나이트의 산출 상태와 주변 지질 환경을 파악하기 위해서 지질 조사를 수행하였고 암상과 충준을 고려하여 체계적으로 약 200여개의 광석 및 암석 표품을 채취하였다. 표품의 색은 미국 지질학회(1990)의 표준암색도감을 이용하여 정하였다. 채취한 표품은 모두 전암 단위로 X-선회절 분석(Rigaku model RAD 3-C)을 하였으며 비교적 견고한 일부 표품들은 박편을 제작하여 편광 현미경 하에서 관찰하였다. 또한 벤토나이트를 구성하는 광물들의 공생 관계와 조직을 보다 면밀히 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Phil-

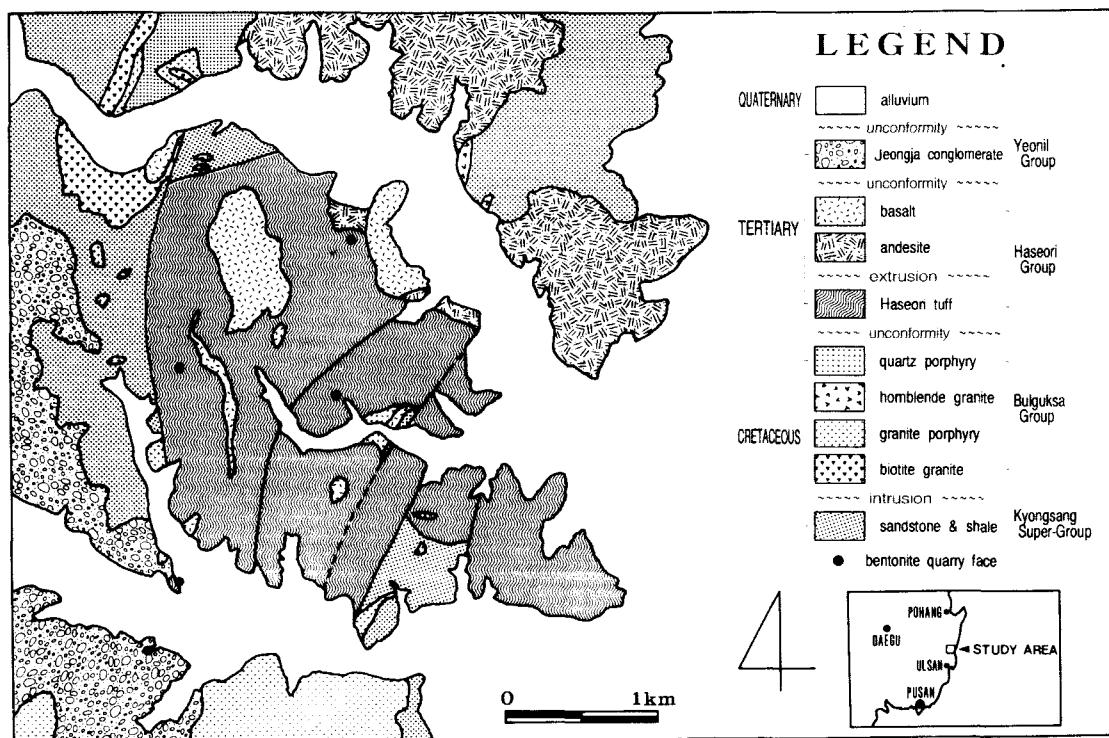


Fig. 1. Geologic map showing the regional geology and location of bentonite deposits in Yangnam area.

ps model SEM 505)으로 관찰하였다.

2 μm 이하의 극미립의 정제된 스멕타이트(smeectite) 시료를 얻기 위해서, 배태 충준과 광물 조성이 서로 다른 8개의 벤토나이트 대표 시료를 초음파 진탕기를 사용해서 수중 분쇄하여 콜로이드상의 부유물로 변환시켰다. 이들을 15 % H_2O_2 용액으로 충분히 세척하여 유기물을 제거한 후에 초고속 원심분리기를 사용하여 15,000 rpm에서 처리하여 시료당 10 g 정도의 스멕타이트 순수 시료를 준비하였다. 필요에 따라 초고속 원심분리 과정을 반복함으로써 적어도 X-선회절도상으로 스멕타이트 외의 다른 수반 광물들이 인지되지 않도록 분리할 수 있었다.

대표적인 화산암과 벤토나이트의 화학 조성을 구하기 위해서, 주성분들에 대해서는 X-선회절도(XRF, Philips model PW 1480)을 실시하였고 희유 및 희토류 원소들은 플라즈마유도방출분광분석기(ICP/MS, VG Plasma model Quad II

Plus)를 사용하여 분석되었다. 정제된 스멕타이트 시료에 대해서도 X-선회절도법으로 그 화학 조성을 구하였다.

스멕타이트의 정밀 감정을 위해서 필요에 따라 X-선회절분석과 전자현미분석(EPMA, JEOL model JXA-733) 및 시차열분석(DTA, Rigaku model TAS 100)을 시행하였다.

일반 지질

양남 지역은 한반도의 제3기 퇴적 분지 중에서 최남단에 위치하는 소위 “양남 분지(Yoon, 1989)”의 남부 일원에 해당된다. 연구 지역은 경상누층군의 저변성 퇴적암류와 불국사 화성암류(Tateiwa, 1924)가 기반을 이룬다 (Fig. 1). 이 지역의 불국사 화성암류 중에는 최근에 에오세로 알려진 왕산데사이트질 화산암류(Yoon, 1989)와 유사한 암상을 보이는 반심성암류(석영 반암 및

화강반암)들도 있다 (황진연과 박성완, 1992). 그러나 알려진 왕산데사이트에 대한 연대 측정 자료는 이 지역이 아닌 감포 및 영일 지역에서의 결과이다 (진명식외, 1988 ; Lee and Pouclet, 1988). 또한 이 지역의 반심성암류들은 백악기의 화강암과 뚜렷한 경계를 이루지 않고 국부적으로 산출된다. 따라서 이 논문에서는 이들을 종전대로 백악기 화성암류도 분류하였다.

퇴적분지 내에서 야기되었던 일련의 염기성 화산 활동의 결과로, 연구 지역의 제3기층은 하서리 응회암층과 안산암 및 현무암으로 구성된다. 이 지역의 염기성 화산암류들은 마이오세에 분출된 것으로 안산암(20.75~21.07 Ma)보다 현무암(14.64~16.22 Ma)이 보다 후기에 형성된 것으로 알려져 있다 (이현구외, 1992). 제3기층들은 기반암과 단층 또는 분출에 의한 접촉 관계를 이루며 영일 및 감포 지역에 비해서 소규모로 분포한다. 하서리 응회암층은 화산쇄설암 특유의 복잡한 지층 분포를 이루는 관계로 층리가 일정치 않지만, 대개 N10°E의 주향과 20°SW의 경사를 보인다. 또한 이 층은 NE 계열의 수개조의 단층에 의해서 심하게 교란된 양상을 나타낸다. 이 화산쇄설성 퇴적층은 안산암 및 현무암이 분출되는 과정에서 파생된 분출물들이 호성 환경하에서 퇴적된 것으로 주로 라필리 응회암, 유리질 응회암 및 화산 각력암의 암상을 이룬다. 제3기 화산암류들은 이들을 괴복하는 형식으로 주로 산정부를 이루며 분포하나, 간헐적으로 퇴적층 내에 단괴상 내지 베개 용암 형태로 일부 개재되기도 한다.

연일층군에 대비되는 것으로 알려진 (Tateiwa, 1924) 정자역암층은 이 지역의 남단에서 경상누층군을 부정함으로 괴복하는 양상을 보이며 분포한다. 이 층은 대부분 고결 정도가 낮은 역암이 주된 암상을 이루며 암력은 대부분 불국사 화성암류와 경상누층군의 호온펠스(hornfels) 암편으로 구성된다.

층서 및 암상

연구 지역의 제3기 호성 퇴적층의 하서리 응회암층은 감포 지역의 어일층군 (최위찬외, 1988)

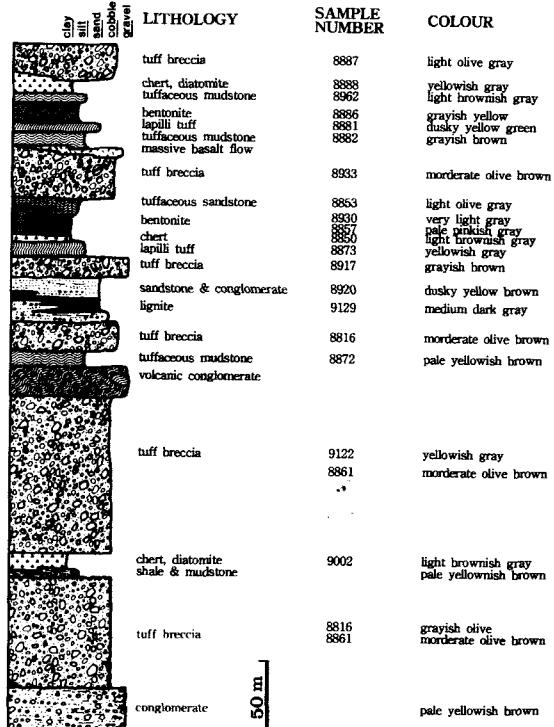


Fig. 2. Columnar section of the Haseori Tuff in Yangnam area.

에 대비되는 지층으로 대개 500 m 이내의 층후를 이룬다. 어일층군과 마찬가지로 이 퇴적층은 (1) 염기성 응회암류, (2) 현무암괴의 빈번한 개재, 그리고 (3) 규조토 및 규조토질 쳐어트의 존재 등과 같은 특징적인 암상을 나타낸다. 마이오세 중기에 분출된 것으로 알려진 (진명식외, 1989 ; 이현구외, 1992) 현무암류들이 이 층의 상부에서 암괴상으로 빈번히 개재된다는 사실은 하서리 응회암층이 마이오세 초기에서 중기에 이르는 동안에 형성되었음을 시사한다.

하서리 응회암층의 최하부는 양호한 원마도와 분급을 보이는 역암과 응회 각력암(tuff breccia)이 기저를 이룬다 (Fig. 2). 그 상부의 쳐어트층은 흔히 뚜렷한 호상의 층리를 이루며 20 m 내외의 두께로 발달한다. 이 쳐어트층은 부분적으로 규조토암(diatomite)이나 규질 세일의 암상을 이루기도 한다. 하서리 응회암층의 중부와 상부는 전반적으로 응회 각력암과 라필리 응회암이 주된 암상을 이룬다. 대체로 중부보다는 상부의 응회암류

양남 지역 제3기층에 부존하는 벤토나이트의 지구 화학 및 광물 생성 관계

들이 상대적으로 보다 염기성이고 현무암괴의 개재가 빈번한 것이 특징이다. 중·상부에서 사암과 역암 및 갈탄을 함유하는 이암과 같은 단순 쇄설성 퇴적암들도 단속적으로 개재된다. 또한 그 상위에 대개 10 m 내외의 두께를 갖는 유리질 응회암이 특정한 충준을 이루며 분포한다. 충의 횡적 연장성이 좋은 이 응회암층은 소위 “낙진 응회암(fallout tuff)” 형식으로 퇴적된 것으로 여겨지며, 대부분 벤토나이트나 불석으로 변질되어 있는 것이 특징이다. 그외에 규조토암 내지 쳐어트 암상의 박층이 이 충의 중·상부에서 단속적으로 2매 개재된다.

벤토나이트의 분포 및 산출상태

연구 지역에서 벤토나이트는 하서리 응회암층의 중·상부 충준에서 대개 10 m 이하의 두께를 이루며 단속적으로 발달한다. 특히 전술한 바 있는 중·상부의 세립의 유리질 응회암이 이 지역에서 벤토나이트의 주요 부존 충준이다. 대개 이 충준을 중심으로 품위와 채굴 조건이 좋은 지점에서 벤토나이트가 채광되고 있다. 그 외에 이 지역의 북서쪽 외곽부에서 단층대에 괴상으로 부존하는 벤토나이트 광상들도 군소 업체들에 의해서 채굴되고 있는 실정이다. 그러나 이들은 황진연과 박성완(1992)이 지적한 바와 같이 산출상태로 보아 열수작용의 영향을 받았을 개연성이 높후하고, 또한 실제로 동광화작용이 이 부근에서 보고된 바(김형식과 김병각, 1980) 있기 때문에 이 논문의 연구 대상에서 제외시켰다.

이 지역의 벤토나이트는 유리질 응회암이나 라필리 응회암을 원암으로 하여 암층의 경계에 준하여 부존되는 경향을 보인다. 따라서 벤토나이트는 대개 충상으로 산출되지만, 원암이 화산쇄설암 특유의 횡적 연장의 불균일성과 빈번한 퇴적 구조의 변형을 이룰뿐만 아니라 흔히 단층에 의해서 어긋나기 때문에, 그 연장·발달 양상이 다소 불규칙적이며 또한 단속적이다. 그렇지만 전반적으로 벤토나이트는 주로 특정 충준과 암상에 규제되어 부존되는 경향을 보인다. 암상에 따른 벤토나이트의 선택적인 광화 양상으로서 (1) 벤토

나이트, 불석 및 쳐어트가 충상으로 뚜렷한 경계를 이루며 교호되어 산출되는 경우, (2) 원암이 유리질 응회암인 불석층 내에 라필리 응회암의 원조직을 보이는 벤토나이트가 렌즈상의 포획된 형태로 산출되는 경우, 그리고 (3) 벤토나이트화된 라필리 응회암 내의 현무암괴는 거의 변질되지 않는다는 사실 등을 들 수 있다.

벤토나이트의 원암은 대개 유리질 응회암의 조성과 조직을 보이나, 경우에 따라 라필리 응회암이 원암을 이루기도 한다. 이 지역에서 벤토나이트는 불석과 암층 단위로 교호되거나 동일 광석에 혼재되는 등, 즉 공간적으로 밀접히 연계되어 산출된다. 벤토나이트는 불석 광석에 비해서 화산 유리질 성분을 적게 함유하고 조직적으로 유리·쇄설성(vitroclastic) 양상이 상대적으로 덜한 경향이 있다. 벤토나이트는 주된 광물 성분인 스멕타이트 외에 수반되는 기타 변질 광물들과 원조암 광물들의 종류나 함유 정도에 따라 산출 상태에 있어서 다소 차이를 나타낸다. 비교적 순수한 스멕타이트 조성의 벤토나이트는 소위 “popcorn fracturing (Grim and Güven, 1978)”의 풍화 양상을 보이는 것이 특징이지만, 단백석(opal-CT) 및 석영같은 규산질 광물들이나 불석 광물들이 많이 함유될 경우에는 다소 잘게 깨어져 산출되는 것이 특징이다. 벤토나이트 충에 평행하여 수십 cm 두께의 단백석 대가 놓이거나 벤토나이트 내에 수 cm 폭으로 단백석 대가 세맥상으로 발달하기도 한다. 벤토나이트에서 간혹 단백석으로 치환된 규화목이 발견되고 이 규화목의 미세 열곡에 국한되어 훌란다이트군(heulandite group) 불석이 배태된다. 이에 비해서 흔히 벤토나이트 충의 하위에 놓이는 충에는 부분적으로 갈탄화된 탄화목이 훌란다이트군 불석과 황철석을 수반하면서 산출되는 경향을 보인다.

벤토나이트의 암석화학

전술한 바와 같이 벤토나이트들의 원암은 마이오세에 일어났었던 일련의 염기성 화산 활동의 과정에서 유래된 응회암류이다. 이 지역에서의 제3기 화산암류들에 대한 연대 측정 자료들에 의거

Table 1. Major element compositions of bentonite, andesite (9101) and basalt (9115) from Haseori Tuff.

Sample # element	8857	8877	8881	8883	8886	8914	8929	8930	9101	9115
SiO ₂	63.26	52.07	49.04	58.16	41.01	56.47	56.01	60.77	63.57	50.25
TiO ₂	0.21	0.43	0.97	0.25	0.99	0.30	0.25	0.35	0.51	1.16
Al ₂ O ₃	12.17	13.91	14.63	13.69	15.69	14.64	13.02	14.13	16.30	16.94
FeO ₃ *	1.36	4.35	6.40	2.78	12.44	3.67	3.01	2.23	5.18	9.40
MnO	0.05	0.09	0.06	0.02	0.01	0.01	0.03	0.05	0.14	0.19
MgO	2.37	4.09	3.89	2.43	1.97	2.74	3.78	2.25	1.12	5.54
CaO	1.90	2.61	3.25	1.41	0.29	1.38	1.79	1.61	3.16	11.20
Na ₂ O	0.71	0.75	1.15	0.30	—	0.19	0.28	2.05	4.10	2.81
K ₂ O	0.19	0.64	0.60	0.26	0.18	0.13	0.11	1.43	2.40	0.29
P ₂ O ₅	0.03	0.15	0.23	0.04	0.03	0.02	0.03	0.11	0.25	0.19
H ₂ O	17.63	20.71	19.73	20.56	27.60	20.25	21.46	14.75	3.36	2.01
Total	99.86	99.71	99.98	99.90	100.21	99.80	99.77	99.73	100.09	99.96
TiO ₂ /Al ₂ O ₃	0.02	0.03	0.07	0.02	0.06	0.02	0.02	0.03	0.03	0.07
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	0.01	0.03	0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	0.06	0.10	0.06
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.19	0.27	0.30	0.24	0.38	0.26	0.23	0.23	0.26	0.34

* Total iron

Table 2. Trace element compositions (transition metal) of bentonite, andesite (9101) and basalt (9115) from Haseori Tuff (values in ppm).

Sample No. element	MAR	8857	8877	8881	8883	8886	8914	8929	8930	9101	9115
Ti	5100	1259	2578	5815	1499	5935	1799	1499	2098	3057	6954
Cr	510	1.0	3.6	5.4	16.7	4.9	2.0	1.0	4.8	77.1	213.4
Mn	1080	387	697	465	155	77	77	232	387	1084	1471
Fe	64000	9512	30426	44764	19444	87010	25669	21053	15598	36231	65747
Co	45	0.7	6.3	10.9	17.7	0.2	4.1	0.8	0.5	6.4	33.8
Ni	270	0.7	4.1	4.2	5.3	0.9	4.0	1.6	1.5	40.8	91.8
Cu	89	0.9	8.5	17.6	45.4	2.2	5.7	3.3	3.4	5.6	69.2
Zn	61	51.2	61.6	81.6	64.6	64.5	58.2	54.4	65.6	70.8	81.5
FeO/MgO	0.75	1.15	2.13	3.29	2.29	12.63	2.68	1.59	1.98	9.25	3.39

하면 (이현구외, 1992), 이 화산 활동은 적어도 2 번에 걸쳐서 야기된 것으로 볼 수 있다. 또한 벤토나이트의 원암인 용회암들은 그 산출 상태로 보아 수중에서 퇴적된 것으로 해석된다 (Tateiwa, 1924). 따라서 이들은 얕은 매몰 조건에서 부분적으로 천열수 작용이나 풍화 작용의 영향도 받았을 개연성을 완전히 배제하기는 어렵지만, 주로

속성 작용의 과정을 거쳐 벤토나이트로 변질된 것으로 볼 수 있다. 여기서 벤토나이트의 형성 과정과 연관된 (1) 벤토나이트와 기원암 사이의 암석화학적 연관성과 (2) 벤토나이트화 과정에서의 주요 화학 성분들의 거동 관계에 대한 의문이 제기된다. 이에 대한 합리적인 해석을 도모하기 위해서는 당연히 벤토나이트와 이 지역의 제3기

Table 3. REE abundances in bentonite, andesite (9101) and basalt (9115) (values in ppm).

Element	Sample No.	8857	8877	8881	8883	8886	8914	8929	8930	9101	9115	
	Chondrite	0.367	107.08	73.84	50.41	83.92	39.51	47.96	79.02	68.94	85.29	19.89
La		0.367	107.08	73.84	50.41	83.92	39.51	47.96	79.02	68.94	85.29	19.89
Ce		0.957	87.04	58.73	41.27	58.73	18.29	38.87	54.43	56.43	62.28	17.87
Pr		0.137	86.42	64.53	46.50	60.44	21.61	36.42	57.66	61.68	60.07	22.19
Nd		0.711	67.09	51.34	41.91	45.43	14.91	26.72	41.77	46.55	47.68	19.97
Sm		0.231	44.20	34.55	29.39	24.11	8.27	14.07	23.68	31.08	27.45	15.15
Eu		0.087	23.10	21.03	25.29	12.18	5.63	7.36	11.72	17.59	19.89	15.63
Gd		0.306	33.40	29.58	27.06	18.76	5.92	9.44	16.21	23.86	20.56	13.01
Tb		0.058	27.76	23.45	21.72	14.14	5.69	8.10	11.90	22.59	16.38	12.07
Dy		0.381	24.88	23.28	20.76	13.49	4.28	6.54	9.87	21.21	15.04	11.57
Ho		0.0851	22.91	21.62	19.04	12.69	2.94	6.11	7.87	20.09	13.87	10.81
Er		0.249	19.68	21.81	20.04	11.85	4.06	5.18	5.74	19.68	13.33	9.76
Yb		0.248	18.63	20.48	17.98	12.10	3.10	4.88	6.05	20.85	15.28	9.52
Lu		0.0381	17.85	19.95	18.37	10.24	2.89	5.51	5.51	21.52	14.96	9.19

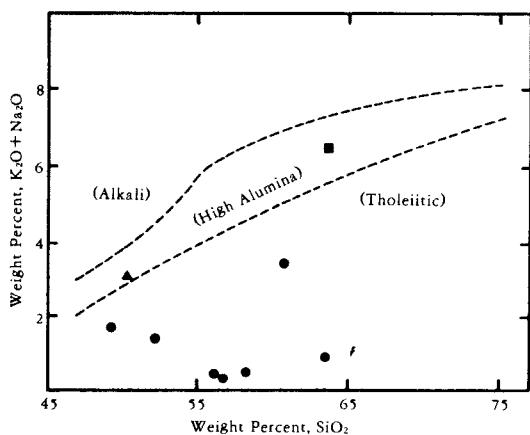


Fig. 3. Plot of chemical composition of bentonite (solid circle), andesite (solid triangle) and basalt (solid square) based on their silica and alkali contents (modified from Kuno, 1966).

화산암류들 사이의 암석화학적 대비를 통한 해석이 요구된다.

충준과 암상을 고려하여 선택된 8개의 벤토나이트 대표 시료와 현무암 및 안산암을 주요 원소, 희유 및 희토류 원소 별로 화학 분석하였다 (Table 1~3). 벤토나이트의 화학 분석치들을 화학 성분들의 함유 수준과 성향에 따라 구분하여 화산암들과 대비시켜 보았다 (Fig. 3~5). 여기서

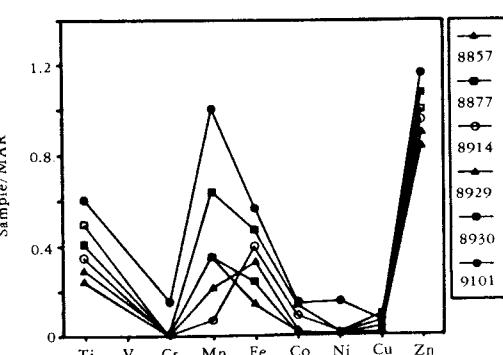
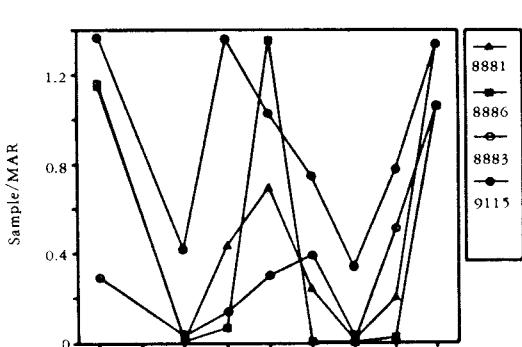


Fig. 4. Correlation of trace element abundances of bentonite, andesite (9101) and basalt (9115).

희유 원소들과 희토류 원소들은 각각 대서양 중앙 해령(MAR)의 현무암 값과 콘드라이트(chon-

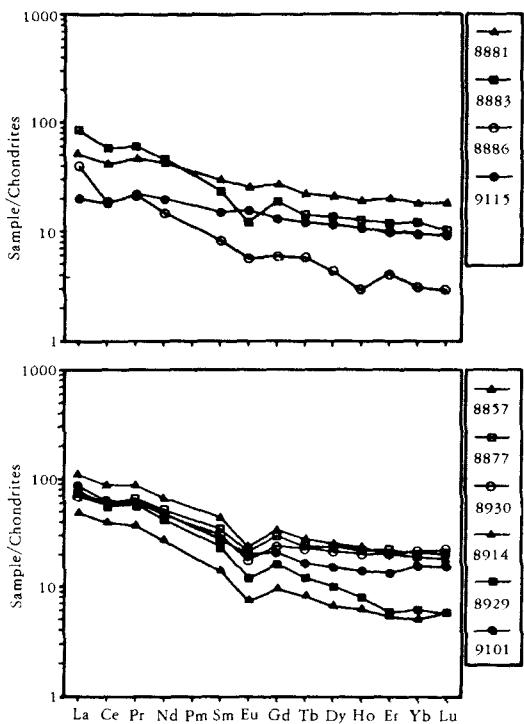


Fig. 5. Correlation of REE abundances of bentonite, andesite (9101) and basalt (9115).

drite)의 분석치로 표준화하여 나타내었다.

화산암에 대한 암석화학적 분류 체계(Cox et al., 1979)에 의거하면, 이 지역의 현무암은 비알칼리 계열에 속하는 현무암에 해당된다. 이 지역의 안산암은 화학 성분상으로는 데싸이트(dacite)로 분류될 수 있을 만큼 SiO_2 의 함량이 높다. 그러나 이 안산암은 석영을 함유하지 않고 Ab_{40-62} An_{60-38} 조성의 사장석이 반정의 대부분을 이루기 때문에 광물 조성상 대싸이트로 간주될 수 없다. 또한 유색 광물로는 정휘석류(orthopyroxene)가 함유되므로 이 화산암은 안산암으로 분류하는 것이 타당할 것으로 여겨진다. 이 안산암에는 잔류 용액에 의한 변질의 결과로 옥수형 석영(chalcedonic quartz)의 세맥이 발달하는 바, 이는 전술한 이 화산암의 비이상적으로 높은 SiO_2 함량과 연관되는 것으로 해석된다.

이 지역의 화산암류와 벤토나이트의 화학 조성을 SiO_2 와 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 로 대비시켜 Kuno(1966)의

분류 체계에 도시하면 매우 흥미로운 사실을 알 수 있다 (Fig. 3). 벤토나이트들은 화산암류들에 비해서 알칼리 함량이 현저하게 낮고 양남 분지 화산암류들의 일반적인 분화 계열(즉, high alumina series)에서 크게 이탈되는 경향을 보인다. 우리나라 제 3 기층의 지질 여전으로 보아 일반적으로 쏘레아이티크(tholeiitic) 계열의 화산분출상을 설정하기 어렵다는 점을 감안하면, 벤토나이트에서의 알칼리 고갈 현상은 응회암에서 벤토나이트로의 변질 과정에서 초래된 것으로 해석된다.

벤토나이트와 화산암들의 희유 원소들의 함유 수준을 친화 성향에 따라 구분하여 도시하였다 (Fig. 4.). Fig. 4에서 볼 수 있는 것처럼 아주 뚜렷하지는 않지만 안산암과 현무암별로 서로 다른 친화 경향을 나타낸다. 여기서 현무암(시료번호 : 9115)과 친화 경향이 연관된 것으로 구분된 벤토나이트들(8881, 8886, 8883)이 하서리 응회암층의 상부 충준에서 산출된다는 점은 특기할만 사실이다. 다시 말해서, 현무암보다 상대적으로 오래된 안산암은 주로 중·하부 충준에서 산출되는 벤토나이트들과 유사한 친화 경향을 나타낸다. 이는 벤토나이트의 원암들의 이원적 기원, 즉 안산암질 화산 활동과 보다 후기의 현무암질 화산 활동과의 연계성을 시사하는 것으로 해석된다. 이와 같은 개연성은 희토류 원소들의 함유 수준에서 살펴 보면 더욱 두드러진다. 희토류 원소들에 있어서 화산암류와 벤토나이트 모두 대륙 지각 내의 화산암류 특유의 함유 양상(continental crust pattern)을 보인다 (Fig. 5). 대부분의 벤토나이트와 안산암은 소위 “Eu-anomaly”에 있어서 부(−)의 경향을 보이고 함유 수준이나 변화 양상에 있어서 유사한 경향을 나타낸다. 이에 대해서 현무암은 약간 정(+)의 “Eu-anomaly”를 보이고 전체적인 함유 수준의 변화 양상도 최상부 충준에서 산출되는 2개(8881, 8886)의 벤토나이트들과 유사한 경향을 나타낸다.

벤토나이트의 부존 충준과 화산암의 분출과의 충서적인 부합 양상 그리고 위와 같은 지구화학적 연계성을 고려하면, 이 지역 벤토나이트의 원암들은 제 3 기에 두번에 걸쳐서 일어났었던 염기성 화산 활동에 의해서 유래되었음을 알 수 있다.

대부분의 벤토나이트들은 안산암의 분출을 초래한 초기의 화산 활동에 그 기원을 두는 것으로 생각된다. 또한 벤토나이트로의 변질 과정에서 희유 및 화토류 원소들은 다소 고갈되는 경향을 보이기는 하지만, 함유 수준의 전반적인 양상에 있어서는 관련 화성암과의 친화 성향이 유지되는 것으로 해석된다.

벤토나이트의 광물상

이 지역에서 산출되는 벤토나이트는 몬모릴로나이트와 논트로나이트 같은 스메타이트군 점토 광물이 주된 광물 성분을 이룬다. 여기에 부성분 광물로서 단백석 및 석영과 같은 규산 광물 그리고 불석 광물인 훌란다이트, 클리노틸로라이트 및 모데나이트가 흔히 수반된다 (Fig. 6). 풍화 작용의 영향으로 드물게 고령석이 수반되기도 한다 (시료번호 : 8929).

스메타이트는 간혹 쇄설성 사장석의 외관부를 부분적으로 교대하는 경우도 있지만, 대부분 무정형의 화산유리질 성분의 변질물로서 산출된다. 불석 광석에서 흔히 볼 수 있는 소위 “삼첨판상의 화산 유리(glass shard)”의 가정(pseudomorphs) 형태로는 발견되지 않는다. 이는 원암의 성분 조성에 있어서 벤토나이트가 불석 광석과는 달리 상대적으로 유리·쇄설성(vitroclastic) 성향이 낮은 용회암류(즉, ash tuff와 lapilli tuff 등)에 선호되는 원암 여건을 갖는다는 개연성을 시사한다.

벤토나이트는 공생 광물들의 종류에 따라 (1) 거의 순수한 스메타이트로만 구성된 유형, (2) 단백석이나 석영을 수반하는 유형, 그리고 (3) 불석 광물을 수반하는 유형으로 구분된다 (Fig. 6, 7). (1)의 유형은 주로 논트로나이트로 이루어진 벤토나이트에서 볼 수 있는 유형으로, X-선회절도상에서 다른 광물들이 전혀 인지되지 않을 정도로 순수한 조성을 보인다 (Fig. 6 ; 8886). 그러나 대부분의 벤토나이트들은 함유 정도의 차이는 있지만 항상 규산 광물이나 불석 광물을 불순물로서 함유한다. 규산 광물과 불석은 서로 구분되어 독립적으로 산출되는 경우도 간혹 있지만 대개 함께 산출되는 경향을 보인다. 규산 광물과 공생

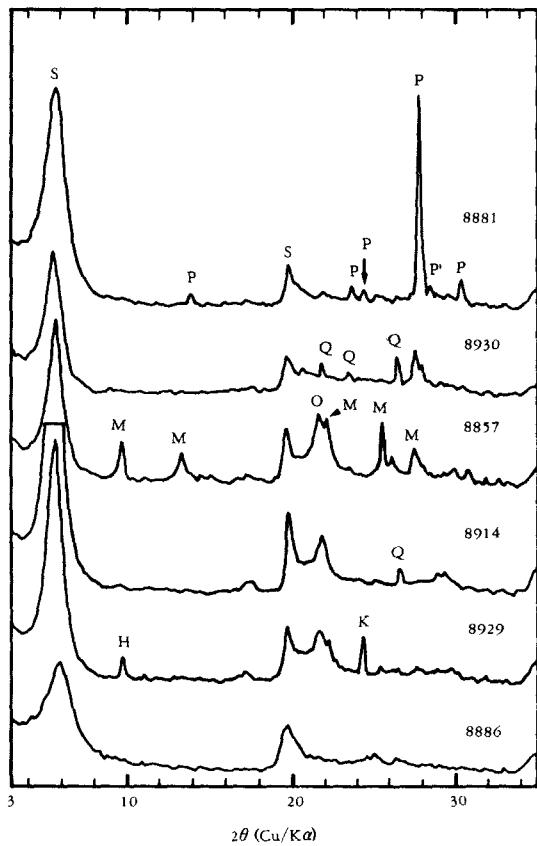


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of bentonites; smectite (S), plagioclase (P), quartz (Q), montmorillonite (M), opal-CT (O), heulandite (H), kaolinite (K).

하는 불석 광물들은 고규산형인 클리노틸로라이트와 모데나이트로 국한되고, 저규산형인 훌란다이트는 이들과 공생하지 않는 경향을 보인다. 규산 광물들, 즉 단백석과 석영이 공생 관계를 이루는 것은 이 지역의 벤토나이트에서 특징적인 상전이 양상이다 (Fig. 7).

일반적으로 속성 환경하의 제3기 퇴적층에서 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (opal-CT) \rightarrow SiO_2 (quartz)로의 상전이가 대개 30~70°C의 온도 조건에서 야기되는 것으로 알려져 있다 (Iijima, 1970 ; Iijima and Tada, 1981 ; Aoyagi and Kazama, 1980 ; Velde, 1985). 그러나 규산 광물로 석영만이 수반되는 벤토나이트도 드물지만 존재하기 때문에 벤토나이트의 생성 온도는 이보다 약간 높을 것으로 여겨진다. 여

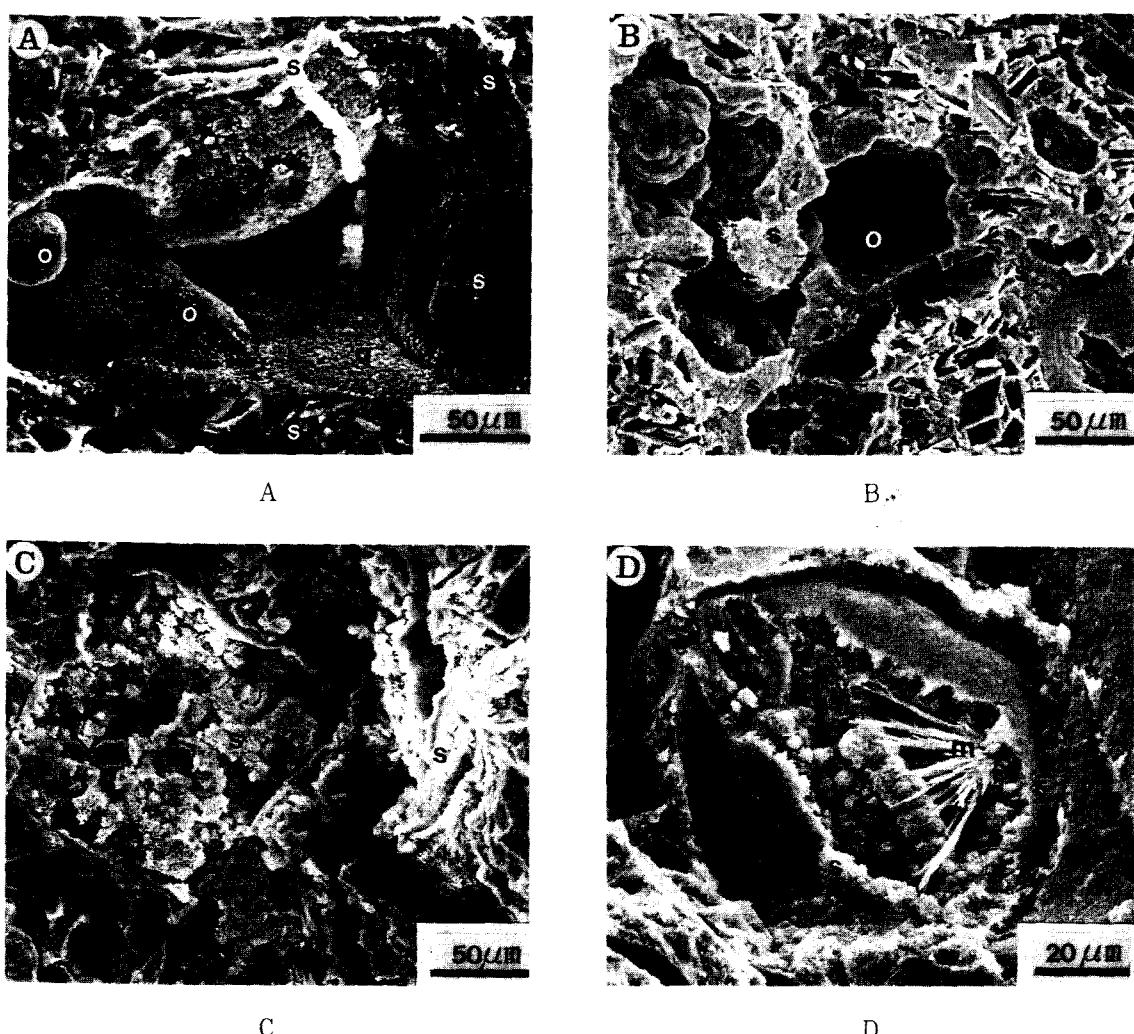


Fig. 7. Scanning electron micrographs of bentonites showing the paragenetic relationship between smectite and other authigenic minerals. A. Chalcedonic quartz (q) overgrowth onto globular aggregates of opal-CT (o) in the cavity of siliceous bentonite; smectite (s). B. Globular aggregates of opal-CT in cavities of siliceous bentonite; smectite (s). C. Smectite(s) is associated with cryptocrystalline heulandite (h) in zeolitic bentonite. D. Mordenite is perched on opal-CT globules in zeolitic bentonite; smectite (s).

기서 알칼리 불석들(mordenite→analcime) 사이에서 알려진 상전이 온도(100°C)를 고려하면 (Boles, 1971), 이 지역의 벤토나이트에 대해서 대략 80°C 이하의 생성 온도 조건이 설정될 수 있을 것으로 여겨진다.

벤토나이트로부터 초원심 분리 과정을 거쳐 추출된 스멕타이트의 결정상을 감정하기 위해서, 필

요에 따라 양이온 교환, 가열처리, 또는 에칠판글리콜이나 글리세롤로 층간 치환시켜 X-선회절 분석을 하였다 (Fig. 8). 분석 결과, 이들은 모두 d_{006} 값이 $1.48\sim1.51\text{ \AA}$ 의 범위를 이루는 복꼴면체 (dioctahedral) 유형의 스멕타이트이고 혼합 층상 구조형을 갖는 시료는 없는 것으로 밝혀졌다. 층간 격자의 팽윤 및 수축 특성을 통해서 이들을

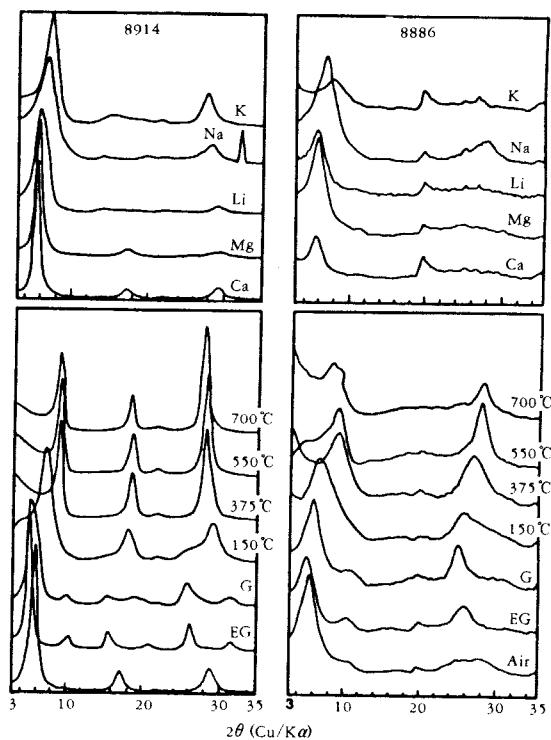


Fig. 8. Shift patterns of basal spacings of montmorillonite (8914) and nontronite (8886) treated at various conditions.

정밀 감정하면, 일부 시료들(881, 886, 8929)을 제외한 대부분의 스멕타이트 시료들은 전형적인 몬모릴로나이트의 층간 격자 특성을 보인다. 몬모릴로나이트와는 다른 층간 특성을 보이는 시료들은 현무암질 원암 조건을 갖는 벤토나이트에서 추출된 것으로서, 글리세롤로 처리하여도 팽윤되지 않는 성향을 갖는다. 특히 8886 시료는 이와 같은 성향이 더욱 심하고 또한 층간 회절선의 침에도가 상대적으로 현저히 저하되는 현상을 나타낸다. 따라서 이들은 Fe-형 스멕타이트의 일종인 논트로나이트로 분류되어야 할 것으로 해석된다.

광물 화학 및 열화학적 특성

X-선형광 분석법으로 벤토나이트에서 정제된 스멕타이트의 화학 조성을 구하였다 (Table 4). Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 현무암질 원

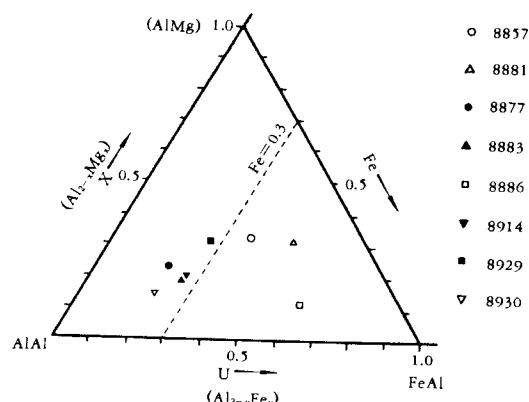


Fig. 9. Ternary plot of the octahedral cations in smectites.

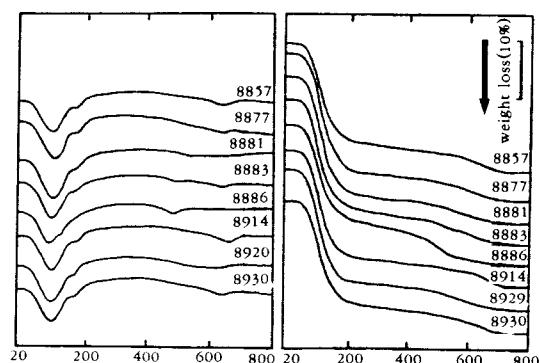


Fig. 10. DTA and TG curves of smectites.

벤토나이트 시료인 2개의 시료들(8881, 8886)을 제외한 다른 시료들은 Ca-형 몬모릴로나이트의 화학 조성을 갖는 것으로 나타난다. Fe의 총량으로 계산된 Fe^{3+} 의 함유 수준에 있어서 일부 시료들(8857, 8881, 8886)은 0.5 이상의 값을 보이기 때문에(Table 4), 몬모릴로나이트로서는 비이상적인 화학 조성을 보이는 것으로 해석된다. 그중에서도 특히 8881과 8886은 화학 조성상 Fe-형 스멕타이트의 일종인 논트로나이트로 분류될 수 있을 만큼 높은 Fe 함유도를 나타낸다 (Fig. 9). 화학 조성상의 분류 체계(Schultz, 1969)에 의하면, 이 지역 스멕타이트들의 층간 전하는 $0.14 \sim 0.71/\text{O}_{22}$ 로서 소위 “Wyoming-type (layer charge : $< 0.85/\text{O}_{20}(\text{OH})_4$)”에 해당된다. 그러나 양이온 조성과 다음의 열분석 결과는 이와는 배치되는 것으

Table. 4. Representative chemical composition of smectites determined by XRF analysis from Haseori area.

Element \ Sample No.	8857	8877	8881	8883	8886	8914	8929	8930
SiO ₂	55.52	57.07	50.84	53.72	45.47	56.76	51.95	59.63
Al ₂ O ₃	14.17	14.39	13.38	17.74	19.15	16.23	15.75	14.78
Fe ₂ O ₃ *	6.05	2.85	7.71	4.39	11.74	4.30	4.43	2.80
TiO ₂	0.28	0.28	0.52	0.33	2.09	0.35	0.20	0.37
MnO	0.08	0.08	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.03
CaO	2.60	1.64	2.40	1.52	0.27	1.50	1.84	1.77
MgO	5.24	3.31	4.94	3.19	2.23	3.36	5.17	2.06
K ₂ O	0.21	0.07	0.46	0.09	0.51	0.07	0.02	1.02
Na ₂ O	0.20	0.06	0.09	0.05	—	0.06	0.01	0.97
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.10
H ₂ O	17.51	20.05	19.67	18.51	18.68	17.13	20.24	15.74
Σ	100.01	99.84	99.83	99.60	100.19	99.80	99.64	99.57
Numbers of ions on the basis of 22 oxygens								
Si	7.82	8.36	7.70	7.83	6.89	8.09	7.78	8.42
Al	0.18	—	0.30	0.17	1.11	—	0.22	—
Σ tet.	8.00	0.36	8.00	8.00	8.00	8.09	8.00	8.42
Ti	0.06	0.06	0.12	0.07	0.48	0.08	0.05	0.08
Al	2.28	2.48	2.09	2.88	2.16	2.73	2.56	2.45
Mg	1.14	0.72	1.12	0.69	0.50	0.71	1.15	0.43
Fe	0.67	0.31	0.88	0.48	1.34	0.46	0.50	0.30
Mn	0.01	0.01	0.01	—	—	—	—	—
P	0.01	—	0.01	—	—	—	—	0.01
Σ oct.	4.17	3.58	4.23	4.12	4.63	3.98	4.26	3.27
Ca	0.41	0.26	0.39	0.24	0.04	0.23	0.30	0.27
Na	0.06	0.02	0.03	0.01	—	0.02	—	0.26
K	0.04	0.01	0.09	0.02	0.10	0.01	—	0.18
interlayer charge	0.51	0.29	0.51	0.27	0.14	0.26	0.30	0.71

* Total Fe as Fe₂O₃

로 나타난다.

스메타이트에 대한 시차열분석(DTA)을 통해서 이들의 중간 화학적 및 열화학적 특성을 시료별로 비교해 보았다 (Fig. 10). 천연 상태의 시료들은 8886을 제외하고는 모두 Ca-형 몬모릴로나이트 특유의 열화학 반응 양상을 나타내었다. 여기서 화학 조성상 논트로나이트에 가까운 성향을 보였던 8881 시료도 약간 비이상적인 열적 특성을 나타내기도 하지만, 전체적으로는 몬모릴로나이트의 흡열 반응대를 나타내는 것으로 분석되었

다. 일반적으로 몬모릴로나이트들은 주된 흡열대가 80 °C 부근에서 정점을 이루고, 2가 양이온(주로 Ca)의 존재를 시사하는 200 °C 이전에서의 소위 "shoulder peak"를 갖는 반응 양상을 나타내었다. 이에 비해서 8886 시료는 100 °C 근처에서 미약한 "shoulder peak"를 보이고 400 °C에서 뚜렷한 흡열 반응대를 형성하는 것이 특징이다. 이와 같은 열적 반응대의 형성은 논트로나이트에서 볼 수 있는 양상이다 (Smykatz-Kloss, 1974). 8886 시료를 제외하면 대부분의 스메타이트들은 630~

Table 5. TG data of smectites.

Cation-exchanged	Sample H ₂ O	8914		8886	
		Interlayer water(%)	Structural water(%)	Interlayer water(%)	Structural water(%)
Mg		16.2	6.3	14.3	9.4
Ca		14.5	5.8	12.8	7.7
Li		14.2	7.3	9.5	8.8
Na		12.7	7.5	12.3	7.4
K		8.0	4.9	9.3	8.9

655 °C 범위에서 OH기의 이탈 반응(dehydroxylation)이 일어난다. 열중량 분석(TGA)에서는 800°C까지 가열하였을 때 17.5~26.5 wt% 범위의 중량 감소를 보이면서 중량 감소의 추이가 현저히 둔화된다. 층간수의 탈수 반응은 300 °C 부근에서 종료되는 것으로 해석된다. 이 온도까지 계산된 층간수의 이탈량은 17.3~21.8 wt%로서 보다 높은 온도 조건에서 야기되는 OH 기의 이탈에 의한 탈수량(4.3~5.7 wt%)보다 훨씬 많다. 여기서도 논트로나이트(8886)는 몬모릴로나이트와 달리 구조수/층간수의 함유비가 상대적으로 높은 수준을 보이는 것이 특징이다.

교환성 양이온의 종류에 따른 몬모릴로나이트와 논트로나이트의 합수량 및 열적 특성의 차이를 비교하기 위하여, 시료별로 각각 Li, Na, K, Ca, Mg의 치환체를 준비하여 열중량 분석을 하였다. 전형적인 몬모릴로나이트로 생각되는 8914 시료와 논트로나이트 시료(8886)의 분석자료를 대비하여 보았다 (Table 5). 양이온 치환에 의한 층간수의 함량 변화의 폭이 구조수에 비해서 치환체별로 매우 크다는 사실이 인지된다. 몬모릴로나이트는 일반적으로 층간수의 함량에 있어서 K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- 치환체의 순서로 증가되는 경향을 나타낸다. 그러나 논트로나이트는 다른 시료들과는 달리 Li-치환체의 층간수 함량이 상대적으로 낮고, 전반적으로 치환체별로의 구조수의 함량이 몬모릴로나이트보다 상대적으로 높은 값을 갖는 특성을 보인다.

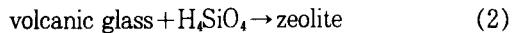
벤토나이트의 생성 과정에 대한 고찰

전술한 바와 같은 이 지역의 지질 여건으로 보아, 주로 안산암의 형성과 연관된 화산쇄설물이

단층 작용에 따른 지반 함몰에 의해서 이루어진 퇴적 분지로 유입됨에 따라 매우 빠른 속도로 하서리 응회암이 퇴적되었을 것으로 여겨진다. 이와 같은 화산쇄설성 퇴적층 특유의 급속한 퇴적 과정에서는 Iijima(1978)가 지적한 바와 같이 퇴적 초기에 필연적으로 많은 공극수가 퇴적층에 혼입되는 결과를 초래한다. 하서리 응회암층의 퇴적 말기에 다시 야기된 현무암의 분출과 이와 연관된 화산쇄설물의 유입으로 이와 같은 상황을 보다 심화시켰을 뿐만 아니라 기존의 퇴적층에 대해서 비이상적으로 높은 온도의 매몰환경을 조성했을 것으로 생각된다. 그 결과 최대 층후가 500 m 정도에 불과한 이 퇴적층의 속성 환경의 온도가 80 °C 정도까지 이를 수 있었을 것으로 여겨진다.

지화학적으로 불안정한 화산 유리질 성분들은 얕은 매몰 조건하에서도 쉽게 속성 변질되는 것으로 알려져 있다 (Hay, 1963 ; Iijima, 1978) 일반적으로 화산 유리질 성분들이 속성 변질되면 일차적으로 스멕타이트가 생성되지만, 그 결과로 주위의 공극수의 H₄SiO₄ 농도가 높아지면서 불석으로의 변질 과정으로 전이되는 것으로 밝혀진 바 있다 (Dibble and Tiller, 1981 ; Noh and Boles, 1989). 이 지역에서의 흔히 볼 수 있는 소위 "zeolitic bentonite"에서 스멕타이트와 불석 간의 이와 같은 양상이 잘 인지된다. 그러나 불석을 수반하지 않는 벤토나이트나 벤토나이트와 불석 층의 층서적 혼재 양상은 위와 같은 논리만으로는 설명되기 어려울 것으로 여겨진다.

응회암의 화산 유리질 성분이 가수 변질되어 스멕타이트와 불석이 생성되는 과정을 다음과 같은 모식적인 반응 관계식으로 표현할 수 있을 것이다.



Dibble과 Tiller(1981)가 지적한 바와 같이 일반적으로 화산 유리질 성분들의 속성 변질 과정은 소위 “용해 및 침전(dissolution and precipitation)” 형식으로 진행된다. 또한 규산염 물질의 가수 변질 과정은 풍화 작용이나 속성 작용같은 천연 환경은 물론 실험실에서의 수열 합성 과정에서도 볼 수 있듯이, 반응 초기에는 항상 소위 “원물질(precursor)”이 변질물보다 Si/Al 함유비가 높은 양상을 갖는 것으로 알려져 있다 (Mariner and Surdam, 1970 ; Barrer, 1982 ; Choquette et al., 1991). 따라서 (1)의 반응에서도 알 수 있듯이 스멕타이트의 생성 과정에서 필연적으로 Si과 양이온들(Na, K, Ca)이 용액쪽으로 유리될 수 밖에 없다. 유리된 H_4SiO_4 의 농도가 높아지면 스멕타이트의 생성이 중지되고 일반적으로 스멕타이트보다 규질의 조성을 갖는 불석의 생성 반응으로 전이된다 (Dibble and Tiller, 1981 ; Noh and Boles, 1989).

옹회암이 속성 변질되어 벤토나이트가 된다는 것은 (1)의 반응이 계속 유지되어야 하는바, 이와 같이 되기 위해서는 다음과 같은 2가지 조건이 설정될 수 있을 것으로 여겨진다. 다시 말해서 (1) 스멕타이트 생성 과정에서 유리된 H_4SiO_4 가 초기에 효과적으로 제거될 수 있는 경우와 (2) Si/Al 조성비가 스멕타이트의 조성에 근접할 정도로 낮은 염기성 화산 유리질 성분이 원물질을 이를 경우에는 벤토나이트가 형성될 지구화학적 여건이 조성될 수 있을 것이다. 이 지역에서 산출되는 벤토나이트는 전술한 바와 같이 광석 내에 규산 광물을 흔히 수반할 뿐만 아니라 쳐어트, 규화목 및 단백석 세맥 등과 밀접한 공간적 연계성을 갖는 산출 상태를 보인다. 이는 스멕타이트 생성 과정에서 유리된 H_4SiO_4 가 규산 광물의 침전에 의해서 제거되므로 벤토나이트가 형성되었을 개연성을 강하게 시사한다. 여기서 용액의 pH는 규산 광물의 침전을 조절하는 중요한 영향 인자로 작용했을 것으로 생각된다. 일반적으로 pH = 8 이상의 알칼리 환경하에서 SiO_2 의 용해도가

급격히 증가하는 것으로 알려져 있기 때문에 (Cressman, 1962 ; Wedepohl, 1972), 규산 광물을 수반하는 벤토나이트는 산성 내지 중성의 pH 조건에서 이루어졌을 개연성이 클 것으로 해석된다. 위에서 설정한 벤토나이트 생성에 관한 2가지 개연성 중에서 (2)의 경우는 실제로 현무암질원 벤토나이트(8881, 8886)에 적용될 수 있을 것으로 생각된다. 이 벤토나이트들은 실제로 스멕타이트 외에 별다른 변질 광물을 수반하지 않는 것이 특징이다. 이는 Si/Al 조성비에 있어서 원물질과 스멕타이트가 서로 유사하기 때문에 스멕타이트로의 변질 과정에서 유리되는 H_4SiO_4 농도가 매우 낮은 것에 기인한다. 이와 같은 조건에서는 상대적으로 높은 H_4SiO_4 농도 환경을 필요로 하는 불석 생성 반응으로 전이되지 않을 뿐만 아니라, 규산 광물들의 침전을 수반하지 않고서도 스멕타이트 생성 과정이 지속될 수 있을 것으로 여겨진다.

저온에서 화산 유리를 가수·변질시켜 스멕타이트나 불석을 합성하는 실험을 통해서 Fe은 불석 생성을 억제하고 스멕타이트의 침전을 조장한다는 사실이 최근에 알려진 바 있다 (Tomita et al., 1989). 이는 Fe이 Mg과 함께 스멕타이트의 팔면체 구조 단위를 이루는 주성분이라는 점과, 불석의 골격 구조(framework structure)상으로는 불필요한 성분이라는 사실을 고려하면 이론적으로도 잘 부합되는 것으로 여겨진다. 이와 같은 논리는 이 지역에서 벤토나이트와 불석 광석이 동일 충준에서 혼재되거나 서로 교호되면서 산출되는 양상을 설명하는데 부분적으로 적용될 수 있을 것으로 생각된다. 전반적으로 벤토나이트의 원암이 불석의 경우보다 염기성인 경향이 있고 Fe 함유 수준 또한 현저히 높다. 또한 벤토나이트 중에서도 Fe을 많이 함유할수록 보다 스멕타이트의 품위가 높은 경향을 나타낸다. 따라서 원암의 낮은 Si/Al 조성뿐만 아니라 높은 Fe 함량도 이 지역의 벤토나이트 형성을 조장하는데 있어서 화학적으로 중요한 역할을 한 것으로 해석된다.

그외에도 반응 속도론(kinetics)적인 측면에서도 벤토나이트의 형성에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다. 이 지역에서 유리질 옹회암은 벤토나이

양남 지역 제3기층에 부존하는 벤토나이트의 지구 화학 및 광물 생성 관계

트보다는 불석층을 잘 이루는 경향이 있다는 점도 이를 뒷바침 하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 이 지역에서 지금까지 연구된 자료로는 이에 대한 해석 및 검토를 할 수 없는 실정이다.

결 언

이 연구를 통해서 밝혀진 내용들을 요약·정리하면 다음과 같다.

1. 벤토나이트는 흔히 그 하위에 불석이나 쳐어트 층을 동반하면서 주로 하서리 응회암층의 중·상부에 부존된다. 벤토나이트의 광화 작용은 기본적으로 암상과 암층간의 경계에 규제되는 양상을 나타낸다. 벤토나이트의 원암은 상대적으로 화산 유리편보다 화산회를 많이 함유하는 유리질 내지 라필리 응회암의 암상을 갖는다. 상대적으로 보다 유리질인 응회암은 불석 위주로 광화된 양상을 보인다.

2. 벤토나이트는 스멕타이트 외에 훌란다이트, 클리놀틸로라이트 및 모데나이트 같은 불석 광물들과 단백석 및 석영과 같은 규산 광물들을 수반한다. 이들의 함유 정도에 따라 (1) 스멕타이트 순수 조성의 벤토나이트, (2) 불석질 벤토나이트(zeolitic bentonite), (3) 규질 벤토나이트로 구분된다. 변질 광물들의 상안정 관계에 의거하여 벤토나이트의 생성 온도를 80°C 이하로 추정할 수 있다.

3. 응회암에서 벤토나이트로의 변질 과정에서 화학 성분상 SiO_2 와 알칼리 성분들이 고갈되는 화학 성분들 간의 일관된 유동 양상이 나타난다. 벤토나이트에 함유되는 희유 및 희토류 원소들의 함유 양상에 의거하여, 최상부에서 산출되는 일부 벤토나이트를 제외한 대부분의 벤토나이트들은 원암의 기원에 있어서 안산암의 분출과 연계되는 것으로 밝혀졌다.

4. 벤토나이트의 주성분을 이루는 스멕타이트들은 대부분 몬모릴로나이트 유형에 해당되나, 현무암질 원암 조건을 갖는 최상부 층준의 벤토나이트에서는 Fe-형 스멕타이트인 논트로나이트가 다른 변질 광물들을 수반하지 않으면서 산출된다. 논트로나이트는 화학 조성, X-선회절 양상, 층간

화학, 팽윤 및 열화학적 특성 등에 있어서 통상의 몬모릴로나이트와는 판이한 분석치를 나타낸다.

5. 응회암에서 벤토나이트로의 변질 과정에서 규산 광물의 침전은 스멕타이트 생성 반응을 지속적으로 유지시키는 역할을 하므로서 결과적으로 벤토나이트 형성을 조장한다. 이에 반해서 초기에 스멕타이트의 생성에 의해서 유발된 공극수의 높은 H_4SiO_4 농도는 스멕타이트의 생성 반응에서 불석 생성 반응으로의 전이를 조장하는 결과를 초래한다. 이와 같은 변질 광물들의 생성 메카니즘에 의거하여 벤토나이트에서의 스멕타이트, 규산 광물 및 불석 간의 밀접한 공생 관계와 이 지역 특유의 소위 “불석질 벤토나이트(zeolitic bentonite)”와 규질 벤토나이트 같은 광석 유형들이 합리적으로 설명될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 원암의 화학 조성에 있어서 상대적으로 낮은 Si/Al 함유비와 높은 Fe 함유 정도는 벤토나이트 형성에 용이한 원암 조건이 되는 것으로 해석된다.

사 사

이 연구는 부분적으로 한국 과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호 : 931-0400-007-2)의 지원에 의거하여 수행되었다. 이 연구 과정에서 수행된 XRF 및 ICPS 분석에 도움을 준 기초과학연구지원센터의 박제현 박사와 이석훈 연구원에게 감사한다. 또한 전자현미경을 사용할 수 있도록 알선해준 장세원 박사와 이찬희 박사께도 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

- 김형식과 김병각, 1980, 한국 동남부 월성 지역의 합동반암에 관한 연구, 지질학회지, 16, 46-60.
진명식, 김성재, 신성천, 1988, K-Ar 및 횃선트 랙법에 의한 포항-감포 일대 화산암류의 암석 연령 측정 연구, 한국동력자원연구소 연구보고서, KR-86-(B)-4, 109p.
이현구, 문희수, 민경덕, 김인수, 윤혜수, 板谷撤

- 丸, 1992, 포항 및 장기 분지에 대한 고지자기, 층서 및 구조 연구, 광산지질, 25, 337-349.
- 최위찬, 황재하, 윤욱, 김동학, 1988, 지질도폭보고서, 어일(1 : 25,000), 한국동력자원연구소, 42p.
- 황진연, 박성완, 1992, 경북 양남 지역 벤토나이트 광상의 성인적 고찰, 지질학회지, 28, 392-403.
- 吉澤保, 1943, 함경남도 영흥군 덕흥면 덕고개리 벤토나이트상 점토조사, 광업, 10, 7-9.
- Altaner, S. P. and Grim, R. E., 1990, Mineralogy, chemistry, and diagenesis of tuffs in the Suoker Creek formation (Miocene), Eastern Oregon. *Clays Clay Miner.*, 38, 561-572.
- Barrer, R. M., 1982, Hydrothermal Chemistry of zeolites. Academic press, London-New York. 360p.
- Boles, J. R., 1971, Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite. *Amer. Miner.*, 56, 1724-1734.
- Choquette, M., Berube, M. and Locat, J., 1991, Behavior of common rock-forming minerals in a strongly basic NaOH solution. *Canad. Miner.*, 29, 163-173.
- Cox, K. G., Bell, J. D. and Pankhurst, R. T., 1979, The interpretation of igneous rock. Allen and Unwin, London, 450p.
- Cressman, E. R. 1962, Nondetrital siliceous sediments, In : M. Fleischer (Ed), Data of Geochemistry. U. S. Geol. Surv, Paper 440-T, 1-23.
- Dibble, W. E. and Tiller, W. A., 1981, Kinetic model of zeolite diagenesis in tuffaceous sediments. *Clays Clay Miner.*, 29, 323-330.
- Grim, R. E. and Güven, N., 1978, Bentonites : Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 256p.
- Hay, R. L., 1963, Stratigraphy and zeolitic diagenesis of the John Day Formation of Ore-gon. *Univ. California Publ, Geol, Sci.*, 42, 199-262.
- Iijima, A., 1978, Geological occurrences of zeolite in marine environments, In : L. B. Sand and Mumpton, F. A. (Eds.), Natural zeolites. Pergamon, Oxford, 175-198.
- Keramata, S., 1957, The origin of bentonites of Slaviste, Heidelb. *Beitr. Mineral, Petrogr.*, 4, 289-295.
- Kerr, P. F., 1931, Bentonite from Ventura. California, *Econ, Geol.*, 26, 153-168.
- Kim, S. J., Noh, J. H. and Yu, J. Y., 1985, Mineralogy and genesis of bentonites from the Tertiary formations in Geumgwangdong area, Korea. *Jour. Korean Inst. Mining Geol.*, 18, 399-409.
- Knight, W. C. 1898, Bentonite. *Eng. Min. J.*, 66, 491.
- Kuno, H. 1966, Lateral variation of basalt magma type across continental margins and island arcs. *Bull. Volc.*, 29, 195-222.
- Lee, J. S. and pouclet, A. 1988, Le volcanisme néogène de Pohang (Se Core), nouvelles contraints géochronologiques pour l'ouverture de la Mer du Japon, *C. R. Acad. Soi. Paris*, t, 307. Série II, 1405-1411.
- Mariner, R. H. and Surdam, R. C., 1970, Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. *Science*, 170, 977-980.
- Noh, J. H., 1984, Genesis of zeolites and smectites from the Tertiary tuffaceous rocks in Janggi area. *Jour. Geol. Soc. Korea*, 20, 97-114.
- Noh, J. H. and Boes, J. R., 1989, Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. *Clays Clay Miner.*, 37, 47-58.
- Noh, J. H., Kim, S. J. and Jin-Ho Choy, 1983, Mineralogical and chemical characterization of bentonites from Tertiary tuffaceous sediments in the Donghae bentonite mine. *Jour. Geol. Soc. Korea*, 19, 39-48.

양남 지역 제 3 기층에 부존하는 벤토나이트의 지구 화학 및 광물 생성 관계

- Patterson, S. H. 1955, Geology of the Northern Black Hills Bentonite Mining District. Ph.D. Thesis, Univ. of Illinois, 370p.
- Ross, C. S. and Hendricks, S. B., 1945, Minerals of the montmorillonite group. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 205-B, 77.
- Schultz, L. G., 1969, Lithium and potassium absorption, dehydroxylation temperature and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner.*, 17, 115-149
- Smykatz-kloss, W., 1974, Differential thermal analysis : Application and results in mineralogy. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 185p.
- Tateiwa, I., 1924, Geologic atlas of Chosen : No. 2, Ennichi-Kyuroho and Choyo Sheet. Chosen Geol. Survey. 16p.
- Tomita, K., Yamane, H. and Kawano, M., 1993, Synthesis of smectite from volcanic glass at low temperature. *Clays Clay Miner.*, 41, 655-662.
- Wedepohl, K. H., 1972, Silicon ; Handbook of Geochemistry. Springer-Verlag, Derlin, 472p.
- Yoon, S. 1989, Tertiary stratigraphy of the southern Korean Peninsula. Proc. Intern. Symposium on Pacific Neogene Continental and Marine Events. IGCP-246, Nanjing Univ. Press, 195-207.