

포항지역에서 산출되는 스멕타이트의 충전하 특성

이규호* · 고재홍** · 문희수*

Layer Charge Characteristics of Smectite from the Pohang Area

Gyoo Ho Lee*, Jaehong Ko** and Hi-Soo Moon*

ABSTRACT: The layer charge characteristics of smectites from the Tertiary basins in the Pohang area have been studied in detail using the alkyl-ammonium method. On the basis of layer charges, the smectite in the Pohang area can be classed as normal and high-charge (hc) smectite. The layer charge of the normal smectite averages 0.3, and ranges from 0.25 to 0.38/half unit cell. The hc-smectite collapses on K-saturation to become illite-like material and shows 10A-series reflections on X-ray diffraction. The layer charge of the hc-smectite ranges from 0.5 to 1. The layer charges of the Pohang smectite are in general heterogeneous. The layer charges distribute between 0.21 and 0.45, and the most frequent layer charge is 0.30~0.32. The layer charge and the layer charge distribution do not appear to be related to stratification or basins of occurrence. Thus, the layer charge may not have developed as a result of burial. Rather, it may have developed due to heat and hydrothermal solutions associated with volcanic activities. Volcanic sills and dykes are ubiquitous in the region.

서론

벤토나이트의 주구성광물인 스멕타이트(smectite)는 요업 재료, 분산제, 화학촉매제, 환경구조물 충전제 등으로 널리 사용되는 산업광물로 국내에서는 포항지역의 제3기층에 집중 분포한다. 그 동안 포항지역에서 산출되는 벤토나이트에 대한 광물학적 연구는 활발히 수행되어 구성광물의 물리화학적 특성(표면적, 수분함량, 팽창도, 점도, 열적특성, pH, 양이온교환능 등)이 확립되었다(Moon, 1984, 1985; Moon and Morgan, 1983, Moon *et al.*, 1988; 문희수 외, 1988; Moon *et al.*, 1990). 지역내 벤토나이트는 분지 또는 층서에 따른 물리화학적 성질의 차이를 보이며(문희수 외, 1987), 특히 문희수(1986)는 산소동위원소측정을 통하여 매몰심도 및 형성온도의 차이를 보고한 바 있으나 체계적인 특성대비는 아직 미흡한 상태이다.

벤토나이트의 물리화학적 성질의 차이는 주구성광물인 스멕타이트의 기원, 공급지, 속성 및 풍화작용 등에 기인한다. 특히 스멕타이트의 속성은 벤토나이트의 물리화학적 성질에 지대한 영향을 미친다. 스멕타이트는 온도, 공극수의 화학

조성 변화 등에 매우 민감한 광물로 속성 중 충전하 증가, 화학성분구성의 변화, 혼합층광물의 형성 등 다양한 변화를 보인다. 충전하 증가는 스멕타이트의 초기단계 속성에 있어서 중요한 현상으로 혼합층 형성시 K⁺ 도입에 선행한다(Ko, 1992). 충전하 변화는 일반적인 X-선회절법으로는 감지되지 않으나 알킬암모늄법(Lagaly and Weiss, 1969)에 의하여 정량화가 가능하다. 알킬암모늄법은 양이온교환능이나 평균 충전하 값만을 제공해주는 화학구조식을 사용하는 방법과 비교하여 충전하의 분포를 측정가능케 하는 월등한 방법이나 시약제조, 시료세척 및 건조에 따른 복잡성 때문에 속성연구에의 응용은 거의 수행되고 있지 않다. 국내에서는 최진호 외(1985), Noh *et al.*(1983) 등에 의하여 연일지역 벤토나이트에서 산출되는 몬모릴로나이트의 충전하가 측정된 바 있다. 본 연구는 알킬암모늄법을 이용하여 포항지역 제3기층에 분포하는 스멕타이트 충전하의 특성을 규명하고자 한다. 또한 포항지역 분지들 상호간의 상대적 층서 관계 및 속성의 열요인(층후와 화성활동)이 충전하의 분포에 어떤 관계를 갖고 있는지를 밝히고자 한다.

지질개요

포항지역의 제3기 퇴적분지는 포항, 장기, 감포의 세 소분지로 구성되며 이들 분지는 양산단층군의 주향 이동에 의

*연세대학교 지질학과 (Dept. of Geology, Yonsei Univ., 134 Shinchondong, Seoul 120-749, Korea)

**연세대학교 자연과학연구소 (Inst. Natural Sciences, Yonsei Univ., 134 Shinchondong, Seoul 120-749, Korea)

하여 형성된 pull-apart basins으로(한중환, 1987) 백악기 퇴적암, 화산암 및 화강암 위에 부정합으로 쌓인 제 3기의 현무암, 응회암, 그리고 육성 또는 해성 기원의 다양한 암상을 보이는 퇴적암으로 채워져 있다. 이들 분지내의 퇴적물은 장기 및 연일층군으로 구분되며 (Tateiwa, 1924), 장기층군은 장기층과 범곡리층으로 나뉘어지며 장기층은 약 600 m 두께의 역암층, 500 m 두께의 함탄층, >200 m 두께의 화산암층으로 되어 있으며, 범곡리층은 주로 화산암과 각력암으로 하부 장기층과 부정합 관계를 이루며 비교적 큰 두께변화를 보인다. 상부의 연일층군은 역암과 니질퇴적암으로 구성된 해성퇴적층으로 포항분지에 주로 분포하며 퇴적두께는 >500 m에 달한다. 이들 층군의 자세한 지층분대나 층서에 대해서는 연구자들마다 다소의 이견을 보이고있으나 (윤선, 1988; Kim, 1984) 형성시기는 에오세에서 마이오세로 대체적으로 일치를 보인다.

시료 및 연구 방법

본 연구를 위하여 분지별로 층서를 고려하여 11개 지역에서 20 여개의 시료를 채취하였다 (Table 1; Fig. 1). 특히 와읍에서는 화산활동에 의한 열원인 스�멕타이트의 속성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 관입현무암의 접촉부로부터 5 m 떨어진 층준까지 6개의 시료를 채취하였다.

약 50 g의 시료를 약 5 mm의 크기로 파쇄하여 증류수와

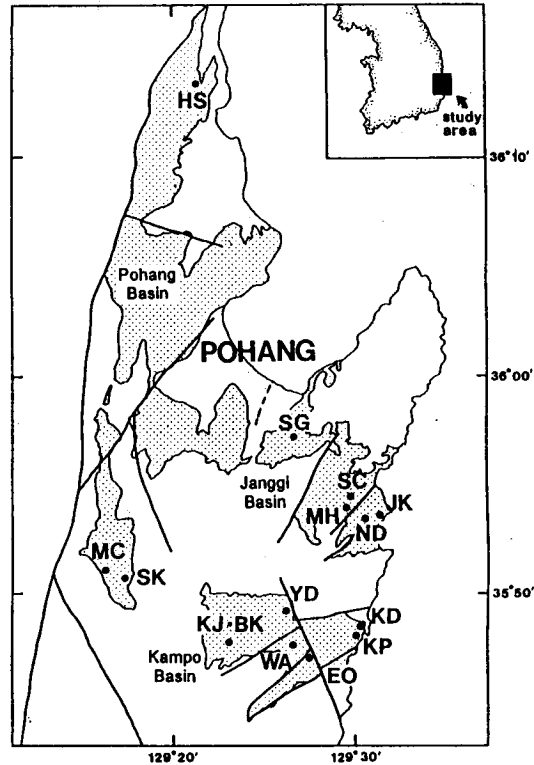


Fig. 1. Sample location map. Heavy lines represent the Yangsan Fault System.

Table 1. Sample descriptions.

Sample name	Location		Basin of occurrence	Stratigraphy		Dominant lithology
	Latitude	Longitude		Group	Formation	
BK	35° 47' 47"	129° 23' 08"	Kampo	Bumgokri	Bumgokri Tuff	Lithic tuff
EO	47' 23"	27' 21"	Kampo	Janggi	Eoil Fm.	Conglomerate
HS	36° 47' 23"	21' 27"	Pohang	Yonil	Yonil Sh.	Mudrock
JK	35° 47' 23"	31' 39"	Janggi	Janggi	Janggi Cong.	Conglomerate
KD	48' 15"	30' 12"	Kampo	Janggi	Kampo Cong.	Conglomerate
KJ	47' 47"	23' 08"	Kampo	Chunbuk	Songjeonri Cong.	Tuff
KP	47' 48"	29' 4"	Kampo	Janggi	Kampo Cong.	Conglomerate
MC	51' 49"	16' 34"	Pohang	Yonil	Chunbuk Cong.	Conglomerate
MH	53' 50"	29' 35"	Janggi	Janggi	Keumori Tuff	Tuff
ND	53' 45"	30' 31"	Janggi	Janggi	Keumori Tuff	Tuff
SC	54' 17"	29' 23"	Janggi	Janggi	Keumori Tuff	Tuff
SG	57' 00"	26' 45"	Janggi	Janggi	Janggi Cong.	Conglomerate
SK	51' 25"	17' 19"	Pohang	Yonil	Chunbuk Cong.	Tuffaceous Sandstone
YD	49' 17"	26' 09"	Kampo	Bumgokri	Yongdongri Tuff	Tuff
WA-1	47' 48"	26' 12"	Kampo	Bumgokri	Waeupri Tuff	Shale included within the basaltic sill
WA-2						Baked shale contacting the basaltic sill
WA-3						Bentonite layer 20cm above the basaltic sill
WA-4						Bentonite layer 140cm above the basaltic sill
WA-5						Bentonite layer 410cm above the basaltic sill
WA-6						Bentonite layer 485cm above the basaltic sill

Table 2. Mineralogical composition of 2 μm-size fractions.

Sample name	Predominant mineral	Other minerals*
BK	Smectite	Mordenite, Tridymite
EO	Smectite	Kaolinite, Illite, Quartz
HS	Smectite	Quartz, Illite, Kaolinite
JK	Smectite	Quartz
KD	Smectite	Quartz, Mordenite
KJ	Smectite	Mordenite, Quartz
KP	Smectite	Illite, Kaolinite, Quartz
MC	Smectite	Illite, Kaolinite, Quartz
MH	Smectite	Quartz, Kaolinite
ND	Mordenite	Smectite
SC	Smectite	Illite, Quartz
SG	Smectite	
SK	Smectite	Illite, Kaolinite, Quartz
YD	Smectite	
WA-1	Smectite	
WA-2	Smectite	Illite, Kaolinite
WA-3	Smectite	Illite, Kaolinite
WA-4	Smectite	Illite, Kaolinite
WA-5	Smectite	Illite, Kaolinite
WA-6	Smectite	Albite

*Arranged in the order of abundance, - Present in trace.

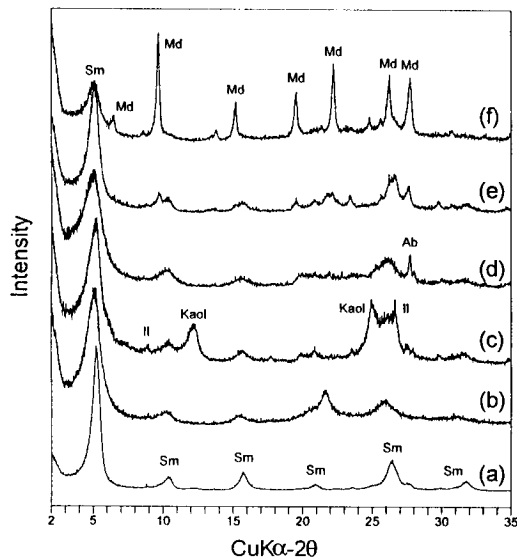


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of <2 μm-size fractions from bentonite layers in Tertiary sedimentary basins of the Pohang area. (a) KJ, (b) SG, (c) EO, (d) WA-6, (e) BK, and (f) ND. Glycolated and oriented. Sm-smectite, Md-mordenite, Ab-albite, Il-illite, and Kaol-kaolinite.

함께 >20시간 교반하여 분쇄한 후 원심분리기를 이용하여 분산이 용이해질 때까지 세척하였다. 스�멕타이트의 함량을

Table 3. Peak parameters of smectite.

(a) Peak positions

Sample name	001 Peak position (Å)					
	Air-dried			Glycolated		
	Untreated	Mg-saturated	K-saturated	Untreated	Mg-saturated	K-saturated
BK	15.45	15.03	12.49	17.52	17.39	15.91
EO	14.88	15.56	15.25	17.44	17.46	17.35
HS	15.02	14.59	11.99	17.42	17.60	17.45
JK	15.14	16.03	12.27	16.99	17.15	14.85
KD	15.33	15.45	12.31	16.95	17.21	16.00
KJ	15.17	15.57	12.12	16.77	17.10	16.48
KP	15.58	15.73	12.42	17.12	17.01	17.09
MC	13.79	15.45	12.60	17.35	17.26	17.27
MH	15.22	15.64	11.92	16.91	17.26	16.57
SC	15.43	15.17	12.05	17.45	17.82	17.01
SG	15.43	15.03	12.42	17.61	17.29	17.25
SK	15.30	15.82	11.94	17.14	17.28	17.18
YD	15.30	15.66	11.42	17.12	17.30	16.70
WA-1	15.54	14.98	14.23	16.92	17.29	17.24
WA-2	15.02	14.77	12.28	16.82	17.18	14.00
WA-3	15.19	15.78	12.42	16.92	17.33	14.51
WA-4	15.45	15.96	12.33	17.19	17.62	17.40
WA-5	15.34	15.49	12.37	17.33	17.66	17.33
WA-6	15.24	15.85	12.27	17.40	17.95	17.45

(b) FWHM

Sample name	FWHM (°2θ)					
	Air-dried			Glycolated		
	Untreated	Mg-saturated	K-saturated	Untreated	Mg-saturated	K-saturated
BK	1.14	1.09	1.63	0.82	0.82	1.75
EO	1.49	1.54	2.12	1.08	1.02	1.28
HS	1.79	1.75	2.15	0.86	0.87	0.90
JK	0.88	0.96	1.58	0.79	0.82	2.00
KD	0.94	0.95	1.88	0.69	0.77	1.81
KJ	0.92	0.91	1.67	0.66	0.65	1.66
KP	1.40	1.36	2.04	1.03	1.10	1.30
MC	2.67	1.21	2.02	0.83	0.85	1.19
MH	0.99	1.01	1.77	0.72	0.73	1.51
SC	1.72	1.68	2.51	1.33	1.28	1.47
SG	1.81	1.49	2.00	1.13	1.18	1.35
SK	1.15	1.02	1.93	0.75	0.77	0.94
YD	1.71	1.39	2.17	0.82	0.88	1.75
WA-1	0.80	1.11	1.39	0.64	0.65	0.62
WA-2	0.97	0.96	1.85	0.83	0.87	2.03
WA-3	1.17	1.27	1.93	0.93	0.99	2.14
WA-4	1.67	1.73	2.50	1.16	1.23	1.63
WA-5	1.82	1.75	2.50	1.15	1.21	1.57
WA-6	1.93	1.85	2.43	1.44	1.41	1.60

높이기 위하여 <2 μm 입도분급을 2000cc 용량의 실린더를 사용하여 Stoke 법칙에 따라 행하였다. 분리된 <2 μm 현탁액의 일부는 방향성시편 및 K-와 Mg-포화시료 제작에 사용

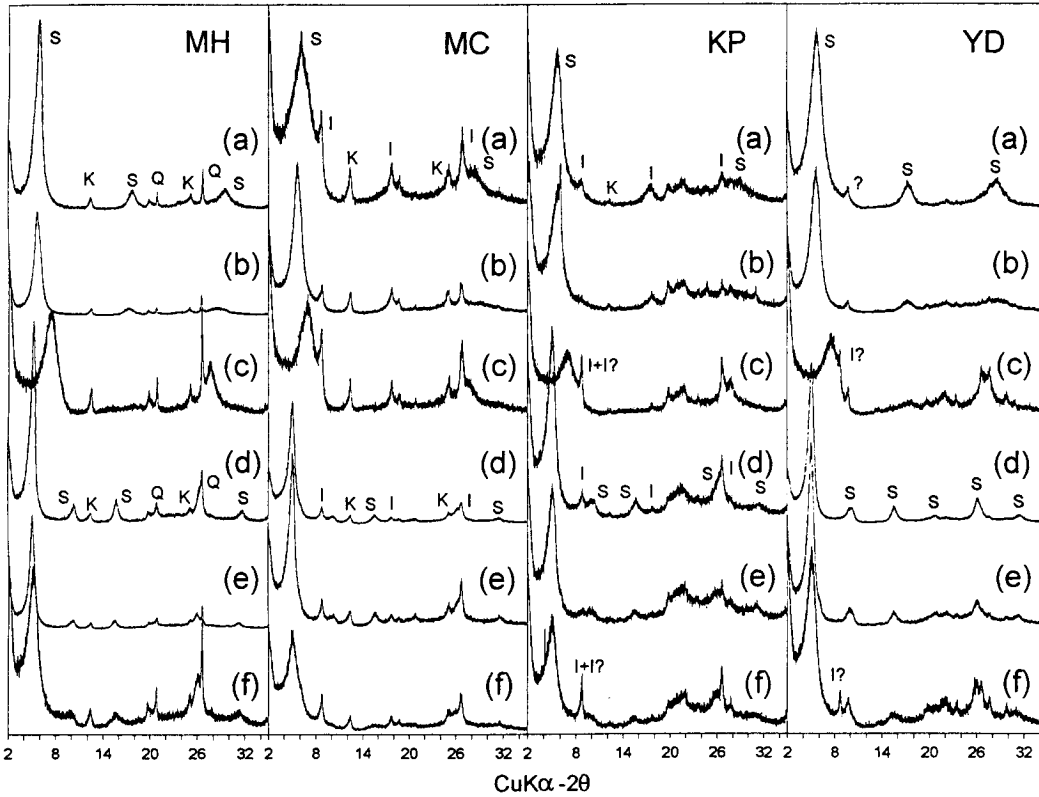


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of representative samples. (a) untreated and air-dried, (b) Mg-saturated and air-dried, (c) K-saturated and air-dried, (d) untreated and glycolated, (e) Mg-saturated and glycolated, and (f) K-saturated and glycolated. Original intensity. K-kaolinite, I-illite, I?-high charge smectite that collapses upon K-saturation to become illite-like material, Q-quartz, S-smectite, ?-unidentified. Note that 10A-series reflections are newly developed (YD c,f) or intensified (KP c,f) after K-saturation.

되었으며 나머지는 알킬암모늄염처리를 위하여 오븐에서 60°C에 건조되었다. K-와 Mg-포화는 40cc의 <2 μm 현탁액에 약간의 1N KCl 또는 MgCl 용액을 넣어 응집시킨 후 원심분리기를 이용 수집하여 새 용액을 부은 후 초음파발진기로 분산하여 하루정도 교반한 다음 다시 한번 새로운 용액으로 포화시킨 후 AgNO₃ 용액과 반응하지 않을 때까지 세척 후 방향성시편을 제작하였다. 방향성시편 제작은 membrane-filter transfer법 (Moore and Reynolds, 1989)에 의하여 행하여졌다.

염화알킬암모늄(alkyl-ammonium chloride)은 해당 alkyl-amine과 HCl을 1:1 당량비로 넣은 다음 65°C에서 계속 섞으면서 건조하여 염의 상태로 제조한다 (Lagaly and Weiss, 1969). 일단 알킬암모늄염이 산출되면 증류수를 부어 적정량의 알킬암모늄용액을 만든다. 일반적으로 알킬 고리의 수가 적을수록 높은 당량의 용액이 필요하다 (Ruehlicke and Kohler, 1981). 포화 방법은 100 mg의 <2 μm 분말시료에 5cc의 알킬암모늄용액을 넣어 초음파발진기로 잘 분산한

다음 하루동안 오븐에 넣어 65°C를 유지한다. 다음날 새로운 용액으로 교체하여 같은 방법으로 분산한 다음 다시 하루동안 오븐에 넣어둔다. 일단 포화가 끝나면 알킬암모늄용액을 제거한 다음 에틸알콜을 넣어 초음파발진기로 분산 후 하루동안 오븐에 넣어둔다. 세척은 1:1 에틸알콜과 증류수로 3번, 에틸알콜만으로 5번 정도 반복한다. 방향성시편은 에틸알콜로 분산시켜 피펫법으로 제작하였다. 알킬암모늄으로 포화된 시료들은 증류수에서 잘 응집되어 membrane-filter transfer법에 의한 시편제작은 실패하였다.

X-선회절 분석은 풍건 시료와 글리콜 처리된 원시료, K- 및 Mg-포화 시료, 알킬암모늄처리 시료에 대하여 행하여졌다. 풍건 시료는 습기를 일정하게 유지하기 위하여 분석 전 하루동안 진공용기에 넣어두었으며, 글리콜 처리는 증기법에 의하여 행하여졌다. 알킬암모늄처리 시료의 분석은 이틀간 오븐속 (65°C)에서 진공상태 (<10⁻³ torr)로 건조한 다음 이루어졌다. 분석은 흑연 모노크로메터가 부착된 MXP 18A Rint-2500 X-ray diffractometer (MacScience Co., Ltd., Japan)를

Table 4. Saddle/peak ratio of smectite.

Sample name	Untreated		K-saturated
	S/P	%I*	
BK	0.21	-	0.51
EO	0.30	20	0.43
HS	0.30	-	0.37
JK	0.14	0	0.50
KD	0.10	0	0.38
KJ	0.09	4	0.42
KP	0.27	8	0.39
MC	0.19	0	0.39
MH	0.12	2	0.34
SC	0.34	0	0.59
SG	0.26	0	0.48
SK	0.15	0	0.20
YD	0.13	8	0.37
WA-1	0.11	-	0.18
WA-2	0.17	-	0.42
WA-3	0.27	-	0.55
WA-4	0.56	-	0.69
WA-5	0.27	-	0.50
WA-6	0.43	23	0.62

*%I determined according to Srodon (1980), - not measurable.

Table 5. Peak intensity ratio of (001)_{illite}/(001)_{smectite-EG}.

Sample name	Untreated	K-saturated
BK	0	0.39
EO	0.05	0.30
KD	0	0.21
KP	0.12	0.48
MC	0.04	0.35
SK	0.08	0.17
YD	0	0.13
WA-2	0.04	0.29
WA-3	0.06	0.23
WA-4	0.10	0.31
WA-5	0.06	0.39

사용하여 CuK α -radiation, 가속 전압 및 전류 40 kV/20 mA, 발산슬릿 1 mm, 산란슬릿 1 mm, 수광 슬릿 0.15 mm로 2~35° 2 θ 구간을 0.01° 간격으로 1초씩 step-scan하였다. X-선 회절상의 피크지수들은(예; peak positions, full width at the half maximum intensity: fwhm) profile fitting법에 의하여 구하였다.

충전하 측정은 Lagaly and Weiss (1969)에 의하여 제안된 알킬암모늄법을 이용하였다.

결 과

<2 μ m 입자의 광물조성

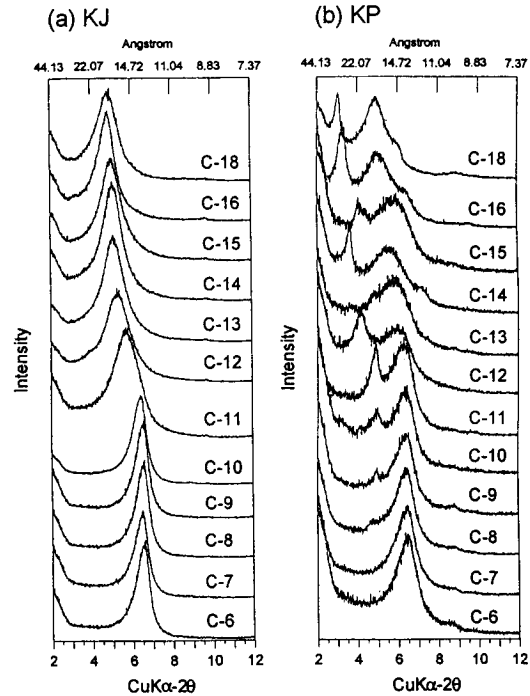


Fig. 4. Typical X-ray diffraction patterns of alkyl-ammonium treated samples. (a) KJ and (b) KP. Numbers following C- represent the number of alkyl chains. Note the low-angle peaks representing the high charge smectite phase on XRD patterns of KP (b).

<2 μ m 입자의 대부분은 스멕타이트로 이루어져있으나 미량의 석영, 불석, 일라이트, 카올리나이트 등이 X-선회절로 확인된다 (Table 2; Fig. 2). 불석광물은 모데나이트(mordenite)만이 확인되는데 이는 다른 불석광물과는 달리 결정이 섬유상으로 원래 입자가 작는데 기인한다. 7 Å-계열의 피크들은 550°C 열처리 결과 카올리나이트로 확인된다. 상당량의 불석 (예, ND) 또는 다른 점토광물 (예, MC-1)을 포함하고있는 시료들은 심층연구에서 제외되었다. 와음 시료 (WA)들은 대부분의 시료들과는 달리 석영과 모데나이트가 확인되지 않으며 WA-6는 작은 입자의 알바이트 산출이 특징적이다. 그리고 다른 시료들과 비교하여 시료 EO는 좀더 많은 양의 카올리나이트를, 시료 BK는 모데나이트를 함유하고있다.

스멕타이트의 X-선회절 특성

원시료

스멕타이트의 풍진 상태의 d(001)값은 충전양이온의 종류에 따라 다양한 값을 보인다. 시료 MC를 제외한 모든 시료의 d(001)값이 14.9~15.6Å으로 충전양이온의 대부분이 2가의

Table 6. 001 peak positions (Å) of alkyl-ammonium treated smectite.

Sample name	Alkyl chain number											
	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-18
BK*	13.38	13.48	13.59	13.88	15.34	16.32	17.53	17.80	17.62	18.01	18.37	19.67
EO*	13.55	13.63	13.65	13.65	19.76	20.50	21.87	22.24	23.34	16.35	26.20	27.51
					17.12?	17.67?	22.16?	24.48?	27.31		29.15	
HS	13.84	13.88	13.84	13.67	13.55	13.66	13.89	14.47	14.88	13.94	16.37	17.11
JK	13.48	13.64	14.47	16.53	16.79	17.75	17.95	17.92	17.96	18.24	19.19	21.28
KD	13.48	13.60	13.75	13.85	14.91	15.58	17.21	17.54	17.48	17.91	18.17	18.49
KJ	13.41	13.56	13.60	13.63	14.39	15.42	16.69	17.30	17.19	18.07	18.16	
KP*	13.56	13.61	13.70	13.68	13.92	13.94	14.64	14.96	15.68	14.93	17.17	17.79
			18.97?	17.95	17.90	18.20	21.30	18.41	24.47	21.18	26.96	28.99
MC*	13.41	13.56	13.54	13.59	13.76	14.31	16.07	16.78	17.13	17.26	18.16	18.39
							23.03?	25.76?	27.41?	28.06?	29.73?	
MH	13.43	13.55	13.52	13.52	13.91	14.39	15.78	16.58	16.73	15.84	17.80	17.99
SC	13.80	-	13.68	13.66	13.70	13.87	15.05	15.91	16.88	14.92	18.37	18.64
SG*	13.60	13.66	13.64	13.67	13.65	13.76	14.10	14.43	15.30	15.31	17.60	18.23
											28.06?	29.73?
SK	13.37	13.45	13.49	13.59	13.60	13.86	15.42	16.28	16.52	17.52	17.71	17.89
YD*	13.55	13.62	13.54	13.48	13.81	13.77	14.52	14.79	16.28	16.05	17.70	18.07
					17.74	17.93	22.61	23.11	24.33	22.49	27.29	29.46
WA-2*	13.52	13.68	13.90	15.15	17.51	18.03	18.06	17.98	18.07	18.08	21.41	22.34
								24.67?	27.18	29.40		
WA-3*	13.61	13.71	13.80	14.17	14.91	14.63	18.26	18.04	18.15	18.57	20.07	21.39
				17.84?	17.75?	18.03?						

*Samples showing the peaks of hc smectite, ? Peak separation is not satisfactory, - Data not available.

Table 7. Layer charge distribution of smectite.

Sample name	Layer charge	Layer charge distribution (%)										
		0.448 ~0.407	0.407 ~0.373	0.373 ~0.343	0.343 ~0.319	0.319 ~0.298	0.298 ~0.28	0.28 ~0.263	0.263 ~0.249	0.249 ~0.237	0.237 ~0.226	0.226 ~0.215
BK	0.33			37	16	47						
EO	0.29			13	7	22	14	4	17	23		
HS	0.25						23	9	8	15	19	26
JK	0.38	24	34	6	36							
KD	0.33			31	10	59						
KJ	0.31			22	17	23	18	20				
KP	0.27					27	6	10	10	47		
MC	0.29				19	31	14	8	28			
MH	0.29			9	13	23	14	4	17	20		
SC	0.28					33	14	20	33			
SG	0.26					14	7	16	21	42		
SK	0.28					38	18	2	42			
YD	0.27					24	3	27	16	30		
WA-2	0.37		34	66								
WA-3	0.33		17	15	0	68						

이온으로 구성되어있음을 시사한다 (Fig. 3, Table 3). 시료 MC의 $d(001)$ 값은 13.8\AA 으로 1가 양이온의 존재에 기인한다. 시료 MC의 $(001)_{\text{air-dried}}$ 피크의 fwhm값은 2.7° 2 θ 로 $0.8\sim 1.9^\circ$ 2 θ 의 범위를 보이는 다른 시료들과 구별되는데 이 역시 1가와 2가의 양이온을 층간에 갖는 12.5 와 15\AA 의 저면간격을 갖는

스멕타이트의 혼합에 의한 것으로 해석된다. 글리콜 처리시 $(001)_{\text{EG}}$ 피크의 위치는 $16.8\sim 17.6\text{\AA}$ 의 범위를 보인다. $(001)_{\text{EG}}$ 피크의 fwhm값의 범위는 $0.6\sim 1.4^\circ$ 2 θ 로 풍건 시료와 비교해 $0.1\sim 0.9^\circ$ 2 θ 의 감소를 보이며 특히 시료 MC는 1.8° 2 θ 의 급격한 감소를 나타내는데 글리콜이 스멕타이트내에서 층

간양이온의 종류와 상관없이 비교적 균일한 두께를 갖기 때문이다. (001)_{EG} 피크의 saddle/peak (S/P)비 (Inoue *et al.*, 1989)는 0.1~0.6의 범위를 보이나 Srodon (1980)의 방법에 의하여 확인 가능한 시료들의 일라이트층의 함유비는 EO의 20%와 WA-6의 23%를 제외하면 거의 일라이트 혼합층이 없는 것으로 보인다 (Table 4).

Mg-포화시료

Mg-포화시료는 원시료와 비슷한 양상의 X-선회절상을 보인다 (Fig. 3). 풍건 시료의 d(001)값은 14.6~16.0Å으로 층간양이온이 2가인 스멕타이트의 전형적인 d(001)값을 보인다 (Table 3a). 대부분의 시료가 원시료와 비교해 1가의 양이온들이 Mg²⁺로 치환됨으로 인하여 d(001)값의 증가를 보인다. 특히 시료 MC는 d(001)이 13.8Å에서 15.5Å로 fwhm은 2.7° 2θ에서 1.2° 2θ로 큰 폭의 변화를 보인다 (Table 3b). 시료들 중 BK, HS, SC, SG, WA-1, WA-2는 d(001)값의 감소를 보이는데, 이들 시료들은 원래 층간양이온의 대부분이 Ca²⁺로 이루어져있었던 것으로 보이며 Ca²⁺가 Mg²⁺로 치환됨에 따라 d(001)값이 감소한 것으로 해석된다. 일반적으로 Ca로 포화된 시료가 Mg로 포화된 시료에 비하여 0.1~0.5Å정도 더 큰 d(001)값을 보인다 (McEwan and Wilson, 1980). 글리콜 처리시

(001)_{Mg-EG} 피크의 위치는 17.0~17.9Å의 범위를 보이며, fwhm 값은 0.6~1.4° 2θ의 범위를 보인다.

K-포화시료

X-선회절상은 K-포화시 급격한 변화를 보인다 (Fig. 3). 가장 현저한 변화는 풍건 시료의 d(001)값의 감소, 글리콜 처리된 시료의 S/P비의 증가, 그리고 공통적으로 fwhm의 증가이다. WA-1을 제외한 풍건 시료의 d(001)값은 11.4~12.6Å로 층간수가 1층으로 되어있음을 의미한다 (Table 3). 글리콜 처리된 시료의 d(001)값은 14.0~17.5Å로 1층 또는 2층의 글리콜층을 갖는 스멕타이트들의 혼합, 그리고 I(?)S (illite?-smectite) 혼합층광물이 생성되었음을 의미한다 (Ko, 1992). K-포화시 스멕타이트로부터 I/S 혼합층광물의 생성은 스멕타이트내에 들어있던 층전하가 큰 스멕타이트층이 K⁺를 고착, 10Å층으로 붕괴되어 일어나는 현상이다 (Howard and Roy, 1985; Ko, 1992). (001)_{K-EG} 피크의 fwhm은 0.9~2.1° 2θ로 원시료에 비하여 1~2.6배의 큰 값을 보이는데 같은 맥락으로 해석된다. (001)_{K-EG} 피크의 S/P비는 0.2~0.7로 원시료와 비교하여 0.1~0.4의 증가를 보인다.

일부 시료는 원시료의 X-선회절상에는 존재하지 않던 10Å-계열의 피크들을 보이며 (BK, KD, YD), 일라이트를 포

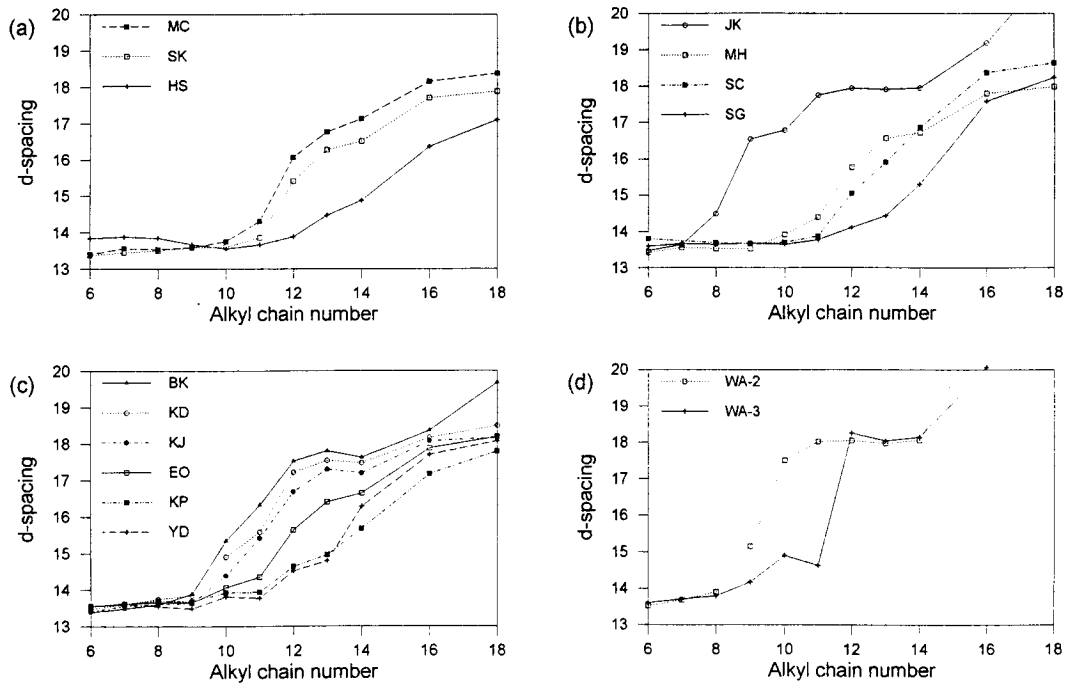


Fig. 5. Basal spacings of alkyl-ammonium treated smectites from (a) Pohang basin, (b) Janggi basin, (c) Kampo basin, and (d) Waeup. Data for pentadecyl alkyl-ammonium treated samples are not shown due to abnormal behavior.

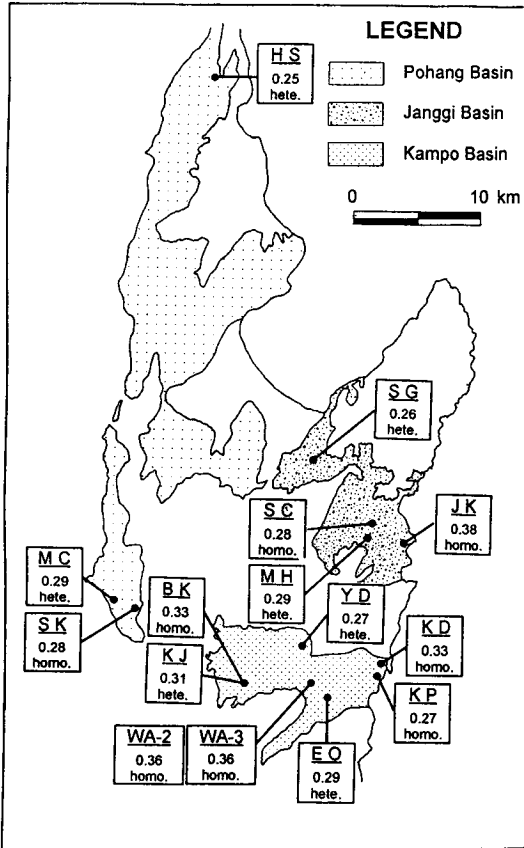


Fig. 6. Map showing layer charges and charge distribution characteristics of smectite in the Pohang area. Numbers represent the layer charge. The relative distribution of layer charges among samples is shown as homo. (homogeneous) or hete. (heterogeneous).

함한 시료들의 경우 $(001)_{\text{illite}} / (001)_{\text{smectite-EG}}$ 강도비가 0.1인 원 시료와 비교하여 0.17~0.48의 현저한 증가를 보인다 (Table 5). 이는 충전하가 큰 스�멕타이트가 K-포화로 인하여 일라이트와 비슷한 회절상을 보이는 물질로 변화되었음을 의미한다.

충전하분포

알킬암모늄 처리시료의 X-선회절 특성

알킬암모늄 포화시료의 겔보기 d(001)-간격은 13.4~22.3Å로 알킬 고리가 단일분자층(13.5Å; monolayer), 두분자층(>17.6Å; bilayer), 단일분자층과 두분자층의 혼합 (13.5~17.6Å), 또는 가세분자층(>17.6Å; pseudotri-molecular layer)의 배열로 되어있음을 보여준다 (Table 6). Nc(고리내 탄소 원자의 수)=15 시료들은 Nc<15 시료들보다 작은 이상(ab-

normal) 겔보기 d(001)-spacings을 보이는데 pentadecyl ammonium-smectite 화합물이 다른 alkyl ammonium-smectite 화합물에 비하여 불안정하기 때문으로 생각된다. pentadecyl ammonium chlorides를 X-선회절로 확인한 결과 시약 자체는 이상이 없는 것으로 판명되었다.

일부 시료, 특히 K-포화시 10Å-계열의 피크들이 발현 또는 향상되었던 시료들은 높은 d-간격을 보이는 또 하나의 피크들이 독립된 피크, 이중 피크 또는 띠 모양의 형태로 나타나는데 알킬 고리가 파라핀(paraffin) 형태의 배열을 보이는 높은 충전하의 스�멕타이트가 존재함을 시사한다 (Fig. 4). 이들 피크들은 알킬 고리가 짧은 경우에는 나타나지 않는데 본 실험의 알킬암모늄과 반응기간이 높은 충전하의 스�멕타이트를 포화시키는데 충분치 않은데 기인한다. 일반적으로 높은 충전하를 갖는 점토광물은 알킬암모늄 포화에 장기간을 요한다. 예를들면 질석은 1주, 일라이트는 6개월이 소요된다.

충전하분포

충전하분포는 겔보기 d(001)-간격으로부터 입자크기 0.04~2 μm에 대한 Lagaly (1993)의 알킬고리별 충전하 계산치를 이용하여 구하였다 (Table 7). 단일분자층-두분자층 전이대의 구간설정은 d-간격의 변화가 현저해지는 점을 시점으로 하였으며, 끝점은 두분자층으로 변화하여 d-간격의 증가가 정지되기 시작하는 점으로 하였다 (Fig. 5). 총 15개 시료에 대한 충전하의 평균은 0.30, 범위는 0.25~0.38로 (Fig. 6) 본 연구 지역의 스�멕타이트가 세계의 여타지역에서 산출되는 스�멕타이트와 다름이 없음을 보여 준다 (Lagaly and Weiss, 1975). 대부분의 시료가 불균일한 충전하분포를 보이는데 다양한 전하를 갖는 스�멕타이트의 혼합층으로 구성되어있음을 의미한다 (Fig. 7). 이들 혼합층의 전하범위는 0.21~0.45이며 가장 빈도가 높은 층의 전하는 0.30~0.32로 나타난다 (Fig. 8).

알킬암모늄이 paraffin 배열을 보이는 스�멕타이트는 알킬고리수가 늘어남에 따라 증가하는 d-간격(Δd)으로부터 알킬암모늄이 저면과 이루는 경사각도 (tilt angle α)가 구하여지는데 이 각도를 이용하여 충전하를 구한다 (Lagaly and Weiss, 1969; Ghabru et al., 1989; Mermut, 1993). 비교적 피크가 분명한 시료 KP와 YD의 d는 1.27Å과 1.21Å, 는 90°와 72°로 충전하는 각각 1.0과 0.95이며, 피크가 띠의 형태로 나타나는 BK의 Δd는 1.0Å, α는 52°로 충전하는 ~0.5이다.

고찰 및 토론

충전하에 의한 스�멕타이트의 분류

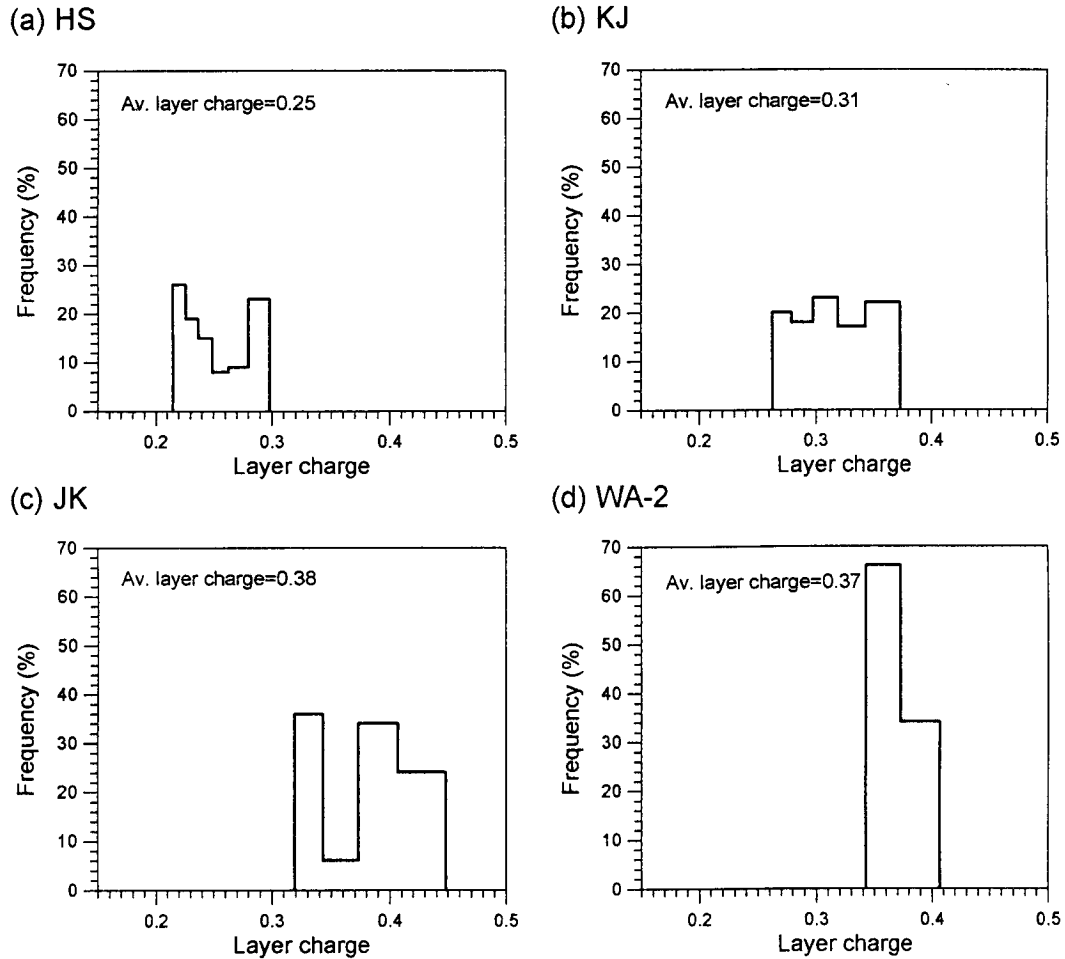


Fig. 7. The layer charge distribution of representative samples. (a) HS, (b) KJ, (c) JK, and (d) WA-2.

본 연구지역의 스�멕타이트는 크게 2가지로 분류된다. 일반적인 스�멕타이트와 비슷한 충전하 (0.25~0.38)와 충전하 분포 (0.45~0.21)를 보이는 전형적인 스�멕타이트와 겹보기에는 일반적인 스�멕타이트와 비슷한 거동을 보이나 충전하가 높은 스�멕타이트 (이하 hc-스멕타이트라고 함; hc는 high-charge를 의미)로 구분된다. 이들 hc-스멕타이트는 원시료 또는 일반적인 양이온 (즉, Ca, Na, Mg) 포화시료에서는 전형적인 스�멕타이트와 비슷한 거동을 보이나 K-포화시 10Å-계열 피크들을 보이며 알킬암모늄 처리시 높은 d값의 독립된 피크를 보인다. 지금까지 hc-스멕타이트의 존재는 확인되었으나 (예, Laird, 1993) 분리의 어려움으로 물리적, 화학적, 광물학적 특성은 규명되지 않고 있다. 충전하로 볼 때 hc-스멕타이트는 층간 K가 제거된 일라이트와 물리화학적 성질이 비슷한 것으로 보이며, 최근 Vali and Koster (1986)

등에 의하여 TEM으로 관찰된 팽창성 일라이트(expandable illite)가 hc-스멕타이트로 생각된다. 이러한 hc-스멕타이트는 일반적인 스�멕타이트의 내부에 혼합층으로도 존재하며 K-포화시 스�멕타이트는 I/S 혼합층광물로 변화한다. K-포화시 (001)_{K-EG} 피크의 S/P비의 현저한 증가는 이를 증거한다. I/S 혼합층광물내의 hc-스멕타이트의 존재는 Ko (1992)에 의하여 보고된 바 있다. hc-스멕타이트는 스�멕타이트가 일라이트화할 때 또는 일라이트가 스�멕타이트화할 때 나타나는 독자적인 상(phase)으로 다양하게 존재하는 것으로 보아 상당히 안정된 상으로 생각된다. 이들 hc-스멕타이트의 존재는 앞으로 스�멕타이트의 속성, 그리고 일라이트의 풍화작용을 이해하는데 고려되어야 할 것이다. 스�멕타이트 속성작용은 충전하 증가와 K-고착 (fixation)을 수반하는데 hc-스멕타이트의 존재는 충전하 변화가 K-고착에 선행 또는 독립적으로 일어남을 의미한다.

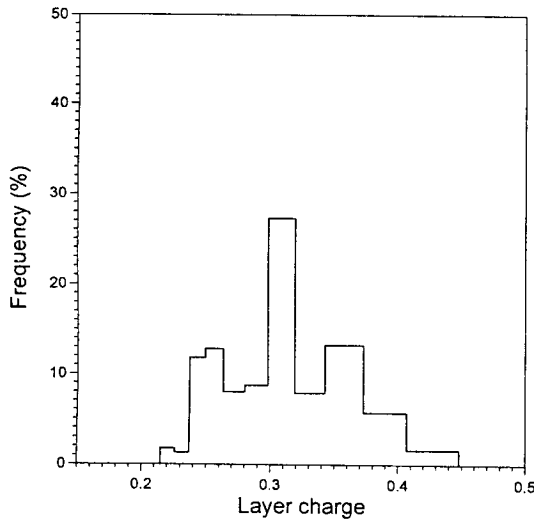
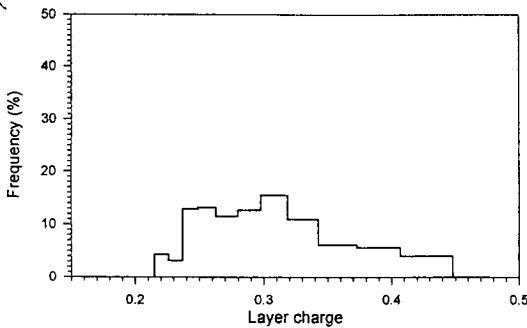


Fig. 8. The total layer charge distribution for all samples.

(a) Samples without hc smectite



(b) Samples containing hc smectite

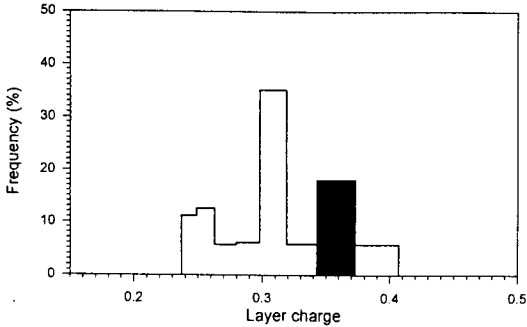


Fig. 9. The total layer charge distribution for (a) samples without hc-smectite (HS, JK, KJ, MH, SG, SC) and (b) samples containing hc-smectite (BK, EO, KD, KP, MC, SK, YD, WA-2, WA-3).

층전하 및 층전하분포

일반적으로 층전하가 높은 스�멕타이트의 시료가 비교적

균일한 층전하분포를 보이며 (BK, JK, KD, WA-2, WA-3), 층전하가 낮은 스�멕타이트의 시료는 불균일한 층전하 분포를 보인다 (EO, HS, KJ, KP, MC, MH, SG, YD). 그러나, 층전하가 낮은 시료 중 SC와 SK는 비교적 균일한 층전하 분포를 보인다. 층전하분포의 균일 또는 불균일성은 층서 또는 분지와의 상관관계를 보이지 않으며 hc-스멕타이트의 유무와도 무관한 것으로 보인다. hc-스멕타이트를 포함하는 시료 중 EO, KP, MC, YD는 불균일한 층전하분포를 보이며, 반면에 hc-스멕타이트를 포함하지 않는 시료 중 JK, SC, SK는 비교적 균일한 층전하 분포를 보인다. 따라서 스�멕타이트의 층전하 분포는 생성 당시의 물리화학적 환경에 의하여 결정되며 속성 등의 원인에 의하여 전체적인 층전하가 높아짐에 따라 균일해질 수도 있음을 시사한다.

hc-스멕타이트를 포함하는 시료들의 층전하는 평균이 0.31로 hc-스멕타이트를 포함하지 않는 시료 (0.30)들과 별로 차이를 보이지 않는다. 그러나 층전하분포에 있어서 hc-스멕타이트를 포함하지 않는 시료들은 대략 정규분포를 보이나 hc-스멕타이트를 포함하는 시료들은 0.34~0.37 구간의 층전하 빈도의 증가가 두드러진다 (Fig. 9). 따라서 층전하가 0.5~1인 hc-스멕타이트의 생성은 0.34~0.37 범위의 층전하를 가진 혼합층의 형성과 기원에 있어 서로 연관되어 있으며 이들의 상대적으로 높은 층전하는 이들의 형성이 속성기원을 암시한다.

분지별 층전하특성

본 연구지역의 스�멕타이트는 층전하 및 층전하분포상 층서 또는 분지에 따른 차이점을 보이지 않는다 (Fig. 6). <2 μm 입자의 광물조성이 일부 시료 외에는 커다란 차이를 보이지 않는 것으로 보아 원래 생성 당시의 스�멕타이트들은 구조나 화학조성에 있어서 비슷했을 것으로 생각된다. 현재 스�멕타이트의 층전하 및 층전하분포의 다양성은 그 이후 획득된 것으로 보여진다. 포항분지의 연일층군에서 산출되는 스�멕타이트의 층전하가 장기분지와 감포분지의 스�멕타이트에 비하여 비교적 낮은 층전하를 보이나 포항분지에 분포하는 벤토나이트층이 드물어 채취된 시료의 개수가 적어 확실하지는 않다. 응회암에서 산출되는 스�멕타이트 (MH, SC)의 층전하는 0.28~0.29로 역암층에 협재되는 벤토나이트층의 스�멕타이트 (0.27~0.38)에 비하여 상대적으로 낮게 나타난다. 현재로서는 시료의 수가 제한되어 어떤 요인이 이러한 층전하의 차이를 유발하였는지는 해석하기가 어렵다. 감포분지에서 산출되는 스�멕타이트는 다양한 층전하 및 층전하분포를 보이는데 특히 와읍 시료들의 층전하가 높은 것으로 보아 volcanic sills 또는 암맥의 열원이 스�멕타이트의 층전하 변화에 큰 영향을 미치는

것으로 생각된다. 이에 관한 체계적인 연구는 현재 진행중이며 뒤이어 발표할 예정이다. 종합적으로 볼 때 본 연구지역의 스멕타이트의 층전하 변화는 층후의 증가에 따른 매몰심도에 의한 영향보다는 지역내 산재하는 화산암 즉 열원과의 관계에 의하여 해석되어야 할 것이다.

결 론

K-포화를 포함한 알킬암모늄법에 의한 스멕타이트층전하의 심층연구는 지금까지는 접근방법의 부재로 거의 수행되어 오지 않던 스멕타이트의 초기단계 속성연구에 가능성을 보여준다. 특히 여태까지 간과되어온 hc-스멕타이트의 존재 확인 및 K-포화시의 거동은 일반적인 방법에 의하여서는 쉽지 않다. 이들 hc-스멕타이트의 존재는 앞으로 화학구조식에 의한 층전하 계산에 고려되어야 할 것이다.

본 연구지역의 스멕타이트의 층전하는 평균이 0.30, 범위는 0.25~0.38이며, 층전하분포는 대체적으로 불균일하다. 층전하 및 층전하분포가 층서 또는 분지에 따른 차이를 보이지 않는 것으로 보아 본 연구지역내 스멕타이트의 층전하변화는 매몰보다는 지역내 산재하는 화산암으로부터의 열과 열수가 더 중요한 역할을 했던 것으로 해석된다.

hc-스멕타이트의 층전하는 0.5-1로 독자적인 상으로 존재한다. 높은 층전하는 hc-스멕타이트가 속성에 의하여 생성되었음을 시사한다. 이들의 존재는 스멕타이트의 속성이 층전하변화가 K-고착에 선행 또는 독립적으로 일어나는 것으로 해석된다.

사 사

이 연구는 한국과학재단 지원 전략광물자원연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사한다. 연구 중 여러 가지로 도움을 제공한 연세대학교 지질학과 광물연구실의 대학원 학생 및 졸업생들에게 진심으로 감사한다.

참고문헌

문희수 (1986) 삼기층에 배태된 산소 및 수소동위원소 연구. 광산지질, 19권, p. 131-138.
 문희수, 유장한, 김종환, 조한익 (1987) 국내산 벤토나이트의 몇 가지 물리화학적 특성에 관하여. 광산지질, 20권, p. 159-168.
 문희수, 최선경 (1988) 감포지역 Ca-몬토릴로나이트의 광물학적 및 열적특성: 전자현미경에 의한 형태적 연구. 한국광물학회지, 1권, p. 117-130.
 윤 선 (1988) 한반도남부의 제3기 층서. 한국과학재단 연구보고서. 26p.
 최진호, 박중철, 김창은, 이창교 (1985) N-alkylammonium법에 의한 Mica형 층상 규산 알루미늄의 양이온 전하 밀도의 측정.

요업학회지, 22권, p. 3-8.
 한중환 (1987) 한국 동남부지역 제3기 퇴적분지의 지체구조 발달 및 퇴적환경 연구. 한국동력자원연구소 연구보고서, KR-86-2-(B)-4.
 Ghabru, S.K., Mermut, A.R. and St. Arnaud, R.J. (1989) Layer charge and cation exchange characteristics of vermiculite (weathered biotite) isolated from a Gray Luvisol in northeastern Saskatchewan. Clays Clay Miner., v. 37, p. 164-172.
 Howard, J.J. and Roy, D.M. (1985) Development of layer charge and kinetics of experimental smectite alteration. Clays Clay Miner., v. 33, p. 81-88.
 Inoue, A, Bouchet, A., Velde, B. and Meunier, A. (1989) Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals. Clays Clay Miner., v. 37, p. 227-234.
 Kim, B.K. (1984) Cenozoic erathem. In D-H. Lee, ed., Geology of Korea, Geological Society of Korea.
 Ko, J. (1992) Illite/Smectite Diagenesis in the Beaufort-Mackenzie Basin, Arctic Canada. Ph.D thesis, McGill University, Canada.
 Lagaly, G. (1993) Layer charge determination by alkylammonium ions. In A.R. Mermut, ed., Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals., CMS Workshop Lectures, v. 6, p. 1-46, Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, U.S.A.
 Lagaly, G. and Weiss, A. (1969) Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo 1969 I, p. 61-80.
 Lagaly, G. and Weiss, A. (1975) The layer charge of smectite layer silicates. Proc. Int. Clay Conf., Mexico City, S.W. Bailey, ed., p. 157-172.
 Laird, D.A. (1993) Evaluation of structural formulae and alkylammonium methods of determining layer charge. In A.R. Mermut, ed., Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals., CMS Workshop Lectures, v. 6, p. 79-104, Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, U.S.A.
 McEwan, D.M.C. and Wilson, M.J. (1980) Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In G.W. Brindley and G. Brown, eds., Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification, Mineralogical Society, London, U.K.
 Mermut, A.R. (1993) Problems associated with layer charge characterization of 2:1 phyllosilicates. In A.R. Mermut, ed., Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals., CMS Workshop Lectures, v. 6, p. 105-122, Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, U.S.A.
 Moon, H.S. (1984) Mineralogy and Geochemistry of Fuller's Earths (Ma-montmorillonite) from Southern Korea. Ph.D. thesis, University of London, U.K.
 Moon, H.S. (1985) Thermal behavior of some montmorillonites with related their chemical compositions. Jour. Korean Inst. Mining Geol., v. 18, p. 253-261.
 Moon, H.S., Choi, S.K. and Kim, M.Y. (1988) Thermal and mineralogical characterization of Ca-montmorillonite from Gampo area. Jour. Korean Inst. Mining Geol., v. 21, p. 175-184.
 Moon, H.S. and Morgan, D.J. (1983) Some mineralogical and physico-chemical properties of fuller's earths from Tertiary sediments in South Korea. Jour. Korean Inst. Mining Geol., v. 16, p. 149-161.
 Moon, H.S., Yun, H, Min, K.D., Lee, H.K. and Lee, J.C. (1990) Variations of clay mineral assemblage, colour, and microfossil abundance in the Tertiary sediments from the Pohang area during chemical weathering. Jour. Korean Inst. Mining Geol.,

- v. 23, p. 201-213.
- Moore, D.M and Reynolds, R.C.Jr. (1989) X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York, 332p.
- Noh, J.H., Kim, S.J. and Choy, J.H. (1983) Mineralogical and Chemical Characterization of bentonites from tertiary tuffaceous sediments in the Donghae bentonite mine. J. Geol. Soc. Korea. v. 19, p. 39-48.
- Ruhlicke, G. and Kohler, E.E. (1981) A simplified procedure for determining layer charge by the n-alkylammonium method. Clays Clay Miner., v. 16, p. 305-307.
- Srodon, J. (1980) Precise identification of illite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction. Clays Clay Miner., v. 28, p. 401-411. Tateiwa, I (1924) Geologic atlas of Chosen, No.2 Ennichi, Kyuryuko and Choyo sheets. Geol. Surv. Chosen.
- Vali, H. and Koster, H.M. (1986) Expanding behaviour, structural disorder, regular and random irregular interstratification of 2:1 layer-silicates studied by high-resolution images of transmission electron microscopy. Bull. Clay Miner., v. 21, p. 827-859.

1995년 7월 18일 원고접수 ^한