자원환경지질, 제34권, 제1호, 13-23, 2001
Econ. Environ. Geol., 34(1), 13-23, 2001

# 제3기층 기저역암에 협재되는 벤토나이트의 광물학, 지화학적 연구 및 층서적 적용

이종천[1] · 이규호[2] · 문희수[2]*

[1]영국 임페리얼칼리지
[2]연세대학교 지구시스템과학과, 서울특별시 서대문구 신촌동 134

# Mineral Chemistry and Geochemistry of the Bentonites Intercalated within the Basal Conglomerates of the Tertiary Sediments in Korea and Their Stratigraphical Implication

**Jongchun Lee[1], Gyoo Ho Lee[2] and Hi-Soo Moon[2]***

[1]*Environmental Measurement, Modelling and Assessment Group (EMMA), T.H. Huxley School of Environment, Earth Sciences and Engineering, Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, SW7 2BP, UK*
[2]*Department of Earth System Sciences, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea*

Bentonite layers are intercalated within the basal conglomerates in the Tertiary sedimentary basins of Kampo, Janggi and Pohang, southeastern Korea. Eighteen samples of the bentonites went through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, heavy mineral analyses, chemical analyses and oxygen, hydrogen stable isotope analyses to define the mineralogical characters of the bentonites. Heavy minerals such as zircons, apatites, amphiboles and biotites separated from bentonites show clean and euhedral surfaces, which are the characteristic features of volcanic origin. But biotites from the Chunbook Conglomerate are found as altered and heavily broken flakes which implies longer transportation of these bentonites. $TiO_2/Al_2O_3$ ratios of <2 μm particle fractions (the Chunbook Conglomerate 0.031; Janggi 0.029; Kampo 0.025) suggest that those are originated from volcanic tuffs. That is, the higher the value is, the more mafic in chemical compositions of the original tuffs. Authigenic montmorillonite and zeolite minerals were observed by SEM, which indicates diagenesis origin of bentonites. But the samples from the Chunbook Conglomerate showed only chaotically packed clay flakes in the matrix of sands or conglomerates, which implies detrital influence, not authigenic origin. The structural formulae of montmorillonite from these basins reflects their environment of formation. Fe (VI) can show the redox condition of its past environment and much lower $Fe^{2+}$(VI)/$Fe^{3+}$(VI) ratios in montmorillonite of the Chunbook Conglomerate imply the greater oxidizing influence. Calculated burial depths from oxygen stable isotope data of the samples from the Chunbook Conglomerate generally fall to the range of 929~963 m whereas the real burial depth of this area is only 530~580 m. This could be explained as the bentonites of the Chunbook conglomerate had not been formed in situ. Discriminant analyses with the data from chemical analyses and structural formulae of montmorillonites show that bentonites from three different basins could definitely be distinguished with each other. This result arises from the different chemical compositions of original volcanic ashes and the difference of sedimentary environments

Key words : bentonites, montmorillonite, oxygen hydrogen stable isotope analyses, discriminant analyses

김포, 장기 및 포항분지의 기저역암에 협재되는 벤토나이트에 대하여 X-선회절분석, 주사전자현미경 관찰, 중광물분석, 화학 분석, 양이온교환능, 산소 및 수소 동위원소 분석을 이용한 광물학적 특성을 고찰하였다. 중광물 분석 결과 세 지역에서 모두 화산암에서의 특징인 깨끗한 결정면을 가지고 있는 저어콘과 인회석, 각섬석 및 흑운모가 산출되었는데, 천북역암의 시료에서는 외형이 심하게 변질되고 깨져있는 흑운모가 관찰된다. 주사전자현미경으로 각 시료

*Corresponding author: hsmoon@yonsei.ac.kr

를 관찰한 결과 감포와 장기역암 시료에서는 불석광물이 자생하고 있는 모습과 화산재의 탈유리질화 작용으로 생긴 몬모릴로나이트가 honey-comb 구조를 보이는 등 속성작용의 증거가 관찰된 반면, 천북역암에서는 점토입자편(clay flake)들이 조밀하고 불규칙하게 엉켜 있는 모습이 쇄설성 기원임을 지시한다. 구조식을 구해본 결과 스멕타이트 그룹 중 이팔면체에 해당하는 몬모릴로나이트이며 층간의 양이온은 대부분이 2가의 $Ca^{2+}$와 $Mg^{2+}$임을 알 수 있었다. 천북역암의 몬모릴로나이트 구조식에서, 팔면체에 들어있는 Fe의 산화상태를 나타내는 $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 비가 다른 시료보다 훨씬 적은 것은 몬모릴로나이트가 형성된 후 지표에 노출되었던 시간이 길었음을 지시한다. 또한 산소동위원소 분석결과로 추정한 몬모릴로나이트의 생성온도를 이용하여 생성당시의 퇴적두께를 계산했을 때, 천북역암에서의 시료가 929~963 m로 이는 야외에서의 층후인 530~580 m를 초과하고 있다. 이상의 결과 천북역암의 벤토나이트는 다른곳에서 화산회의 속성작용에 의해 형성된 후 지표에 노출되어 이동, 재 퇴적되었을 가능성을 높이 시사한다. 정제시료에 대한 주 원소분석과 미량원소분석 결과와 구조식의 자료를 이용하여 판별분석을 실시한 바, 세 분지의 시료는 구분이 가능하였다. 이는 이들의 기원이 되는 화산회의 성분과 퇴적환경의 차이에서 비롯된 것으로서, $TiO_2/Al_2O_3$ 비와 호정원소(compatible elements)의 함량이 천북역암에서 가장 높고, 불호정원소(incompatible element)의 함량은 상대적으로 적은 것으로, 천북 역암의 것이 상대적으로 염기성인 화산회에서 유래되었음을 알 수 있고, Fe의 경우 천북역암의 것이 주 원소분석에서나 구조식내에서 모두 3가가 우세한 것으로 보아 이의 산화 환경에 의한 영향이 판별에 있어서 큰 역할을 했음을 지시해 준다.

**주요어** : 벤토나이트, 기저역암, 몬모릴로나이트, 속성작용, 판별분석

## 1. 서 언

한반도 동남부 지역의 제3기 퇴적분지인 장기, 감포, 및 포항분지의 기저역암에는 응회암 및 화산재의 변질산물인 스멕타이트를 주구성물질로 하는 벤토나이트층이 협재된다. 이들 3기층에 분포하는 벤토나이트에 대한 연구는 다수 수행된 바 있으나(김수진과 노진환, 1977; 김종환 등, 1981; 문희수, 1986) 각 분지의 기저역암에 협재되는 벤토나이트에 대한 체계적인 연구는 수행되어지지 않았다. 화산활동이 활발하였던 장기, 감포분지의 장기층군과는 달리 포항분지의 연일층군에는 벤토나이트를 형성시킬 화산암과 이들 화산기원의 퇴적암류인 응회암이 발견되지 않는다. 따라서 시간적 공간적 의미를 고려할때 각 분지의 벤토나이트층은 층서대비에 이용될 수 있다. 본 연구에서는 기저역암에 협재된 벤토나이트층의 광물학적, 화학적 연구를 통해 특성과 기원을 파악하고, 결과를 비교, 분석하여 기저역암층을 대비하는데 이용할 수 있는 가능성에 대해 고찰하였다.

## 2. 지 질

연구지역은 백악기 퇴적암 및 화성암 위에 부정합으로 쌓인 퇴적암과 화산암으로 구성된 장기, 감포, 및 포항의 세 퇴적분지이다(Fig. 1). 백악기 지층내에 발달되어 있는 양산단층은 right-lateral 주향이동에 의한 단층군으로, 세 분지는 이들의 비틀림 작용에 의하여 만들어진 pull-apart-basin으로 구성되어 있다(한종환, 1987). 각 분지의 기저부에는 역암층이 발달하는데 포항, 장기 및 감포 분지에 각각 천북, 장기 및 감포역암이 분포하고 있다. 이들 세분지의 퇴적물에 대한 상

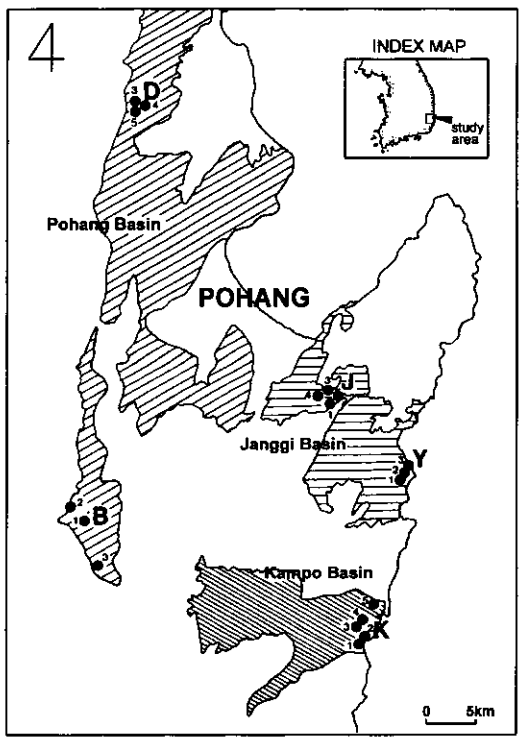


**Fig. 1.** Sample locality map and settings of the Tertiary basins.

대적인 층서는 아직 명확이 대비되지 않고 있다. Tateiwa(1924)는 분지내의 제 3기 퇴적물을 장기 및 연일층군으로 구분하였으며, 장기와 감포분지의 기저역암인 장기역암과 감포역암을 서로 대비하고 이의 퇴적시기를 올리고세로 보았다. 또한 식물화석을 근거로 하여 포항분지의 연일층군은 마이오세 중기 또는 초기의 퇴적물로 생각하였다. 일부 학자들은 장기층군의 기저역암을 연일층군의 천북역암에 대비하기도 하였다(윤선, 1982).

## 3. 시료 및 연구 방법

세 분지의 기저역암내에 협재된 벤토나이트로부터 18개의 시료를 채취하였다(Fig. 1). 시료 채취지점은 포항분지에서는 천북역암 분포지역인 덕성리와 보문(시료 D, B), 장기역암 시료는 죽정리와 영암(시료 J, Y), 그리고 감포분지에서는 감포역암 층준(시료 K)이다. 시료는 상온에서 건조시킨후 120~230 mesh로 분쇄하였고, 초음파처리 후 Stoke법칙에 따라 퇴적법으로 <2 μm 입도를 분리하였다. X-선회절분석은 Rigaku Geigerflex D/max rA모델을 이용하여 2~48° 2θ 구간을 분석하였으며, 분석조건은 Cukα 타겟, 0.5 mm 발산슬릿, 0.3 mm 수광슬릿, 주사속도2° 2θ/min이었다. 원시료 외에 <2 μm입도 시료는 방향성 시편을 제작하여 에틸렌글리콜 처리, 열처리(300 및 500°C) 후 분석하였다. 주사전자현미경 관찰은 시료의 신선한 면을 노출시켜 탄소 및 금으로 도금한 후, JEOL JCXA-733 모델을 사용하여 실시하였다. 양이온교환능 및 교환가능 양이온은 silver-thiouria 방법(Pleysier and Cremer, 1973, 1975)을 이용하였고 여액의 Ag, K, Na의 농도는 Rigaku사의 atomic absorption spectrometer를, Mg 및 Ca는 ICP를 이용하여 측정하였다. <2 μm 입도 시료의 주원소 및 미량원소 분석은 영국Royal Holloway Bedford Institute에 의뢰하여 ICP로 측정하였고, $Fe^{2+}$는 $KMnO_4$ 산화적정법을 사용 분석하였다.

## 4. 결 과

### 4.1. 광물조성

원시료는 주로 몬모릴로나이트로 구성되어 있으며 석영, 장석, 흑운모, 불석을 포함하고 있다(Table 1, Fig. 2). 천북역암 시료의 경우 일라이트가 우세한데, 일라이트는 낮은 깊이의 속성작용을 지시하는 몬모릴로나이트나 불석광물과 함께 산출되기는 어려우므로 자생기원이 아님을 보여준다. 일라이트는 자생일 경우 더

**Table 1.** Mineralogical compositions of bentonites (<2 μm particle fractions).

| No. | Predominant mineral | Other clays & clay sized minerals | Montmorillonite d spacing (Å) | | Bulk mineralogy excluding clays |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | d (001) | d (060) | |
| K1 | Mont | I1*, Qz* | 14.92 | 1.49 | Bt, Qz, Fd |
| K2 | Mont | Qz, Fd* | 15.55 | 1.49 | Bt, Qz |
| K3 | Mont | Ka, I1, Qz, Fd* | 15.29 | 1.49 | - |
| K4 | Mont | Ka, I1, Qz, Fd | 15.29 | 1.49 | - |
| K5 | Mont | - | 15.13 | 1.49 | - |
| J1 | Mont | Cl | 15.50 | 1.49 | Qz, Fd, Cr, Cl, Ac |
| J2 | Mont | - | 15.50 | 1.49 | Qz, Fd |
| J3 | Mont | Ka, Qz | 15.23 | 1.49 | Qz, Fd |
| J4 | Mont | Ka*, I1*, Qz | 15.18 | 1.49 | Qz, Fd, Kf |
| Y1 | Mont | Cl, Qz | 15.67 | 1.49 | Qz, Fd, Kf, Cl |
| Y2 | Mont | Ch, Cl*, Qz, Fd* | 15.39 | 1.49 | Qz, Fd, Kf, Cl |
| Y3 | Mont | I1*, Ch, Qz | 15.23 | 1.50 | Qz, Fd, Cl |
| B1 | Mont | Ka, Ch, I1, Qz | 15.55 | 1.50 | Qz |
| B2 | Mont | Ka, I1, Qz, Kf | 15.23 | 1.50 | Qz |
| B3 | Mont | I1, Ka*, Qz, Fd, Kf* | 14.34 | 1.49 | Qz |
| D3 | Mont | I1, Qz, Fd* | 15.45 | 1.49 | Qz, Fd, Kf |
| D4 | Mont | I1, Ka, Qz | 15.29 | 1.49 | Qz, Fd |
| D5 | Mont | I1, Ka, Qz | 15.29 | 1.49 | Qz, Fd, Kf |

*trace amount

Keys : Mont; montmorillonite, I1; illite, Cl; chlorite, Ka; kaolinite, Cl; clinoptilorite, Qz; quartz, Fd; feldspar, Kf; K-feldspar, Cr; cristobalite, Ac; analcime, Bt; biotite

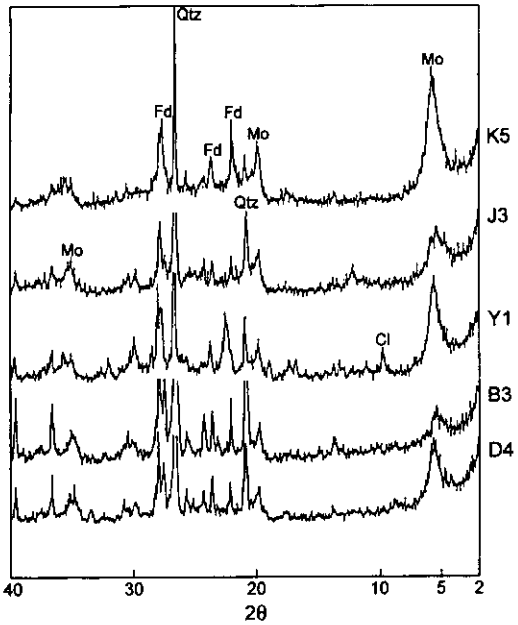


**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of some representative bulk samples. Abbreviations: Mo; montmorillonite, Qtz; quartz, Fd; feldspar, Cl; chlorite.

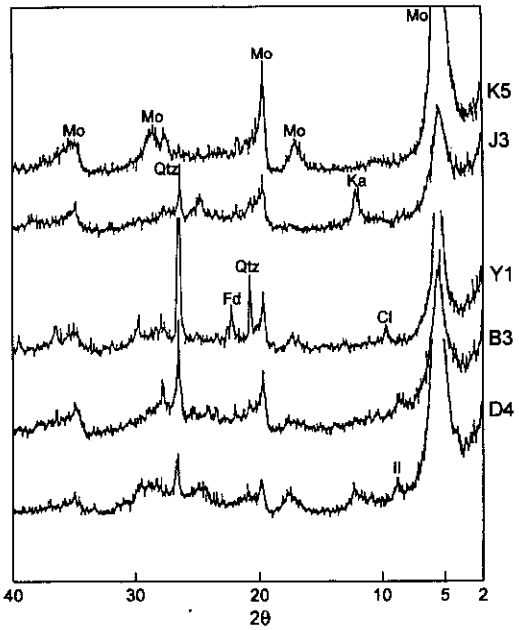


**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of <2 μm particle fractions from some representative samples. Abbreviations are the same as those in Fig. 2.

깊은 심도를 나타내거나 혹은 지표에서의 풍화작용에 의해서 형성되기 때문이다. 모든 원시료에서 자철석, 저어콘, 인회석과 같은 중광물이 발견되며 감포역암 시료에서는 각섬석이, 천북역암 시료에서는 녹염석 등이 특징적으로 산출되었다. 부구성광물은 시료마다 다양한데, 감포역암 시료는 육안으로 구분할 수 있을 정도의 자형 흑운모를 포함하고 있으며, 장기역암 시료는 불석광물을 포함하고 있으나 흑운모는 발견되지 않는다. Weaver(1963)는 벤토나이트 내의 흑운모, 저어콘, 인회석 등 중광물의 존재가 바람에 의해 날려온 화산재가 쌓여 그대로 변질되어 형성된 1차 벤토나이트(primary bentonite)를 지시해 준다고 하였다. 모든 시료에서 몬모릴로나이트는 1.49~1.50A의 d(060)값을 보이는데 이는 이팔연체(di-octahedral)를 지시해 주며(Fig. 3), <2 μm입도 시료의 d(001)값은 14.9~15.6Å로서 층간의 양이온이 주로 2가임을 의미한다. 에틸렌글리콜처리, 열처리를 통해 <2 μm입도 시료의 주 구성광물은 몬모릴로나이트로 확인되었으며, 카올린, 일라이트, 녹니석, 불석, 석영, 장석등도 관찰되었다. 에틸렌글리콜 처리결과 혼합층상광물의 증거는 찾을 수 없었다.

### 4.2. 주사전자현미경 관찰

시료의 신선한 면을 쪼개어낸 후 주사전자현미경으로 관찰하였다(Fig. 4). 감포역암 시료는 자생 몬모릴로나이트의 특징인 honey comb구조를 잘 보존하고 있는 것이 관찰되었다. 이들은 미세기공의 벽을 따라 발달되어 있으며, 침상의 불석광물인 모데나이트가 함께 관찰된다. 장기역암 시료에서도 화산암의 특징적인 모습과 그 속성작용의 결과인 불석광물의 존재를 확인할 수 있는 반면, 천북역암 시료는 역암의 기질부에서 점토입자편(clay flake)들이 조밀하고 불규칙하게 뒤엉켜 있는 것을 볼 수 있다. 천북역암 시료의 경우, 광물의 표면이 풍화에 의해 식각(etching)되어 있는 모습도 관찰되는데, 이는 점토광물의 기원이 자생이 아니라 운반되었음을 뒷받침해 주는 증거라 하겠다. 모래(>50 μm)입도 시료에서 분리한 중광물 중 흑운모는 감포역암 시료에서 산출된 경우, 육각형의 자형과 깨끗한 결정면을 보이는데 이는 벤토나이트의 화산성 기원을 잘 나타내 주고 있다(Fig. 5). 반면, 천북역암 시료는 대부분 결정면과 능이 심하게 변질되어 있고, 주위가 심하게 깨어져 있는데(Fig. 6), 이는 벤토나이트가 화산재로부터 속성작용을 겪은 후에 상대적으로 먼거리까지 운반되었음을 의미한다.

### 4.3. 화학분석

<2 μm입도 시료의 주원소 분석 결과가 Table 2에

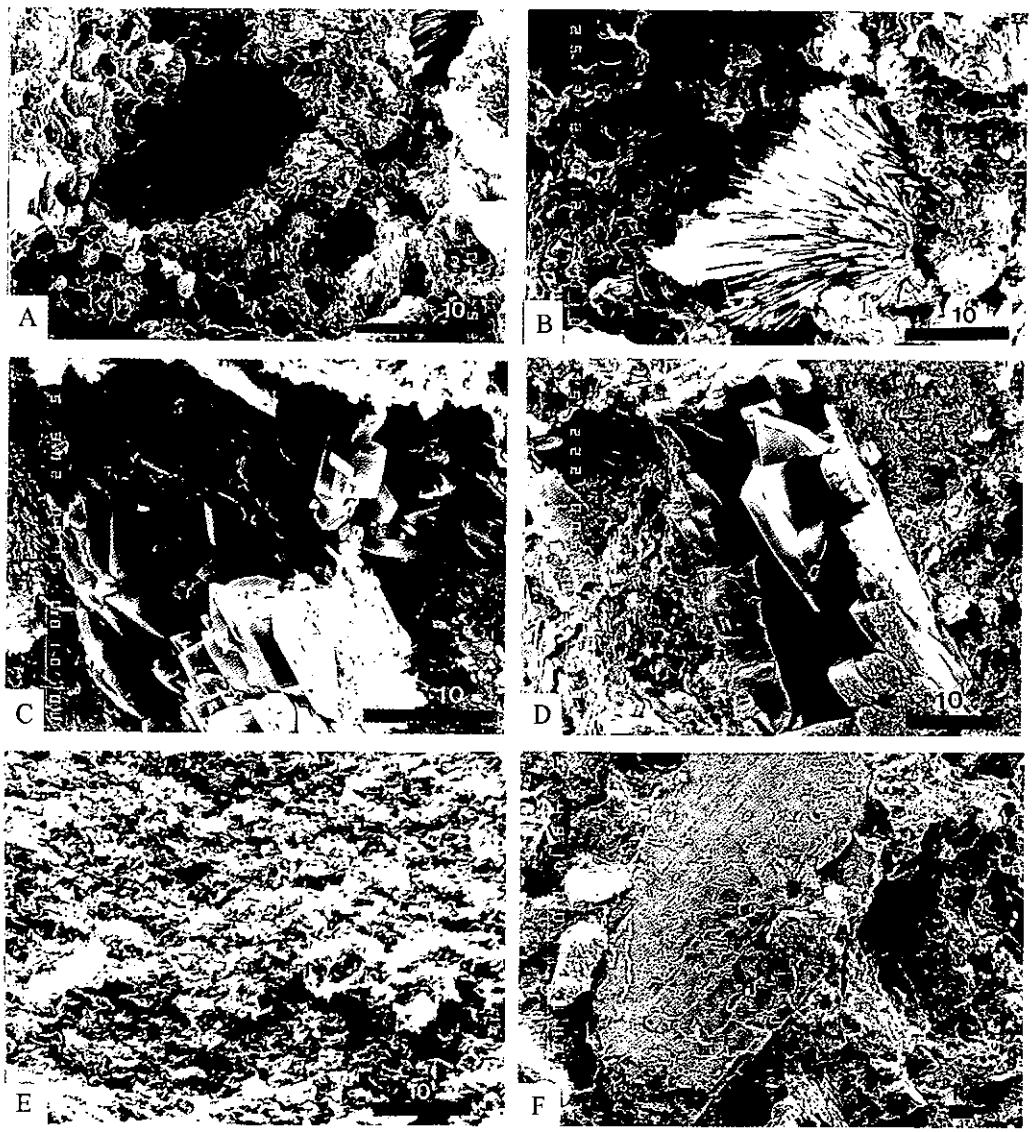


**Fig. 4.** Scanning electron micrographs of fresh surface of broken samples. A; micro pore and its wall altered to honey comb structure-montmorillonite, B; bundles of mordenites in pore space (Kampo basin), C, D; zeolite crystals in the cavity hollow (Janggi basin), E; chaotically packed clay flakes from the matrix of conglomerate, F; etched mineral surface by weathering (Pohang basin)

나와있다. $SiO_2$함량은 46~57%로 차이를 보이는데, 화산재가 변질작용에 의해 몬모릴로나이트화 될 때 잉여의 규산(silica)이 빠져나가기 때문에 이 값으로 화산재의 성분을 알아내기는 어렵다. 그러나 Spear(1979)는 화산재가 변질을 받아도 $TiO_2/Al_2O_3$비는 변하지 않고, 염기성인 것이 산성인 것보다 높은 값을 갖는다고 하였다. 분지별 시료에 대한 이 값의 평균치를 구해보면, 천북역암 시료가 0.031, 장기역암이 0.029, 감포역암이 0.025로 천북역암의 벤토나이트가 좀더 염기성(mafic)인 성분의 화산재에서 형성되었음을 시사해 준다. $Fe_2O_3/FeO$값이 천북역암 시료에서 상대적으로 높은값을 보이는 것은 이 시료가 산화환경에 더 많이 노출되었음을 나타내는데 이는 흑운모나 점토광물의 주사현미경 관찰결과에서도 확인된 바 있다. $K_2O$값도 천북역암에서 높게 나타나는데, 이는 운반되온 물질에 많이 포함되어 있는 일라이트의 영향으로 보인다. <2 μm

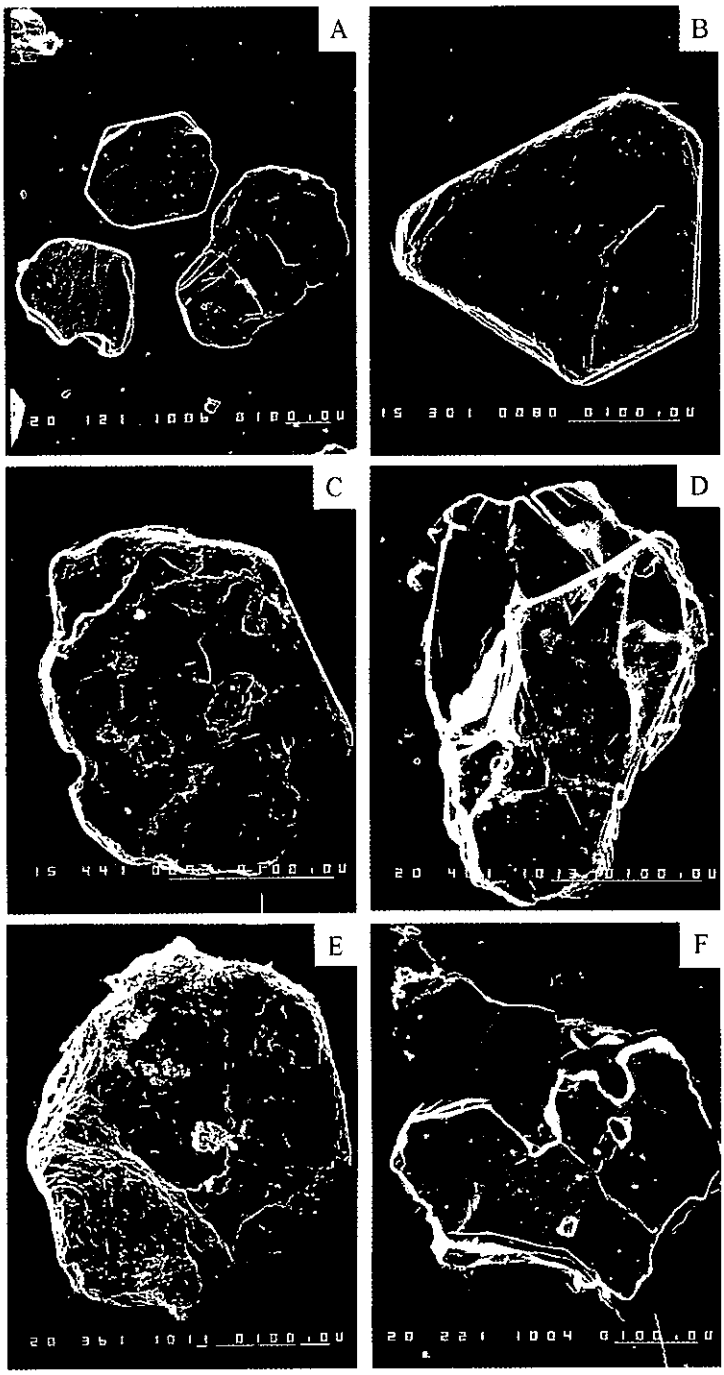


**Fig. 5.** Scanning electron micrographs of heavy minerals. A, B; biotites of Kampo conglomerate, C. D; biotites of Janggi conglomerate, E, F; biotites of Chunbook conglomerate

입도 시료의 미량원소 분석결과 B, D 두 계열에서의 값은 서로 비슷하기 때문에 그 중 B계열의 값으로 나머지 5계열의 시료들을 normalizing해 보았다(Fig. 6, Table 3). 천북역암에서 호정원소인 Cr과 Ni이 감포나 장기역암에 비하여 더 높은 함량을 보이고, 불호정원소인 Zr이 낮은 값을 보이는 것은 천북역암의 벤토나

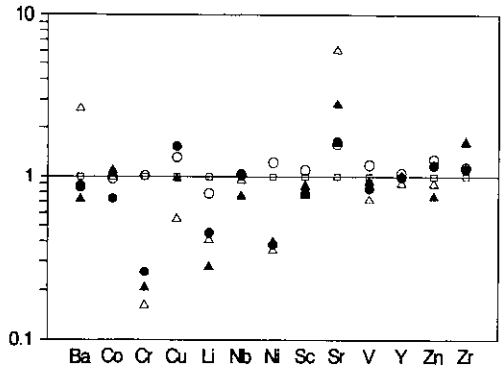


**Fig. 6.** Diagram of B-series normalized trace elements for <2μm particle fractions. open square; B series, open circle; D series, open triangle; Y series solid triangle; J series, solid circle; K series

이트를 형성한 화산재가 상대적으로 더 염기성이었다는 것을 시사하며, 이는 앞의 $TiO_2/Al_2O_3$값에 의한 해석과 잘 일치한다. Ba와 Sr이 장기역암의 벤토나이트에서 높은 값을 보이는 것은, X-선회절분석에서 검출된 바와 같이, 그 구조내에 극성(polarizable) 이온들을 흡착하기 때문인 것으로 해석된다(Vaughan, 1978).

### 4.4. 양이온교환능

silver-thiourea 방법을 이용하여 <2 μm입도 시료에서 추출된 교환가능 양이온은 대부분 2가의 Ca와 Mg로써, 몬모릴로나이트의X-선회절분석시 15~18Å의 d(001)값을 보였던 결과와 잘 부합된다. Ca, Mg, K, Na 이온들의 합은 다른 양이온들의 존재로 인하여

**Table 2.** Major elements analyses of samples (<2 μm particle fractions). Unit : wt%

| | $SiO_2$ | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | FeO | MnO | MgO | CaO | $Na_2O$ | $K_2O$ | $P_2O_5$ | Total |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K1 | 57.25 | 0.33 | 14.25 | 3.62 | 1.49 | 0.10 | 2.85 | 1.03 | 0.36 | 1.02 | 0.09 | 82.39 |
| K2 | 52.38 | 0.58 | 19.29 | 3.88 | 0.83 | 0.06 | 1.95 | 1.19 | 0.58 | 1.36 | 0.10 | 82.20 |
| K3 | 48.96 | 0.71 | 23.53 | 3.93 | 0.55 | 0.03 | 1.61 | 0.83 | 0.48 | 1.81 | 0.07 | 82.51 |
| K4 | 48.80 | 0.80 | 25.41 | 3.19 | 0.72 | 0.04 | 1.69 | 0.82 | 0.47 | 1.83 | 0.07 | 83.84 |
| K5 | 53.93 | 0.17 | 19.43 | 2.83 | 0.48 | 0.07 | 2.29 | 0.94 | 0.29 | 0.28 | 0.03 | 80.75 |
| J1 | 56.19 | 0.58 | 15.43 | 2.62 | 1.61 | 0.09 | 2.31 | 1.61 | 0.20 | 1.02 | 0.11 | 81.77 |
| J2 | 49.91 | 0.59 | 19.61 | 4.31 | 0.72 | 0.03 | 2.35 | 0.72 | 0.15 | 0.70 | 0.05 | 79.14 |
| J3 | 46.87 | 0.61 | 23.09 | 4.78 | 2.80 | 0.07 | 2.12 | 0.88 | 0.36 | 1.10 | 0.06 | 82.74 |
| J4 | 50.08 | 0.64 | 20.79 | 4.02 | 0.89 | 0.03 | 2.45 | 0.87 | 0.47 | 1.01 | 0.11 | 81.36 |
| Y1 | 54.32 | 0.50 | 16.54 | 3.97 | 1.01 | 0.12 | 2.39 | 2.15 | 0.39 | 0.57 | 0.14 | 82.10 |
| Y2 | 51.34 | 0.50 | 22.25 | 1.15 | 1.46 | 0.14 | 2.00 | 1.88 | 0.84 | 1.30 | 0.07 | 82.93 |
| Y3 | 51.79 | 0.53 | 19.31 | 5.03 | 0.57 | 0.14 | 3.79 | 1.25 | 0.90 | 1.37 | 0.11 | 84.79 |
| B1 | 48.89 | 0.27 | 20.38 | 5.13 | 0.50 | 0.05 | 4.28 | 0.45 | 0.06 | 2.12 | 0.06 | 82.18 |
| B2 | 50.47 | 0.86 | 22.02 | 6.29 | 1.23 | 0.06 | 2.73 | 0.52 | 0.16 | 3.41 | 0.06 | 87.81 |
| B3 | 52.05 | 0.52 | 20.70 | 4.25 | 0.59 | 0.02 | 2.68 | 0.41 | 0.44 | 1.78 | 0.12 | 83.56 |
| D3 | 50.33 | 0.55 | 20.27 | 3.91 | 0.67 | 0.04 | 3.13 | 0.97 | 0.30 | 1.57 | 0.15 | 81.89 |
| D4 | 48.83 | 0.63 | 20.13 | 6.80 | 0.87 | 0.04 | 2.89 | 1.04 | 0.29 | 2.37 | 0.10 | 83.99 |
| D5 | 46.01 | 1.07 | 22.97 | 8.82 | 0.61 | 0.07 | 2.08 | 0.96 | 0.32 | 2.29 | 0.17 | 85.37 |

**Table 3.** Trace elements analyses of samples (<2 μm particle fractions)ppm. Unit : ppm

| | Ba | Co | Cr | Cu | Li | Nb | Ni | Sc | Sr | V | Y | Zn | Zr |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K1 | 226 | 9 | 13 | 14 | 39 | 8 | 14 | 5 | 98 | 46 | 17 | 134 | 78 |
| K2 | 374 | 8 | 12 | 25 | 10 | 10 | 11 | 11 | 176 | 71 | 39 | 161 | 107 |
| K3 | 207 | 8 | 21 | 61 | 50 | 8 | 13 | 20 | 71 | 135 | 37 | 239 | 101 |
| K4 | 210 | 8 | 21 | 79 | 63 | 9 | 19 | 22 | 82 | 149 | 71 | 370 | 127 |
| K5 | 95 | 5 | 25 | 3 | 20 | 12 | 18 | 4 | 96 | 12 | 9 | 92 | 52 |
| J1 | 226 | 10 | 14 | 14 | 14 | 8 | 14 | 12 | 342 | 70 | 38 | 94 | 152 |
| J2 | 169 | 10 | 20 | 27 | 10 | 6 | 12 | 14 | 118 | 93 | 40 | 117 | 128 |
| J3 | 149 | 19 | 14 | 27 | 60 | 7 | 24 | 15 | 82 | 101 | 48 | 216 | 139 |
| J4 | 207 | 7 | 12 | 26 | 8 | 7 | 13 | 15 | 182 | 106 | 19 | 95 | 132 |
| Y1 | 1372 | 10 | 11 | 15 | 22 | 8 | 15 | 11 | 754 | 68 | 33 | 90 | 157 |
| Y2 | 416 | 10 | 10 | 6 | 27 | 11 | 11 | 10 | 186 | 54 | 38 | 223 | 136 |
| Y3 | 240 | 13 | 14 | 19 | 52 | 7 | 16 | 16 | 231 | 92 | 26 | 154 | 122 |
| B1 | 192 | 9 | 57 | 27 | 126 | 4 | 36 | 16 | 48 | 79 | 23 | 95 | 60 |
| B2 | 340 | 13 | 78 | 29 | 86 | 14 | 46 | 17 | 68 | 123 | 30 | 302 | 122 |
| B3 | 227 | 9 | 77 | 15 | 30 | 9 | 35 | 14 | 75 | 90 | 52 | 113 | 68 |
| D3 | 176 | 7 | 97 | 20 | 37 | 6 | 62 | 13 | 123 | 102 | 30 | 207 | 73 |
| D4 | 248 | 10 | 42 | 33 | 84 | 8 | 25 | 13 | 84 | 98 | 26 | 218 | 102 |
| D5 | 232 | 13 | 77 | 40 | 71 | 14 | 56 | 26 | 96 | 145 | 55 | 221 | 110 |

**Table 4.** Exchangeable cations and Cation-Exchange Capacity (CEC) for < 2 μm size fraction.

| | Exchangeable cations (meq/100 g) | | | | | CEC (meq/100 g) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Ca | K | Mg | Na | Total | Measured | Corrected* |
| K1 | 30.72 | 1.49 | 19.80 | 2.29 | 54.31 | 55.81 | 74.44 |
| K2 | 32.05 | 1.69 | 20.76 | 2.00 | 56.50 | 55.46 | 75.88 |
| K3 | 26.51 | 0.89 | 20.26 | 1.52 | 49.19 | 49.71 | 94.06 |
| K4 | 24.43 | 1.02 | 19.57 | 0.57 | 45.60 | 53.46 | 108.43 |
| K5 | 33.82 | 0.37 | 18.09 | 1.07 | 53.36 | 75.06 | 81.81 |
| J1 | 37.36 | 1.73 | 23.48 | 3.02 | 65.59 | 68.61 | 97.28 |
| J2 | 27.26 | 0.69 | 31.97 | 2.21 | 62.13 | 76.36 | 84.01 |
| J3 | 30.80 | 1.00 | 29.00 | 0.53 | 61.32 | 58.04 | 90.22 |
| J4 | 28.24 | 1.49 | 25.41 | 1.54 | 56.67 | 58.16 | 80.45 |
| Y1 | 40.54 | 0.94 | 22.47 | 6.92 | 70.87 | 75.06 | 123.43 |
| Y2 | 54.88 | 1.27 | 21.18 | 0.97 | 78.31 | 92.32 | 129.89 |
| Y3 | 31.50 | 1.51 | 33.08 | 0.86 | 66.95 | 72.01 | 134.29 |
| B1 | 15.85 | 1.59 | 47.27 | 0.00 | 64.71 | 64.73 | 98.10 |
| B2 | 17.16 | 1.89 | 18.62 | 0.22 | 37.89 | 30.92 | 90.12 |
| B3 | 15.15 | 0.49 | 19.03 | 0.26 | 34.92 | 56.51 | 94.78 |
| D3 | 32.00 | 1.27 | 31.81 | 0.26 | 65.34 | 65.91 | 95.90 |
| D4 | 31.14 | 1.26 | 25.55 | 0.63 | 58.58 | 64.73 | 104.21 |
| D5 | 29.65 | 1.25 | 14.40 | 0.63 | 45.93 | 48.88 | 116.05 |

*Corrected CEC resulted from impurity correction.

**Table 5.** Numbers of cations in montmorillonites on the basis of $O_{20}(OH)_4$.

| | K1 | K2 | K5 | J1 | J2 | J4 | Y3 | B1 | D3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Si^{4+}$(IV) | 7.93 | 7.72 | 7.93 | 7.88 | 7.70 | 7.69 | 7.32 | 7.58 | 7.56 |
| $Al^{3+}$(IV) | 0.07 | 0.28 | 0.07 | 0.12 | 0.30 | 0.31 | 0.68 | 0.42 | 0.44 |
| $Al^{3+}$(VI) | 2.66 | 3.30 | 3.21 | 3.01 | 3.29 | 3.18 | 3.51 | 2.80 | 2.89 |
| $Fe^{3+}$(VI) | 0.49 | 0.14 | 0.28 | 0.17 | 0.23 | 0.17 | 0.16 | 0.61 | 0.48 |
| $Fe^{2+}$(VI) | 0.25 | 0.15 | 0.07 | 0.30 | 0.10 | 0.16 | 0.12 | 0.00 | 0.09 |
| $Mg^{2+}$(VI) | 0.72 | 0.48 | 0.47 | 0.56 | 0.44 | 0.59 | 0.20 | 0.62 | 0.62 |
| Σoct. | 4.12 | 4.07 | 4.03 | 4.04 | 4.06 | 4.10 | 3.99 | 4.03 | 4.08 |
| Interlayer | | | | | | | | | |
| Mg | 0.25 | 0.26 | 0.17 | 0.31 | 0.33 | 0.35 | 0.28 | 0.68 | 0.44 |
| Ca | 0.39 | 0.40 | 0.33 | 0.50 | 0.28 | 0.38 | 0.71 | 0.23 | 0.44 |
| Na | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| K | 0.02 | 0.02 | 0.00 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| L.C. | 0.69 | 0.71 | 0.51 | 0.87 | 0.64 | 0.77 | 1.02 | 0.93 | 0.90 |
| T.C.(%) | 10.04 | 39.51 | 14.23 | 13.99 | 46.71 | 40.12 | 66.95 | 45.58 | 48.66 |

Keys: IV; tetrahedral, VI; octahedral, L.C.; layer charge, T.C.(%); tetrahedral substitution (%)

CEC값보다는 작다. 몬모릴로나이트의 일반적인 양이온교환능은 70~150 meq/100 g인데, 불순물 보정 후, 본 시료에서는 74~134 meq/100 g의 값을 보이고 있다(Table 4).

### 4.5. 구조식

몬모릴로나이트의 함량이 70% 이상인 시료에서 X-선회절분석과 이온교환반응에서 얻어진 결과를 이용하여, Mckenzie(1950)의 방법으로 불순물 보정을 해준뒤 구조식을 구했다(Table 5). 사면체내의 Si를 Al이 치환한 양은 Y3를 제외하고, 단위격자당 0.07~0.44이다. 사면체내의 치환에 의한 충전하가 전체전하의 10.04~48.66%를 차지하고 있는데, 이 값으로 바이델라이트와 구별이 가능하다. 점토광물내 Fe의 산화상태는 주변 토양이나, 지질작용에 의해 형성된 산물의 Eh를 지시해 준다. Stucki and Roth(1977)는 실험을 통해 논트로나이트 내의 Fe의 산화상태를 산화제와 환원제를 써서 변화시킬 수 있음을 보인 바 있다. 또한 Fanning *et al.* (1989)은 토양단면에서 채취한 해록석 내의 Fe 산화상태를 뫼스바우어 분광분석을 이용하여 연구한 결과, 환

**Table 6.** Discriminant function coefficients and related statistics for major elements (<2 μm).

| | Discriminant function I | Discriminant function II |
|---|---|---|
| Eigenvalue | 21.4368 | 1.6385 |
| Percentage of variance | 79.9000 | 7.1000 |
| Canonical correlation | 0.9775 | 0.7880 |
| Coefficients | | |
| $Al_2O_3$ | -1.00978 | 0.81814 |
| FeO | 0.55441 | 0.56980 |
| $Fe_2O_3$ | -0.85985 | -0.27255 |
| MgO | 1.78997 | 1.88280 |
| CaO | 0.76333 | 0.65624 |
| $Na_2O$ | 1.16902 | -0.57175 |
| $K_2O$ | -3.06222 | -0.59436 |
| $TiO_2$ | 4.80642 | 1.48343 |
| $P_2O_5$ | -2.67148 | 0.22841 |
| Classification | 100.00% | |

**Table 7.** Discriminant function coefficients and related statistics for trace elements (<2 μm).

| | Discriminant function I | Discriminant function II |
|---|---|---|
| Eigenvalue | 24.0833 | 8.3300 |
| Percentage of variance | 74.3000 | 25.7000 |
| Canonical correlation | 0.9799 | 0.9449 |
| Coefficients | | |
| Ba | 0.65456 | -0.14044 |
| Cr | 1.14133 | 1.13034 |
| Cu | 1.59504 | -4.06511 |
| Li | 0.43456 | 1.21891 |
| Nb | 0.55982 | -0.73441 |
| Ni | -0.50550 | -0.85423 |
| V | -0.85314 | 3.01608 |
| Zr | -1.28952 | 1.02270 |
| Classification | 100.00% | |

원환경에서 구조내의 철은 3가보다 2가가 훨씬 우세하게 나타남을 확인하였다. B1과 D3시료에서 팔면체 구조내의 $Fe^{2+}$(VI)가 단위포당 각각 0.00, 0.09개로 매우 적은 값을 보인다. 그러나 $Fe^{3+}$(VI)는 단위포당 0.61~0.48의 높은 값을 보인다. 즉, 천북역암 시료의 $Fe^{2+}$(VI)/$Fe^{3+}$(VI) 값은 다른 두 역암시료보다 훨씬 작은데, 이는 몬모릴로나이트가 형성 후 지표에 노출되었던 시간이 다른 시료에 비해 길어 $Fe^{2+}$(VI)가 $Fe^{3+}$(VI)로 산화되었을 가능성을 시사해 준다.

### 4.6. 판별분석

정제시료의 주원소분석, 미량원소분석 및 구조식에서 얻어진 자료를 SPSS를 사용하여 통계분석 하였다

**Table 8.** Discriminant function coefficients and related statistics for structural formulae of Montmorillonite.

| | Discriminant function I | Discriminant function II |
|---|---|---|
| Eigenvalue | 29.9002 | 3.2979 |
| Percentage of variance | 90.0700 | 9.9300 |
| Canonical correlation | 0.9837 | 0.8760 |
| Coefficients | | |
| Al (VI) | 0.87932 | 2.31551 |
| $Fe^{2+}$ | 7.58413 | 3.96905 |
| Mg (interlayer) | 3.31876 | 1.74918 |
| Na (interlayer) | -5.65660 | -1.02113 |
| K (interlayer) | -2.68387 | -1.66877 |
| Classification | 100.00% | |

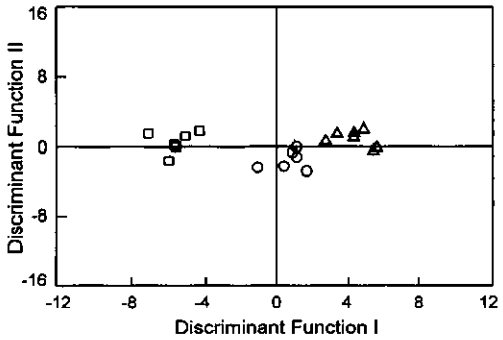


**Fig. 7.** Plots of scores on the first and second discriminant function for major elements. open circle; Kampo, open triangle; Janggi, open square; Chunbook conglomerate

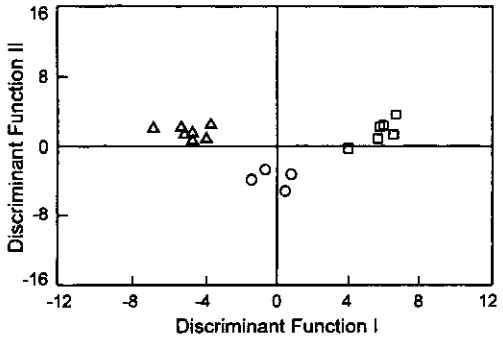


**Fig. 8.** Plots of scores on the first and second discriminant function for trace elements. Symbols are the same as those in Fig. 7.

(Table 6, 7, 8). 세 분지의 시료가 판별계수에 의해 뚜렷이 판별됨을 알 수 있다(Fig. 7, 8, 9). 주원소의 판별분석에서 판별계수중 $TiO_2$가 가장 큰 값을 보이는 것은 화산재의 산도에 따라 $TiO_2/Al_2O_3$값이 변화하는 앞에서의 해석에 부합된다. 미량원소의 판별분석 결과,

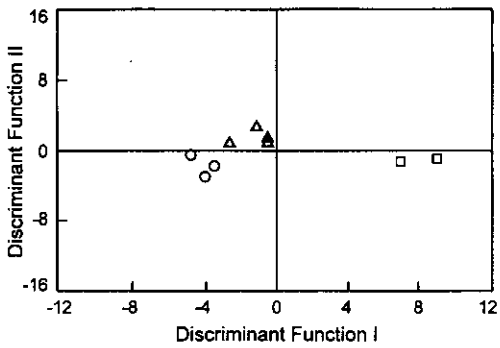


**Fig. 9.** Plots of scores on the first and second discriminant function for structural formulae. Symbols are the same as those in Fig. 7.

판별식 I에서 Cr, Ni, Zr, Ba 등이 중요한 변수로 작용되는 것은 앞서 화학분석 결과에서 기대했던 바와 일치한다. 몬모릴로나이트의 구조식에 의한 판별분석 결과, $Fe^{2+}$(VI)가 판별에 있어 중요한 변수가 되고 있는데, 이는 산화환경의 차이에 따라 시료들이 구분되었던 결과를 뒷받침해 준다. 이상의 결과, 세 역암층의 벤토나이트가 명확히 구분되는 것은 그 기원이 되는 화산재의 성분의 차이, 퇴적환경의 차이를 설명해 주는 것으로 볼 수 있다. 따라서 판별분석은 각 층준을 구분하고 나아가서 대비하는데 중요한 역할을 할 수 있다.

### 4.7. 안정동위원소

점토광물은 보통 물이 풍부한 환경에서 생성되어, 구조 내에 산소와 수소를 포함하고 있다. 이들의 동위원소비는 점토광물 생성시 접촉했던 물과 점토광물과의 분배에 의하여 결정되므로 생성당시의 온도, 주변수의 동위원소비 등에 의하여 영향을 받는다. 즉, 속성작용이나 화산재의 풍화에 의해 형성되는 벤토나이트는 주변수와 평형을 이루면서 각기 다른 $\delta^{18}O$와 $\delta D$값을 갖게 된다. 문희수(1986)에 의하면, 제3기층에 분포하는 벤토나이트내 몬모릴로나이트의 동위원소 분석결과를 이용하여 구한 형성온도는 야외에서의 퇴적층후와 밀접한 관계를 보인다고 하였다. 몬모릴로나이트의 형성온도를 추정해보기 위해, Matsuhisa *et al.*(1979)의 석영-물 계의 분별식을 이용하여 구한 스멕타이트-물 분별식은 다음과 같다(Savin, 1980):

$$1000 \cdot \ln\alpha^{ox}_{smectite\text{-}water} = 2.58 \times 10^6 T^{-2} - 4.19$$

이 식에서 분별계수를 구하기 위해 공극수의 값인 $\delta^{18}O$=-7.5(Rozanski *et al.*, 1993)가 사용되었다(Table 9). 또한, 천북역암의 퇴적환경은 해성환경이므로 해성벤토나이트의 값인 $\delta^{18}O$=-2.0(Lawrence and Taylor, 1971; 1972; Perry *et al.*, 1976)을 덧붙여 사용하였으며, 18개의 시료중 거의 순수한 몬모릴로나이트로 이루진 5개의 시료만을 선택하여 계산에 이용하였다. 육성환경인 K1, K5, J2시료의 생성온도는 18.9~28.5°C로 계산되었다. 연구지역의 지표의 온도를 고려해 보면, 계산된 형성온도는 화산재의 속성작용시 깊이의 증가에 따라 온도가 상승했음을 의미한다. 그러나 B1과 B3 시료의 형성온도는 46.3°C와 45.2°C로 지표의 온도보다 훨씬 높은 값을 보인다. 지온상승율을 마이오세의 지온상승율인 3.25°C/100 m로 보고(문희수, 1986), 이 지역의 연평균 기온을 15°C로 가정하면 퇴적두께는 929~963 m로 계산된다. 그러나 실제 퇴적두께는 530~580 m로서 계산된 값보다 훨씬 작다. 이것은 천북역암의 벤토나이트는 제자리에서 퇴적되어 형성되었기 보다는 다른곳에서 속성작용의 결과로 형성된 후 연일층군으로 유입되었을 가능성을 시사하는 것이다.

## 5. 결 론

한반도 동남부의 포항, 장기, 감포분지에서 산출되는

**Table 9.** Fractionation factors of the pure montmorillonite samples and their formation temperatures calculated by smectite-water fractionation equation by Savin (1980).

| Sample | Sedimentary Environment | $\delta^{18}O$ | $\delta D$ | $\alpha^{Ox}_{smec.-meteoric\ water}$ | $\alpha^{Ox}_{smec.-sea\ water}$ | Temp.[a] (°C) | Temp.[b] (°C) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K1 | Terrestrial | 18.31 | -51.28 | 1.026 | | 20.8 | |
| K5 | | 18.71 | -46.40 | 1.026 | | 18.9 | |
| J2 | | 16.78 | -54.68 | 1.024 | | 28.5 | |
| B1 | Marine | 19.28 | -52.41 | 1.027 | 1.021 | 16.2 | 46.3 |
| B3 | | 19.46 | -53.16 | 1.027 | 1.022 | 15.4 | 45.2 |

Temp.[a] : temperature calculated with $\delta^{18}O$=-7.5 representing meteoric water in the area
Temp.[b] : temperature calculated with $\delta^{18}O$=-2.0 representing deep sea water

기저역암에 협재되어 있는 벤토나이트의 광물학적 및 지화학적 연구 결과는 벤토나이트의 형성 및 퇴적환경을 유추할 수 있게 해주며, 분지내 퇴적층의 층서대비에 이용가능하다.

벤토나이트의 X-선회절분석 결과, 몬모릴로나이트가 주 구성광물이며 14.9~15.6Å의 d(001)값과 전형적인 이팔면체형 값인 1.49~1.56Å의 d(060)값을 보인다. 분리된 중광물은 깨끗한 자형의 외형을 보이는데, 이는 벤토나이트가 화산성 기원임을 나타낸다. 그러나, 천북역암 시료의 흑운모는 변질되고 주위가 깨져있어 지표에 노출되어 상대적으로 많은 거리를 이동했음을 시사해 준다. 주사전자현미경에 의해 관찰된 자생 몬모릴로나이트와 불석은 벤토나이트의 속성기원을 지시하며, 표면+이 변질되고 불규칙하게 뒤엉킨 천북역암의 것은 쇄설성 기원임을 보여준다. 이는 천북역암내 몬모릴로나이트의 구조식에서, $Fe^{2+}$(VI)/$Fe^{3+}$(VI)값을 구해보면 다른 시료에 비해 훨씬 낮은것과도 일치하는 결과이다. 더욱이, 천북역암 시료의 상대적으로 낮은 $FeO/Fe_2O_3$비는 산화환경에 더 많이 노출되었음을 나타낸다.

벤토나이트의 화학조성은 기원물질인 화산재의 화학성분을 반영한다. <2 μm입도 시료의 $TiO_2/Al_2O_3$값은 천북, 장기, 감포역암에서 각각 0.031, 0.029, 및0.025로서 값이 클수록 화산재의 성분이 염기성에 가까워짐을 의미한다. Cr과 Ni등 호정원소는 천북역암 시료에서 장기 및 감포역암 시료보다 풍부한 반면, 불호정원소인 Zr은 낮은 값을 보이는데, 이는 천북역암내 벤토나이트의 기원물질인 화산재가 다른 두 역암의 것보다 염기성이었음을 반영한다. 주원소, 미량원소, 구조식을 이용한 판별분석은 퇴적환경과 화산재의 화학조성이 다른 각 분지의 벤토나이트를 구분짓는데 유용한 것으로 나타났다. 안정동위원소 분석결과를 이용하여 계산된 천북역암내 벤토나이트의 형성온도는 야외에서의 매몰심도와 부합되지 않았으며, 해성벤토나이트의 동위원소비를 적용한 형성온도는 분지의 실제 최적두께를 고려한 값보다 크게 나타났다. 이상의 결과를 종합하면, 천북역암의 벤토나이트를 형성시킨 화산재는 다른 두 분지의 것보다 염기성이며, 나아가서 속성작용 후에 지표에 노출되어 산화에 의한 영향을 받은 후, 포항분지의 기저부에 재 퇴적된 것으로 사료된다.

## 사 사

이 연구는 두뇌한국21의 연구비 보조로 수행되었으며, 이에 감사드린다.

## 참고문헌

김수진, 노진환 (1977) 영일지역, 제3기 신광화대의 광물학적 특성, 성인 및 그 잠재성에 관한 연구. 광산지질, 10권, p. 53-66.

김종환, 문희수, 유장한, 김용욱 (1981) 3기층지역 불석 및 벤토나이트, 산성백토광상 연구. 동력자원연구소 조사연구보고, 제10호, p. 105-124.

문희수 (1986) 3기층에 배태된 벤토나이트의 산소 및 수소동위원소 연구. 광산지질, 19권, p. 131-138.

윤선 (1982) 한국 어일분지의 제3기 층서. 지질학회지, 18권, p. 173-180.

한종환 (1987) 한국 동남부지역 제3기 퇴적분지의 지체구조 발달 및 퇴적환경 연구. 동력자원연구소 연구보고서, KR-86-2- (B)-4.

Fanning, D.S., Rabenhorst, N.C., May, Leopolo and Wagner, D.P. (1989) Oxydation state of iron in glauconite from oxidized and reduced zones of soil-geologic columns. Clays and Clay Min., v. 37, p. 59~64.

Lawrence, J.R. and Taylor, H.P. (1971) Deutrium and oxygen correlation: Clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 35, p. 993-1003.

Lawrence, J.R. and Taylor, H.P. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 36, p. 1377-1393.

Mackenzie, J.R. (1950) The hydration of montmorillonite. Clay Min. Bull. v. 1, p. 115-119.

Matsuhisa, Y., Goldsmith, J.R. and Clayton, R.N. (1979) Oxygen isotopic fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 43, p. 1131-1140.

Perry, E.A., Geiskes, J.M. and Lawrence, J.R. (1976) Ma,Ca and $O^{18}/O^{16}$ exchange in the sediment-pore water system. Hole 149 DSDP. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 40, p. 413.

Pleysier, J. and Cremers, A. (1973) Adsorption of the silver-thiourea complexes in montmorillonite. Nature, Phys. Sci., v. 423, p. 86-87.

Pleysier, J. and Cremers, A. (1975) Stability of silver-thiourea complexes in montmorillonite clay. Chem. Soc. Faraday Trans. I., v. 71, p. 256-264.

Rozanski, K., Araguas-Araguas, L. and Gonfiantini, R. (1993). Isotopic patterns in modern global precipitation. Geophysical Monograph, 78p.

Savin, S.M. (1980) Oxygen and hydrogen isotope effects in low temperature mineral water interaction. In Handbook of environmental isotope geochemistry (P. Fritz and J.Ch. Fontes, editors).

Spear, D.A. and Kanaris-Sotiriou (1979) A geochemical and mineralogical investigation of some British and other European tonsteins. Sedimentology, v. 26, p. 407-425.

Stucki, J.W and Roth, C.B. (1977) Oxydation-reduction mechanism for structural iron in nontronite. Soil Sci. Soc. Amer. J., v. 41, p. 808-814.

Tateiwa (1924) Geologic Atlas of Chosen. n. 2, Ennich-Kyuroho and Joyang sheets.

Vaughan, D.E.W. (1978) Properties of natural zeolites, pp.353-371. in natural zeolites. Pergamon Press.

Weaver, C.E. (1963) Interpretative value of heavy minerals from bentonites. J. Sed. Petrol., v. 33, p. 343-349.

2000년 12월 13일 원고접수, 2001년 2월 9일 게재승인.