

일라이트-스멕타이트 혼합층광물의 팽창성과 MacEwan 결정자 및 기본입자두께에 관한 연구

Relationship between Expandability, MacEwan Crystallite Thickness, and Fundamental Particle Thickness in Illite-Smectite Mixed Layers

강일모 (Il-Mo, Kang)* · 문희수 (Hi-Soo, Moon)* · 김재곤 (Jae Gon Kim)** ·
송윤구 (Yungoo, Song)*

*연세대학교 지구시스템학과
(Department of Earth System Sciences, Yonsei University, 134, Sinchon-dong, Seodaemunku, Seoul 120-749, Korea,
E-mail: momo@yonsim.yonsei.ac.kr)

**농업기반공사 환경복원팀
(Environmental Remediation Team, Department of Groundwater, Korea Agriculture Rural Infrastructure Cooperation,
487 Poil-dong Euwang-ci Kyungki-do 437-703, Korea)

요약 : 본 연구는 일라이트-스멕타이트 혼합층광물(I-S)의 구조를 MacEwan 결정자 모델과 기본입자 모델을 통하여 살펴봄으로써, 팽창성(%S_{XRD}), MacEwan 결정자두께(N_{CSD}), 평균기본입자두께(\bar{N}_F) 간의 관계를 정량적으로 해석하고자 하였다. 두 모델에 대한 비교를 통하여, %S_{XRD}, N_{CSD}, \bar{N}_F 는 서로 독립된 변수들이 아니고 I-S 구조 내에서 특정한 기하학적 관계를 가지고 있음을 알 수 있었다. %S_{XRD}는 단범위적층효과에 의해 N_{CSD}에 영향을 받고, \bar{N}_F 및 스멕타이트 층간개수(N_S)와 $N_S = (\bar{N}_F - 1) / (100\% / \%S_{XRD} - \bar{N}_F)$ 의 관계가 성립함을 알 수 있었다. 특히, 이 관계로부터 %S_{XRD}와 \bar{N}_F 는 물리적으로 제한된 조건인 $1 < \bar{N}_F < 100\% / \%S_{XRD}$ 를 만족해야 한다는 결과를 도출할 수 있었다. 본 연구는 이러한 물리적 제한조건을 이용하여, %S_{XRD}, \bar{N}_F , N_S, 질서도 등을 종합적으로 해석하는데 유용할 것으로 사료되는 다이어그램을 제시하였으며, 금성산화산암복합체에서 산출되는 I-S에 대한 XRD 자료를 이용하여, 이를 검증하였다. 또한, 자연상 I-S는 %S_{XRD}가 감소할수록, \bar{N}_F 는 물리적 상한조건인 $\bar{N}_F = 100\% / \%S_{XRD}$ 에서 점차 멀어지게 됨을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 기본입자가 두꺼워질수록 적층능력이 감소하는 것에서 기인한 것으로 사료된다.

주요어 : 일라이트-스멕타이트 혼합층광물(I-S), MacEwan 결정자모델, 기본입자모델, 팽창성(%S_{XRD}), MacEwan 결정자두께(N_{CSD}), 평균기본입자두께(\bar{N}_F), 스멕타이트 층간개수(N_S)

ABSTRACT : The object of this study was to interpret the relationship between expandability (%S_{XRD}), MacEwan crystallite thickness (N_{CSD}), and mean fundamental particle thickness (\bar{N}_F) in illite-smectite mixed layer (I-S), quantitatively. This interpretation was extracted from comparison of two structural models (MacEwan crystallite model and fundamental particle model) of I-S mixed layers. In I-S structure, %S_{XRD}, N_{CSD}, and \bar{N}_F are not independent parameters but are related to each others by particular geometric relations. %S_{XRD} is dependent on N_{CSD} by short-stack effect, whereas, %S_{XRD} and \bar{N}_F have relation to smectite interlayer number (N_S)= $(\bar{N}_F - 1) / (100\% / \%S_{XRD} - \bar{N}_F)$. Therefore, %S_{XRD} and \bar{N}_F should satisfy a specific physical condition, $1 < \bar{N}_F < 100\% / \%S_{XRD}$, because N_S is positive. Based on this condition, this study suggested %S_{XRD} vs \bar{N}_F diagram which can be used to interpret %S_{XRD}, \bar{N}_F , N_S, and ordering, quantitatively. The diagram was examined by XRD data for I-S samples from Geumseongsan volcanic complex, Korea. I-S samples showed that \bar{N}_F departs from the physical upper-limit ($\bar{N}_F = 100\% / \%S_{XRD}$) with

decrease in %S_{XRD}. This phenomenon may happen due to decrease of stacking-capability of fundamental particles with their thickening.

Key words : illite-smectite mixed layer (I-S), MacEwan crystallite model, fundamental particle model, expandability (%S_{XRD}), mean fundamental particle thickness (\bar{N}_F), smectite interlayer number (N_S)

서 론

일라이트-스멕타이트 혼합층광물(I-S)은 구조적으로 하나의 적층단위를 형성하는 기본입자(Nadeau *et al.*, 1984a)가 쌓여 있는 MacEwan 결정자에 해당한다(Altaner and Bethke, 1988). 기본입자란 물리적으로 분리될 수 있는 가장 작은 입자로 단층(1 nm)이나 다층(>2 nm)으로 나타나며, 암석 내에 독립적으로 혹은 I-S를 구성하는 적층단위로 존재한다(Środoń *et al.*, 1990). 기본입자가 단층일 경우에는 스멕타이트입자라 부르며, 주로 스멕타이트질 결정을 구성하고 있다. 기본입자가 다층을 이루고 있을 경우에는 일라이트입자라 부르며, 고착양이온(예를 들어, K⁺)으로 영구히 결합된 층간이 존재한다. 본 연구에서 층간이란 팔면체판 가운데를 정계로 한다(그림 1참조). MacEwan 결정자란 기본입자가 인접 기본입자와 물 및 교환양이온을 가지고 상호저면을 통하여 결합되어 있는 집합체로써 팽창성층간(스멕타이트층간)은 기본입자 간 상호접합면에 해당한다. Reynolds (1992)는 X-선 회절분석(XRD)을 통하여 일라이트입자 내에서는 3차원적 질서가 존재하나, 기본입자 간 상호접합면에서는 터보스트라틱 무질서가 발생함을 제시하였다. 기본입자들이 상호접합면을 통하여 부합성산란(coherent scattering)을 일으킬 수 있도록 적층됨으로써 특징적인 I-S XRD 패턴을 보이게 되는 현상을 상호입자간회절(interparticle diffraction)이라 부른다(Nadeau *et al.*, 1984b). 따라서, XRD에서 관찰되는 팽창성과 층간 질서도(ordering, R)는 기본입자의 함량과 두께에 의해 영향을 받는다.

MacEwan 결정자와 기본입자의 평균두께 및 두께분포는 I-S의 물리·화학적 성질과 생성된 지질환경과 매우 밀접한 관계를 가지고 있다(Środoń *et al.*, 1992; Altaner and Ylagan, 1997; Środoń *et al.*, 2000). 그러므로, 입자두께를 측정하는 많은 연구방법이 I-S에 대하여 수행되어 왔다(Nadeau *et al.*, 1984a; Inoue *et al.*, 1988;

Środoń *et al.*, 1992; Árkai *et al.*, 1996; Lindgreen *et al.*, 1991; Ylagan *et al.*, 2000). 예를 들어, 투과전자현미경(TEM), 고분해능투과전자현미경(HRTEM), Atomic force microscopy (AFM) 등이 사용되었으나, 이러한 분석방법은 복잡하고 비싸며 시간이 많이 소요(통계적으로 시료당 약 100개 이상의 결정을 측정)되기 때문에 크게 실용적이지는 못하다. 특히, 시료당 측정회수가 많으면 정확한 평균두께를 얻을 수 있지만, 종종 정확한 두께분포를 얻는데 있어서는 부적합할 때가 많다(Eberl *et al.*, 1998).

이에 반해, XRD에 의한 두께측정은 짧게는 수분, 길게는 수시간 내에 수십억개의 나노-크기 입자를 측정할 수 있기 때문에 훨씬 효과적이다. 전통적으로는 반치폭을 이용한 Scherrer 식(Klug and Alexander, 1974)을 사용해왔으나, 최근에 두 가지 방법이 I-S 두께를 측정하기 위하여 개발되어 왔다. 1) 적분피크폭법은 Scherrer 식을 변형한 것으로 평균두께를 측정할 수 있다(Drits *et al.*, 1997). 2) BWA법은 XRD 피크 형태에 대한 퓨리에 분석을 기초로 하고 있으며(Drits *et al.*, 1998), 평균두께, 두께분포, 마이크로결함 등을 측정할 수 있다. XRD를 이용하여 MacEwan 결정자두께를 측정하려면, K-치환 후 300°C 열처리를 한 I-S 시료를 사용하며(Drits *et al.*, 1997), 평균기본입자두께는 XRD에서 측정한 팽창성을 이용하여 MacEwan 결정자두께로부터 간접적으로 측정할 수 있다(Drits *et al.*, 1997). 반면에, 유기중합체(PVP-10)를 층간에 삽입하여, 상호입자간회절을 제거함으로써 직접 기본입자두께를 측정할 수도 있다(Eberl *et al.*, 1998).

Kübler 지수(Kübler, 1964)는 속성작용과 저면결작용에 관한 연구에서 광범위하게 사용되는 일라이트결정도 측정법으로 주로 I-S 두께에 영향을 받는다(Środoń and Elsass, 1994; Kübler and Jaboyedoff, 2000). 반면에, Ir (Środoń, 1984)은 상온건조와 에틸렌글리콜처리 시료간 강도비를 측정하는 것으로 주로 팽창성에 영향을

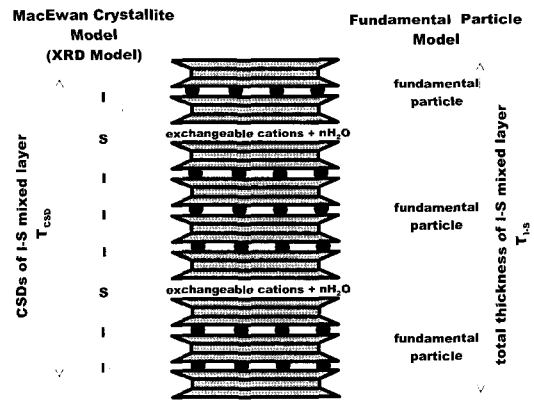


Fig. 1. I-S mixed layer represented as MacEwan crystallite model (XRD model) and fundamental particle model (after Altaner *et al.*, 1997). Coherent scattering domain size (CSDs) is the sum of illite interlayers (I) and smectite interlayers (S). Therefore, it is equal to MacEwan crystallite thickness.

받는다. Eberl and Velde (1989)는 Kübler 지수와 Ir에 관한 연구를 통하여, I-S 두께와 팽창성이 서로 독립된 변수가 아님을 보여주었다. Eberl and Środoń (1988)은 XRD와 TEM에서 측정된 팽창성 간에 체계적 불일치가 존재하며, 이는 I-S가 제한적인 두께를 가지는데서 기인한 것으로 해석하였다. 그들은 이러한 현상을 단범위적 층효과(short-stack effect)라고 명칭하였다. 단범위적층효과는 XRD 모델(MacEwan 결정자 모델과 동일함, 그림 1참조)에서는 층간을 기준으로 회절단위를 고려하기 때문에, I-S의 최상부와 최하부에 각각 1/2 층만큼 존재하는 1개 층(1 nm)을 고려하지 않기 때문에 발생하는 현상이다. Eberl and Środoń (1988)과 Środoń *et al.* (1992)은 I-S 두께와 XRD에 의해 측정된 팽창성은 서로 독립된 변수들이 아니고, 팽창성이 두께에 크게 영향을 받음을 보여 주었다. Środoń and Elsass (1994)는 MacEwan 결정자가 기본입자들의 적층에 의해 형성되기 때문에, 기본입자의 적층능력이 MacEwan 결정자두께 및 팽창성에 영향을 미치는 요인으로 생각하였다. 이러한 기본입자의 적층능력은 I-S에 있어서 고유한 물리적 성질이며, 인위적 요인에 의해 크게 영향을 받지 않는 것으로 보고되고 있다(Środoń *et al.*, 1992; Mystkowski *et al.*, 2000). 특히, 기본입자의 정상(a-b 면의 형태와 두께)은 적층능력에 영향을 미치는 중요한 요인으로 제시되었다

(Środoń and Elsass, 1994).

이를 종합해 볼 때, I-S 연구에 있어서, 팽창성과 MacEwan 결정자 및 기본입자두께 등은 상충 여과이 인는 변수들인으 안 수가 인으나 이 변수들 간의 정량적 관계에 관한 연구는 미흡한 편이다. 이에, 본 연구는 I-S 결정구조에 있어서, MacEwan 결정자와 기본입자간의 기하학적 관계(특히, 두께간 관계)를 살펴보고, 이러한 관계가 XRD 분석을 통하여 어떻게 관찰될 수 있는지를 해석하고자 하였다.

연구 이론

MacEwan 결정자 모델은 팔면체 가운데를 기준으로 일라이트와 스멕타이트층간을 구별하며, XRD 모델과 동일하게 생각할 수 있다(Moore and Reynolds, 1997). 반면에, Nadeau *et al.* (1984a)에 의해 제안된 기본입자 모델은 사면체 저면을 기준으로 기본입자단위를 구별하며, TEM 결과로부터 기인한 모델이다. 따라서, 이 두 모델을 비교하면 그림 1과 같이, MacEwan 결정자두께는 I-S 두께에 비해 항상 1 nm만큼 작게 된다(Środoń *et al.*, 1992). 이를 일반화하여 표현하면, 식 [1]과 같다.

$$T_{I-S} = \sum T_S + \sum T_I + 1(\text{nm}) = T_{\text{CSD}} + 1(\text{nm}) \quad [1]$$

위 식에서 T_{I-S} 는 I-S 두께이고, T_S 와 T_I 는 XRD 모델에서 각각 스멕타이트와 일라이트층간의 두께에 해당한다. 회절을 일으킬 수 있는 부합성산란영역크기(T_{CSD})는 두 층간두께의 합에 해당하며, MacEwan 결정자두께와 동일하다(그림 1). 따라서, T_{I-S} 는 T_{CSD} 보다 1 nm만큼 크게 된다.

식 [1]에서 T_S 는 측정조건에 따라 가변적이기 때문에(예를 들어, 상온건조에서는 1.25~1.5 nm이고, 에틸렌글리콜 포화에서는 1.7 nm), 교환양이온을 K^+ 으로 치환하고 300°C 열처리를 함으로써 T_S 를 일라이트층간과 유사한 1 nm로 붕괴시킬 수 있다(Drits *et al.*, 1997). 이러한 처리 방법은 모든 층간두께를 1 nm로 만들어 주기 때문에, 식 [1]에서 길이로 표현되는 변수들을 계산에 편리한 층개수(N , $1N=1 \text{ nm}$)로 전환할 수 있게 해준다(식 [2]).

$$N_{I-S} = N_S + N_I + 1 = N_{CSD} + 1 \quad [2]$$

XRD에서 관찰되는 팽창성(%S_{XRD})은 MacEwan 결정자 내 N_S 함량백분율로 표현될 수 있다(식 [3]).

$$\%S_{XRD} = 100\%N_S / (N_S + N_I) = 100\%N_S / N_{CSD} \quad [3]$$

식 [3]은 %S_{XRD}가 I-S 두께에 영향을 받음을 보여준다(Środoń *et al.*, 1992). 그림 2는 완벽한 R=1, 2, 3 I-S에 대한 %S_{XRD}와 N_{CSD} 관계를 도식한 것이다. 적층확률(junction probability)에서는 완벽한 R=1, 2, 3 질서도는 각각 50, 33, 25%S_{XRD}에서 발생하는 것으로 나타나지만, 실제로 이러한 %S_{XRD}는 N_{CSD}가 무한대일 때, 즉, 기본입자들이 무한대로 적층될 때에만 가능하다(그림 2). 그러므로, 자연에서 산출되는 I-S는 이러한 물리적 조건을 만족할 수 없기 때문에 실제 %S_{XRD}는 단범위적층효과에 의해 이 값들 보다는 작게 나타난다(Eberl and Środoń, 1988). 그러나, 위에서 설명한 식들은 기본입자두께와 I-S 두께 간의 관계를 설명하기 어렵기 때문에, 본 연구에서는 I-S의 기하학적 구조로부터 아래와 같은 관계를 설정하였다.

$$\bar{N}_F = N_{I-S} / (N_S + 1) = (N_{CSD} + 1) / (N_S + 1) \quad [4]$$

위 식에서 \bar{N}_F 는 I-S 내 평균기본입자두께(층 개수)를 의미한다. 예를 들어, 그림 1의 경우, I-S는 두께가 각각 2, 4, 3개층인 기본입자 3개로 구성되어 있으므로, \bar{N}_F 는 (2+4+3)/3=3(개층)이 된다. 이를 식 [4]를 이용하여 계산하면, I-S는 총 8개 층간으로 구성(N_{CSD}=8)되어 있고, N_S=2이므로 \bar{N}_F 는 (8+1)/(2+1)=3(개)이 된다. 결론적으로, 식 [4]는 스펙타이트층간을 기본입자간 상호접합면으로 생각하는 Nadeau *et al.* (1984a, b)의 기본입자 모델을 XRD에 적합하도록 표현한 것이다.

식 [2], [3], [4]를 조합하여 N_I와 N_{CSD}를 제거하면 식 [5]와 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$N_S = (\bar{N}_F - 1) / (100\% / \%S_{XRD} - \bar{N}_F) \quad [5]$$

식 [5]에서 I-S는 스펙타이트층간이 존재해야하므로(N_S>0) 반드시 아래 조건을 만족해야 한다.

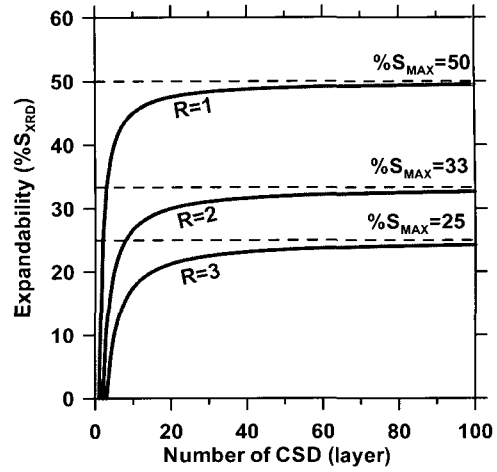


Fig. 2. Diagram for CSDs and %S_{XRD}. This diagram is based on the fact that perfect R=1, 2, and 3 I-S are composed of 2, 3, and 4 nm fundamental particles, respectively (Nadeau *et al.*, 1984b). Dash lines represent maximum expandability (%S_{MAX}) (Środoń *et al.*, 1992), which occurs at infinite stacks of fundamental particles.

$$1 < \bar{N}_F < 100\% / \%S_{XRD} \quad [6]$$

식 [6]은 물리적으로 기본입자가 존재할 수 있는 상·하한선에 대한 조건을 제시해 준다. Nadeau *et al.* (1984a)은 기본입자모델에서 I-S는 일라이트입자(>2 nm)가 존재해야 한다고 제안하였다. 따라서, $\bar{N}_F > 1$ 은 I-S 내에 일라이트입자가 반드시 존재해야 한다는 기본적인 물리적 조건에 해당하며, I-S가 존재할 수 있는 하한조건에 해당한다. 반면에, $\bar{N}_F < 100\% / \%S_{XRD}$ 는 Środoń *et al.* (1992)이 제시한 최대팽창성(%S_{MAX}) 개념을 설명해 준다. %S_{MAX}이란 XRD 모델에서 고려하지 않는 I-S 상·하부에 각각 반개씩 존재하는 한 개층을 스펙타이트층(간)으로 생각하고 팽창성을 계산한 것이다. 예를 들어, 그림 1의 경우, N_{CSD}=8이고, N_S=2이므로 식 [3]에 의해 25%S_{XRD}를 보일 것이다. 그러나, 한 개의 스펙타이트층(간)을 더 고려하면(N_{CSD}=9, N_S=3) %S_{MAX}는 약 33%가 된다. 이러한 %S_{MAX}는 기본입자두께와 관련이 있으며, 일반적으로 %S_{MAX}=100%/ \bar{N}_F 로 나타낸다(Środoń *et al.*, 1992). 위 예제에서 $\bar{N}_F=3$ 이므로 %S_{MAX}=100%/3 ≈ 33%로 동일한 결과를 얻을 수 있다. 그림 2와 같이 %S_{XRD}는 N_{CSD}가 무한대일 때, 즉, 기본입자가

무한대로 적층되었을 때, %S_{MAX}에 수렴한다. 따라서, $\bar{N}_F < 100\% / \%S_{XRD}$ 은 \bar{N}_F 가 존재할 수 있는 물리적 상한조건을 제시해 준다. 또한, Środoń *et al.* (1992)이 제시한 %S_{MAX}는 물리적으로 기본입자가 무한대로 적층되었을 때의 팽창성을 지시함을 알 수 있다. 식 [6]의 조건을 이용하여 %S_{XRD}와 \bar{N}_F 관계를 도식하면, 그림 3과 같다. 위에서 설명한 바와 같이, 자연에서 산출되는 모든 I-S는 물리적으로 제한된 두께를 가지고 있기 때문에 반상영역 내에 도식되어야 할 것이며, 차후 연구결과에서 이를 증명할 것이다.

지금까지 위에서 제시한 관계들은 XRD분석에 있어서 양적인 관계들만을 설명해준다. 그러나, I-S는 일라이트층간과 스멕타이트층간의 합량뿐만 아니라 적층되는 순서에 의해 독특한 XRD 패턴을 보이게 된다. 이러한 적층순서를 질서도라하며, 적층확률로 표현된다. Nadeau *et al.* (1984b)은 질서도와 \bar{N}_F 관계를 제시하였다. 즉, 완벽한 R=1, 2, 3 I-S는 각각 $\bar{N}_F=2, 3, 4$ 인 기본입자로 구성된다(앞에서 제시한 그림 2는 이러한 관계로부터 유도된 것임). 이러한 값을 식 [5]에 넣고, %S_{XRD}와 \bar{N}_F 관계를 도식할 수 있다. 이때 \bar{N}_F 가 상수이므로 %S_{XRD}는 N_S에 의해 결정된다. N_S는 I-S를 형성하는 기본입자개수(\bar{N}_F 와 구별)와 관련이 있으며, 결국, N_{CSD}와 비례관계를 이룬다. \bar{N}_F 는 그림 3과 같이 %S_{XRD} 축에 평행하게 도식되며, 식 [6]의 상한조건인 %S_{MAX}를 넘지 못한다.

이와 같이 그림 3은 %S_{XRD}, \bar{N}_F , N_S, 질서도를 종합적으로 해석하는데 이용할 수 있을 것이며 (특히, 스멕타이트 일라이트화작용), 본 연구는 금성산화산암복합체에서 산출되는 I-S 시료를 이용하여 그림 3을 검토해 보았다. 단, 본 연구 이론은 하나의 I-S 결정에서 도출한 결과인데 반해, 실제 XRD 결과는 수많은 결정의 회절에 의해서 나타나기 때문에 입자의 분포함수를 고려해야 하나, 본 연구에서는 평균값을 연구이론에 적용할 것이다. 일반적으로 N_{CSD}는 특정분포(로그정규분포)를 보이기 때문에(Eberl *et al.*, 1990; Drits *et al.*, 1998), 이러한 평균값 적용에서 기인한 오차는 적을 것으로 사료된다.

시료 및 연구방법

시료는 경북 의성에 위치한 금성산화산암복

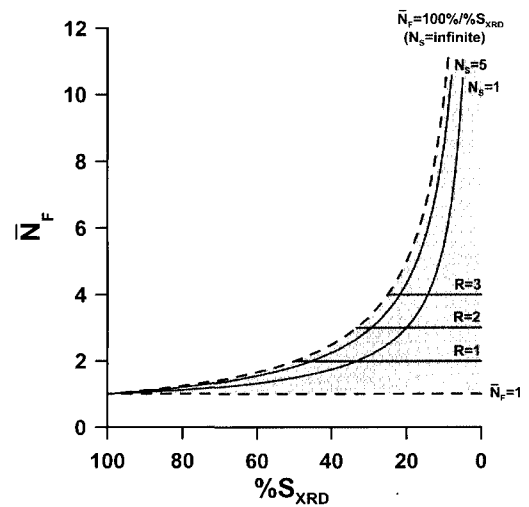


Fig. 3. Theoretical diagram for %S_{XRD} and \bar{N}_F . This diagram is based on two limit condition of equation [6]. The upper-limit condition (dash curve) is the case of infinite stacking of fundamental particles (N_S=infinite), at which the relationship between %S_{XRD} and \bar{N}_F can be expressed by $\bar{N}_F=100\% / \%S_{XRD}$. Maximum expandability (%S_{MAX}) suggested by Środoń *et al.* (1992) is regarded as %S_{XRD} at this condition. However, lower-limit condition (dash line) is the case of pure smectite ($\bar{N}_F=1$), and then, I-S should have $\bar{N}_F > 1$. This condition satisfies fundamental particle theory (Nadeau *et al.*, 1984a). Natural I-S should exist in the gray field, because two-limit conditions are physically impossible for I-S. Solid curves are calculated from equation [5] for N_S=1 and 5. Solid lines for R=1, 2, and 3 mean that I-S are composed of the fundamental illite particles with 2, 3, and 4 layers, respectively.

합체에서 채취하였다. 금성산화산암복합체는 백악기 말 화산활동에 의해 형성된 것으로 초기 현무암질 화산활동과 후기 유문암질 화산활동에 의한 쌍모식산화산암체로 나타난다(윤성효 1993, 이현구 등, 1993). K/Ar 연대측정 결과, 본 화산암복합체에서 산출되는 I-S 생성시기는 주요 화산활동시기와 매우 밀접한 연관성을 보인다(강일모, 2000). 본 연구를 위한 시료는 그림 4와 같이 주로 금성산화산활동에 기인한 화산쇄설물에서 채취하였으며(사곡리-SG1~6; 수정리-SU1~2; 오토산-OT1~2; 신곡리-SI1), 일부는 본 화산암복합체 기반암(춘상층)에 협재된 구산동응회암에서 채취하였다(GS1).

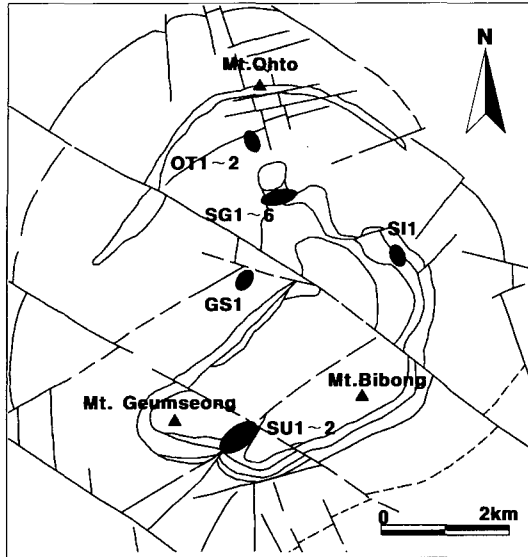


Fig. 4. Schematic geology of geumseongsan volcanic complex and sampling sites for this study.

채취한 시료는 Jackson법(1969)에 의해 Na-acetate(pH 5 buffer 용액), H₂O₂, Na-citrate-bicarbonate-dithionite(CBD) 처리를 하였으며, 원심분리기를 이용하여 <1 μm로 입도분리를 실시하였다. 분리된 점토는 NaCl로 응집시킨 후 투석막을 이용하여 잔류염을 제거하였으며, 염의 제거 상태는 AgNO₃로 확인하였다. 시료 건조는 동결건조기를 사용하였다.

XRD 측정을 위하여, 점토필름두께가 20 mg/cm³ 이상이 되도록 퇴적법에 의한 정방위시료를 제작하였으며, 약 65°C 오븐에서 증기법으로 에틸렌글리콜(EG)을 48시간 이상 포화시켰다. %S_{XRD}는 EG-처리 시료에 대하여, R=0 I-S는 Δ2 θ법 (Moore와 Reynolds, 1997), R=0.5~1 I-S는 Środoń(1984)의 002/003 다이어그램, R>3 I-S는 Ir (Środoń and Elsass, 1994)을 이용하여 측정된 후, NEWMOD[®] 프로그램(Reynolds, 1985)으로 정련하였다. 평균부합성산란영역크기(\bar{N}_{CSD})를 측정하기 위해서 1M KCl 용액으로 시료를 세 번 씻은 후, 위와 동일한 방법으로 시료를 회수하여, 정방위시료를 제작한 후, 300°C 오븐에서 8시간 동안 구웠다. 처리된 시료를 이용하여 XRD 분석을 실시하였으며, MudMaster 프로그램(Eberl *et al.*, 1996)을 사용하여 BWA법과 적분피크폭법으로 \bar{N}_{CSD} 를 측정하였다.

XRD분석은 MXP 18A RINT-2500 (Mac-

Science사, 일본) 장비를 사용하였다. 측정 조건은 CuK_α(40 kV, 30 mA)을 이용하였으며, 발산슬릿 0.5°와 수광슬릿 0.15°로 0.02° 2θ 당 EG-처리 시료는 4초, 열처리 시료는 6초로 측정하였다.

연구결과 및 토의

그림 5와 같이, <1 μm 정제시료 대부분은 주로 I-S로 구성되어 있었으며, 소량의 카올리나이트가 관찰되었다(연구방법에서는 제시하지 않았지만, EG-처리 후, 550°C 열처리를 통하여 확인하였음). 그러나, OT1과 OT2에서는 다른 시료에 비해 카올리나이트 함량이 비교적 높게 관찰되었다. 표 1은 시료에 대한 XRD분석결과를 종합한 것이다. 팽창성은 0~94%S_{XRD}을 보였으며, 이에 따라 질서도도 증가하였다. \bar{N}_{CSD} 는 001 피크를 이용하였으며, 대부분 시료에 대하여 BWA법을 사용하여 측정하였으나, OT1과 OT2는 각각 소량의 일라이트와 R=0 I-S가 혼재되어 있었기 때문에 적분피크폭법으로부터 \bar{N}_{CSD} 를 측정하였다. 그러나, 이 두 시료에 대한 측정결과는 이러한 불순물에 의한 오차를 소량 가지고 있을 것으로 사료된다. 이론적으로는 BWA법과 적분피크폭법에서 측정된 \bar{N}_{CSD} 는 다소 차이를 보이기 때문에(Drits *et al.*, 1997; Drits *et al.*, 1998), 상호비교를 위해서는 보정이 필요하나, 보정에 따른 영향이 크지 않고, OT1과 OT2가 불순물에 소량 영향을 받았기 때문에, 본 연구에서는 보정 없이 측정결과를 사용하였다. \bar{N}_{CSD} 측정결과, %S_{XRD}가 감소함에 따라, 5.5개에서 15개로 증가하였다. 또한, 식 [3]과 [4]로부터 N_S를 제거함으로써 %S_{XRD}와 \bar{N}_{CSD} 으로부터 \bar{N}_{F} 를 구할 수 있으며, 이는 Drits *et al.*(1997)이 사용한 방법과 유사한 것이다. 결과, \bar{N}_{F} 는 \bar{N}_{CSD} 와 비슷하게 %S_{XRD}가 감소함에 따라, 1.1에서 13.2개로 증가하였다. Środoń *et al.* (1992)이 제시한 %S_{MAX}는 \bar{N}_{F} 로부터 계산하였으며, 대체적으로 %S_{XRD}보다는 높게 관찰되었다. 단, SU1은 %S_{MAX}보다 %S_{XRD}가 높게 측정되었다. 이러한 측정결과는 그림 3에서 보는 바와 같이, %S_{XRD}가 90 이상 일 때에는 %S_{MAX}와 거의 일치하기 때문에, XRD 기기에 대한 측정감도를 고려하면, 비교적 양호한 결과로 사료된다.

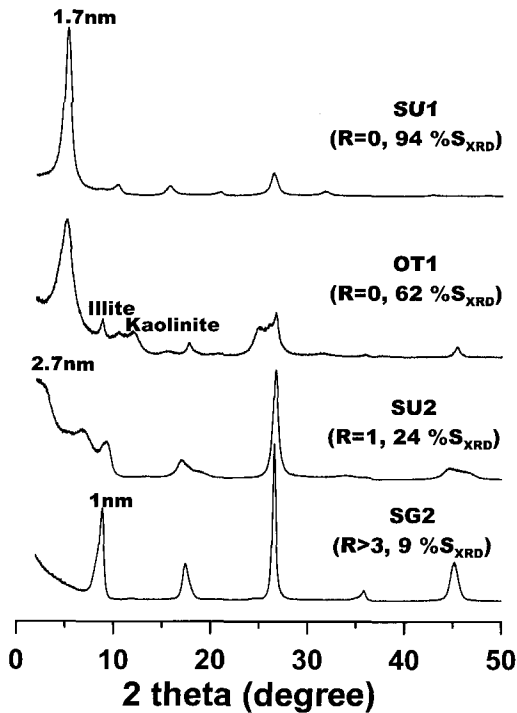


Fig. 5. Typical I-S XRD patterns for studied samples after Na-saturation and ethylene glycol-solvation.

앞에서 제시한 그림 3을 검증하기 위하여 표 1의 %S_{XRD}와 \bar{N}_F 를 도식해 보았다(그림 6). 대체적으로 모든 측정값은 이론영역 내에 도식되었으며, 이러한 결과는 연구이론에서 제시한 상·하한조건의 타당성을 보여준다. 또한, 본 연구결과를 비교검증하기 위하여 Drits *et al.* (1998)이 다양한 지질환경에서 생성된 I-S를 대상으로 BWA법을 이용하여 측정된 결과를 도식해 보았다(그림 6). 도식결과, 본 연구와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 따라서, 본 연구의 측정결과는 비교적 신뢰할 수 있는 것으로 사료되며, 본 연구이론은 생성기원에 따른 I-S 특성에 크게 영향을 받지 않는 것으로 사료된다. 그림 6에서 측정결과는 %S_{XRD}가 클 때에는 %S_{MAX}와 유사하나, %S_{XRD}가 작아질수록 %S_{MAX}에서 멀어지는 경향을 보였다. 이를 정량적으로 알아보기 위하여, 식 [5]를 이용하여 N_s이 0.1, 1, 5 일 때 %S_{XRD}와 \bar{N}_F 관계를 도식해 보았다. 그림 6과 같이, 측정결과는 %S_{XRD}가 감소함에 따라, N_s가 점점 감소하는 곡선으로 이동함을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같은 물리적 의미

Table 1. XRD data for I-S from geumseongsan volcanic complex

Sample	%S _{XRD}	R	\bar{N}_{CSD}	\bar{N}_F	%S _{MAX}
GS1	3	>3	10.7	8.9	11
OT1	62	0	5.5	1.5	67
OT2	0	illite	13.2	13.2	8
SI1	35	0.5	7.1	2.3	43
SG1	10	>3	15.0	6.4	16
SG2	9	>3	11.5	6.1	16
SG3	7	>3	12.9	7.3	14
SG4	3	>3	12.2	9.7	10
SG5	3	>3	10.9	9.0	11
SG6	2	>3	10.8	9.7	10
SU1	94	0	5.6	1.1	91
SU2	24	1	7.1	3.0	33

\bar{N}_{CSD} for most samples were measured by BWA method except OT1 and OT2. For these samples, integral peak width method was adopted due to discrete impurities. \bar{N}_F were calculated from combination of equation [3] and [4] in the text. %S_{MAX} was obtained from %S_{MAX}=100%/ \bar{N}_F (Środoń *et al.*, 1992).

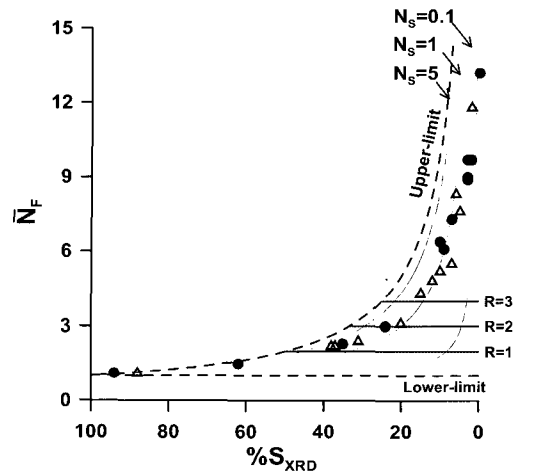


Fig. 6. Plot of measured data on the theoretical diagram (Fig. 3). Solid circles are for this study and open triangles for Drits *et al.* (1998).

를 갖는 것으로 사료된다. 앞에서 살펴본 바와 같이, %S_{XRD}가 감소함에 따라 \bar{N}_F 는 증가하게 되는데, 이러한 기본입자두께증가와 함께 기본입자의 적층능력은 감소하게 되고, 따라서, 상호적층이 일어나는 현상이 줄어들게 되는 것으로 사료된다. 결국, 스멕타이트층간이 감소하는 현상을 유발하게 되어, XRD 분석에서 %S_{XRD}가

감소하게 되고, 또한, I-S 두께와 기본입자두께가 유사해지는 결과가 관찰되는 것으로 사료된다. Środoń *et al.* (2000)은 기본입자가 두꺼워지는 것은 a-b면이 커지는 것과 매우 밀접한 관련이 있음을 보고하였다. 이러한 연구결과를 고려하면, 기본입자의 3차원적 결정성장에 의해 기본입자의 물리적 특성이 크게 변화하는 것으로 사료된다. 질서도에 있어서도 대부분 측정결과가 이론영역에 도식되었다. 단, R=0.5를 갖는 SI1의 경우에는 R=1 영역에, R=1을 갖는 SU2의 경우에는 이론적 R=2 선에 근접하게 도식되었다.

결 론

본 연구는 XRD 모델과 기본입자 모델을 모두 고려하여 I-S 구조를 해석하고자 하였으며, 특히, XRD 분석에 적합하도록 각 변수들 간 관계를 살펴보았다. 이를 통하여 %S_{XRD}와 N_F 관계에 대한 물리적 상·하한 조건을 제시할 수 있었으며, 이론적 접근이 가능한 다이어그램으로 제시하였다. 또한, 금성산화산암복합체에서 산출되는 I-S 시료에 대한 XRD 분석결과를 통해서 이를 검증해 보았다.

결론적으로 본 연구결과는 아래와 같이 요약할 수 있다.

첫째, %S_{XRD}, N_{CSD}, N_F는 서로 독립된 변수들이 아니고 I-S 구조 내에서 특정한 기하학적 관계를 가지고 있다.

둘째, %S_{XRD}와 N_F는 물리적으로 제한된 조건 ($1 < N_F < 100\% / \%S_{XRD}$)을 만족해야 한다. 이는 Nadeau *et al.* (1984a)이 기본입자모델에서 제시한 바와 같이 MacEwan 결정자인 I-S가 형성되기 위해서는 I-S 내에 반드시 일라이트입자가 존재해야 한다는 조건과 I-S는 Środoń *et al.* (1992)이 제시한 최대팽창성 이하로 존재해야 한다는 조건을 의미한다. 본 연구를 통하여, 최대팽창성은 물리적으로 기본입자가 무한대로 적층되었을 때의 팽창성을 의미함을 제시하였다. 따라서, 자연에서 산출되는 I-S는 단범위적층효과에 의해 최대팽창성보다는 항상 작은 팽창성을 보인다.

셋째, 본 연구에서 제시한 다이어그램은 %S_{XRD}, N_F, N_S, 질서도 등을 종합적으로 해석하는데 유용할 것으로 사료된다.

넷째, N_F가 증가할수록 %S_{XRD}가 감소하는 것은 물리적으로 기본입자가 두꺼워질수록 기본입자의 적응능력이 감소하는 것에서 기인한 것으로 사료된다.

사 사

본 연구를 위하여 시료를 제공해 주신 충남대학교 이현구 교수와 MudMaster 프로그램을 보내 주신 U. S. Geological Survey의 Eberl, D.D. 박사에게 감사드린다. 본 연구는 2001년 과학재단의 목적기초연구비(과제번호: R01-2000-000-00057-0)에 의하여 이루어졌다.

참 고 문 헌

- 강일모 (2000) 금성산화산암복합체에서 산출되는 스�멕타이트의 일라이트화 작용에 관한 연구: 석사학위논문, 연세대학교. 80p.
- 윤성효 (1993) 의성분지 중앙부 금성산 화산암복합체의 화산활동과 콜드론 구조. 지질학회지, **29**, 309-323.
- 이현구, 김상중, 윤혜수, 최이찬, 송영수, Tetsumaru Itaya (1993) 경북 의성 동남부에 분포하는 금성산 화산암류의 K-Ar년대와 그 주변의 광화시기. 광산지질, **26**, 445-454.
- Altaner, S.P. and Bethke, C.M. (1988) Interlayer order in illite/smectite. *American Mineralogist*, **73**, 766-774.
- Altaner, S.P. and Ylagan, R.F. (1997) Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 517-533.
- Árkai, P., Merriman, R., Roberts, B., Peacor, D., and Tóth, M. (1996) Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *European Journal of Mineralogy*, **8**, 1119-1137.
- Drits V.A., Środoń J., and Eberl D.D. (1997) XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: Reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 461-475.
- Drits V.A., Eberl D.D., and Środoń J. (1998) XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 38-50.
- Eberl, D.D., Środoń, J., Kralik, M., Taylor, B.E., and

- Peterman, Z.E. (1990) Ostwald ripening of clays and metamorphic minerals. *Science*, **248**, 474-477.
- Eberl, D.D., Nüesch, R., Sucha, V., and Tsipursky, S. (1998) Measurement of fundamental illite particle thickness by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays and Clay Minerals*, **46**, 89-97.
- Eberl, D.D. and Velde, B. (1989) Beyond the Kübler index. *Clay Minerals*, **24**, 571-577.
- Eberl, D.D. and Środoń, J. (1988) Ostwald ripening and interparticle-diffraction effects for illite crystals. *American Mineralogist*, **73**, 1335-1345.
- Eberl D.D., Drits V., Środoń J., Nüesch R. (1996) MudMaster: A program for calculating crystallite size distributions and strain from the shapes of X-ray diffraction peaks. USGS Open File Report 96-171.
- Inoue, A., Velde, B, Meunier, A., Touchard, G. (1988) Mechanism of illite formation during smectite-to-illite conversion in a hydrothermal system. *American Mineralogist*, **73**, 1325-1334.
- Jackson M.L. (1969) Soil chemical analysis-advanced course, second edition. Published by the author, Madison, Wisconsin, 53705.
- Klug, H.P. and Alexander, L.E. (1974) X-ray diffraction procedures. J. Wiley & Sons, New York.
- Kübler, B. (1964) Les argiles, indicateurs de métamorphisme. *Rev. Inst. fr. Pétrole*, **19**, 1093-1112.
- Kübler B. and Jaboyedoff M. (2000) Illite crystallinity. *Earth and Planetary Sciences*, **331**, 75-89.
- Lindgreen, H., Garnaes, J., Hansen, P.L., Besenbacher, F., Laeegsgaard, E. Stensgaard, I., Gould, S.A.C., and Hansma, P.K. (1991) Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM. *American Mineralogist*, **76**, 1218-1222.
- Mystkowski, K., Środoń, J., and Elsass, F. (2000) Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clay Minerals*, **35**, 545-557.
- Moore D.M. and Reynolds R.C. (1997) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, second edition. Oxford University Press, Oxford and New York.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy, W.J., and Tait, J.M. (1984a) Interstratified clays as fundamental particles. *Science*, **225**, 923-935.
- Nadeau, P.H., Tait, J.M, McHardy W.J., and Wilson, M.J. (1984b) Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Minerals*, **19**, 67-76.
- Nadeau, P.H., Wilson, M.J., McHardy W.J., and Tait J.M. (1984c) Interparticle diffraction: A new concept for interstratified clays. *Clay Minerals*, **19**, 757-759.
- Reynolds R.C. (1985) NEWMOD[®], a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R.C. Reynolds, 8 Brook Road, Hanover, New Hampshire, USA.
- Reynolds, R.C. Jr. (1992) X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, <1 μm randomly oriented powders, and <1 μm oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays and Clay Minerals*, **40**, 387-396.
- Środoń J. (1984) X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 337-349.
- Środoń, J., Andreoli, C., Elsass, F., and Robert, M. (1990) Direct high-resolution transmission electron microscopic measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 373-379.
- Środoń, J., Elsass, F., McHardy, W.J., and Morgan, D.J. (1992) Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Minerals*, **27**, 137-158.
- Środoń J. and Elsass F. (1994) Effect of the shape of fundamental particles on XRD characteristics of illitic minerals. *European Journal of Mineralogy*, **6**, 113-122.
- Środoń, J., Eberl, D.D., and Drits, V.A. (2000) Evolution of fundamental-particle size during illitization of smectite and implications for reaction mechanism. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 446-458.
- Ylagan, R.F., Altaner, S.P., and Pozzuoli, A. (2000) Reaction mechanisms of smectite illitization associated with hydrothermal alternation from Ponza island, Italy. *Clays and Clay Minerals*, **48**, 610-631.

2002년 5월 20일 원고접수, 2002년 6월 6일 게재승인.