

영일 지역 제올라이트질 벤토나이트의 광물특성 및 생성환경

Mineralogical Characteristics and Genetic Environment of Zeolitic Bentonite in Yeongil Area

노진환 (Jin Hwan Noh)^{1,*} · 고상모 (Sang-Mo Koh)²

¹강원대학교 지질학과

(Department of Geology, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

²한국지질자원연구원 지질기반정보연구부

(Korea Institute of Geoscience and Mineral Resource Geology and Geo-information Division)

요약: 영일 지역에서는 제올라이트 광물들을 상당량(대개 5% 이상) 함유하는 제올라이트질 벤토나이트가 밝은 색조를 띠고 1 m 미만의 두께를 이루며 흔히 산출된다. 이같은 벤토나이트는 제올라이트 층과 밀접한 층준 접촉관계를 이루며 주로 장기층군의 눌대리옹회암층과 함탄층에 부존된다. 이 벤토나이트는 곳에 따라 층리와 비조화적 관계를 이루며 산출되기도 한다. 제올라이트질 벤토나이트의 주성분 광물인 몬모릴로나이트는 제올라이트 광물로서 대부분 클리놉틸로라이트와 공생관계를 이룬다. 그렇지만 보다 규질인 벤토나이트의 경우에는 모오테나이트, 상대적으로 SiO₂ 함량이 낮은 벤토나이트에서는 홀란다이트를 수반하기도 한다. 모오테나이트가 수반될 경우에는 단백질이 많이 함유되는 것이 특징이다. 주사전자현미경 관찰에 의하면, 제올라이트질 벤토나이트에서는 이들 변질 광물들, 특히 몬모릴로나이트와 제올라이트 광물들이 서로 미세분대되지 않고 대개 혼재되는 양상을 보이는 것이 특징이다. 제올라이트질 벤토나이트는 비교적 규산 성분이 농집된 공극수 조건과 pH의 오르내림이 반복되는 알칼리 환경 하에서 생성된 것으로 여겨진다. 또한 이 벤토나이트는 제올라이트를 함유하지 않는 통상적인 벤토나이트에 비해서 전반적으로 높은 회토류 원소 함유도를 나타낸다. 제올라이트질 벤토나이트의 이같은 화학적 특징은, 산출상태 및 광물상에서의 특징과 더불어, 이 벤토나이트의 성인을 단순히 속성작용의 결과로만 해석하기 어렵고 일부 벤토나이트들에 대해서는 열수변질에 의한 영향을 배제할 수 없음을 시사하는 것으로 여겨진다.

주요어: 제올라이트질 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 클리놉틸로라이트, 모오테나이트, 미세분대, 속성작용

ABSTRACT: A zeolitic bentonite, which exhibits whitish appearance and contains considerable amounts (nearly > 5%) of zeolites, frequently occurs as thin beds less than 1 m in Yeongil area. The bentonites are mostly found in closely association with zeolite beds in the Nuldaeri Tuff and Coal-bearing formations of the Janggi Group. A discordant occurrence of the bentonite against the bedding plane is also locally found. Montmorillonite, the major mineral constituent of the bentonite,

*교신저자: jhnoh@kangwon.ac.kr

is mostly associated with clinoptilolite as a zeolite. However, instead of clinoptilolite, mordenite is sometimes included in the case of more silicic bentonite, and heulandite in the less silicic one. It is characteristic that the mordenite is accompanied by lots of opal-CT in the silicic bentonite. SEM observations characteristically indicate that these authigenic phases, especially the montmorillonite and zeolite, nearly coexist as mixtures not forming a fine-scale zoning. The zeolitic bentonite seems to be formed in the comparatively silicic pore fluid at the alkaline condition accompanying pH fluctuation. Compared to the zeolite-free normal bentonite, the zeolitic types exhibit somewhat higher REE abundance. These chemical characteristics, together with modes of occurrences and authigenic mineral associations, may suggest that the zeolitic bentonite is not merely diagenetic products and a possible hydrothermal alteration could not be excluded in the bentonite genesis.

Key words : zeolitic bentonite, montmorillonite, clinoptilolite, mordenite, fine-scale zoning, diagenesis

서 론

일반적으로 벤토나이트(bentonite)에 제올라이트(zeolite) 광물들이 수반되는 것은 그리 흔치 않은 경우로 알려져 있다(Grim and Gäven, 1978; Chang, 2002). 그렇지만 우리나라를 비롯한 환태평양 지구에서는 제올라이트와 벤토나이트가 제 3기 내지 백악기의 화산쇄설성(pyroclastic) 퇴적층에서 성인적으로는 물론 공간적으로도 밀접한 연관성을 보이며 산출된다(노진환, 2001, 2002). 즉, 단위 암층별로는 대개 구분되지만, 동일한 퇴적층군 내에서 전체적으로는 이들이 혼재되는 양상을 나타낸다. 또한 단위 암석, 즉 한 표품 내에서도 제올라이트와 벤토나이트의 주성분 광물인 몬모릴로나이트(montmorillonite)가 상당량 함께 수반되기도 한다. 특히 국내의 영일 지역에서는 제올라이트가 부성분 광물로서 상당량 수반되는 벤토나이트, 즉 소위 '제올라이트질 벤토나이트(zeolitic bentonite)'가 흔히 산출된다(노진환, 2000, 2002). 이 벤토나이트는 제올라이트와 벤토나이트의 생성환경을 해석하는데 중요한 의미를 지닐 뿐만 아니라, 통상의 벤토나이트와는 팽윤성(swelling property) 및 양이온 치환능력(CEC) 등에 있어서 뚜렷이 다른 물성과 특성을 나타내기 때문에 광물학적으로도 매우 흥미로운 연구 대상이다(노진환, 2002; 노진환 외, 2003).

속성변질된 응회질 암석에서 흔히 인지되는 제올라이트와 스멕타이트의 밀접한 공생관계는 잘 알려져 있는 사안이다. 즉, 몬모릴로나이트를 거쳐 제올라이트로 이어지는 일련의 생성관계는 화산유리의 수화·변질 과정에서 필연적으로 야

기되는 양상이라고 알려져 있다(Dibble and Tiller, 1981; Noh and Boles, 1989). 그렇지만 이같은 해석은 스멕타이트를 약간씩 흔히 수반하는 제올라이트 광석에서는 그 타당성이 인정되지만, 스멕타이트가 주된 성분을 이루는 제올라이트질 벤토나이트 내에서는 그대로 적용되기 어려운 상황이다. 제올라이트와 스멕타이트의 생성이 온도와 압력 조건보다는 원암 및 공극수의 화학조성에 의존되는 성향이 강하다. 또한 이들의 골격조성(*framework composition*)이 다양한 변화상을 가질 뿐만 아니라 양이온 조성에 있어서도 서로 함유 성향이 다르기 때문에 열역학적 상안정 관계의 해석도 거의 불가능한 것으로 알려져 있다.

따라서 이 논문을 통해서 영일 지역에서 산출되는 제올라이트질 벤토나이트의 광물학적 특징과 그 생성환경을 다루고자 한다. 또한 이를 토대로 궁극적으로는 제올라이트와 벤토나이트의 생성 조건 및 환경의 차이를 해석하고자 한다.

연구 방법

야외에서 채취된 벤토나이트 시료들은 실내에서 3일 이상 자연적으로 건조시켜 보관하였다. 벤토나이트의 광물조성과 미시적 산출상태 및 조직을 파악하기 위해서 주사전자현미경 관찰을 하였다. 이 과정에서 벤토나이트를 구성하는 극미립 광물들의 감정은 결정형의 관찰과 파장분산형 분광기(WDS)에 의한 반정량적 화학분석을 통해서 이루어졌다.

제올라이트질 벤토나이트의 광물조성을 파악하기 위해서 X-선회절(XRD) 분석을 시행하였

다. X-선회절 분석은 $\text{CuK}\alpha$ 의 X-선을 사용하여 $3\sim 80^\circ$ 의 2θ 범위에서 $0.04^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 실험하였다. X-선회절 정량분석은 $0.04^\circ/\text{sec}$ 간격으로 단속적 주사방식(step-scanning)으로 실험하여 구해진 회절자료들을 수차례 검증한 후에, 리트벨트 구조검증법(Rietveld refinement method) (Rietveld, 1969)에 의거한 정량분석 프로그램(SIEROQUANT™)을 이용하여(Taylor, 1991; Taylor and Matulis, 1994) 그 결과를 해석하였다. 이 연구에서 제올라이트질 벤토나이트로는 X-선회절 정량 분석 결과로 5 wt% 이상 함유된 시료들에 대해서만 한정하여 취급되었다.

벤토나이트의 주요원소(major elements)와 희유 및 희토류 원소(trace and rare earth elements)의 화학조성을 구하기 위해서 기초과학지원연구원에 의뢰하여 X-선형광(XRF) 분석법 및 플라즈마 유도방출분광(ICPS) 분석법으로 각각 분석하였다.

제올라이트질 벤토나이트의 분포 및 산출상태

제올라이트질 벤토나이트는 주로 제 3기 마이오세(Miocene)기에 형성된 장기층군의 주된 분포 지역인 영일 지역에서 발견된다(노진환, 2002). 이같은 벤토나이트는 층서적으로는 소위 '눌대리 조면암질 화산활동(Tateiwa, 1924)' 시기에 파생된 화산쇄설성 퇴적층인 눌대리응회암층 내에서 흔히 산출된다(Fig. 1). 간혹 그 상위의 하부함탄층 내에서도 단속적으로 불규칙한 층상을 이루며 부존된다(Fig. 2). 그렇지만 눌대리화산활동 이후에 야기된 현무암질 화산활동의 결과로 파생된 현무암질응회암 층군에서는 제올라이트를 수반하지 않는 통상적인 벤토나이트의 개재는 빈번하지만 제올라이트질 벤토나이트는 매우 드물게 산출된다(노진환, 2002). 장기층군 위에 부정합을 이루며 놓이는 범곡리층군에서는 제올라이트질 벤토나이트는 물론 통상적인 벤토나이트의 산출도 찾아보기 어렵다. 또한 장기 지역에서는 장기층군의 기반암인 에오세(Eocene) 산성 화산암류의 열극대를 충전하는 양상으로 제올라이트질 벤토나이트가 소규모로 지표에 노출되어 있다(Fig. 2).

제올라이트질 벤토나이트는 대개 담홍색(pale pink) 내지 담황색 (beige)을 띠고 통상적인 벤토나이트보다 밝은 색조를 나타낸다. 이 유형의 벤토나이트는 대부분 제올라이트 층군 사이에서 1 m 미만의 두께를 이루며 소규모의 층상광체로서 산출된다. 그러나 지역에 따라 국지적으로는 광체의 분포가 층리에 부합되지 않는 산출양상을 보이기도 한다(Fig. 2A). 제올라이트질 벤토나이트는 주위의 제올라이트 광체에 비해서 물성적으로 취약하기 때문에, 야외에서 암층을 이루지 못하고 부스러지는 성향을 보인다. 그렇지만 통상적인 벤토나이트에 비해서 토상으로 쉽게 와해되는 벤토나이트의 일반적인 풍화 양상이 상대적으로 덜한 것이 특징이다.

광물조성 및 광물상

영일 지역에서 산출되는 벤토나이트는 흔히 클리네킬로라이트(clinoptilolite) 등과 같은 제올라이트 광물들을 약간씩 함유한다. 그렇지만 이 연구에서 다루어진 제올라이트질 벤토나이트는 제올라이트를 X-선회절 분석도 상에서 분명히 식별할 수 있을 정도로 많이 함유하는(대개 5% 이상) 경우를 의미한다(Fig. 3). 즉, 제올라이트를 상당량 함유하기 때문에 통상적인 벤토나이트의 물리화학적 특성과는 사뭇 다른 성향(높은 양이온 치환능력 등)을 갖는 벤토나이트 유형을 지칭한다.

X-선회절 분석 결과에 의하면 제올라이트질 벤토나이트를 구성하는 스멕타이트류(smectite group) 점토광물은 예외없이 몬모릴로나이트(montmorillonite)로 감정된다. 몬모릴로나이트의 함량은 대개 30~60% 정도로서(Table 1), 통상의 벤토나이트에 비해서 저품위를 이룬다(노진환, 2002, 2003). 몬모릴로나이트는 흔히 제올라이트 결정들과 혼재되어 산출된다는 점 외에는 통상의 벤토나이트에서 볼 수 있는 몬모릴로나이트의 결정상 및 결정형과 별다른 차이를 나타내지 않는다(Fig. 4). 몬모릴로나이트 결정들은 대개 $2\ \mu\text{m}$ 전후의 불규칙하게 만곡된 엽편상(curl lamella)으로 약간 말려있는 형태를 이룬다. 전체적으로는 벌집(honey-comb) 모양의 결정질 집합체를 이루며 산출되기도 한다. 몬모릴로나이트는 제올라이트 광물들과 함께 대부분 화산유리질 기질부와 장식 및 유색광물들을 치환하는 형식으로 생성된 양상을 보인다. 또한 석영 반정이나 규질 암편들은 스멕타이트로 변

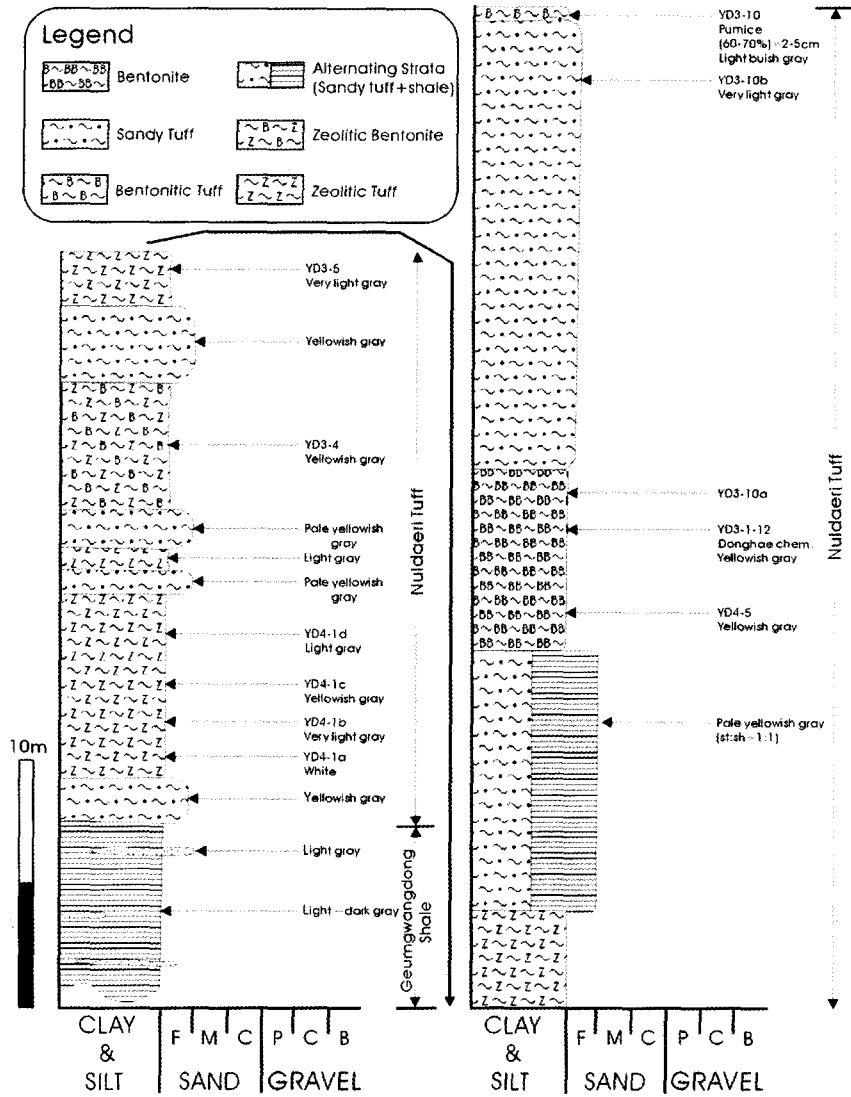


Fig. 1. Columnar sections illustrating occurrence and lithologic environment of bentonites in Yeongil area.

질되지 않는 양상이 뚜렷하다.

제올라이트질 벤토나이트는 대개 고용체상의 클리놉틸로라이트-홀란다이트(clinoptilolite-heulandite) 계열의 제올라이트를 함유하지만, 상대적으로 규질인 암석계 내에서는 드물지만 모오데나이트(mordenite)를 수반하는 광물상을 이루기도 한다(Figs. 3, 4). 일반적으로 제올라이트질 벤토나이트에는 클리놉틸로라이트가 가장 흔히 수반되지만, 원암의 화학조성이 상대적으로 염기성인 경우에는 홀란다이트가 산출된다(Tables

1, 2). 클리놉틸로라이트나 모오데나이트와 같은 고규산형(high-silica) 제올라이트를 함유할 경우에는 단백석과 옥수형 석영(chalcedonic quartz)을 흔히 수반하지만, 홀란다이트가 제올라이트 광물상을 이룰 경우에는 단백석은 거의 수반되지 않고 석영만 약간씩 함유되는 양상을 보인다.

변질광물들의 공생관계

영일 지역의 제올라이트질 벤토나이트를 구

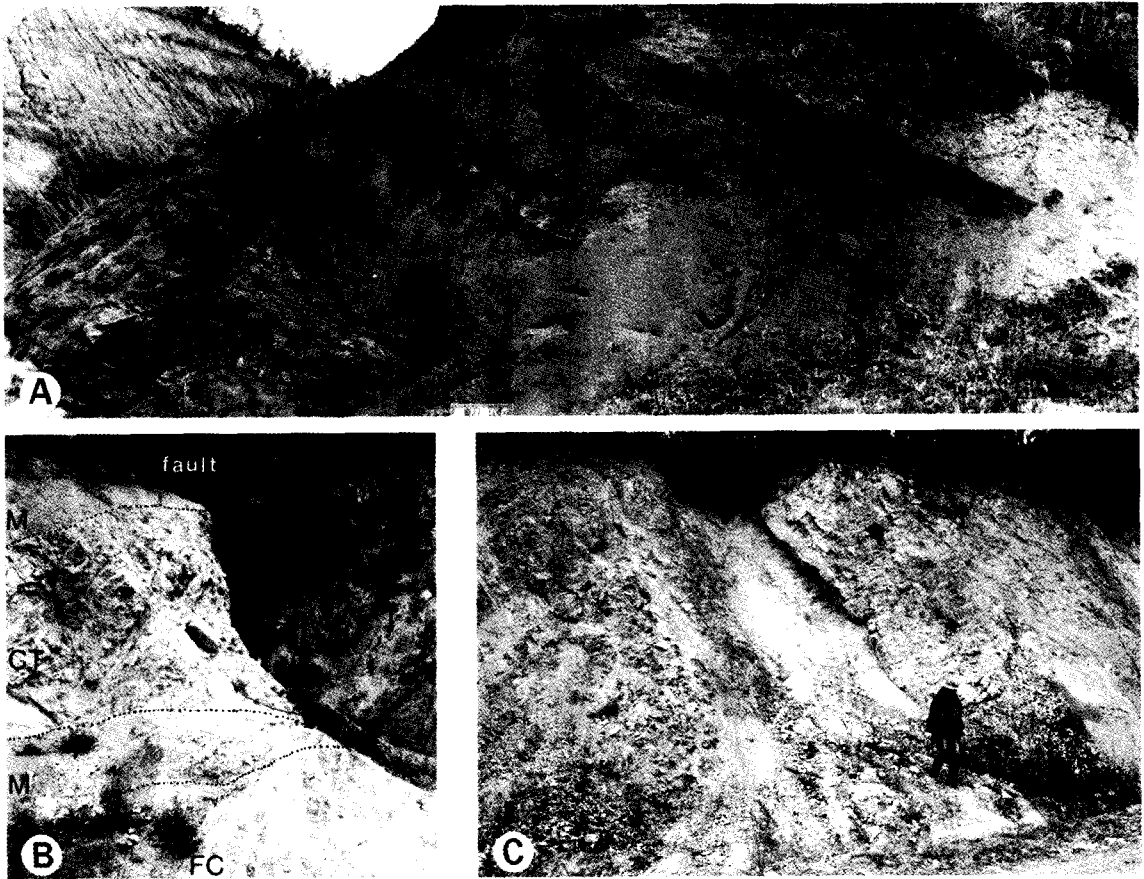


Fig. 2. Field occurrences of zeolitic bentonites in Yeongil area. A. A distordant occurrence of zeolitic bentonite in the Coal-bearing formation. Zeolite and normal bentonite are interbedded at the upper and lower parts, respectively. B. Thin beds of zeolitic bentonite (M) interbedded with zeolites (CT: clinoptilolite-rich tuff, FC: ferrierite ore) in the Nuldaeri Formation. C. Hydrothermal zeolite-rich vein embedding within the Eocene volcanics.

성하는 주요 변질광물들의 광물상 조합을 유형별로 구분하여 정리하면 다음과 같다.

- (1) montmorillonite-clinoptilolite-quartz (\pm opal-CT),
- (2) montmorillonite-mordenite (clinoptilolite)-opal-CT (\pm quartz),
- (3) montmorillonite-heulandite (\pm quartz).

그러나 제올라이트질 벤토나이트에서 볼 수 있는 이같은 광물공생 관계는 변질과정의 초기에 이루어진 것으로 해석될 수 없다. 왜냐하면 벤토나이트에 잔류된 화산유리질 성분들의 외곽부에서 관찰되는 변질산물이 대개 몬모릴로나이

트인 것으로 관찰되기 때문이다(Fig. 5A, B). 반응성이 큰 화산유리질 성분들이 가수·변질될 경우에는 제올라이트 광석에서도 일차적으로는 스멕타이트 계열의 점토광물이 제올라이트의 생성에 앞서 정출된다는 해석은 이미 알려져 있다(Dibble and Tiller, 1981; Noh and Boles, 1989). 또한 이같은 함수유리질 성분으로부터 몬모릴로나이트의 생성은 공극수 쪽으로 pH의 증가와 규산(silicic acid, H_4SiO_4) 및 알칼리 성분의 유리를 야기시키는 소위 'incongruent dissolution' 형식으로 이루어진다는 것도 익히 잘 알려져 있는 사실이다(Mariner and Surdam, 1970; Noh and Boles, 1989; Sheppard and Hay, 2001). 즉, 제올라이트질 응회암(zeolitic tuff)에서 화산유리

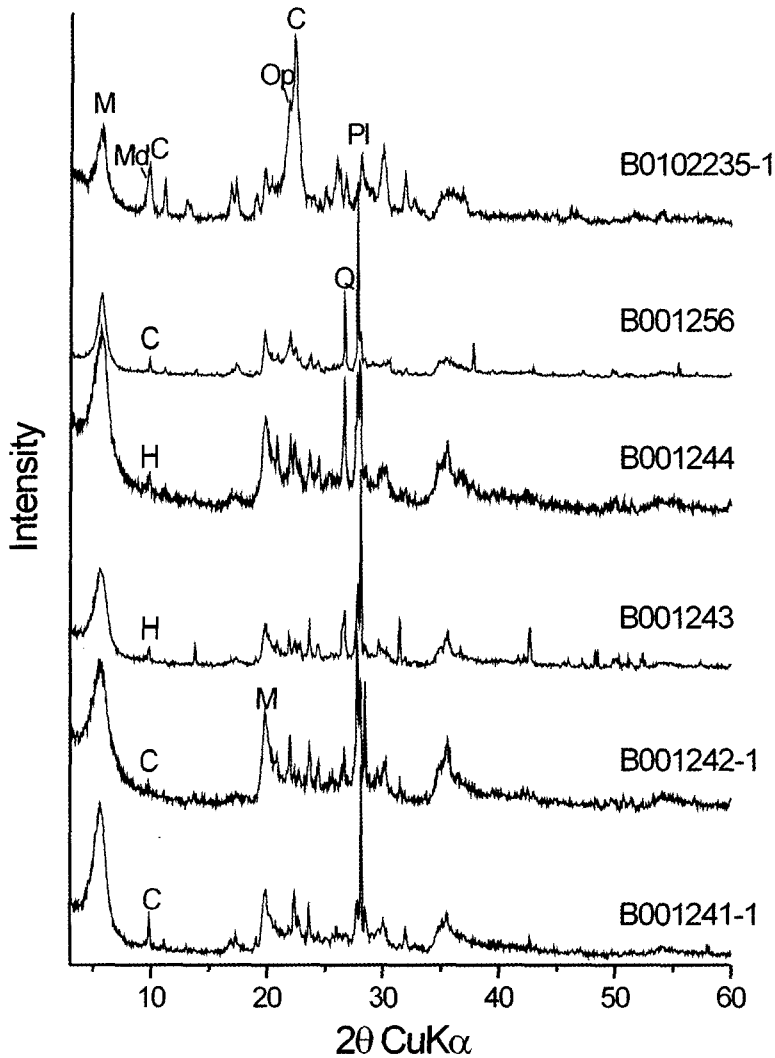


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of zeolitic bentonites found in the Yeongil area: montmorillonite (M), mordenite (Md), clinoptilolite (C), heulandite (H), opal-CT (OP), quartz (Q), plagioclase (Pl).

질 성분과 공극수와의 반응 초기에는 몬모릴로나이트가 생성되지만, 이 반응의 결과로 높아진 규산 성분과 알칼리 농도에 의해서 제올라이트의 생성반응으로 전이된다. 따라서 제올라이트질 벤토나이트에 수반되는 제올라이트 광물들은 화산유리의 가수·변질이 어느 정도 진행되어 공극수에 규산 성분이 상당히 축적된 상황에서 정출되었을 것으로 여겨진다. 규산성분의 축적 정도에 따라 공극수에 규산이 부화될수록 홀란다이트에서 클리놉틸로라이트 그리고 모오테나이

트로 수반되는 제올라이트 광물상이 변화된다 (Fig 4).

몬모릴로나이트로부터 제올라이트의 생성으로 전이되는 화산유리질 성분의 가수·변질 과정에서 흔히 이 변질광물들 사이에 조직적으로 뚜렷한 미세분대(fine-scale zoning) 양상이 수반되는 것으로 알려져 있다(Dibble and Tiller, 1981; Noh and Boles, 1989). 그렇지만 영일 지역의 제올라이트질 벤토나이트에서는 이와 같은 현상이 잘 관찰되지 않고, 제올라이트 광물들이 몬

Table 1. Quantitative XRD analyses of some zeolitic bentonites

Sample No	Mineral Composition of Zeolitic Bentonite						PI	Ksp
	MMT	Op	Clinop	Heulan	Qtz			
B001241-1	61.9	-	20.0	-	0.7	15.5	1.8	
B001242-1	61.2	-	6.6	-	2.2	24.2	5.9	
B001243	54.4	-	-	10.2	1.8	27.6	6.0	
B001244	54.7	-	-	18.4	1.5	25.1	0.3	
B001256	48.7	14.3	23.5	-	1.2	11.9	3.7	
Be0102131'	39.5	22.1	36.8	-	0.3	-	1.3	
Be0102235-1	30.8	28.1	41.1	-	0.2	-	-	

MMT. Montmorillonite; Op. Opal-CT; Clinop. Clinoptillolite; Heulan. Heulandite; Qtz. Quartz; PI. Plagioclase; Ksp. Alkali-feldspar.

Table 2. Chemical analyses (wt%) determined by XRF method for some zeolitic bentonites

	Chemical Composition of Zeolitic Bentonite						
	BOO1241-1	BOO1242-1	BOO1243	BOO1244	BOO1256	Be0102131'	Be0102235-1
SiO ₂	57.88	56.42	58.13	55.04	65.42	63.47	64.47
Fe ₂ O ₃ *	6.15	7.71	4.15	7.41	3.46	2.04	1.17
Al ₂ O ₃	17.20	19.14	19.20	16.94	15.52	13.53	13.12
TiO ₂	0.74	1.15	0.63	1.38	0.45	0.24	0.24
MnO	0.09	0.12	0.04	0.06	0.04	0.07	0.02
CaO	2.96	2.77	3.01	2.95	2.16	1.72	2.43
MgO	3.65	2.44	3.36	3.79	2.13	1.47	0.98
K ₂ O	0.68	0.89	0.54	0.58	0.78	2.27	2.82
Na ₂ O	1.10	1.56	2.24	0.93	1.77	0.57	1.91
P ₂ O ₅	0.20	0.07	0.15	0.53	0.02	0.05	0.03
L.O.I	9.35	7.71	8.59	10.38	8.19	15.96	14.77
Total	100	99.98	99.99	99.99	99.94	101.36	101.97

Fe₂O₃*: total iron

모릴로나이트와 대개 혼재되는 양상을 보인다 (Figs. 4, 5C). 또한 드물지만 잔류된 합수유리질 성분이 가수·변질되는 과정에서도 이들이 공생하는 양상을 주사전자현미경 하에서 관찰할 수 있다(Fig. 5D). 이같은 몬모릴로나이트와 제올라이트의 공생관계는 특이한 것으로 통상의 벤토나이트에서는 찾아보기 어려운 양상이다.

암석화학적 특징과 생성관계

제올라이트질 벤토나이트는 통상적인 벤토나이트에 비해서 알칼리 함유도가 다소 높다는 점을 제외하고는 별다른 차이를 보이지 않는다 (Table 2). 이같은 알칼리 성분들의 상대적 부화는 제올라이트가 주요 불순물을 이루기 때문

이다. 희유원소 분석을 통한 영일지역산 벤토나이트의 원암 조건을 해석한 연구 결과에 의하면, 벤토나이트의 원암은 같은 분화계열의 유문데사이트(rhyodacite) 내지 안산암류로서 광석 유형별로 원암의 조건이 크게 다르지 않은 것으로 이미 해석된 바 있다(노진환, 2002). 이는 제올라이트질 벤토나이트의 생성이 주로 공극수의 물리화학적 성향에 의존되었을 개연성을 시사한다.

영일 지역 벤토나이트의 원암은 늪대리 화산암체의 분출과 성인적으로 연관되어 형성되었기 때문에 상대적으로 규질의 암상을 가졌을 것으로 추론된다. 그렇지만 원암이 화학조성 상으로 높은 SiO₂ 함유도를 보인다고 해서 반드시 벤토나이트로의 변질과정에서 공극수의 규산 농도가

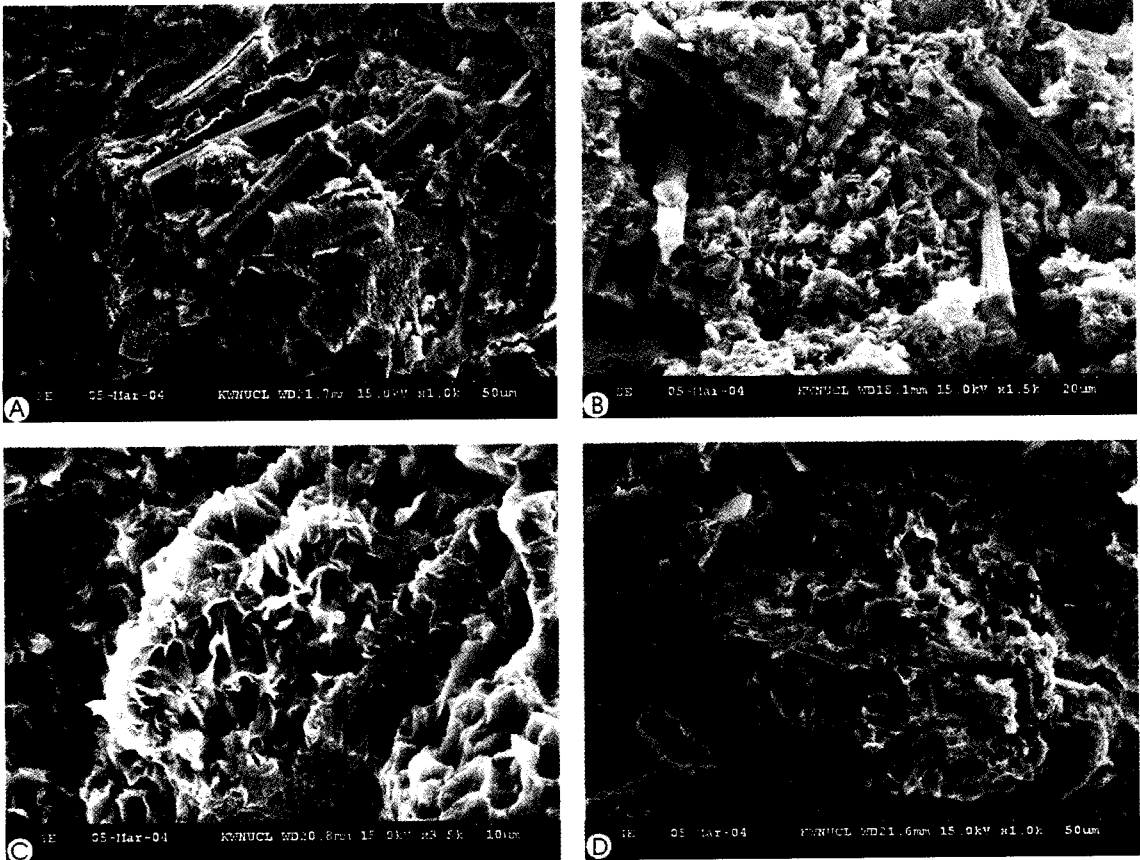


Fig. 4. SEM microphotographs showing the microscopic occurrence and authigenic associations of montmorillonite and zeolites in the zeolitic bentonite. A. Montmorillonite aggregates forming honey-comb texture intermixed with clinoptilolite crystals. B. An authigenic mineral association of montmorillonite and mordenite fibers. C. Curved and crenulated montmorillonite flakes intermixed with stubby crystals of heulandite. D. Cavity fillings of montmorillonite and clinoptilolite in the secondary pore.

높았을 것으로 해석하는 것은 무리이다. 석영의 반정이나 결정편이 많이 함유되는 규질 응회암류가 원암일 경우에도 공극수의 규산 농도의 증가가 이루어지지 않을 수 있다. 즉, Faure (1991)가 지적한 바와 같이, 석영은 난용성 광물인 관계로 낮은 온도의 지질환경 하에서는 공극수의 규산 농도에 별다른 기여를 하지 못한다. 따라서 퇴적기원 응회질 암석의 가수·변질 과정에서 공극수의 규산 농도에 주로 영향을 미치는 것은 외부로부터 유입된 경우가 아닌 한 반응성이 큰 화산유리질 성분일 것으로 여겨진다.

국내산 벤토나이트와 제올라이트에서 흔히 관찰되는 스멕타이트와 제올라이트 광물들 사이의 미시적 분대(fine-scale zoning) 양상에 의거

하여 다음과 같은 모식적 생성 반응식이 제시된 바 있다(노진환, 2002): ① volcanic glass + n · H₂O → smectite + H₄SiO₄ + ions (Na, Ca). 이 과정에서 공극수 쪽으로 유리되는 규산 성분의 양과 양이온의 유형 및 양은 화산유리질 성분의 화학적 조성에 의존된다. 이 같은 반응이 계속 진행되어 용액 중에 규산 농도의 증가와 양이온 해리에 따른 pH 증가의 여건이 조성되면, 이 스멕타이트 생성반응은 다음과 같은 제올라이트 생성반응 단계로 전이될 것이다(Dibble and Tiller, 1981; Noh and Boles, 1989): ② volcanic glass + H₄SiO₄ + ions (Na, Ca) → zeolite. 폐쇄계(closed system)의 압축 조건 하에서 화산유리질 퇴적물과 퇴적 당시에 유입된 공극수가 지속적

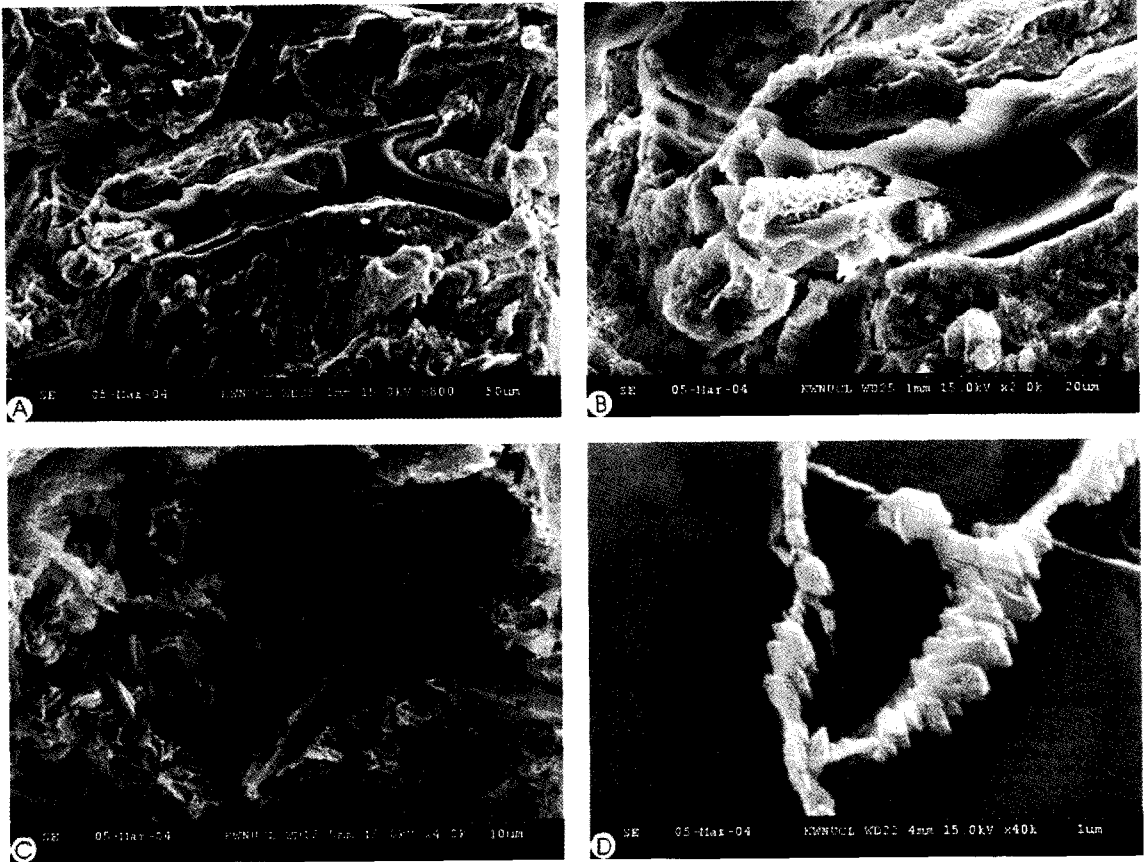


Fig. 5. SEM microphotographs showing the crystallization patterns montmorillonite and zeolites in the zeolitic bentonite. A. Montmorillonite crystallization at the expense of residual glass shard. B. An enlarged view of Fig. A. C. Coexisting of montmorillonite and clinoptilolite forming authigenic crystal aggregates in the vicinity of a glass shard. D. Simultaneous crystallization of montmorillonite and clinoptilolite forming the micro-veinlet at the expense of glassy component.

으로 반응한다면, 결국 ①에서 ②의 반응 형식으로 전이되어 제올라이트 위주의 광석을 형성시킬 것이다. 벤토나이트가 형성되기 위해서는 어떤 형식으로든지 ①의 반응이 지속되어야 가능하고, 그렇게 되기 위해서는 공극수 내에 누적되는 규산 성분이 제거되어야 할 것이다. 노진환(2002)은 벤토나이트에 단백석 같은 규산 광물들이 흔히 수반된다는 사실에 주목하여, 이 규산 광물들의 침전이 제올라이트 생성 반응으로의 전이를 억제하였을 것으로 해석한 바 있다. 또한 개방계(open system)에서의 암층 조건 하에서는 이 같은 규산 광물들의 침전과는 상관없이 외부로 규산 성분들이 제거됨으로써 벤토나이트가 형성되었을 가능성도 배제하지 않았다.

그렇지만 이같은 생성 모델은 미시적 분대 현상을 보이는 통상적인 벤토나이트와 제올라이트의 경우에 해당되는 논리이지, 위에서 언급한 바와 같이 몬모릴로나이트와 제올라이트가 혼재되는 제올라이트질 벤토나이트의 경우에는 잘 부합되지 않는 것으로 여겨진다. 이같은 상황에서 제올라이트질 벤토나이트의 형성에는 공극수의 물리화학적 조건이 다소 달랐을 것이라는 추론이 가능하다. 즉, 처음부터 단순한 민물 형태인 호수(lacustrine water)가 퇴적과정에서 유입되어 변질이 된 것이 아니라 그 시기는 정확히 파악할 수 없으나 보다 규질인 용액이 퇴적 후에 유입되어 화산유리질 성분들을 변질시킴으로써 제올라이트를 많이 수반하는 벤토나이트가 형성

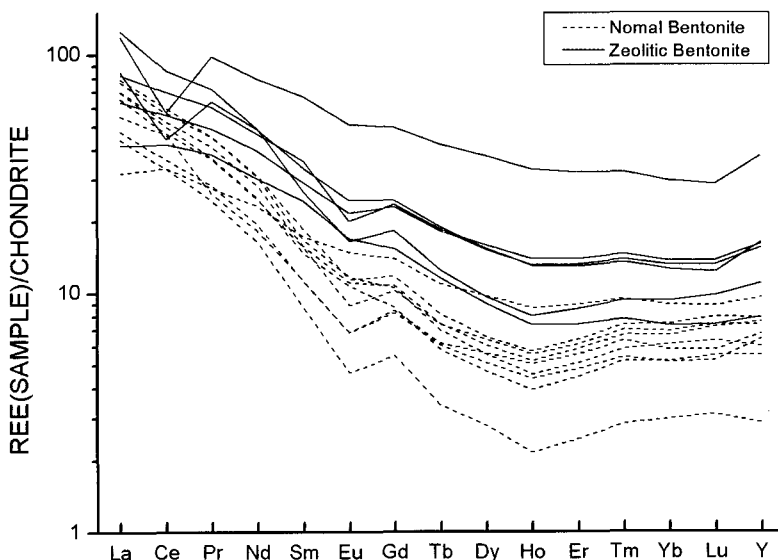


Fig. 6. A correlation of REE abundances between the zeolitic bentonites and normal ones in the study area.

되었을 개연성이 대두될 수 있을 것이다. 이같이 다소 다른 성향의 용액이 화산유리질 퇴적물에 관여될 개연성을 벤토나이트의 희토류 원소(REE) 함유 양상에서 미약하나마 인지할 수 있다. 영일 지역의 통상의 벤토나이트들보다 전체적으로 제올라이트질 벤토나이트들은 전반적으로 약간 높은 희토류 원소 함유도를 보이고 열수변질 과정에서 야기되는 것으로 알려진 Ce을 비롯한 경량 희토류 원소들의 고갈 양상도 미약하나마 인지된다(Fig. 6). 이는 영일 지역 일부에서 산출되는 제올라이트질 벤토나이트에서 볼 수 있는 층리에 비조화적인 산출양상과 아울러 열수변질의 개연성을 시사하지만, 현재로서는 관련 자료의 부족으로 단정할 수 없는 상황이다.

몬모릴로나이트와 제올라이트는 합성실험 결과에 의하면 전자는 약알칼리, 후자는 강알칼리 환경 하에서 안정한 것으로 알려져 있다(Barré, 1982, 노진환, 1994). 이는 폐쇄계에서 공극수의 pH가 증가함에 따라 이 변질광물들의 생성이 순차적으로 이루어질 수 있지만, 유기 퇴적물의 발효(fermentation), 변질광물들의 침전, 외부로부터의 용액의 유입 등과 같은 수소 이온 농도에 영향을 미치는 변질작용에 의해서 공극수의 pH가 증가 일로가 아닌 저하되거나 혹은 이같이

추이가 반복되는 경우를 예상할 수 있을 것이다. 이같은 pH의 변화는 미세분대 양상을 수반하지 않는 몬모릴로나이트와 제올라이트의 공생관계를 이루며, 결과적으로 몬모릴로나이트와 제올라이트의 혼재 양상을 야기시킨 것으로 보인다. 즉, 영일 지역의 제올라이트질 벤토나이트는 규산광물들을 침전시킬 수 있을 만큼 높은 규질 공극수의 조건은 아니지만, 비교적 높은 규산 농도 하에서 pH 변화에 주로 의존된 생성관계를 보이는 것으로 해석된다.

결론

1) 영일 지역에서 산출되는 제올라이트질 벤토나이트는 밝은 색조를 띠고 1 m 미만의 두께를 이루며, 주로 장기층군의 눌대리응회암층과 함탄층에 부존된다. 공간적으로 대개 제올라이트 층과 밀접한 층준 접촉관계를 이루며 산출되지만, 경우에 따라 층리와 비조화적 관계를 이루며 산출되기도 한다.

2) 제올라이트질 벤토나이트의 주된 점토광물인 몬모릴로나이트는 대부분 클리넨틸로나이트와 공생관계를 이루지만, 경우에 따라 모오데나이트나 홀란다이트를 수반하기도 한다. 모오데나이트가 수반될 경우에는 화학조성상 상대적으로

로 규질을 이루고 단백질이 많이 함유되는 것이 특징이다. 이에 비해서 홀란다이트는 상대적으로 SiO₂ 함량이 낮은 벤토나이트에서만 볼 수 있다. 몬모릴로나이트와 제올라이트 광물들은 대개 서로 분대되지 않고 혼재되는 양상을 보이는 것이 특징이다.

3) 제올라이트질 벤토나이트는 비교적 규산 성분이 농집된 공극수 조건 하에서 pH의 오르내림이 반복되는 알칼리 환경 하에서 생성된 것으로 해석된다. 공극수의 높은 규산 농도, 전반적으로 높은 희토류 원소 조성 및 일부 광체들이 보여주는 층리에 비조화적인 산출상태를 감안하면, 이 제올라이트질 벤토나이트의 성인을 단순히 속성작용의 결과로만 해석하기 어려운 상황이다. 적어도 비조화적 산출관계를 나타내는 일부 벤토나이트들은 열수변질에 의한 영향을 배제할 수 없을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 과학기술부 국제공동연구과제(과제번호: M6-0105-00-0033)의 지원에 의하여 연구되었다. 이 연구에서는 강원대학교 부설 '산업광물은행'에 관련 분석자료와 함께 수장되어 있는 벤토나이트 표본들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 이 연구에 필요한 화학분석(XRF 및 ICPS)을 대행해준 윤혜은 박사를 비롯한 기초과학지원연구소의 연구원들과 논문의 발간에 재정적 도움을 준 강원대학교 자원개발연구소에도 감사한다. 이 논문의 심사 과정에서 유익한 지적과 조언을 해준 한국지질자원연구원의 손병국 박사과 부산대학교의 황진연 교수에게도 감사한다. 또한 이 논문 작성 과정에서 자료정리를 도와준 강원대학교 광물연구실 학생들에게 사의를 표하고자 한다.

참 고 문 헌

노진환 (2000) 벤토나이트의 광물학적 특성과 품위 및 품질 평가. 제 1회 산업광물심포지움 논문집: 벤토나이트와 그 응용. 산업광물은행, 16-29.
 노진환 (2001) 국내산 제올라이트의 부가가치 향상을 위한 광물특성 평가방안. 광물과산업, 14-1, 1-17.
 노진환 (2002) 국내산 벤토나이트의 광물학적 및 암

석학적 특징과 그 성인적 의미. 지질학회지, 38, 441-455.
 노진환 (2003) 국내산 벤토나이트에 대한 응용광물학적 특성 평가 (II): 광물학적 특징, 체표면적 및 유변학적 특성과 그 연계성. 한국광물학회지, 16, 33-47.
 노진환 (2004) 규질 이암으로부터 유기 스펙타이트의 저온 수열합성. 한국광물학회지, 17, 49-59.
 Barrer, R.M. (1982) Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic press, London-New York, 360p.
 Chang, L.L.Y. (2002) Industrial Mineralogy: Materials, Processes, and Uses. Prentice Hall, 472p.
 Dibble, W.E. and Tiller, W.A. (1981) Kinetic model of zeolite paragenesis in tuffaceous sediments. Clays and Clay Minerals, 29, 323-330.
 Faure, G. (1991) Principles and Application of Inorganic Geochemistry. McMillan Publishing Co., New York-Toronto-Oxford, 626p.
 Grim, R.E. and Güven, N. (1978) Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology 24, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 256p.
 Mariner, R.H. and Surdam, R.C. (1970) Alkalinity and formation of zeolites in saline and alkaline lakes. Science, 170, 977-980.
 Noh, J.H. and Boles, J.R. (1989) Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea. Clays and Clay Minerals, 37, 47-58.
 Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal Applied Crystallography, 2, 65-71.
 Sheppard, R.L. and Hay, R.L. (2001) Formation of zeolites in open hydrologic systems. In: Bish, D.L. and Ming, D.W. (eds.), Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Application. Mineralogical Society of America, 261-275.
 Tateiwa, I. (1924) Geological atlas of Chosen, Ennich and Choyo Sheets. Geological Map, Korea, 2, 42 p.
 Taylor, J.C. (1991) Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. Powder Diffraction, 6, 2-9.
 Taylor, J.C. and Matulis, C.E. (1994) A new method for Rietveld clay analysis. Part 1. Use of a universal measured standard profile for Rietveld quantification of montmorillonite. Powder Diffraction, 9, 119-123.
 2004년 5월 24일 원고접수, 2004년 6월 4일 게재승인.