

울산 사문석광산에서 산출하는 세피오라이트의 광물학적 연구

Mineralogy of Sepiolite from the Ulsan Serpentine Mine

황진연 (Jin Yeon Hwang)

부산대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

요약 : 경남 울산군 농소면의 울산사문석광산에서 세피오라이트(sepiolite)가 발견되었다. 그래서 이 세피오라이트시료에 대해 X-선회절분석, 열분석, 적외선분광분석, 투과전자현미경관찰 및 화학분석을 행하여 그 결과를 기술하였다. 본 세피오라이트는 사문암과 염기성암체와의 접촉부에 발달된 열극충진상 세맥에서 산출된다. 이 세맥내에는 많은 암편들이 포함되어 있는데, 그 기질부분은 회백색을 띠며 연질이고 부드러운 가죽같은 느낌을 준다. 이 기질부분이 거의 순수한 세피오라이트로 구성되어 있다.

X-선회절분석의 결과로부터 이 광물시료가 결정도가 높은 α -세피오라이트에 해당된다는 것이 밝혀졌다. 이 세피오라이트의 화학성분은 Mg를 많이 함유하는 일반적인 세피오라이트와 유사하였다. 산상 및 광물학적 특성으로 볼 때 이 세피오라이트는 열수용액에서 직접 침전하여 형성된 것으로 사료된다.

ABSTRACT : Sepiolite was found from the Ulsan serpentine mine in Korea. The sepiolite specimen has been investigated by means of XRD, DTA-TG, IR, TEM, and chemical analysis. The sepiolite occurs as a fissure filling developed along the contact between serpentinite and basic rock. The fissure filling includes many rock fragments, but the matrix is grayish white in color, soft and looks like leather. The matrix is almostly mono-mineralic and consists of sepiolite.

The data of X-ray powder diffractions indicated that the specimen is of well crystallized α -sepiolite. The chemical composition of the sepiolite indicated that the specimen was recognized as the common Mg-rich sepiolite. The mode of occurrence and the mineralogical properties reveals that the sepiolite has been crystallized from hydrothermal solution.

서 언

세피오라이트(sepiolite)는 합수마그네슘규산염으로서 섬유상형태와 특이한 채널구조로서 특징 지워지는 점토광물이다. 이 광물은 아주 높은 흡착능, 촉매성, 유동성, 건조고결성 및 소결성 등의 성질을 가지므로 최근에는 여러 분야에서 그 이용도가 날로 높아지고 있다. 세피오라이트는 산지에 따라 그 외관이 아주 다르게 나타나므로 그 이름도 여러가지로 불리워지기도 한다. 광물이면서도 부드러운 가죽같은 것을 mountain leather로

불리워지기도 하고, 피상의 것으로 물에 넣으면 기포(거품)가 나오는 것을 meerschaum(海泡石)이라고 부르며 그외에도 mountain wood, mountain cork 등으로도 불리워진다(Shimosaka and Wada, 1986). 세피오라이트(sepiolite)의 어원도 그리스어인 Sepia(오징어)에서 유래된 것인데 그 외관이 오징어의 등딱지와 유사하다고 하여 불리워졌다.

세피오라이트는 건조되면 물에 뜰 정도로 다공질이고 가벼운 광물이다. 이 광물에 대한 결정구조적 연구는 Bradly(1940)에서부터 시작하여 지

금까지 많은 연구자들에 의해 연구되었다. 그 중에서 Brauner와 Preisinger(1956)의 결정구조 모델이 많은 지지를 받고 있다. 세피오라이트의 결정구조는 규산염의 층상구조와 쇄상구조를 혼합한 복합구조로서 다른 말로 리본구조 또는 채널구조라고 하기도 한다. 이것은 결정구조적으로 attapulgite 혹은 palygorskite와 같은 부류에 속한다.

우리나라에서는 강원도 금화군 금화면의 석회암내에서 세피오라이트가 산출되었다는 것이 일본인(岡田, 1918)에 의해 보고된 바가 있으나 광물학적 특성에 대한 연구는 되어 있지 않다. 또 20여년 전에 우리나라의 광산업자가 광물감정 및 수출을 하기 위해 일본의 연구소에 표품시료를 보낸 적이 있었다. 이 시료를 일본의 연구자가 분석한 결과 세피오라이트임이 밝혀져 그 광물학적 특성에 대해 발표한 논문(Shimosaka and Kawano, 1969)을 필자가 최근에 입수하였다. 이 논문에서는 경상북도 상주産이라고만 기록되어 있을 뿐 정확한 위치 및 산상에 대해서는 전혀 언급이 없다. 이와같이 우리나라에 있어서는 세피오라이트의 산출이 많이 알려져 있지도 않고 그 산상 및 광물학적 특성에 대한 연구도 거의 없다.

울산철광산에 인접하여 배태하는 사문석광산에서 세피오라이트가 발견되었다. 본 논문에서는 이 세피오라이트에 대한 산상 및 광물학적 특성을 밝히고자 하며 또 그 성인에 대해서도 약간의 고찰을 행한다. 세피오라이트는 담배파이프, 흡수제, 방취제, 촉매제, 도료, 탈색제, 의약품, 담배필터, 시추니수용집토, 폴리에스테르 등으로 그 용도는 아주 많다(Singer and Galan, 1984). 우리나라에서도 여러 산업 분야에서 세피오라이트 원료를 다량으로 수입하여 사용하고 있음이 분명하다. 그러나 이 광물재료에 대한 전문적인 이해와 연구가 거의 이루어지지 않고 있는 것으로 생각된다. 그래서 이 기회를 통하여 앞으로 우리나라에서도 세피오라이트의 특성 및 활용에 대해서 산업계와 연계한 많은 연구가 필요하다는 것을 강조하고 싶다. 천연산시료는 불순물이 혼입되는 경우가 많으므로 인공적으로 합성한 세피오라이트를 공업에 이용하고자 외국에서 많은 시도를 하고 있다. 그러나 실험실에서 합성에 성공한 연구 예는 있으나 아직 공업적으로 성공한 예는 없다. 이에 대해서도 더 많은 연구를 통하여 그 가능성을 모색하여야 될 것이다.

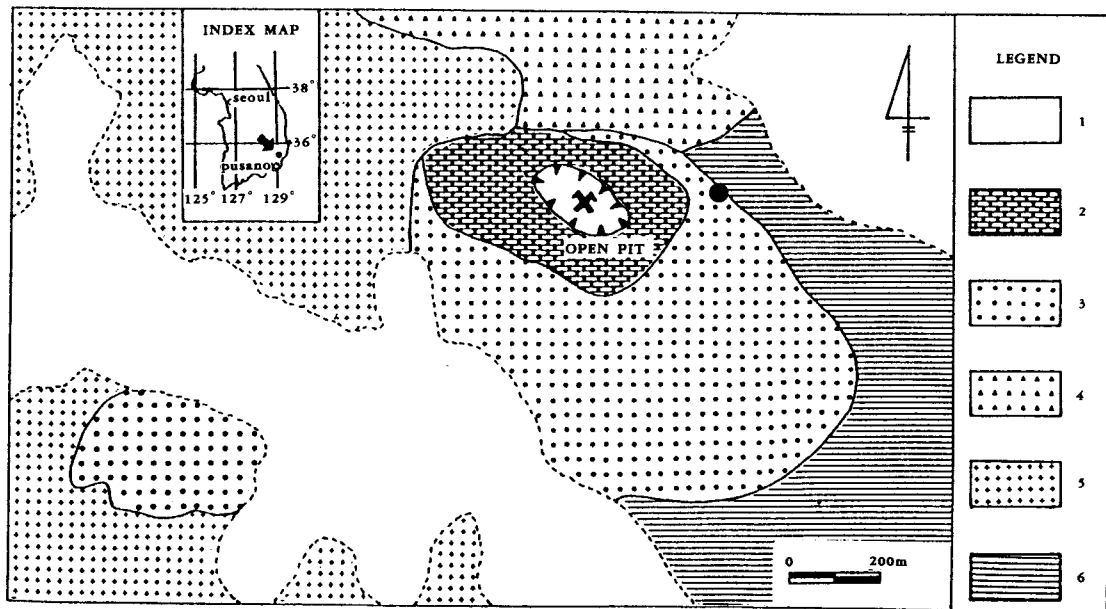


Fig. 1. Geologic map of the Ulsan mine area. Solid circle indicates the locality of sepiolite. 1: Alluvium, 2: Carbonate rock, 3: Serpentinite, 4: Volcanics, 5: Granite, 6: Ulsan Formation.

산출상태

경남 울산군 농소면 달천리에 오래 전부터 철광석을 채굴해 오고 있는 울산철광산(대한철광)이 있다. 이 광체의 모암인 탄산염암체에 인접하여 사문암체가 발달되어 있다. 이 지역의 지질 및 세피오라이트의 산출지점을 Fig. 1에 나타내었다.

지질도는 사문암체의 연구에서 작성된 최수용외(1990)의 논문에서 인용하였다. 세피오라이트는 철광상에 가까운 사문암체와 백악기 퇴적암인 울산층과의 경계지점에 산출한다. 본 지역의 지질에 대해서는 철광상의 모암인 탄산염암의 성인도 아직 불명하고 본지역의 서부에 분포하는 화강암과 사문암과의 관계도 불확실한 점이 많다. 이곳의 철광상, 그 모암 및 사문암의 배태상태가 특이하고 또 다양한 광물종이 산출되고 있어서 지질학적 및 광물학적으로 매우 흥미있는 장소이다. 이러한 점에 있어서 여러가지 관점에서 더 많은 연구가 이루어져야 상술한 문제들이 해결될 것으로 생각된다.

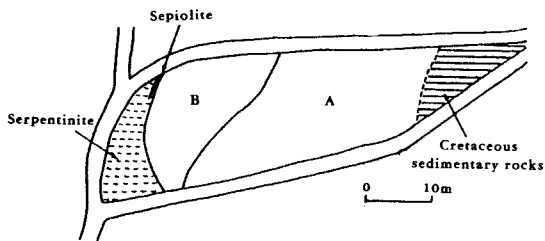


Fig.2. Sampling point of sepiolite. A: Altered sedimentary rock, B: Altered basic rock.

세피오라이트가 산출하는 장소에 있어서 자세한 암석분포도를 Fig. 2에 나타낸다. 그림에서와 같이 도로로 구획된 낮은 구릉과 같은 장소이다. 이 그림의 오른쪽(동부)에는 백악기 퇴적암(울산층)이 층리를 잘 나타내며 분포하고 있다. 이 그림의 A의 부분을 나타내는 암체는 울산층인 퇴적암이 열수변질을 받아 불규칙한 암상과 색깔을 나타내고 있다. 또 이곳에는 소규모의 산성암맥과 석영맥들이 여러 곳에서 관찰된다. 이 A암체의 여러 부분의 암석을 X-선회절분석을 한 결과 석영, 견운모, 고령석, 스�멕타이트, 명반석 등의 광물이 검출되었다. 이러한 구성광물로 보아서도 열수 변질작용을 강하게 받은 곳이라는 것을 알 수 있

다. B암체의 부분도 심하게 변질된 양상을 보여서 A암체 및 사문암과의 관계를 명확히 알기가 어렵게 되어 있다. B암체는 비교적 변질이 덜 된 것은 암록색을 보이고, 심하게 변질되어 거의 토양화된 것은 암적색을 나타내고 있다. 이들 암석의 광물 성분은 석영, 녹니석, 각섬석, 휘석, 스�멕타이트, 활석 등이 관찰된다. 그러나 장석은 거의 나타나지 않는데 이는 다른 광물로 변질되어 버렸기 때문으로 생각된다. 이 암체내에는 단단하게 규질화된 부분도 나타난다. 또 이곳에도 작은 석영의 세맥들이 부분적으로 관찰되고 있어서 실리카가 많은 열수용액이 관여된 것으로 생각된다. 특히 사문암과의 경계부로 세피오라이트가 나오는 암석 바로 접촉부에서는 세맥의 석영이 네트상으로 발달되어 있다. 세피오라이트는 B암체와 사문암체와의 경계면에서 폭 약 15cm의 맥상으로 산출된다. 이 부분에는 각력질 암편들이 함유되어 나타나는데 이들 암편을 제외한 석기부분에서 거의 순수한 세피오라이트가 산출된다. 세피오라이트를 포함하는 부분은 담회색을 띠며 미립으로 나오며 그 외관이 부드러운 가죽같은 느낌이 드는 것 같은 광택이 나타난다. 이곳에 포함된 암편들은 B암체의 암석과 사문암으로 되어 있다. 이 중의 사문암 암편은 비교적 경질이고 X-선회절분석에 의하면 사문석이 다량 검출된다. 이와같이 두 암석의 경계부에서 맥상으로 나오고 그 부분에 각력질 암편이 포함되는 것으로 보아 세피오라이트를 포함하는 부분은 열극충진상인 것으로 생각된다. B암체와 사문암의 관계는 이곳에서는 알기가 어렵다. 그러나 B암체의 광물성분, 조직과 색깔로 보아 비교적 염기성의 암석(안산암질 내지 현무암질)으로 보이는데 사문암을 채굴하는 다른 곳에서 이와 유사한 암석이 관입상으로 나타나므로 여기서도 B암체가 관입한 것으로 보아도 좋을 것 같다. B암체와 사문암체가 파쇄되어 있는 것이 관찰된다. 전술한 바와 같이 B암체가 많이 변질되어 있고, 세피오라이트를 포함하는 부분이 두 암체의 암편을 포함하는 것 등으로 볼 때 사문암체를 B암체가 관입한 후에 파쇄작용과 열수변질작용을 받은 것으로 생각된다. 이곳의 모든 암체에 대해 여러 부분에서 많은 시료를 X-선회절분석을 하였으나 세피오라이트는 B암체와 사문암체와의 경계부의 한 곳에서만 산출되었다. 이러한 사실은 세피오라이트의 성인상 의미가 있는 것으로 생각된다.

이 곳의 세피오라이트를 포함하는 암석은 매우 가벼웠고 물에 넣으면 많은 작은 기포들이 오랫동안 발생되었다. 열극충진상의 부분에는 작은 알편들이 많이 포함되어 있으므로 이들 알편을 수선으로 분리한 것을 세피오라이트시료로 하여 각종 실험을 행하였다.

세피오라이트의 광물학적 특성

X-선회절분석

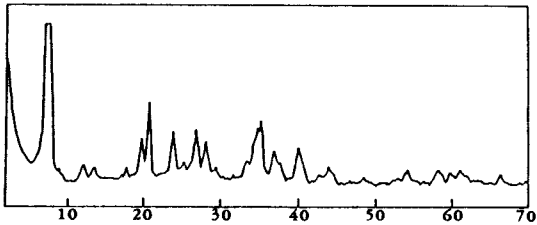


Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of sepiolite from the Ulsan mine.

울산사문석광산에서 산출하는 세피오라이트시료를 X-선분말회절분석을 행한 회절도형을 Fig. 3에 나타낸다. X-선회절분석은 Rigaku제 model 2301을 사용하여 Ni 필터에 의한 $CuK\alpha$ 선으로 측정하였다. 이 회절도형에는 세피오라이트 이외에 다른 물질의 회절선은 거의 나타나지 않은 것으로 보아 거의 순수한 시료로 생각된다. 2θ , 7.3° 의 회절선이 가장 강하고 예리하게 나타나며 다른 회절선들도 비교적 예리하게 명료히 나타난다. Fersman(1913)에 의해 세피오라이트를 결정입자의 형태가 섬유상인 것을 α -세피오라이트, 엽편상의 형태 인것을 β -세피오라이트로 구분하였다. 이 두 종류의 세피오라이트에 대해서는 그동안 광물학적으로 많은 연구가 되어 왔는데 일반적으로 결정도가 높은 것을 α -세피오라이트라 말하고 있다. 울산의 세피오라이트는 X-선회절선의 형태로 보아 α -sepiolite에 속하는 것으로 생각된다. 세피오라이트의 X-선회절선의 data는 table 1에 다른 지역의 것과 비교하여 나타냈다. 이들 회절선의 d치 및 강도에 있어서 Brindley(1959)에 의한 Utah산과 Imai et al.(1966)에 의한 일본 Kuzu산의 α -sepiolite와 잘 일치하고 있다. 최근에는 β -세피오라이트라고 하는 것은 세피오라이트

가 아니고 palygorskite의 변종이라고 하는 연구도 있다(Jones and Galan,1988).

세피오라이트의 가열에 의한 구조의 변화를 관찰하기 위하여 각 온도에 있어서 1시간동안 가열한 후 X-선회절분석을 행하였다. 이 가열실험은 분말을 자기도가나에 넣어 일정온도의 전기로에 가열한 후 즉시 비정방위시료로 충전하여 X-선회절분석을 하였다. 저온도에서부터 시작하여 고온도까지 동일 시료로 실험하였다. 실험결과는 Fig. 4에 나타낸다. 그림에서와 같이 $300^\circ C$ 까지 가열할 때까지는 X-선회절도형의 변화는 나타나지 않는다. 그러나 $500^\circ C$ 이상의 온도에서는 12.1\AA 의 큰회절선이 급격히 약해지는 것이 나타나고 $800^\circ C$ 에는 더욱 약해지며 이때의 d치는 11.5\AA 으로 된다. 이외의 다른 회절선들도 강도 및 d치에 있어서 $300^\circ C$ 이하의 온도때와는 약간 다르게 나타난다. $500^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$ 의 실험에 있어서 이와같이 유사한 회절선을 나타내고 있다. $900^\circ C$ 가열실험에 있어서는 세피오라이트와 유사한 회절선은 없어지고 엔스타타이트(enstatite)에 해당되는 회절선이 나타난다. Migeon(1936)과 Longchambon(1937)은 세피오라이트 I형과 세피오라이트 II형이 있으며 이 사이의 전이온도는 $350-400^\circ C$ 라고 하였고 이 세피오라이트 II형은 $800^\circ C$ 부근에서 엔스타타이트(enstatite)로 변화한다고 하였다. 이 세피오라이트 II형을 Preisinger(1959)는 "sepiolite anhydride"로 부르기도 했다. 본 실험의 결과도 일반적인 세피오라이트의 열적성질을 잘 나타내고 있다. 즉 본 실험에서 $300^\circ C$ 이하에서 나타난 회절도형은 세피오라이트 I형에 해당되고, $500-800^\circ C$ 의 것은 세피오라이트 II형에 해당되는 것으로 생각된다.

화학분석

세피오라이트시료를 원자흡광분광분석을 포함한 습식 분석으로 화학 분석을 한 결과를 Table 2에 나타낸다. 비교를 위하여 Imai et al.(1966)에 의한 일본 토치기현 Kuzu지역산의 α -세피오라이트, Shimoda(1982)에 의한 일본 교토오지방의 Oeyama광산산 β -세피오라이트의 화학조성을 같이 나타냈다. 표에서 보는 것과 같이 일반적인 Mg을 많이 함유한 세피오라이트에 해당된다. 그러나 다른 Mg이 많은 시료에 비해 Fe가 약 2.5%로 약간 많이 나타난다. 일본 Oeyama산 β -세피

Table 1. X-ray diffraction data of sepiolites

ULSAN		(1)		(2)		(3)	
d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I
12.29	100	12.05	100	12.2	100	13.19	145
7.49	6	7.47	10	7.56	4	7.749	5
6.74	4	6.73	5	6.75	4		
5.04	3	5.01	7	5.03	2		
4.523	14	4.498	25	4.514	8	4.525	17
4.327	21	4.306	40	4.329	11	4.328	17
3.999	1	4.022	7				
3.759	14	3.750	30	3.759	8	3.738	10
3.545	3	3.533	12	3.545	4		
3.356	14	3.366	30	3.354	13	3.302	17
3.194	12	3.196	35	3.159	9		
3.055	3	3.050	12	3.056	3		
		2.932	4				
2.828	2	2.825	7	2.829	1		
		2.771	4				
2.691	4	2.691	20	2.688	4		
2.619	6	2.617	30	2.623	7		
2.586	3	2.586	(NR)	2.590	7	2.599	17
2.564	17	2.560	55	2.565	10		
		2.479	5				
2.446	7	2.449	25	2.453	4		
2.405	3	2.406	15	2.406	3		
2.263	10	2.263	30	2.263	5	2.275	7
		2.206	3				
2.121	1	2.125	7	2.128	1		
2.065	5	2.069	20	2.065	3		
		2.033	4				
1.956	1	1.957	4	1.959	1		
		1.921	2				
1.880	2	1.881	7	1.879	1		
		1.818	2	1.823	1		
1.752	1	1.760	6	1.754	1		
1.696	3	1.700	10	1.697	2		
1.636	1	1.637	3				
1.588	4	1.592	10	1.614	2		
				1.573	2		
1.548	3	1.550	15				
1.517	3	1.518	15	1.519	2	1.517	3
1.500	2	1.502	8				
1.467	1						
1.441	1						
1.434	1						
1.410	3						

(1) α -sepiolite from Little Cottonwood, Utah (Brindley, 1959)

(2) α -sepiolite from Kuzu in Tochigi Pref., Japan (Imai et al., 1966)

(3) β -sepiolite from the Oeyama mine in Kyoto, Japan (Shimoda, 1982)

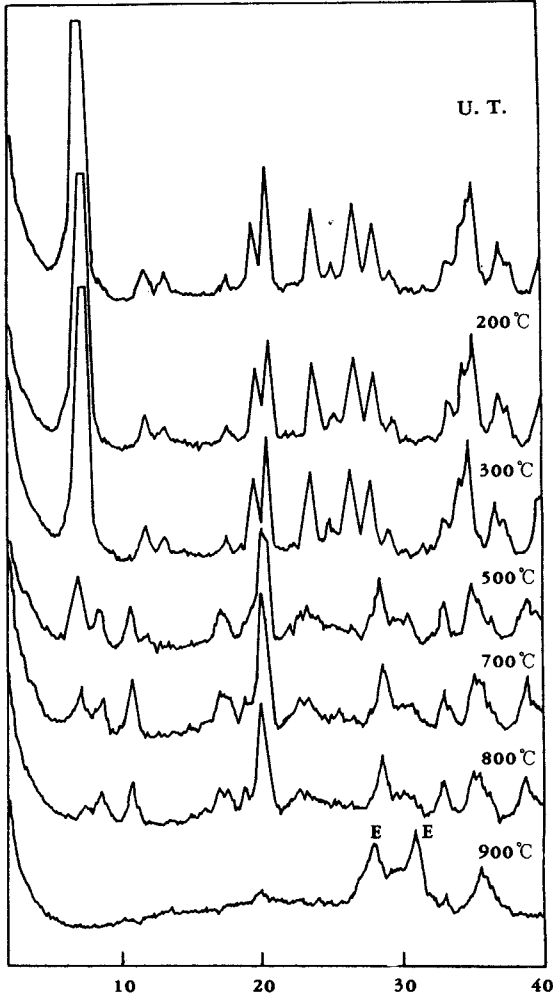


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the sepiolite, untreated and heated at various temperatures for one hour. E: Enstatite.

유량이 적고 SiO₂의 양이 많은 차이가 보인다. 그래서 화학성분상으로도 α-세피오라이트의 것과 유사하게 나타난다. 지금까지 Al-세피오라이트와 Fe-세피오라이트라고 불리워지는 것도 보고되고 있다. Rogers 외 (1956)에 의해 보고된 호주 Tintinaratks산의 Al-세피오라이트는 Al₂O₃를 약 7%를 함유하는 것이고, Sakamoto(1980)에 의한 일본 Seikan해저터널에서 나온 Fe-세피오라이트는 Fe₂O₃를 약 8% 함유하는 것으로 보고되어 있다. 본 광산의 세피오라이트는 이들의 성분과는 아주 다르게 나타난다. 그러나 본 세피오라이트

Table 2. Chemical analyses of sepiolites

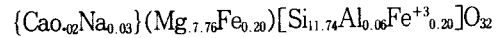
	(1)	(2)	(3)
SiO ₂	54.04	52.85	47.27
Al ₂ O ₃	0.24	1.03	0.87
Fe ₂ O ₃	2.49*	0.04	1.02
FeO		0.01	
MnO	0.02	—	—
MgO	23.94	23.74	23.07
CaO	0.09	0.51	0.34
Na ₂ O	0.07	—	0.02
K ₂ O	0.03	—	0.00
H ₂ O(+)	10.59	9.04	17.57
H ₂ O(-)	8.49	12.67	10.14
Total(%)	100.00	99.75	100.30

- (1) Sepiolite from the Ulsan mine, Korea (the present study)
- (2) α-sepiolite from Kuzu in Tochigi Pref., Japan. (Imai et al., 1966)
- (3) β-sepiolite from the Oeyama mine in Kyoto, Japan (Shimoda et al., 1982)

* Total iron

시료중에 Fe가 약간 많이 나타나는 것은 Fe-세피오라이트와 같은 성분이 소량 포함되어 있다고 생각할 수도 있다. 그러나 이에 대해서는 앞으로 검토가 요구된다.

본 지역의 세피오라이트시료의 화학분석치로부터 Brauner와 Preisinger(1956)의 모델에 따라 세피오라이트의 탈수상이 1/2단위포중에 산소원자 32개를 가진다고 가정하여 그 구조식을 계산해 본 것이 다음과 같다.



이 구조식으로 보아 일반적인 세피오라이트의 이상구조식과 별 큰 차이는 없다. 8면체시트의 양이온의 수가 7.96으로 거의 8에 가깝게 된다.

열분석

본 세피오라이트시료에 대해 시차열분석을 행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 사용장치는 Rigaku사제 시차열분석 DTA-TG를 사용하여 가열속도 10°C/min으로 측정하였다. 실험결과는 그림에서 보듯이 약 108°C 및 330°C부근의 비교적

큰 흡열반응피크와 540°C와 635°C에서 아주 약한 흡열반응피크도 나타난다. 또 827°C에 뚜렷한 흡열반응피크가 나타나고 이 반응에 연속하여 일어난 845°C의 발열반응피크가 잘 관찰된다. 이와같이 1,000°C까지의 시차열분석의 결과 5개의 흡열반응피크와 1개의 발열반응피크가 나타난다.

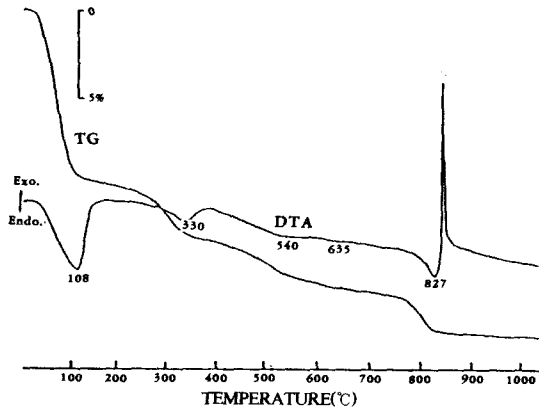


Fig. 5. DTA and TG curves of sepiolite from the Ulsan mine.

열중량측정의 결과를 보면 첫번째의 108°C의 흡열반응이 끝난 300°C까지의 중량감소는 10.1%로 전체중량감소의 반이상을 나타낸다. 330°C의 흡열반응이 끝난 400°C까지의 중량감소는 13.3%로 300°C에서 400°C 사이의 중량감소는 3.2%이다. 540°C와 635°C의 아주 약한 흡열반응이 끝난 후인 700°C까지의 중량감소는 16.0%인데 이중에서 540°C의 반응직후인 600°C까지의 중량감소는 15.6%이다. 540°C의 반응에 의한 것으로 보이는 400°C에서 600°C 사이의 중량감소는 2.3%로 되나 635°C의 반응에 의한 600°C에서 700°C 사이의 중량감소는 0.4%에 지나지 않는다. 이 두 흡열반응에 의한 열중량곡선의 변화도 뚜렷한 구분이 잘 나타나지 않고 완만하게 보인다. 827°C의 흡열반응이 끝난 850°C까지의 중량감소는 전체로 18.5%이고 이 반응에 의한 것으로 생각되는 중량감소는 2.5%가 된다. 540°C와 635°C의 흡열반응에 의한 약한 중량감소를 묶어서 본다면 크게 4단계의 중량감소가 나타난다. 이것은 여러 다른 세피오라이트의 실험결과와도 유사하다.

많은 연구자들에 의해 이미 연구된 바와 같이 세피오라이트에는 다음과 같은 4종류의 물이 함유되어 있다. (1) 흡착수(hygroscopic water),(2)

구조의 채널중에 들어있는 불석수(zeolitic water), (3) 팔면체시이트의 양끝에서 채널쪽으로 팔면체시이트 중의 양이온과 결합하고 있는 결합수(bound water), (4) 팔면체시이트내에 들어있는 OH기인 구조수(constitution water)로 나누어진다. Callere 와 Henin(1961)에 의하면 약 250°C이하에서는 흡착수와 불석수가, 259°C에서 620°C 사이에서는 결합수가, 620°C에서 1,000°C까지는 구조수가 빠져나간다는 것을 보고하였다.

본 세피오라이트시료에 있어서 DTA 및 TG곡선을 함께 검토해 보면 1단계의 중량감소가 있는 108°C의 흡열반응은 흡착수 및 불석수의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 2단계의 중량감소가 나타나는 330°C의 흡열반응과, 3단계의 중량감소가 따르는 540°C와 635°C의 흡열반응은 결합수의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 이와같이 결합수의 탈수반응은 두 가지의 단계로 나누어져 나타나는데 이것은 일반적으로 알려진 탈수거동과 일치하고 있다(Nagata et al., 1974). 4단계의 중량감소를 나타내는 827°C의 흡열반응은 구조수의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 그래서 흡착수 및 불석수의 함량은 10.1%이고, 결합수의 함량은 5.9%, 구조수의 함량은 2.5%인 것으로 생각된다. 이상적인 α -세피오라이트에 대한 Nagy와 Bradley(1955)와 Brauner와 Preisinger(1956)에 의한 구조모델에서는 단위격자의 1/2중에 포함되는 구조식은 각각 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_6[\text{Si}_2\text{O}_{30}]$, $n \leq 6$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_{30}]$, $n \leq 8$ 로 되며 결합수와 구조수의 함량비는 전자가 4:3이고 후자가 4:2가 된다. 본 시료의 결합수와 구조수의 함량비는 4:1.7로 되어 Brauner와 Preisinger(1956)의 모델에 더 가깝게 나타난다. 결합수의 탈수는 두 가지 단계로 나누어져 나타나는데 이것은 먼저 결합수의 탈수가 일어나 구조의 변화가 일어난 뒤에 나머지 결합수가 그 결합에너지가 변화되므로 탈수가 일어난다고 알려지고 있다(Martin-Vivaldi and Hachi-Ali, 1970). 이 두 가지 결합수의 탈수에 있어서 전자와 후자에 대한 함량비는 Nagata의(1974)는 1:1, Martin-Vivaldi와 Hachi-Ali(1970)와 Imai 외(1966)는 3:2인 것으로 알려져 있다. 본 시료에서는 330°C의 흡열반응에 따른 첫번째 결합수의 탈수량이 3.2%이고 그 이후의 결합수의 탈수량이 2.7%인 것으로 나타나 후자에 의한 결합수의 함량비에 거의 가깝게 나타난다.

이 열분석의 결과는 전술한 가열실험한 X-선

회절분석의 결과와도 잘 일치되고 있다. 첫번째 결합수의 탈수가 일어날 때까지는 구조의 변화가 나타나지 않고 있는데 이때는 세피오라이트 I형에 해당된다. 두번째 결합수의 탈수반응이 일어나는 약 500°C에서 650°C까지의 온도에서는 구조가 변화된 세피오라이트 II형으로 되고 난 뒤에 일어난 것으로 생각된다. 827°C에서 구조수의 방출이 있고 난 직후에 845°C에 나타나는 발열반응은 엔스타타이트(enstatite)로 변화되었기 때문으로 생각된다.

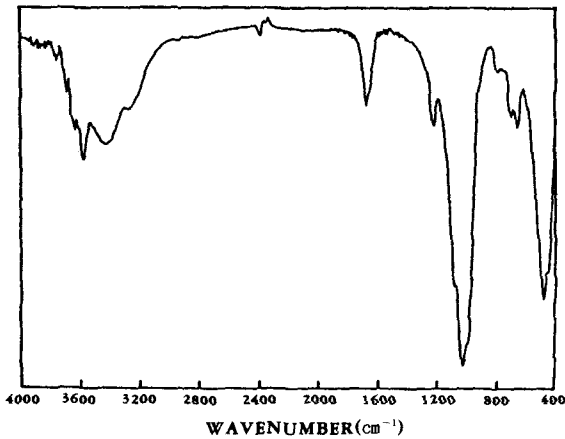


Fig. 6. Infrared absorption spectrum of sepiolite from the Ulsan mine.

적외선분광분석

적외선분광분석은 KBr정제법으로 4,000-400 cm^{-1} 의 영역에 대해 측정했다. 측정기기는 Mattson사제의 FTIR Spectrometer를 사용하였다. 본 시료에 대해 측정한 적외선흡수 스펙트럼을 Fig. 6에 나타낸다. 이들 흡수선의 파수는 종래에 보고된 세피오라이트의 것과 대체로 잘 일치하고 있다(Midgley, 1959; Otsuka et al., 1968). $3,700\text{cm}^{-1}$ 에서 $3,200\text{cm}^{-1}$ 에 걸쳐서 5개의 흡수선이 나타난다. 약 $3,700\text{cm}^{-1}$ 과 $3,600\text{cm}^{-1}$ 에 아주 약한 어깨를 나타내는 흡수선과, $3,570\text{cm}^{-1}$ 의 뚜렷이 강한 흡수선, $3,415\text{cm}^{-1}$ 와 $3,254\text{cm}^{-1}$ 의 폭넓은 흡수선이 나타난다. 이들은 OH영역의 것으로 결합수 및 구조수 등의 물의 상태에 의한 것으로 생각된다. $1,658\text{cm}^{-1}$ 의 흡수선은 H-O-H의 변角振動에 의한 것으로 생각되고, $1,020\text{cm}^{-1}$ 과 474cm^{-1} 의 강한 흡수선은 Si-O의 伸縮 및 변角振動에 의한 흡수에 귀속될 것으로 보인다.

전자현미경 관찰

본 세피오라이트시료에 대한 투과전자현미경에 의한 결정형태의 관찰을 행하였다. 전자현미경은 일본 시네마(島根)대학의 투과전자현미경을 사용하여 200kV의 가속전압으로 관찰하였다. 관찰한 본 시료의 전자현미경 사진은 Fig. 7에 보인다.



Fig. 7. Transmission electron micrograph of sepiolite from the Ulsan mine.

이 사진에서 보듯이 통상의 α -세피오라이트와 같이 섬유상결정 및 그 집합체를 나타내고 있다. 이들 결정의 길이는 최대가 약 $0.7\mu\text{m}$ 정도이나 대부분의 결정들의 길이는 이보다 훨씬 작은 $0.2-0.4\mu\text{m}$ 으로 되어 있다. 이것은 종래의 발표된 α -세피오라이트의 것보다는 다소 짧은 것이다. 결정의 폭은 $0.02-0.03\mu\text{m}$ 으로 되어 통상의 α -세피오라이트보다 약간 폭이 큰 것 같다. Nakai et al. (1984)에 의하면 시료를 아게이트 모르타르에 많이 분쇄한 후에 전자현미경으로 관찰하면 섬유상의 형태가 파괴되어 β -세피오라이트의 형태와 혼동할 수 있는 형태로 된다고 한다. 본 시료도 약간의 분쇄를 한 것을 관찰하였으므로 결정의 길이가 짧게 나타난 것이 아닌가도 생각된다. 이와같이 세피오라이트의 전자현미경관찰에 있어서는 전자처리에 대해 세심한 주의가 필요하다.

성인에 대한 고찰

지금까지 알려진 세피오라이트의 산출상태(Otsuka, 1984)에 대해 정리해보면 다음과 같다.

- (1) 알칼리성 또는 염도가 높은 환경의 湖底 또는 해저퇴적물로서,
- (2) 돌로마이트와 marl(이회암)에 수반하여,
- (3) 사문암중의 변질생성물로서,
- (4) 저온열수용액에서 부터의 직접침전물로서, 또는 열수변질물로서,
- (5) 토양 중에서 산출한다.

이 중에서 대규모의 광상을 형성하는 것은 (1)에 해당되는 것이다. 그러나 우리나라 및 일본에서는 이러한 광상은 없는 것으로 알려지고 있다. 그 이외의 산출상태를 가지는 것에 있어서는 비교적 소규모이고 그 성인에 있어서도 장소에 따라 여러가지로 보고되고 있다.

본 세피오라이트는 사문암체와의 접촉부에서 산출되는 것으로 그 성인은 사문암과 관계가 깊을 것으로 생각된다. 사문암과 관계되는 세피오라이트의 산상 및 성인에 대한 몇 가지 예를 들어 보면 다음과 같다. 일본 福岡縣 吉川村에서 산출하는 세피오라이트는 사문암중에 2-3cm의 맥상으로 결정도는 β -세피오라이트에 해당된다(Muraoka et al., 1958). 이것은 사문암의 절리등의 열극에 지표수(천수)가 침투하여 사문암이 변질되어 형성된 것으로 보고되고 있다. 또 일본 愛媛縣 八幡市에 산출하는 사문암의 열극충진물로서 세피오라이트가 보고된 바 있다(Nakai et al., 1984). 이것은 결정도로 보아 α -세피오라이트에 해당되며 열수용액에서 직접 침전된 것으로 알려져 있다. 이들 이외도 많은 예가 있으나 상기한 것과 같이 상온에서 지표수와 사문암이 반응하여 된 것과 열수용액에서 정출된 것으로 나누어진다. 일반적으로 β -세피오라이트는 저온에서 α -세피오라이트는 고온에서 생성되는 것으로 알려지고 있다. 앞에서 설명한 것과 같이 본 세피오라이트는 α -세피오라이트에 해당되는 것으로 보아서 상온보다는 높은 온도에서 생성된 것으로 생각된다. 또 본 세피오라이트는 사문암과 염기성관입암체와의 접촉부에서 산출되는 것도 성인적으로 의미가 있는 것으로 생각된다. 전술한 바와같이 산출지점에 가까운 백악기 퇴적암과 염기성암체내에서는 여러가지 열수성광물과 석영의 세맥들이 관찰되고 있으므로 이 곳에서도 열수작용이 관여된 것으로 생각된다. 암석의 화학성분상으로 볼 때 세피오라이트의 형성에 필요한 Mg의 기원은 사문암에서 유래된 것으로 생각하는 것이 타당할 것이다. 그러나 세피오라이트는 사문석보다 실리카

의 성분이 더 많으므로 사문석의 분해만으로는 세피오라이트가 형성되기는 어려운 것으로 생각된다. 세피오라이트 산출지점의 인접부에 있는 염기성암체에 많은 석영의 세맥들이 관찰되는 것으로 보아 실리카가 풍부한 열수가 작용된 것으로 추정된다. 그래서 열수가 상승하는 도중에 사문암을 변질시켜 Mg이 용탈되어 열수중에 포함된 실리카성분과 적절히 배합되어 세피오라이트가 침전된 것으로 생각된다. 한편으로 본래의 열수성분이 세피오라이트를 만들기에 충분한 Mg을 가지고 있었다고도 생각할 수도 있다. 이런 경우는 다른 여러 곳에서도 맥상으로 세피오라이트가 산출될 것이나, 그러나 본 지역에서는 사문암체와 염기성암의 접촉부에서만 관찰되고 있으므로 상기의 추정이 더 합리적이라고 생각된다. 세피오라이트 산출지점 주변의 암석들이 많이 파쇄되어 있고 세피오라이트를 배타하는 부분에는 사문암과 염기성암의 각력질암편이 포함되어 있다. 이것은 사문암과 염기성관입체가 형성된 후에 단층운동 등에 의해 파쇄작용 및 열극형성이 일어나고 나서 열수작용이 관여된 것으로 생각된다.

결 언

울산사문석광산에서 산출되는 세피오라이트의 산출상태 및 광물학적 성질에 대해 자세히 설명하였고 그 성인에 관해서도 약간의 고찰을 행하였다. 그 결과 본 세피오라이트는 결정도가 높은 것으로 소위 α -세피오라이트에 해당된다. 여러가지 광물학적 자료들도 일반적인 Mg형의 α -세피오라이트의 것과 잘 부합되며 결정 구조적으로 Brauner와 Preisinger(1956)의 모델에 가깝게 나타났다. 본 세피오라이트의 생성과정에 대해서는 앞으로 더 많은 검토가 있어야 될 것이다. 그러나 사문암과 염기성암의 접촉부에 국한되어 산출되는 것은 성인적으로 의미가 있는 것으로 생각된다. 주변암석의 암상 및 구성광물 등으로 보아 본 세피오라이트는 사문암과 염기성암이 형성되고 난 뒤에 단층 등의 구조적인 운동에 의해 파쇄 혹은 열극형성이 되고 이들 틈을 따라 열수가 상승하면서 사문암과 반응하여 Mg이 풍부한 열수용액으로 되어 이것이 열극에 침전되어 형성된 것으로 생각된다.

세피오라이트는 광물학적 지질학적으로도 흥미가 있는 광물이지만 산업응용적인 측면에 있어서

도 아주 중요한 광물자원인 것이다. 선진외국에 비교해 볼 때 우리 나라에서는 세피오라이트에 관한 연구는 거의 전무한 상태라고 생각된다. 지금부터라도 산업계 및 학계에서 더 많은 관심을 가져나가야 될 것이다.

사사 : 본 연구는 1990년도 한국학술진흥재단의 지방대육성학술연구비에 의해 수행되었음을 밝힌다. 이러한 지원을 해준 한국학술진흥재단에 깊이 감사함을 드린다.

참 고 문 헌

- 최 수용, 황 진연, 김 정진, 이 윤종(1990) 울산사문암체의 광물학적, 지구화학적연구. 지질학회지, 26 (2), 105-118.
- 岡田清藏 (1918) 地質, 25,294, 109.
- Bradly, W. F. (1940) The structural scheme of attapulgite. *Am. Miner.*, 25, 405-410.
- Brauner, K. and Preisinger, A. (1956) Struktur und Entstehung des Sepiolites. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 6, 120-140.
- Brindley, G. W. (1959) X-ray and electron diffraction data for sepiolite. *Am. Miner.*, 44, 495-500.
- Callere, S. and Henin, S. (1961) X-ray identification and crystal structures of clay minerals (edited by Brown, G.). *Mineral. Soc., London*, 325-342.
- Fersman, A. E. (1913) Research on magnesium silicates. *Zap. imp. Akad. Nauk*, 32, 321-430.
- Imai, N., Otsuka, R., Natamura, T. and Inoue, H. (1966) A new occurrence of well-crystallized sepiolite from Kuzu District, Tochigi Prefecture, Central Japan. *J. Clay Sci. Soc. Japan (Nendo Kagaku)*, 6, 30-40 (in Japanese with English abstract).
- Jones, B. F. and Galan, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. *Reviews in Mineralogy*, 19, chap. 16, 631-674.
- Longchambon, H. (1937) Sur certaines caractéristiques de la sépiolite d'Apandandrava (Madagascar) et la formule des sépiolites. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 60, 232-276.
- Martin-Vivaldi, J. L. and Hachi-Ali, P. F. (1970) Differential Thermal Analysis (edited by Mackenzie, R. C.). *Academic Press, New York*, Vol. 1, Chap. 20.
- Midgley, H. (1959) A sepiolite from Mullion, Cornwall. *Clay Miner. Bull.*, 4, 88-93.
- Migeon, G. (1936) Contribution à l'étude de la définition des sépiolites. *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 59, 6-133.
- Muraoka, H., Minato, H., Takano, Y. and Okamoto, Y. (1958) Sepiolite from Yoshikawa-mura, Fukuoka Prefecture. *Jour. Miner. Soc. Japan*, 3, 381-387 (in Japanese with English abstract).
- Nagata, H., Shimoda, S. and Sudo, T. (1974) On dehydration of bound water of sepiolite. *Clays & Clays Miner.*, 22, 285-293.
- Nagy, G. and Bradley, W. F. (1955) The structural scheme of sepiolite. *Am. Miner.*, 40, 885-892.
- Nakai, M., Minagawa, T., Yoshinaga, N. (1984) Occurrence of sepiolite as a fissure-filling in serpentinite. *Jour. Clay Sci. Soc. Japan (Nendo Kagaku)*, 24(1), 12-20 (in Japanese with English abstract).
- Otsuka, R. (1984) Recent problems on sepiolite. *Jour. Clay Sci. Soc. Japan (Nendo Kagaku)*, 24 (4), 137-145 (in Japanese with English abstract).
- Otsuka, R., Hayashi, H. and Shimoda, S. (1968) Infrared absorption spectra of sepiolite and palygorskite. *Memoirs of the School of Science and Engineering, Waseda Univ.*, 32, 13-24.
- Preisinger, A. (1959) X-ray study of the structure of sepiolite. *Clays & Clay Miner.*, 6, 61-67.
- Rogers, L. E. R., Quirk, J. P. and Norrish, K. (1956) Occurrence of an aluminum-sepiolite in a soil having unusual water relationships. *Jour. Soil Sci.*, 7, 177-183.
- Sakamoto, T. (1980) Iron-sepiolite from the Seikan tunnel, Japan. *Jour. Japan Assoc. Miner. Petro. Econ. Geol.*, 75, 164-171.
- Shimoda, S. (1982) So-called beta-sepiolite. *Am. Rep., Inst. Geosci., Univ. Tsukuba*, 8, 97-99.
- Shimosaka, K. and Kawano, M. (1969) Sepiolite from Sangju, Kyongsangbuk-do, Korea. *Jour. Clay Sci. Soc. Japan (Nendo Kagaku)*, 9, 10-18 (in Japanese with English abstract).
- Shimosaka, K. and Wada, T. (1986) Sepiolite. *Chishitsu News, Geol. Surv. Japan*, 385, 6-18 (in

황 진 연

Japanese).
Singer, A. and Galan, E. (1984) Palygorskite-sepiolite. Occurrences, genesis, and uses. Develop-

ments in Sedimentology, 37, Elsevier Sci. Pub. Co., 253-287.