

경남 창녕군 영산지역에서 산출하는 팔리고르스카이트의 광물학적 연구

Mineralogy of Palygorskite from the Yeongsan Area in Kyeongnam, Korea

황진연 (Jin-Yeon Hwang)

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

요약 : 경남 영산지역의 백악기 퇴적암내에 발달된 세맥에서 팔리고르스카이트가 산출되며, 이것은 백색을 띠고 괴혁과 같은 느낌을 나타낸다. 이 팔리고르스카이트 시료에 대해 X-선회절분석, 투과전자현미경 관찰, 시차열분석, 적외선분광분석, 화학분석을 행하여 광물학적 특성을 검토하였다. 이 백색의 세맥은 거의 순수하며 결정도가 좋은 팔리고르스카이트로 구성되어 있다. 이 세맥의 양측면의 모암은 스멕타이트로 변질되어 있다. 투과전자현미경의 관찰결과, 팔리고르스카이트의 형태는 긴 섬유상을 잘 나타낸다. 이를 섬유들의 길이는 0.1미크론에서부터 긴 것은 3 μm 에 까지 다양하다. X-선회절분석의 결과, 사방정계를 기준으로 한 격자정수는 $a=12.726\text{ \AA}$, $b=17.796\text{ \AA}$, $c=5.1666\text{ \AA}$ 으로 구해졌다. 화학분석에 의한 이 팔리고르스카이트의 구조식은 $\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 를 기준으로 하여 $[\text{Si}_{7.93}\text{Al}_{0.07}] (\text{Al}_{1.09}\text{Fe}^{+3}_{0.11}\text{Mg}_{1.96}) \text{Ca}_{0.01}$ 으로 나타났다.

ABSTRACT : The white leather-like palygorskite occurs as a vein in the Cretaceous sedimentary rocks in the Yeongsan area, Kyeongnam, Korea. It has been investigated by means of XRD, TEM, DTA-TG, IR and chemical analyses. The palygorskite vein is composed mostly of well-crystallized palygorskite. The wall rock of the vein is altered to smectite along both sides of the vein. According to TEM observation the palygorskite shows a fibrous habit. The sizes of fibers are quite variable, ranging from 0.1 to 3.0 micron in length. From XRD data, the palygorskite has orthorhombic unit cell with $a=12.726\text{ \AA}$, $b=17.796\text{ \AA}$, $c=5.1666\text{ \AA}$. The chemical formula of the palygorskite was calculated as $[\text{Si}_{7.93}\text{Al}_{0.07}] (\text{Al}_{1.09}\text{Fe}^{+3}_{0.11}\text{Mg}_{1.96}) \text{Ca}_{0.01} \text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$.

서 언

팔리고르스카이트 (palygorskite) 는 세피오라이트 (sepiolite) 와 같이 층상 및 쇄상의 복합구조 (층리본구조 혹은 천널구조) 를 가지는 점토광물의 일종으로, Mg 및 Al을 주성분으로 하는 함수 규산염광물이다. 팔리고르스카이트의 광물명은 1862년에 von Ssafitschenkov에 의해 처음 사용되었으며 이는 처음 발견된 지명인 구소련의 Palygorsk에서 유래되었다 (Jones and Galan, 1988). 팔리고르스카이트와 거의 동의어로 사용되는 아터풀자이트 (attapulgite) 가 있다. 아터풀자

이트의 이름은 Lap-parent (1935) 에 의해 처음으로 사용되었으며, 이는 미국에서 사용된 “attapulgite clay”라는 상업적 광고의 영향으로 이 이름이 널리 알려져 사용되고 있다. 그러나 팔리고르스카이트의 이름이 더 우선적으로 사용되어야 된다고 한다 (Bailey et al., 1971).

팔리고르스카이트는 흡착성, 촉매성, 이온교환성, 콜로이드성 등의 특성을 가지고 있어서 도료, 고무, 니수용점토, 탈색제, 살충제, 촉매제, 석유정제 등 그 용도가 매우 높은 광물이다. 이 광물은 퇴적물 및 퇴적암으로 산출하는 것이 많으며 이러한 산출이 경제성이 있다. 그리고 건조환경의

고토양 및 토양에서 산출하는 경우와 열수변질작용에 의한 소규모의 산출 등이 있다. 우리나라에서는 그 동안 팔리고르스카이트의 산출은 알려지지 않았다. 그러나 최근에 경남 창녕군 영산지역에서 중생대 퇴적암층내에 세맥으로 발달되는 팔리고르스카이트가 발견되었다 (황진연 등, 1994). 따라서 이 논문에서는 영산지역에서 발견된 팔리고르스카이트에 대한 산출상태와 광물학적 특성을 밝히고자 하며 그 성인에 대해서도 약간 검토했다.

연구방법

야외에서 채취한 시료에 대하여 X-선분말회절분석, 화학분석, 시차열분석, 전자현미경관찰, 적외선분광분석 등을 행하여 광물학적 검토를 행하였다. X-선회절분석은 Rigaku사제 Geigerflex 2301을 사용하여 CuK 선으로 Ni-filter를 이용하였다. 측정조건은 전압 30kV, 전류 15 mA, scan speed $2^{\circ} 2 \theta/\text{min}$, 시정수 1sec, slit $1^{\circ} - 0.3 \text{ mm} - 1^{\circ}$ 로 측정하였다. d값의 정밀측정은 scan speed $0.5^{\circ} 2 \theta/\text{min}$, 시정수 2 sec로 행하였다.

주성분의 화학분석은 한국표준과학연구원 부설기초과학지원센터 서울분소의 X-선행광분석기(XRF)에 의해 실시하였다. 시차열분석은 Rigaku사제 Thermoflex Analyzer (DTA-TG)을 사용하여 가열속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다. 적외선분광분석은 KBr정제법으로 $4000\sim400\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 측정했으며, 기기는 Mattson사제 FTIR Spectrometer를 사용했다. 투과전자현미경은 인제대 의과대학의 투과전자현미경을 사용하여 200 kv의 가속전압으로 관찰하였다.

산출상태

경남 창녕군 영산면 일대에는 경상충군에 해당되는 중생대 퇴적암이 넓게 분포하고 있다. 남지읍에서 구마고속국도로 북쪽으로 약 6 km되는 지점에 위치하는 고속도로변에서 중생대 퇴적암층내에 백색의 세맥상으로 팔리고르스카이트가 산출된다. 세맥에 인접한 주변암은 암회색을 띠는

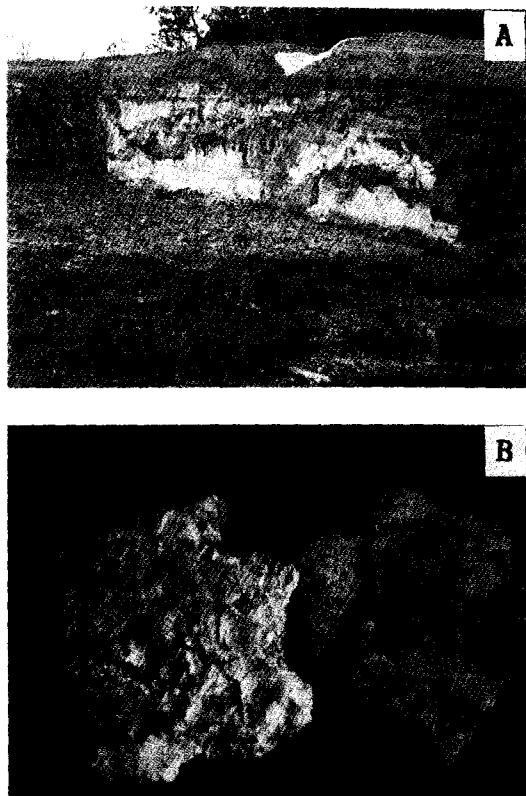


Fig. 1. Outcrop of palygorskite occurrence in vein in the Cretaceous siltstone (A), and a hand specimen of white leather-like palygorskite (B).

실트암으로 되어 있으며 수평에 가까운 층리가 잘 발달되어 있다. 백색의 세맥은 퇴적층리면에 대해서 거의 수직으로 발달하는 절리면을 충진한 형태를 나타낸다 (Fig. 1). 세맥의 폭은 2~4cm 정도이며, 주변암과 쉽게 분리되어 판상으로 채취된다. 이 판상의 시료는 질긴 가죽 같은 느낌을 잘 나타낸다. 이는 "mountain leather"라는 별명과 어울리는 형태로 보인다. 이러한 가죽 같은 느낌을 주는 것 이외에도 부분적으로 백색의 점토상으로 나타나기도 한다.

주변암, 세맥, 변질부 등의 여러 부분에 대해 X-선회절분석을 행하여 구성광물을 조사하였다. 세맥의 중심부에서 약 2~3 cm 두께로 순백색을 나타내는 부분은 괴혁감을 보이며 거의 순수한 팔리고르스카이트로 구성되어 있다. 이 중심의 세맥

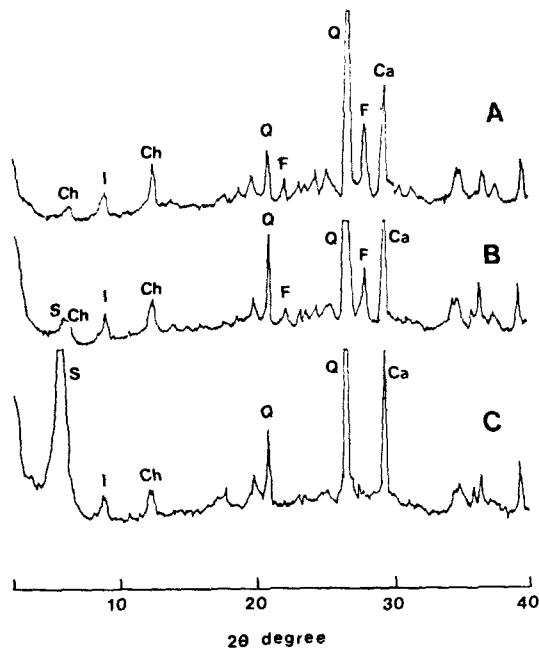


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the wall rocks of palygorskite vein. A, the unaltered siltstone. B, the moderately altered siltstone. C, the altered siltstone in contact with the vein. Q, quartz. F, feldspar. Ch, chlorite. I, illite. S, smectite. Ca, calcite.

에 접하여 부분적으로 백색의 점토상으로 된 부분에는 팔리고르스카이트와 함께 방해석과 스멕타이트가 소량 수반되어 나타난다. 이 부분은 중심부와 뚜렷한 경계가 보이지 않는다. 연속된 백색세맥중 어떤 부분에는 백색 중심부내에 흑색 및 적갈색을 띠는 부분이 틈을 따라 발달되는 경우도 있다. 흑색부분은 방해석, 석영, 스멕타이트 등의 광물이 함유되어 있고, 적갈색 부분은 스멕타이트 및 석영으로 구성되어 있다.

세맥의 양측면부에 접하여 담녹색의 점토가 나타나는데 이 점토는 다량의 스멕타이트로 구성되어 있다. 그리고 세맥의 양측면에 인접하는 주변암석도 수cm의 폭으로 약간 변질되어 나타난다. 이 변질부는 스멕타이트가 다량 함유되며 그외에 녹나석, 일라이트, 석영 및 방해석으로 구성된다. 변질이 않은 주변의 실트암은 단단하며, 석영, 장석, 방해석, 녹나석, 일라이트가 주성분으로 나타

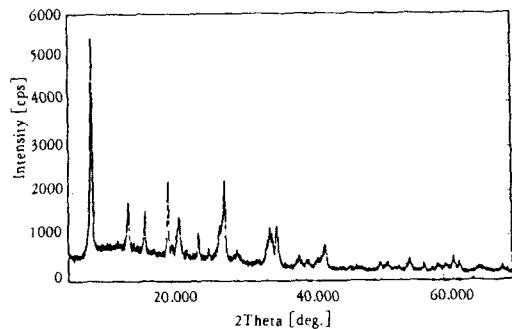


Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern of palygorskite from the Yeongsan area.

난다 (Fig. 2). 변질이 않은 암석과 변질된 암석의 구성광물을 비교해 보면, 세맥에 가깝게 변질이 많이 된 것일수록 스멕타이트의 함량이 증가되며, 대신에 장석의 함량이 감소하는 것이 관찰된다 (Fig. 2). 백색 세맥부의 접촉부에 다량 나타나는 스멕타이트는 X-선회절분석결과 d (060) 값이 1.502 Å으로 이팔면체형에 해당되며 주변암의 성분으로 보아서 몬모릴로나이트에 해당되는 것으로 생각된다.

팔리고르스카이트의 광물학적 특성

X-선회절분석

세맥의 중심부 순백색 부분에 대해 X-선회절분석을 행하여 다른 불순 광물이 포함되지 않는 팔리고르스카이트 시료를 선택하여 이에 대해 광물학적 특성을 검토하였다. 이 시료에 대한 X-선회절선을 Fig. 3에 나타냈다. 이를 대부분의 회절선들은 매우 예리한 형태를 나타내고 분리도 양호하여 결정도가 좋은 것으로 생각된다.

팔리고르스카이트의 구조에 대해서는 크게 사방정계 (Preisinger, 1963; Christ et al., 1969)와 단사정계 (Bradley, 1940; Zvyagin et al., 1963; Christ et al., 1969; Gard and Follet, 1968)의 모델이 제안되고 있다. 최근에 Zoltai (1981)에 의한 특이한 복합구조의 제안을 하였으나 현재 수용되지 못하고 있다 (Jones and Galan, 1988). 이와같이 여러

경남 창녕군 영산지역에서 산출하는 팔리고르스카이트의 광물학적 연구

Table 1. X-ray powder data for palygorskite from the Yeongsan area

hkl	d Å(cal.)	d Å(obs.)	I(obs.)
110	10.35	10.39	100
200	6.363	6.354	21
130	5.377	5.400	18
021	4.468	4.474	34
230	4.339	4.359	2
140	4.199	4.160	16
310	4.126	4.116	14
211	3.913	3.928	2
221	3.656	3.655	12
330	3.450	3.443	3
141	3.258	3.256	9
400	3.181	3.168	34
241	2.979	2.983	3
341	2.639	2.622	4
421	2.592	2.611	6
002	2.583	2.583	11
012	2.557	2.558	8
112	2.506	2.510	14
222	2.311	2.310	3
042	2.234	2.233	2
600	2.121	2.123	5
242	2.108	2.110	8
1,10,1	1.668	1.667	3
622	1.612	1.611	2
590	1.561	1.562	2
413	1.509	1.508	4
063	1.489	1.488	3
3,11,2	1.305	1.305	2
5,12,0	1.281	1.281	2
024	1.278	1.278	2

구조가 제안되고 있으나 아직 확실하게 규명되어 있지 않다.

영산의 팔리고르스카이트 시료에 대한 X-선회 절선의 d값 및 강도는 Christ et al. (1969) 이 제시한 다른 여러 시료의 것과 대부분 잘 일치하는 것으로 나타났으며, 이는 이 시료가 순수한 팔리고르스카이트로 구성되어 있음이 확인되었다. 지금까지 알려진 공통적인 반사지수를 이용하여 사

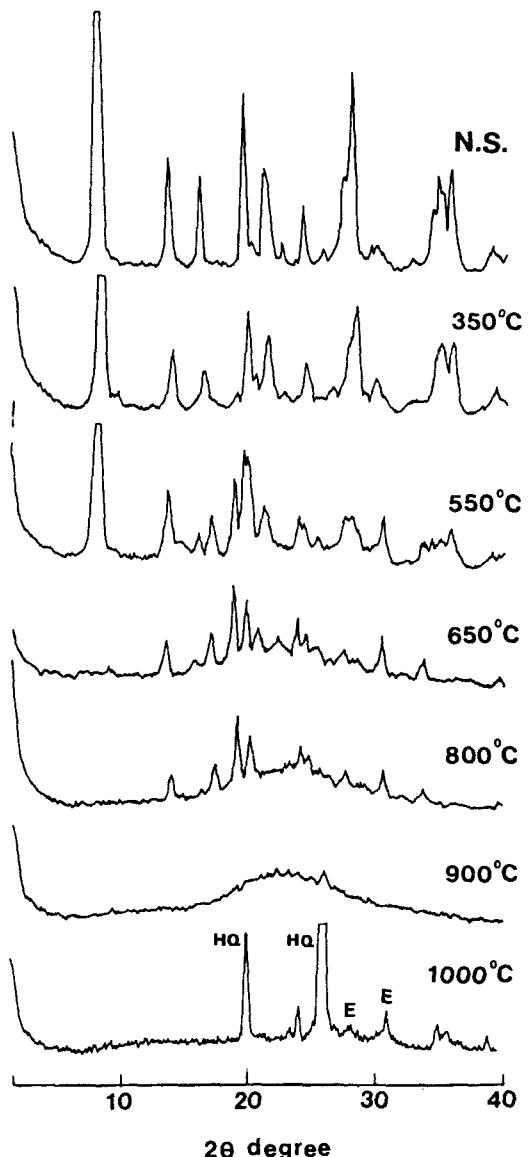


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of palygorskite heated at various temperatures for one hour. NS, natural state; HQ, high-quartz, E, enstatite.

방정계 및 단사정계의 경우에 대해서 격자정수, 계산에 의한 d (cal.) 값, 측정치를 상호 비교 검토하였다. 그 결과 단사정계의 경우가 비교적 오차가 적게 나타났다. 그래서 사방정계를 기준으로 하여 격자정수를 구하였으며, 그 결과치는 $a =$

황 진 연

12.726 \AA , $b = 17.796 \text{ \AA}$, $c = 5.1666 \text{ \AA}$ 으로 나타났다. 이에 대한 계산치와 측정치의 값은 Table 1에 나타낸 바와 같이 비교적 잘 일치한다.

팔리고르스카이트의 가열에 의한 구조의 변화를 관찰하기 위하여 각온도에서 1시간 동안 가열한 후에 X-선회절분석을 행하여 Fig. 4에 나타냈다. 350°C 가열에서는 회절선의 형태적 변화는 거의 나타나지 않았다. 이는 일본 Kuzu산의 팔리고르스카이트가 350°C 가열에 회절선의 강도가 현저히 감소하는 것 (Hayashi et al., 1969) 과는 다른 양상을 나타낸다. 550°C 가열에서는 $2\theta, 18.5^\circ$ 에서 비교적 큰 회절선이 나타나는 등의 형태의 변화가 나타난다. 그리고 (110) 회절선의 d 값이 10.4 \AA 에서 10.1 \AA 로 약간 이동한다. 650°C 가열에서는 (110) 회절선이 소멸되는 등의 회절선의 형태가 크게 변한다. 800°C 가열하에서는 650°C 와 큰 차이 없는 회절형태를 보인다. 900°C 가열하에서는 거의 비정질에 가까운 회절형태를 나타낸다. 1000°C 가열 후에는 고온석영 (High-quartz) 의 회절선이 강하게 나타나고 엔스테타이트 (enstatite) 에 해당되는 회절선도 나타난다. 그리고 아직 식별하지 못한 $2\theta, 24.0^\circ$ 의 회절선이 나타난다.

이상의 결과로 보아 650°C 와 800°C 의 가열에서 나타난 회절형태는 Preisiger (1963)에 의한 팔리고르스카이트의 “anhydride” (無水相)에 해당되는 것으로 생각되며, 550°C 가열 후의 형태는 이러한 무수상으로 되는 되는 중간단계에 해당되는 것으로 보인다. 그리고 900°C 에서 비정질화되는 등의 가열변화는 일반적인 팔리고르스카이트의 거동과 일치한다. 그리고 본 시료는 1000°C 가열하에서는 고온석영 및 엔스테타이트 등으로 전이되는 성질을 나타낸다.

화학분석

팔리고르스카이트 시료에 대한 화학분석의 결과를 Table 2에 나타냈다. SiO_2 는 57.6 %, Al_2O_3 , 12.4 %, MgO 9.5 %으로 이 세 성분이 주성분으로 다량 함유되고 있다. 그외에 약 18 %의 물이 포함되는 특징을 가진다. 팔리고르스카이트에서도 Na , Fe , Mn 의 성분이 많은 몇몇 변종이 보고되어

Table 2. Chemical analyses of palygorskite and its wall rock (siltstone) in the Yeongsan area.

	Palygorskite	Siltstone
SiO_2	57.64	52.37
TiO_2	0.02	0.62
Al_2O_3	12.46	14.77
FeO^*	1.17	6.01
MgO	9.56	4.22
CaO	0.08	7.03
MnO	0.03	0.09
Na_2O	0.00	1.40
K_2O	0.01	3.49
P_2O_5	0.00	0.19
H_2O	18.33	9.39
Total(%)	99.30	99.58

FeO^* , total Fe as Fe_2O_3

있다. 이러한 화학성분으로 보아 특이한 변종에 해당되지는 않고 일반적인 팔리고르스카이트와 대체적으로 비슷한 성분의 함량을 나타낸다. 이 팔리고르스카이트의 화학분석치로부터 $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, $(\text{OH}_2)_2$ 를 기준으로 한 구조식을 만들면 $[\text{Si}_{7.93}\text{Al}_{0.07}]$ $(\text{Al}_{1.94}\text{Fe}^{+3}_{0.11}\text{Mg}_{1.96})\text{Ca}_{0.01}$ 으로 된다. 일반적인 팔리고르스카이트의 구조식에서는 사면체층의 Al 은 팔리고르스카이트가 0.01~0.69의 범위를 가지며 (Weaver and Pollard, 1973), 팔면체층의 전체양이온의 수는 3.76~4.64의 범위를 가지는 것 (Newman and Brown, 1987)으로 알려져 있다. 본 시료는 사면체층의 Al 이 0.07으로 비교적 적은 함량을 나타내는데 이는 Si 가 다른 시료보다 다소 많은 것 때문으로 생각된다. 본 시료의 팔면체층 양이온의 총수는 3.98으로 많은 다른 시료들과 비교해서 거의 중간치인 4.00에에 가깝다.

시차열분석

팔리고르스카이트 시료에 대한 시차열분석의 결과, 87, 208, 435, 560, 900°C 의 5개 흡열반응이 나타났다 (Fig. 5). 87와 208°C 에 나타나는 반응은 흡착수 및 불석수의 탈수에 의한 것으로 보인다. 여기서 87 $^\circ\text{C}$ 의 것은 표면 흡착수와 표면에

경남 창녕군 영산지역에서 산출하는 팔리고르스카이트의 광물학적 연구

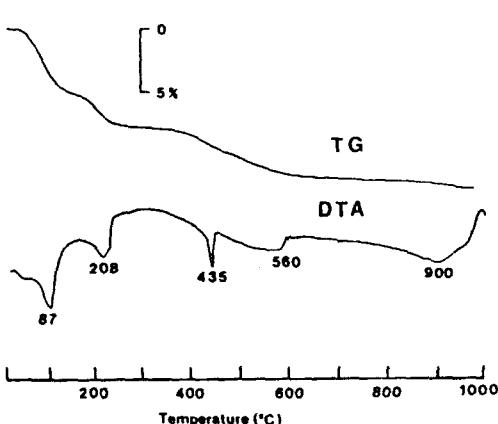


Fig. 5. DTA and TG curves of palygorskite from the Yeongsan area.

가까운 불석수의 일부에 의한 것이고, 208 °C의 것은 탈수가 약간 용이치 않은 불석수에 해당되는 것으로 생각된다. 435 °C의 비교적 강한 흡열반응은 천널내의 결합수의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 560 °C에 폭넓은 흡열반응은 구조수의 탈수에 의한 것으로 보이며, 900 °C의 폭넓은 흡열반응도 결정구조의 파괴 직전에 나타나는 구조수의 탈수에 의한 것으로 생각된다. 이러한 시차열분석 곡선을 전술한 가열실험후 X-선화질분석의 결과와 비교해 보면, 350 °C 이하의 반응은 큰 결정구조의 변화가 없는 탈수 반응인 것을 알 수 있다. 560 °C의 탈수반응은 무수상 (anhydride) 팔리고르스카이트로의 변화를 가져온 것이며, 900 °C의 흡열반응은 무수상 팔리고르스카이트의 구조 파괴를 야기한 탈수거동에 의한 것이다. 900 °C 흡열반응에 이어서 약 1000 °C 부근에 발열반응이 보이는데 이것은 완전한 팔리고르스카이트의 구조파괴에 이은 엔스테타이트 및 고온석영의 전이에 의한 것으로 해석된다.

팔리고르스카이트는 열적 특성에 있어 세피오라이트와 유사한 것으로 알려져 있다 (Hayashi et al., 1969; Martin Vivaldi and Fenoll, 1970; Nagata et al., 1974). 이들에 의하면 시차열분석 곡선을 크게 3부분으로 나눌 수 있다. 즉 300 °C 이하, 300~600 °C, 600 °C 이상이다. 300 °C 이하의 영역에서는 팔리고르스카이트는 약 150 °C와

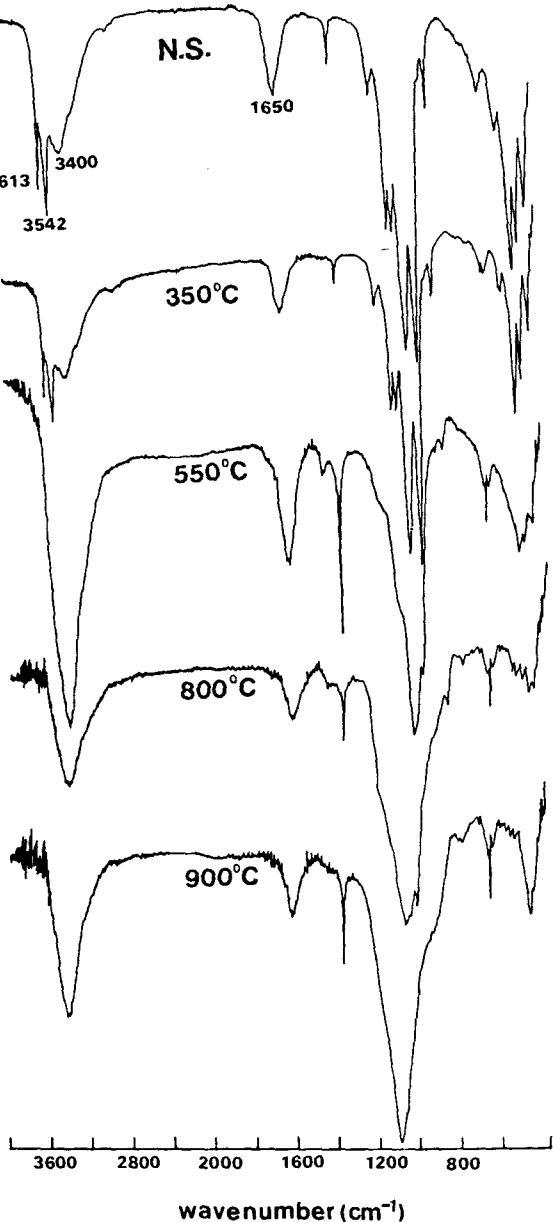


Fig. 6. Infrared absorption spectra of natural and heated palygorskite. N.S., natural state.

280~300 °C의 2개 흡열피크가 나타나는 것으로 알려져 있다. 영산 지역의 시료에서도 이 영역에서 2개의 흡열피크가 나타나며, 그 출현온도는 다소 낮게 나타난다. 전자는 흡착수 및 불석수, 후자는 불석수의 탈수에 의한 것으로 되어 있다. 본

시료의 중량감소곡선 (TG) 은 4단계로 나타난다. 87 °C 흡열반응 후에 가장 큰 중량감소가 나타나고, 그 다음 208 °C 흡열반응 후에 나타난다. 435 °C 반응 후에는 약간 불분명한 중량감소가 보이며, 560 °C 이후에 마지막 중량감소가 나타난다.

결합수의 탈수에 의해 10 Å 회절선의 강도가 감소하고 9.6으로 이동하는 것으로 알려져 있다 (VanScyoc et al., 1979). 본 시료도 550 °C 가열 후에 약 10.1 Å으로 약간 d값이 감소하고 강도도 약간 감소하지만 그 변화량이 매우 적다. 이것은 영산의 팔리고르스카이트가 결정도가 좋은 것과 Si의 함량이 많은 것 등의 성질과 관계가 있을 것으로 생각된다.

적외선분광분석

팔리고르스카이트 시료에 대해 무처리와 함께 여러 온도에서 각 1시간씩 가열한 후의 적외선분광분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 3700~3400 cm⁻¹ 범위에서 아주 샤프한 3613과 3542 cm⁻¹, 다소 폭넓은 3400 cm⁻¹의 3개 흡수선이 뚜렷이 나타난다. 이들은 250와 350 °C 가열에는 거의 변화 없이 같은 형태를 나타내며 550 °C에서 3개의 피크가 3435 cm⁻¹의 한개 피크로 된다. 이는 900 °C 까지 3443 cm⁻¹으로 거의 유사한 형태를 나타낸다. 이들은 OH의 신축진동에 의한 것 (Hayashi et al., 1969) 으로 생각된다. 그리고 1650 cm⁻¹의 뚜렷한 흡수선은 550 °C에 1633 cm⁻¹, 900 °C에 1929 cm⁻¹로 약간 이동한다. 1120~990 cm⁻¹의 범위에서는 무처리에 1120, 1096, 1039, 990 cm⁻¹의 4개의 피크가 뚜렷이 나타난다. 이들도 350 °C의 가열에서는 거의 변화가 없이 나타나며, 550 °C에서 1044 cm⁻¹의 큰 피크와 1100 cm⁻¹ 및 996 cm⁻¹의 작은 피크로 변화되어 나타난다. 이는 650 °C에서 1055와 1024 cm⁻¹의 흡수선으로 되며, 800 °C에는 1081과 1022 cm⁻¹으로 되고, 900 °C에서는 1102 cm⁻¹의 단일 흡수선으로 변화된다. 550 °C 이후에 흡수선의 형태가 다르게 나타나는 것은 X-선회절결과와 같이 무수상 및 비정질화 등의 구조변화가 있기 때문으로 보인다. 즉 흡수선의 형태도 가열에 따른 X-선회절형태의 변화와 비교적

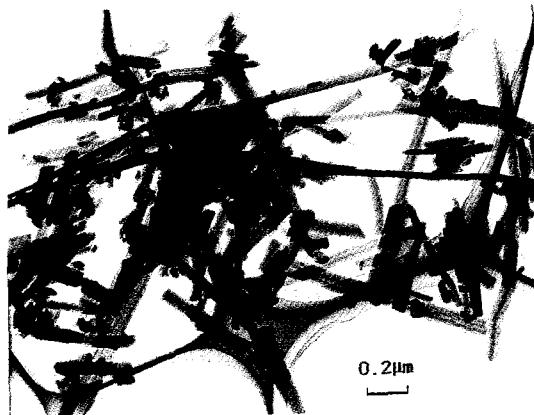


Fig. 7. Transmission electron micrograph of palygorskite from the Yeongsan area. The palygorskite shows a fibrous habit of various sizes in length

잘 일치하여 변한다.

전자현미경 관찰

팔리고르스카이트 시료에 대한 투과전자현미경의 관찰에 의하면 결정의 형태는 모두 가느다란 섬유상으로 나타난다 (Fig. 7). 이를 섬유의 말단은 길이 방향에 거의 수직으로 잘려져 있으며 약간 편편한 lath에 가까운 형태를 보인다. 이들은 서로 뭉쳐져 다발의 형태로도 나타난다. 이를 섬유상 결정의 길이는 0.1 μm 정도의 비교적 짧은 것에서부터 3 μm 정도까지의 긴 것까지 다양하게 나타난다. 그러나 폭은 약 0.04~0.08 μm의 것으로 큰 차이가 없이 나타난다. 짧은 결정들은 시료의 처리과정에서 파괴된 것이 포함될 수도 있을 것으로 생각된다. 이러한 섬유상의 결정형태는 다른 일반적인 팔리고르스카이트와 같다.

고찰

팔리고르스카이트의 산출상태는 세피오라이트와 유사하게 1) 화학적 퇴적물이나 초기속성작용에 의한 변질물로서 내해의 해양퇴적물이나 호성 퇴적물에 산출하는 것과, 2) 화산성 물질의 열수변질작용이 일어나는 외해 (open sea) 의 퇴적물

경남 창녕군 영산지역에서 산출하는 팔리고르스카이트의 광물학적 연구

로서, 3) 건조 내지 반건조 환경의 석회질 토양에서 주로 산출된다 (Callen, 1984). 이러한 산출 이외에 4) 국부적으로 세맥상으로 산출하는 경우도 있다. 일본에서는 고생대 돌로스톤 (dolostone)과 석회질 돌로스톤 암층내에 세맥상으로 팔리고르스카이트가 산출된 것이 보고 되었다 (Minato, 1966; Minato et al., 1969). 그리고 인도에서 현무암과 같은 화성암의 풍화작용에 의해 형성된 팔리고르스카이트도 보고되어 있다 (Siddiqui, 1984). 이상과 같은 산출상태로 볼때 금번에 발견된 팔리고르스카이트는 세맥상으로 산출하는 일본의 것과 유사하다. 일본에 산출하는 세맥상 팔리고르스카이트에 대해서 성인적으로는 1) 열수작용과 2) 천성기원 (supergene) 으로 생각되고 있다 (Imai et al., 1966). 그러나 일본의 것은 주로 돌로마이트질 암석내에서 산출되는 것으로 이 곳 영산지역의 것과 모암이 다르다. 영산지역에서는 팔리고르스카이트의 형성에 좋은 조건이 되는 Mg가 풍부한 돌로마이트질 암석은 분포하고 있지 않다. 이 지역 주변 모암의 화학성분 (Table 2)을 보면 CaO가 약 7%, Fe₂O₃가 약 6%으로 비교적 많고 Mg는 약 4% 정도로 함유되어 있다. 이러한 성분으로 보아 이 암석과 반응하여 형성된 용액만으로 팔리고르스카이트가 형성되었다고 보기 어렵다. 따라서 이 암석을 통과하기 전부터 Mg가 상당량 포함된 용액이 관여한 것으로 생각된다. 그리고 비교적 두꺼운 세맥상의 산출상태, 이 세맥이 순수하고 결정도가 좋은 팔리고르스카이트로 구성되어 있는 점, 세맥의 양측면에서 주변암의 변질부가 나타나는 것 등으로 보아서 이 곳의 팔리고르스카이트는 상온보다는 다소 높은 온도의 용액에서 직접 침전된 것으로 생각된다. 따라서 현재로서는 열수용액에 의해 형성될 것으로 생각된다. 그러나 보다 자세한 성인에 대해서는 더 검토가 필요하다.

결 언

이상의 연구내용을 결론적으로 간추리면 다음과 같다.

1. 경남 영산지역의 백악기 퇴적암층을 가로지

르는 백색의 괴혁감을 주는 세맥상의 물질은 것의 순수한 팔리고르스카이트로 구성되어 있음이 확인되었다.

2. 팔리고르스카이트가 포함된 세맥의 양측 모암부는 스멕타이트 (몬모릴로나이트)로 변질되어 있어 세맥의 형성과 함께 주변 모암의 변질작용도 수반된 것으로 사료된다.

3. 영산지역의 팔리고르스카이트는 X-선회절분석의 결과, 사방정계를 기준으로 할 경우 격자정수는 $a=12.726 \text{ \AA}$, $b=17.796 \text{ \AA}$, $c=5.1666 \text{ \AA}$ 으로 나타났다.

4. 이 팔리고르스카이트에 대해 화학분석치로부터 $\text{O}_{20}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_2$ 를 기준으로 한 구조식은 $[\text{Si}_{7.93}\text{Al}_{0.07}] (\text{Al}_{1.9}\text{Fe}^{+3}_{0.11}\text{Mg}_{1.95}) \text{Ca}_{0.01}$ 으로 구해졌다.

5. 가열실험에서 350 °C까지는 결정구조적인 변화는 거의 보이지 않으며, 550 °C에서는 무수상 (anhydrite palygorskite)의 전이단계를 나타내며, 650와 800 °C에서 무수상이 되며, 900 °C에서 비정질로 되다가 1000 °C가열하에서는 고온석영 및 엔스테타이트가 생성되는 것이 나타났다.

6. 투과전자현미경 관찰에 의한 형태는 모두 가느다란 섬유상의 형태를 나타내며 길이는 0.1에서부터 3 μm 정도의 아주 긴 것까지 다양하게 나타난다. 그러나 폭은 약 0.04~0.08 μm의 것으로 큰 차이가 없이 나타난다.

7. 이 팔리고르스카이트는 열수용액에서 직접 정출되어 형성된 것으로 사료되나 이들의 성인에 대해서는 더 검토가 필요하다.

사 사

본 연구는 1995년도 부산대학교 발전기금의 연구비에 의해 수행되었음을 밝히며 이에 감사를 표한다.

참 고 문 현

- 황진연, 김재영, 장명익 (1994) 경남 창녕군 영산에서 발견된 palygorskite의 산상 및 특성. 한국광물학회 학술회의 요약문, p. 18.
Bailey, S.W., Brindley, G.W., Johns, W.D., Martin, R.

황 진 연

- T. and Ross, M. (1971) Clay minerals Soc. Report of Nomenclature Committee 1969-1970. CCM, 19, 132-133.
- Bradley, W.F. (1940) The structural scheme of attapulgite. Am. Mineral., 25, 405-410.
- Callen, R.A. (1984) Clays of the palygorskite and sepiolite group: depositional environment, age and distribution. In: A. Singer and E. Galan, eds., Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, 1-37.
- Christ, C.L., Hathaway, J.C., Hostetler, P.B. and Shepard, A.O. (1969) Palygorskite: New X-ray data. Am. Mineral., 54, 198-205.
- Gard, J.A. and Follet, E.A. (1968) A structure scheme for palygorskite. Clay Minerals, 7, 367-369.
- Hayashi, H., Otsuka, R. and Imai, N. (1969) Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. Am. Mineral., 53, 1613-1624.
- Imai, N., Otsuka, R., Nakamura, T. and Inoue, H. (1966) A new occurrence of well-crystallized sepiolite from the Kuzu district, Tochigi Prefecture, Central Japan (in Japanese with English abstract). Jour. Clay Sci. Soc. Japan, 6, 30-40.
- Jones, B.F. and Galan, E. (1988) Sepiolite and palygorskite. Reviews in mineralogy, Vol. 19, Miner. Soc. Am., 631-674.
- Lapparent, J. De (1935) Sur un constituant essentiel des terres a foulon. C. R. Acad. Sci., Paris, 201, 481-482.
- Martin Vivaldi, J.L. and Fenoll, P. (1970) Palygorskites and sepiolites (Hormites). In: R. C. Mackenzie, ed. Differential Thermal Analysis. Academic press, London, I, 553-573.
- Minato, H. (1966) Palygorskite from Hanezuru, Kuzu, Tochigi Prefecture, Japan (in Japanese with English abstract). Jour. Clay Sci. Soc. Japan, 6, 22-28.
- Minato, H., Imai, N. and Otsuka, R. (1969) Palygorskite from Ogano mine, Tochigi Prefecture, (in Japanese with English abstract). Jour. Japanese Assoc. Miner. Petrolog. Econ. Geol., 61, 125-139.
- Nagata, H., Shimoda, S. and Sudo, T. (1974) On dehydation of bound water of sepiolite. CCM, 22, 285-293.
- Newman, A.C. and Brown, G. (1987) The chemical constitution of clays. In: A.C.D. Newman, ed., Chemistry of Clays and Clay Minerals. Mineral. Soc., London, 1-128.
- Preisinger, A. (1963) Sepiolite and related compounds: Its stability and application. CCM, 10, 365-371.
- Siddiqui, M.H.K. (1984) Occurrence of palygorskite in the Deccan Trap Formation in India. In: A. Singer and E. Galan, eds., Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Developments in Sedimentology 37, Elsevier, Amsterdam, 243-250.
- Van Scyoc, G.E., Serna, C. and Ahlrichs, J.L. (1979) Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. Am. Mineral., 64, 216-223.
- Weave, C.E. and Pollard, L. (1973) The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam, 213p.
- Zoltai, T. (1981) Amphibole asbestos mineralogy. In: D.R. Veblen, ed., Amphiboles and Other Hydrous Pyroboles. Review in Mineralogy, vol. 9a. Mineral. Soc. Am., 237-278.
- Zvyagin, B.B., Mishchenko, K.S. and Shitov, V.A. (1963) Electron diffraction data on the structures of sepiolite and palygorskite. Soviet Phys. Crystallogr., 8, 148-153.