

## 벤토나이트의 풍화에 따른 점토광물의 상전이 및 광물특성

### Characteristics and Phase Transition of Clay Minerals as the Results of Bentonite Weathering

노진환 (Jin Hwan Noh)<sup>1</sup> · 이석훈 (Seok-Hoon Lee)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>강원대학교 지구과학부

(School of Earth Science, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea, E-mail: jhnoh@kangwon.ac.kr)

<sup>2</sup>한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부

(Division of Analysis & Measurement, Korea Basic Science Institute, Daejeon 305-600, Korea)

**요약:** 국내의 제3기층 지역에 부존되는 벤토나이트 광상들 중에서 간혹 풍화된 벤토나이트가 완만한 구릉상에 자연적으로 노출된 지표면을 따라 대략 50 cm 이내의 두께를 이루며 분포한다. 풍화된 벤토나이트에는 몬모릴로나이트 외에 7 Å형 할로이사이트가 수반되고 그 하부에 인접하는 벤토나이트에 비해서 상대적으로 원암의 광물성분이 거의 잔류되지 않는 점토광물 위주의 광물조성을 보인다. 전자현미경 하에서 몬모릴로나이트와 할로이사이트는 서로 혼재되기보다는 따로 구획되어 분리된 상태로 산출되는 경향이 있다. 몬모릴로나이트의 엽편상 결정형의 테두리가 다소 변형되어 무딘 편상 결정형의 양상을 보인다. 할로이사이트는 0.3 μm 내외의 폭과 2 μm 이내의 길이를 갖는 침상 내지 관상의 결정형을 이루고 흔히 다발형태의 집합체를 형성한다. 전자현미경 관찰을 통한 이들의 미세적 조직 및 산출 관계에 대한 해석에 의하면, 몬모릴로나이트에서 할로이사이트로의 상전이는 혼합층상 구조형 (M/H)과 같은 이들의 중간형 점토광물상을 거치지 않는 형식으로 이루어진 것으로 판단된다. 또한 몬모릴로나이트로부터 할로이사이트로의 변질반응은 산화조건에서 용해 및 침전 반응형식으로 진행되었던 것으로 해석된다. 이 풍화변질 과정에서 SiO<sub>2</sub>를 비롯하여 Na, K 및 Ca과 같은 화학성분들이 심하게 용탈되어 많은 용해공극이 형성되었고, 상대적으로 잔류·농집된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe에 의해서 할로이사이트의 생성여건이 조성되었던 것으로 해석된다.

**주요어:** 벤토나이트, 풍화, 몬모릴로나이트, 할로이사이트, 상전이, 용탈, 용해공극

**ABSTRACT:** Weathered bentonites occur as surficial alterations of some domestic bentonite deposits in the Tertiary formations, with the thickness of less than about 50 cm, along naturally-formed weathering surface with slopping in gentle. 7 Å-halloysite was found together with montmorillonite in the weathered bentonite. Compared to normal bentonite, the weathered one is generally more clay-rich and contains little amounts of original rock-forming minerals and residues. In the electron microscopy, fine-scale occurrence of the clay minerals tends to be somewhat discrete and segregated rather than closely associated. A curled margin of montmorillonite lamella is deformed to become obtuse in the weathered bentonite. Halloysite occurs as acicular to tubular crystals with the length of less than 2 μm and the width of about 0.3 μm, which commonly forms bundle-shaped aggregates. Electron microscopic observations on the fine-scale occurrence and texture of the weathered bentonites indicate that the clay mineral transition from montmorillonite to halloysite has undergone without accompanying any intermediate phases of both clay minerals such

as a mixed-layered type (M/H). The alteration reaction between these two clay minerals probably took place in the form of dissolution and precipitation mechanism in oxidation condition. An intense chemical leaching of  $\text{SiO}_2$ , Na, K and Ca might occur during the alteration reaction, forming a lot of dissolution cavity and residual concentration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Fe, relatively. As the result of the chemical change, a favorable condition for halloysite formation seemed to be provided.

**Key words** : bentonite, weathering, montmorillonite, halloysite, phase transition, chemical leaching, dissolution cavity

## 서 언

스멕타이트 (smectite) 계열의 점토광물이 유용광물을 이루는 점토상 광석인 벤토나이트 (bentonite)에서, 간혹 고령토 광물 (kaolin mineral: kaolinite 또는 halloysite)이 수반되는 것은 벤토나이트의 성인 및 광물특성과 관련된 매우 흥미로운 양상으로 알려져 있다 (Grim and Güven, 1978). 일본 학자들은 일찍이 1960년대부터 이 같은 고령토 광물의 존재에 대해서 벤토나이트의 풍화변질에 의한 결과로 해석하였다 (Sudo and Shimoda, 1978). 그러나 이들의 성인적 해석은 대부분 벤토나이트의 산출상태나 지화학적 자료에 의거한 것으로, 스멕타이트와 고령토 광물 사이의 상전이 과정에 대한 실증적 자료의 도출과 해석이 다소 미흡했던 것으로 여겨진다.

일반적으로 벤토나이트는 화산쇄설성 암석 (pyroclastic rock)의 속성작용이나 열수작용에 의한 변질산물이라는 것은 잘 알려져 있다. 그렇지만, Grim and Güven (1978)이 지적한 바와 같이, 화산유리질 성분의 변질과정, 즉 벤토나이트의 형성과정에서 스멕타이트가 아닌 고령토 광물의 직접적인 생성은 광물생성 관계로 보아 설명되기 어려운 사안이다. 이 같은 고령토 광물은 벤토나이트 형성 이후에 이루어진 변질작용, 즉 풍화작용의 산물이라는 점에 대해서는 이론의 여지가 없는 것으로 보인다. 따라서 벤토나이트의 풍화과정에서 할로사이트같은 고령토 광물이 스멕타이트로부터 2차적으로 생성되는 과정과 기작에 대한 실증적 자료의 도출과 해석이 벤토나이트의 풍화와 관련된 문제의 핵심이 될 것이다.

이 같은 관점에서 필자들은 최근에 국내산 벤토나이트에서 처음으로 발견된 할로사이트에 대한 광물생성학적 연구결과를 소개하고 논

의하고자 한다. 즉, 풍화된 벤토나이트에서의 점토광물의 산출상태와 미시적 공생관계, 조직 및 상전이 양상 등과 관련된 광물학적 특성을 밝히고자 한다.

## 연구방법 및 실험조건

이 연구의 각종 분석 및 실험 과정에서 벤토나이트 시료의 천연상태를 유지하고 그 조건을 균일화하기 위하여, 야외에서 채취된 시료들을  $40^\circ\text{C}$  이하의 온도 조건에서 24시간 건조시킨 후에 플라스틱 용기에 밀폐시켜 보관하였다. 단, 주사전자현미경 (SEM) 관찰용 시료는 가열 처리에 의한 조직적 변형을 우려해서 실온에서 자연적으로 건조시켜 준비하였다.

벤토나이트의 광물조성을 파악하기 위해서 X-선회절 (XRD) 분석을 시행하였다. X-선회절 분석은  $\text{CuK}\alpha$ 의 X-선을 사용하여  $3\sim 80^\circ$ 의  $2\theta$  범위에서  $0.04^\circ/\text{min}$ 의 조건으로 실험하였다. 스멕타이트의 격자팽창 양상을 통한 정밀감정을 위해서, 건조된 시료를 밀폐된 용기 내에서 에틸렌글리콜 (ethylene glycol)로  $60^\circ\text{C}$ 의 조건에서 12시간 처리하여 (glycolation) X-선회절 분석을 하였다. 벤토나이트의 열적특성과 정밀감정을 위해서 시차열분석 (DTA-TGA)을 분당  $10^\circ\text{C}$ 의 승온율 조건과 공기 중에서  $800^\circ\text{C}$ 까지 가열하는 방식으로 시행하였다. 이 실험에서는 실온에서 일주일 이상 자연적으로 건조시킨 후에 시료를 200 mesh 이하의 입도로 체가름된 시료를 사용하였다. 벤토나이트의 주요원소들의 화학조성을 구하기 위해서 기초과학연구원 구원에 의뢰하여 X-선형광 (XRF) 분석법으로 분석하였다.

벤토나이트의 광물조성과 미시적 산출상태 및 조직을 파악하기 위해서 주사전자현미경 관찰을 하였다. 이 과정에서 벤토나이트를 구성하

는 극미립 광물들의 감정은 결정형의 관찰과 파장분산형 분광기 (WDS)에 의한 반정량적 화학분석을 통해서 이루어졌다. 전자현미경 하에서 벤토나이트의 미세 조직을 관찰하기 위해서, 자연상태에서 건조한 시료에 점성이 낮은 에폭시 수지를 주입하여 진공상태에서 이를 동안 경화시켰다. 이 같이 경화시킨 시료를 절단하여 박편을 제작하였으며, 1/4  $\mu\text{m}$  크기의 다이아몬드 연마제를 이용하여 연마박편을 제작하였다. 후방산란전자현미경 (BSE) 관찰 및 광물의 특정 위치에 대한 화학조성 분석에는 전자현미분석기 (EPMA: Cameca model SX-51)를 이용하였다. 미세조직 관찰은 15 keV, 20 nA에서 실시하였으나, 화학분석은 시료의 손상을 최소한으로 줄이기 위해 15 keV, 5 nA에서 실시하였다. 투과전자현미경 (TEM: Carl Zeiss model EM 912) 관찰을 위한 시편은 2  $\mu\text{m}$  이하의 크

기로 분리한 분말시료를 이용하였다. 분리된 시료를 점성이 낮은 에폭시와 충분히 섞은 후에, 원심분리기로 농집시킨 상태로 고정시켰다. 일정한 방향으로 배열 집적된 점토광물을 초박절편기 (microtome)로 약 40 nm 두께로 절단하여 시편을 제작하였다.

#### 벤토나이트의 산출상태와 풍화양상

국내산 벤토나이트는 대부분 제 3기의 육성층군인 양북층군의 퇴적 기원 응회질 암층의 층군에 규제된 양상으로 부존된다. 대부분 속성작용에 의해서 생성되었지만, 일부 지역의 광체들은 열수변질에 의한 영향도 일부 받은 것으로 알려져 있다(Noh, 1984, 1985; 문희수, 1986; 황진연·박성완, 1992; 노진환·오성진, 1994). 지역적으로 벤토나이트는 경북 영일, 감포 및

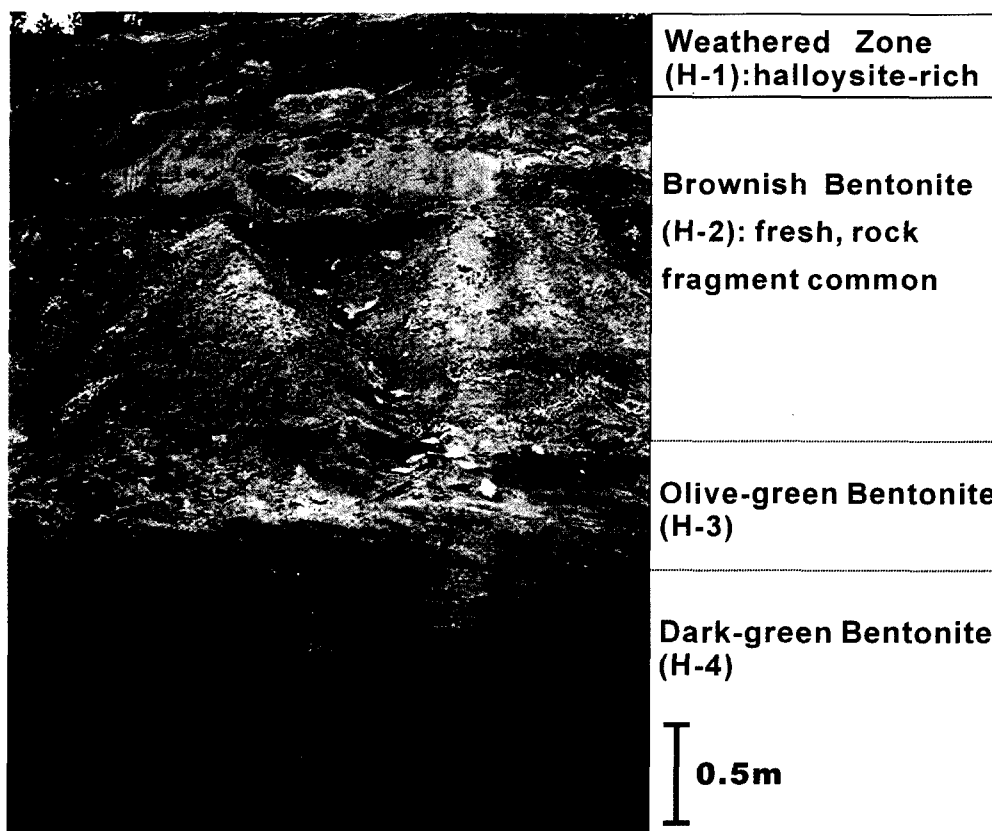


Fig. 1. A typical field occurrence of bentonite illustrating the alteration mode of andesitic lapilli tuffs controlled by lithologic boundary and weathering surface in the Hasea area.

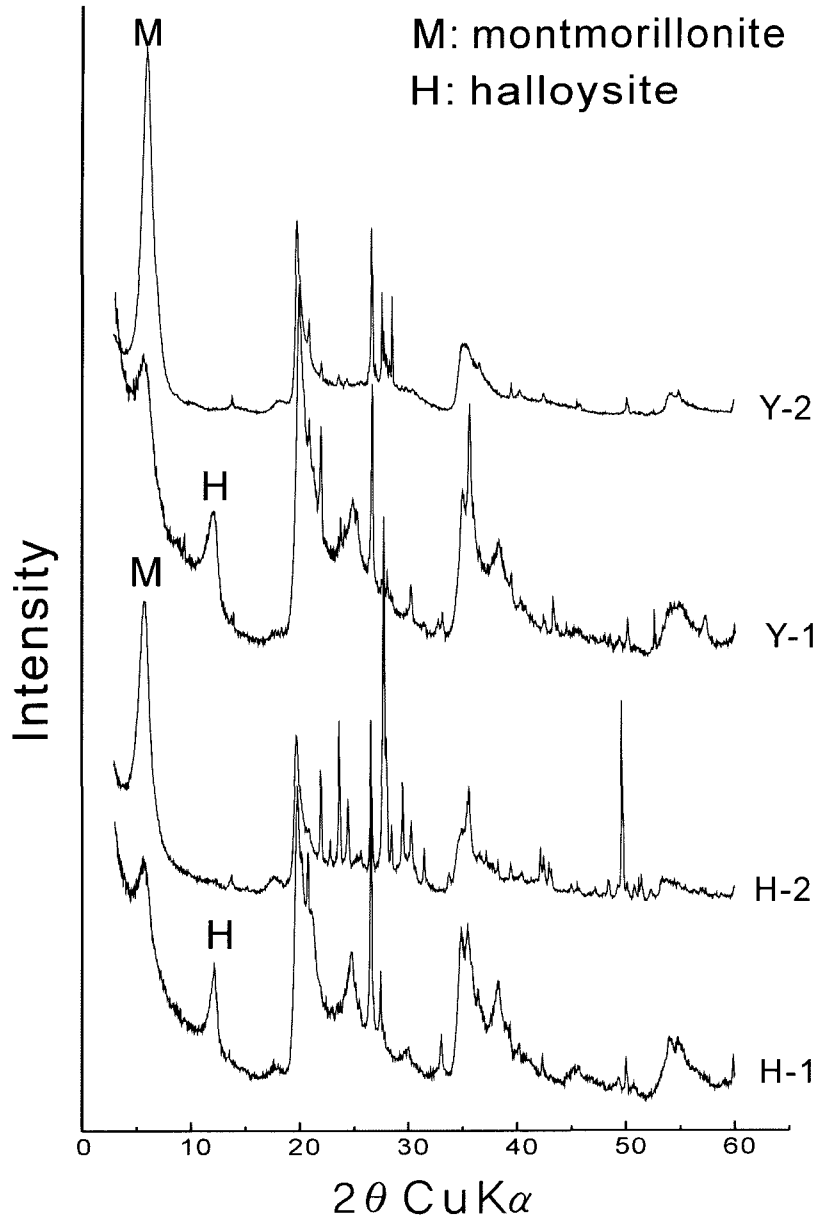


Fig. 2. XRD patterns of some bentonites and their weathered types: Y-1, H-1: weathered bentonites, Y-2, H-2: normal bentonites.

하서 지역 부근에서 대부분 박층 (1~3 m)을 이루며 층상이나 렌즈상으로 분포한다. 영일 지역의 벤토나이트 광상은 늪대리응회암층, 상하부 함탄층 및 현무암질응회암층에서 제올라이트 (zeolite)와 함께 산출된다. 대부분 경제성 없는 소규모 광체 (두께 1 m 미만)를 이루고, 소위 '제올라이트질 벤토나이트 (zeolitic bentonite)'라

고 불리어질 정도로 제올라이트 광물 (대개 clinoptilolite)을 불순물로서 흔히 함유하는 것이 특징이다. 감포 지역은 감포역암층 내의 염기성 응회암 층에서 소규모로 산출된다. 경제성 있는 벤토나이트 광상은 주로 하서 지역에 집중적으로 분포된다. 주로 효동리화산암체 주변의 염기성 응회암층 (하서리응회암층)을 따라 광체

가 부존된다. 국내산 벤토나이트들은 대부분 Ca-형 벤토나이트를 이루고 흔히 제올라이트와 함께 부존되는 산출상의 특징을 보인다. 이는 우리나라 제 3기 화산쇄설성 퇴적암류들이 비알칼리 계열의 화산활동 (subalkaline volcanism)의 분화 산물이고 벤토나이트의 생성과정이 주로 원암의 조성에 규제되는 속성변질에 의해서 이루어지기 때문인 것으로 알려져 있다 (Noh, 1984, 1985).

부분적으로 고령토화된 벤토나이트는 영일 지역과 하서 지역의 일부 광장에서 발견된다. 벤토나이트의 광체가 지표에 자연적으로 노출된 광장에서, 지표면을 따라 10~50 cm 정도의 두께를 이루며 산출되는 것이 특징이다(Fig. 1). 완만한 구릉을 이루는 자연적 노출지에 풍화·잔적된 양상으로 산출된다. 하부의 신선한 벤토나이트와는 경계가 뚜렷치 않고 상대적으로 밝은 색조를 이루지만, 경우에 따라 부식된 식생으로부터 유래된 유기물의 영향으로 더 어두운 색조를 보이기도 한다. 그러나 벤토나이트의 풍화양상은 광산 개발이 이루어져서 인위적으로 노출된 채굴적에서는 찾아보기 어렵다. 이 같은 산출상태를 보이는 고령토질 벤토나이트는 그동안 국내에서는 보고되지 않았던 것으로서, 학술적으로 중요할 뿐만 아니라 벤토나이트의 품위와 품질이 관여되는 응용 측면에서도 시사하는 바가 크다.

#### 점토광물상 및 광물조성

하서 지역의 현무암질 응회암 기원의 일부 Fe이 풍부한 벤토나이트에서 드물게 논트로나이트 (nontronite)가 산출되기도 하지만, 대부분의 국내산 벤토나이트들은 몬모릴로나이트 (monmorillonite)의 단일 광물상을 이루는 것으로 알려져 있다 (Noh, 1984; 문희수, 1986; 황진연·박성완, 1992; 노진환·오성진, 1994). 이에 비해서 고령토질 벤토나이트들은 몬모릴로나이트 외에 할로이사이트가 수반되는 것이 특징이다.

국내 벤토나이트 광상의 지표부에서 채취된 시료들을 X-선회절 분석한 결과, 영일 및 하서 지역의 벤토나이트 시료들 (Y-1와 H-1)에서 몬모릴로나이트 이외에 고령석군 (kaolinite group) 점토광물인 7 Å형 할로이사이트의 회절선이 검출되었다(Fig. 2). 에칠렌글리콜 처리를 통한

저면 (basal plane) 격자팽창성에 의한 감정결과에 따르면, 이 벤토나이트에 함유되는 점토광물들은 혼합층상 (mixed-layered) 구조형은 아니고, 별개로 혼재되어 있는 것으로 판단된다 (Fig. 3). 왜냐하면 전형적인 몬모릴로나이트에 해당되는 저면격자 (basal spacing)의 팽창성, 즉 (001) 회절선의 변이 (14 Å → 16.4~17.0 Å)와 더불어 (002) 회절선 (8.2~8.4 Å)이 새롭게 검출되었기 때문이다. 또한 7.2 Å의 값을 갖는 할로이사이트의 저면격자 (001) 회절선은 별다른 변화 없이 그대로 잔존된다는 사실도 위와 같은 해석을 뒷받침하는 것으로 볼 수 있다.

주사전자현미경 (SEM) 하에서 고령토질 벤토나이트는 몬모릴로나이트와 할로이사이트의 결정질 집합체를 이룬다(Fig. 4). 몬모릴로나이트는 다른 신선한 벤토나이트의 경우보다 대체로 그 입도가 낮아지고 결정편의 만곡 정도도 덜한 것이 특징이다. 이에 비해서 할로이사이트는 침상 내지 기다란 관상의 결정형을 취하며, 대부분 몬모릴로나이트와 혼재되기는 하지만 별개의 결정체를 이룬다.

이 같은 감정 결과는 이들에 대한 시차열분석 (DTA) 및 화학분석 자료에 의해서도 확인된다(Fig. 5, Table 1, 2). 벤토나이트의 시차열분석 결과에 의하면, 알려진 바와 같이 대부분 Ca-형 벤토나이트 (소위 "Cheto-type")의 열적 거동을 보이는 것으로 분석된다. 이는 구조적 층간의 2가 양이온 (즉, Ca)의 존재에 의한 80~200°C 범위에서의 이중적인 흡열 반응대의 형성과 TG 분석 곡선상에서 측정되는 18 wt% 전후의 층간수 이탈 양상에 의해서 확인된다 (Fig. 5). 이에 비해서 할로이사이트를 함유하는 벤토나이트들은 500°C 부근에서의 예리한 흡열 반응대를 수반하는 것이 특징이다. 이는 할로이사이트 구조 단위에 의한 것으로 통상의 Ca-형 몬모릴로나이트에서는 찾아보기 어려운 양상이다. TG 분석곡선 상에서도 역시 OH기 이탈 과정 (500°C 부근)에서 이들이 다른 Ca-형 벤토나이트에 비해서 훨씬 많은 양의 중량 감소량을 보인다는 사실을 인지할 수 있다.

고령토질 벤토나이트는 이 점토광물들 (즉, 몬모릴로나이트와 할로이사이트) 외의 다른 불순광물들의 함유도가 낮은 것이 특징이다. 약간의 석영을 수반하지만, 전형적인 벤토나이트에 흔히 수반되는 장석류 광물들이 거의 함유되지

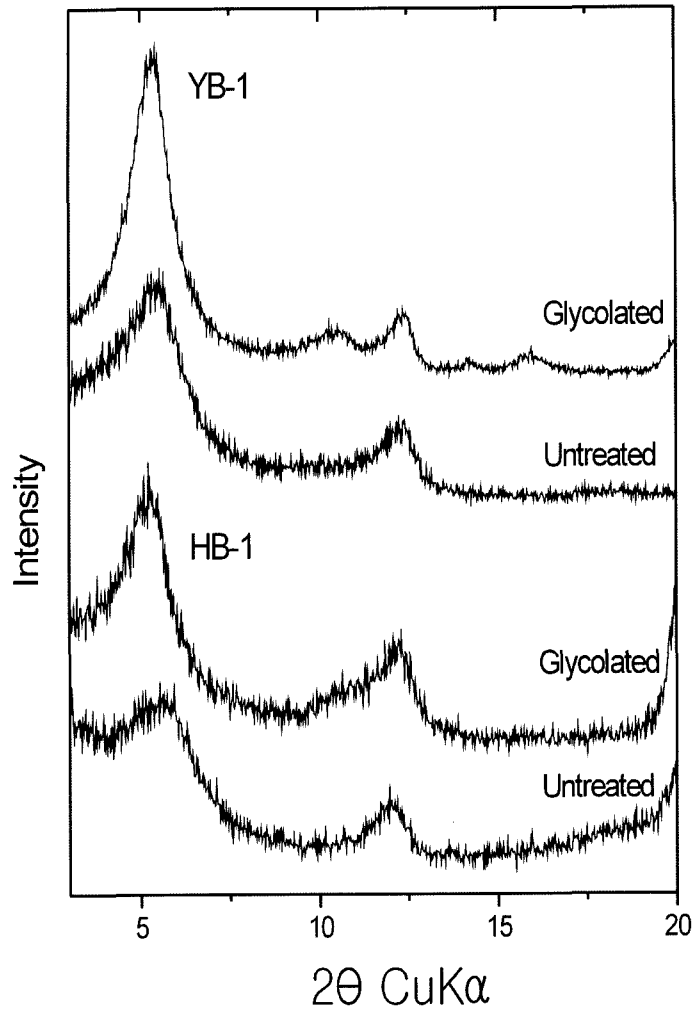


Fig. 3. XRD patterns of clay minerals and their glycolated samples separated from the weathered bentonites.

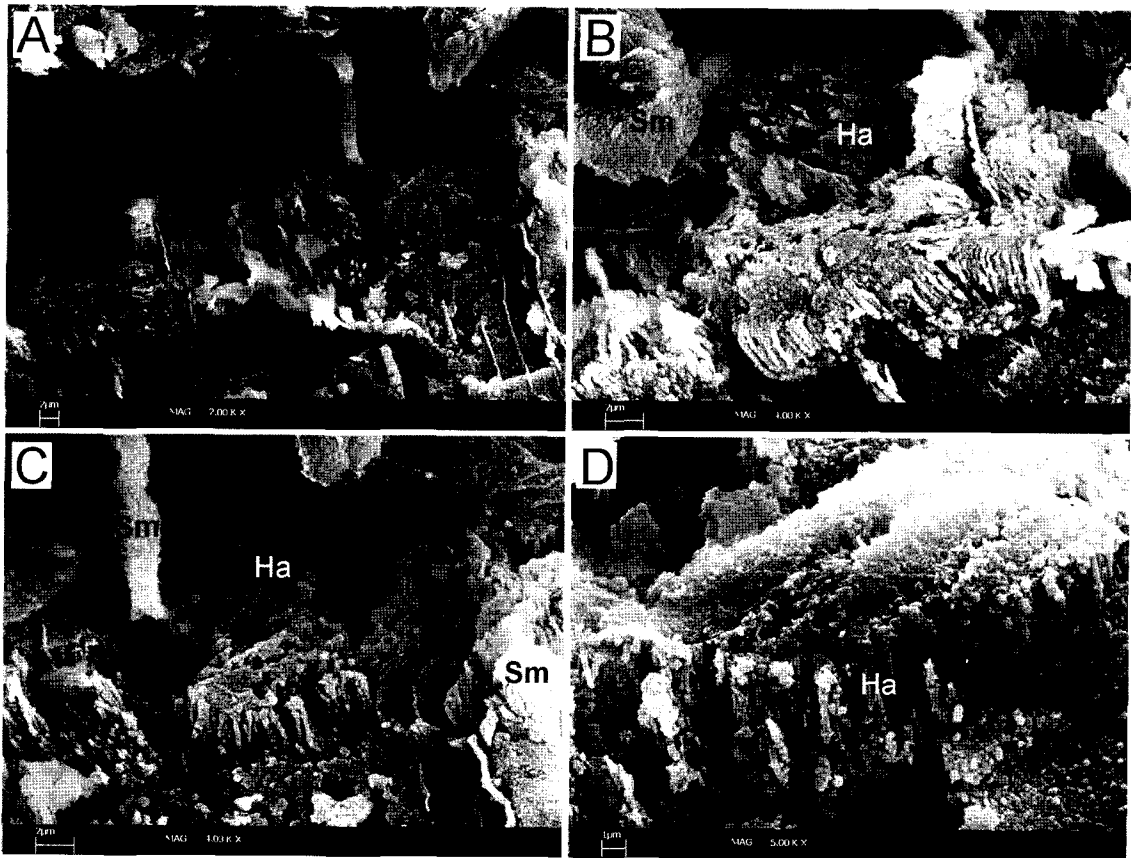
않는다. 이는 벤토나이트 형성 이후에 야기되었던 고령토 변질과정에서 잔류된 장석들이 할로이사이트 생성에 모두 소모되었기 때문인 것으로 여겨진다. 고령토질 벤토나이트 시료들은 다른 시료들 보다 월등히 낮은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  함유비를 보인다. 이는 화학조성상 스�멕타이트보다 Al을 훨씬 많이 함유하는 할로이사이트의 존재에 기인하는 것으로 해석될 수 있다.

또한 고령토질 벤토나이트는 다른 일반적인 Ca-형 벤토나이트들과 비교해서 벤토나이트 특유의 특성인 양이온치환능 (CEC)과 팽윤도 (swelling property)가 현저히 저하되는 성향을

보인다.

#### 점토광물의 미시적 조직과 상전이 양상

주사전자현미경 하에서 고령토질 벤토나이트는 관상 (tubular)의 할로이사이트와 엽편상 (lamellar)의 몬모릴로나이트가 다발 형태의 집합체를 이루며 산출되는 양상을 보인다. 대개  $2\ \mu\text{m}$  이내의 길이와  $0.3\ \mu\text{m}$  내외의 폭을 갖는 할로이사이트 결정들은 결보기에는 침상 내지 섬유상 결정형을 보이며 일정한 방향으로 편향되어 성장된 양상을 나타낸다(Fig. 6). 몬모릴로나이트



**Fig. 4.** Scanning electron micrographs showing the mode of fine-scale occurrence of halloysite and smectite. (A), (B), (C) Halloysite tubes growing outward from smectite surface to dissolved cavity; (D) Bundle of tubular halloysites and fine-grained halloysite tubes in the surface of smectite.

와 할로이사이트는 서로 혼재되지 않고 다소 구획되는 경향을 보인다. 그러나 10,000배 이상으로 확대된 주사전자현미경 하에서는 몬모릴로나이트의 만곡된 엽상 결정형의 가장자리가 점차적으로 무더지면서 침상 내지 장관상(長管狀)의 할로이사이트로 변화되는 과정이 관찰된다(Fig. 6). 이러한 산출조직은 몬모릴로나이트의 용해작용에 이어 그 가장자리를 따라 할로이사이트가 형성되었음을 나타낸다. 또한 몬모릴로나이트에서 할로이사이트로의 상전이가 이들간의 혼합층상 구조형(즉, montmorillonite/halloysite)의 개입을 수반하지 않는 형식으로 이루어진다는 사실을 강하게 시사한다.

풍화된 벤토나이트에서 흔히 사장석들이 완전히 용해되어 장방형의 가상을 이루며 공간을 형성한다. 여기에 잔류된 몬모릴로나이트는 그

가장자리가 불규칙한 용해조직을 보이기 때문에, 자철석 등의 변질되지 않은 광물들의 깨끗한 경계 면과 잘 대비된다(Fig. 7A). BSE 영상에서 산점상의 몬모릴로나이트 집합체 부분과 대부분 일정한 폭으로 굴곡된 형태를 이루는 할로이사이트 집합체의 구획된 풍화기원 특유의 산출양상이 잘 관찰된다(Fig. 7). 일반적으로 몬모릴로나이트가 할로이사이트로 변질되는 과정에서 많은 용해공극(dissolution cavity)이 수반되는 것이 특징이다. 이는 이 점토광물들간의 상전이 반응이 용해 및 침전(dissolution and precipitation) 형식으로 이루어졌음을 강하게 시사한다. 그러나 화강암의 풍화과정에서 흔히 볼 수 있는 사장석의 용해·공극에 점토광물이 수반되는 양상(Jeong, 1998; 이석훈과 김수진, 2000)은 관찰되지 않는다. 이러한 풍화양상은

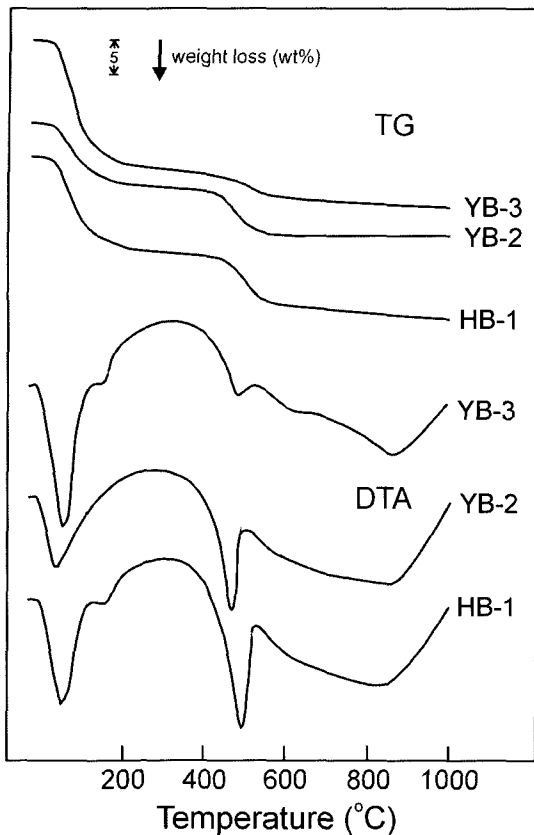


Fig. 5. DTA-TGA patterns of clay minerals separated from the weathered bentonites.

물 속에 잠겨있는 암석의 풍화조직에서 종종 관찰된다 (이석훈, 2002).

할로이사이트의 미시적 산출양상은 산출지에 따라 다소 차이를 보인다. 영일 지역의 고령토질 벤토나이트에서는 잔류된 몬모릴로나이트 사이에서 폭이 다른 할로이사이트 집합체들이 전체적으로 영성한 형태로 굴곡을 이루며 서로 교차되어 특징적인 망상조직을 형성한다(Fig. 8A). BSE 영상에서 몬모릴로나이트는 부분적으로 용해되어 공극 (검은 부분)을 수반하는 것으로 나타나고, 할로이사이트 영역과의 경계인 외곽부에는 용해된 몬모릴로나이트 집합체의 가상 내에 상대적으로 미세한 할로이사이트의 굴곡된 집합체가 조밀하게 채워져 있다(Fig. 8B, 화살표). 이에 비해서 하서 지역의 고령토질 벤토나이트에서는 몬모릴로나이트 주변에서 보다 굴곡이 심한 할로이사이트의 집합체가 매우 조밀하게 밀집되어 있다(Fig. 8C). 또한 할로

이사이트 집합체의 주변이 완만한 곡면을 이루며 구획되어 있고, 그 내부에는 경계면에 수직 방향으로 작은 집합체가 발달하는 미시적 산출양상을 보이기도 한다(Fig. 8D). 몬모릴로나이트의 가장자리 부분에서 할로이사이트 집합체가 형성되는 조직적 관계가 잘 관찰되고, 이는 화학조성상 Al이 증가하고 Ca 성분이 감소하는 등의 전자현미분석 결과로도 확인된다. 또한 몬모릴로나이트 주변이나 그 내에서 할로이사이트 집합체가 매우 치밀하게 형성되어 있는 현상은 이 지역에서의 할로이사이트의 생성이 몬모릴로나이트의 용해작용 직후에 이루어졌음을 시사하는 것으로 여겨진다.

투과전자현미경 관찰에서 몬모릴로나이트의 저면 격자층이 잘 인지된다(Fig. 9). 그러나 그 격자 간격이 부분적으로 14 Å이 아닌 16~17 Å으로 팽창되어 있는데, 이는 아마도 경화제로 고결시키는 과정에서 몬모릴로나이트 격자층 사이에 에폭시에서 유래된 유기분자가 침투되어 야기된 현상으로 보인다. 몬모릴로나이트의 저면 격자상에서 그 연속성은 유지되지만, 대개 휘어져 있거나 부분적으로 폭이 일정치 않거나 심지어는 마치 비정질의 양상을 나타내는 등의 다소 교란된 양상을 보인다. 이는 몬모릴로나이트들이 할로이사이트로의 변질작용을 겪는 과정에서 파생된 것으로 해석된다. 할로이사이트는 관상형의 단면에서 부분적으로는 직렬상을 이루거나 격자 폭이 증대되기도 하지만, 전체적으로는 이 점토광물 특유의 만곡된 나선상의 격자상을 보여준다(Fig. 9). 또한 할로이사이트 격자 내에서 스�멕타이트 격자형이 잔류된 양상을 찾아 볼 수 없었다.

Takeshi and Undo (1974)는 풍화에 의한 스�멕타이트에서 할로이사이트로의 변질과정에서 이들 사이에 다양한 중간형태의 점토광물상이 존재한다고 보고하였고, Sudo and Shimoda (1978)는 이 과정에서 존재하는 점토광물들의 혼합층상 구조형의 생성모델을 제안한 바 있다. 그러나 국내산 고령토질 벤토나이트를 구성하는 몬모릴로나이트와 할로이사이트의 미시적 생성조직과 산출양상을 전자현미경 (SEM과 TEM) 하에서 관찰해본 결과, 몬모릴로나이트에서 할로이사이트로의 분명한 상전이 현상은 인지할 수 있었지만 이들 사이에서의 결정 격자상의 점진적 변이 양상은 관찰되지 않았다. 다시 말



**Table 1.** Selected EPMA analysis of smectites and halloysites from some weathered bentonites

	Yeongil area (Y-1)						Haseo area (H-1)					
	Smectite			Halloysite			Smectite			Halloysite		
SiO <sub>2</sub>	47.14	48.03	50.83	44.48	45.21	45.85	47.26	51.18	47.55	45.01	45.25	45.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.18	20.74	25.62	30.50	37.57	36.73	16.88	16.26	14.52	34.22	30.55	34.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	9.71	2.41	3.19	-	-	-	5.94	9.45	4.38
FeO	14.61	16.49	8.38	-	-	-	20.58	17.30	24.37	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0.40	0.33	1.25	0.17	0.05	0.06	0.11	0.32	0.06	0.02	0.09	0.01
MnO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
MgO	4.47	2.65	2.29	1.20	0.09	0.13	0.96	2.23	0.98	0.10	0.42	1.14
CaO	0.67	0.73	0.83	0.15	0.05	0.02	2.08	1.21	1.06	0.10	0.26	0.06
K <sub>2</sub> O	0.21	0.09	0.12	0.02	0.06	0.09	0.18	0.15	0.20	0.01	0.02	0.01
Na <sub>2</sub> O	0.06	0.04	0.16	0.05	0.01	0.03	0.11	0.03	0.08	0.01	0.04	0.03
Total	88.74	89.10	89.54	86.28	85.46	86.11	88.16	88.68	88.94	85.32	86.08	85.58
Number of ions on the basis of O = 22 (montmorillonite) and O = 18 (halloysite)												
Si	6.82	6.96	6.97	3.99	3.96	4.00	7.14	7.48	7.26	4.00	4.05	4.01
Al(IV)	1.18	1.04	1.03	0.01	0.04	0.00	0.86	0.52	0.74	0.00	0.00	0.00
∑Tet.	8.00	8.00	8.00	4.00	4.00	4.00	8.00	8.00	8.00	4.00	4.05	4.01
Al(VI)	2.43	2.50	3.11	3.21	3.84	3.77	2.15	2.28	1.87	3.59	3.23	3.59
Fe	1.77	2.00	0.96	0.66	0.16	0.21	2.60	2.08	3.11	0.40	0.64	0.29
Ti	0.04	0.04	0.13	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Mn	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.96	0.57	0.47	0.16	0.01	0.02	0.22	0.49	0.22	0.01	0.06	0.15
∑Oct.	5.20	5.11	4.69	4.03	4.01	4.00	5.01	4.86	5.21	4.00	3.94	4.03
Ca	0.10	0.11	0.12	0.01	0.01	0.00	0.34	0.19	0.17	0.00	0.02	0.01
K	0.04	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.04	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00
Na	0.02	0.01	0.04	0.01	0.00	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
∑Int.	0.16	0.14	0.18	0.02	0.02	0.02	0.41	0.22	0.23	0.00	0.03	0.02

**Table 2.** Calculations of gains and losses during bentonite weathering

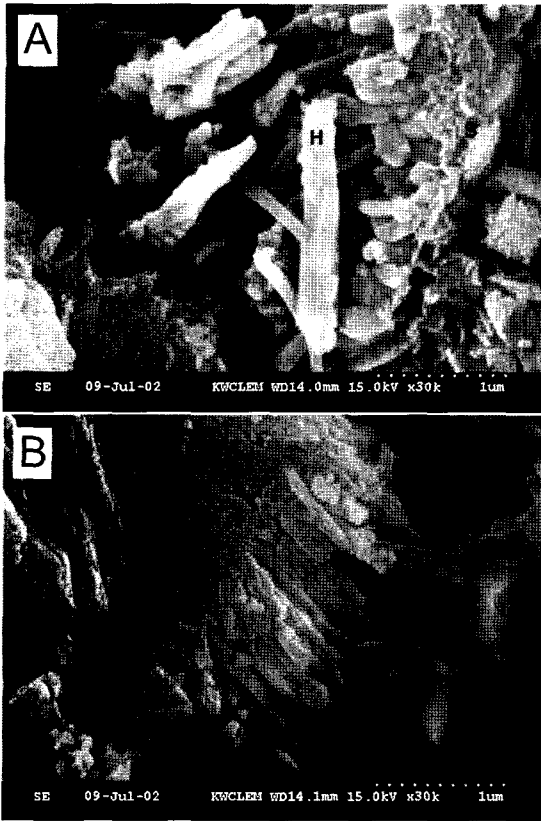
	Yeongil bentonite					Haseo bentonite				
	Y-2	Y-1	(A)	(B)	(C)	H-2	H-1	(A)	(B)	(C)
SiO <sub>2</sub>	58.11	41.62	30.74	-27.37	-47	52.80	43.74	31.92	-20.88	-40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.19	25.98	19.19	0.00	0	17.21	23.58	17.21	0.00	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	4.15	13.15	9.71	5.56	134	7.61	13.60	9.93	2.32	30
TiO <sub>2</sub>	0.63	1.67	1.23	0.60	96	1.32	1.44	1.05	-0.27	-20
MnO	0.04	0.12	0.09	0.05	122	0.01	0.04	0.03	0.02	192
CaO	3.01	1.63	1.20	-1.81	-60	2.33	1.12	0.82	-1.51	-65
MgO	3.36	1.21	0.89	-2.47	-73	2.41	1.05	0.77	-1.64	-68
K <sub>2</sub> O	0.54	0.25	0.18	-0.36	-66	0.96	0.57	0.42	-0.54	-57
Na <sub>2</sub> O	2.24	0.43	0.32	-1.92	-86	0.74	0.04	0.03	-0.71	-96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.18	0.13	-0.02	-11	0.04	0.13	0.09	0.05	137
L.O.I	8.58	13.76	10.16	1.58	18	14.57	14.69	10.72	-3.85	-26
Total(wt%)	100.00	100.00	73.86	-26.14		100.00	100.00	72.99	-27.01	

Y-1, H-1: fresh bentonite, Y-2, H-2: weathered bentonite

(A): recalculated analyses of weathered bentonites on the assumption of constant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

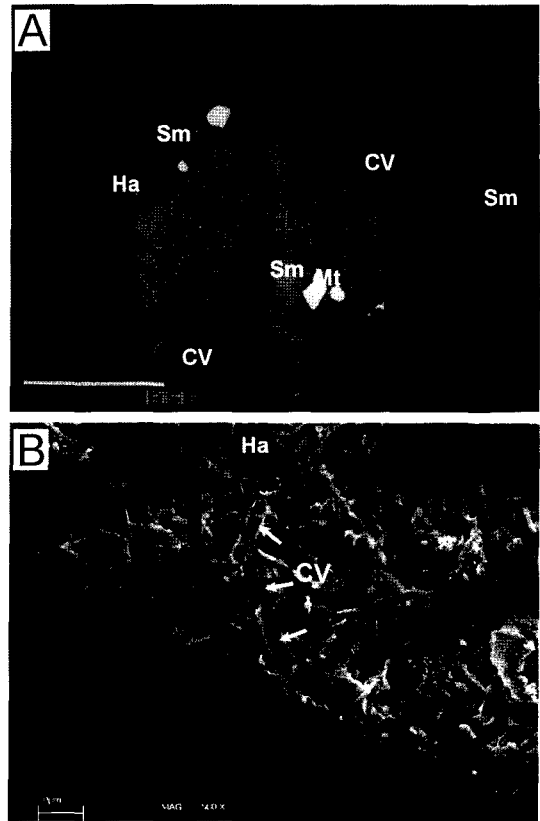
(B): the gains and losses of the different oxides in wt%.

(C): the gains and losses in percentages of the original amounts in column (B).



**Fig. 6.** SEM images of halloysite and smectite. (A), (B). Halloysite tubes growing on the smooth flakes of smectites.

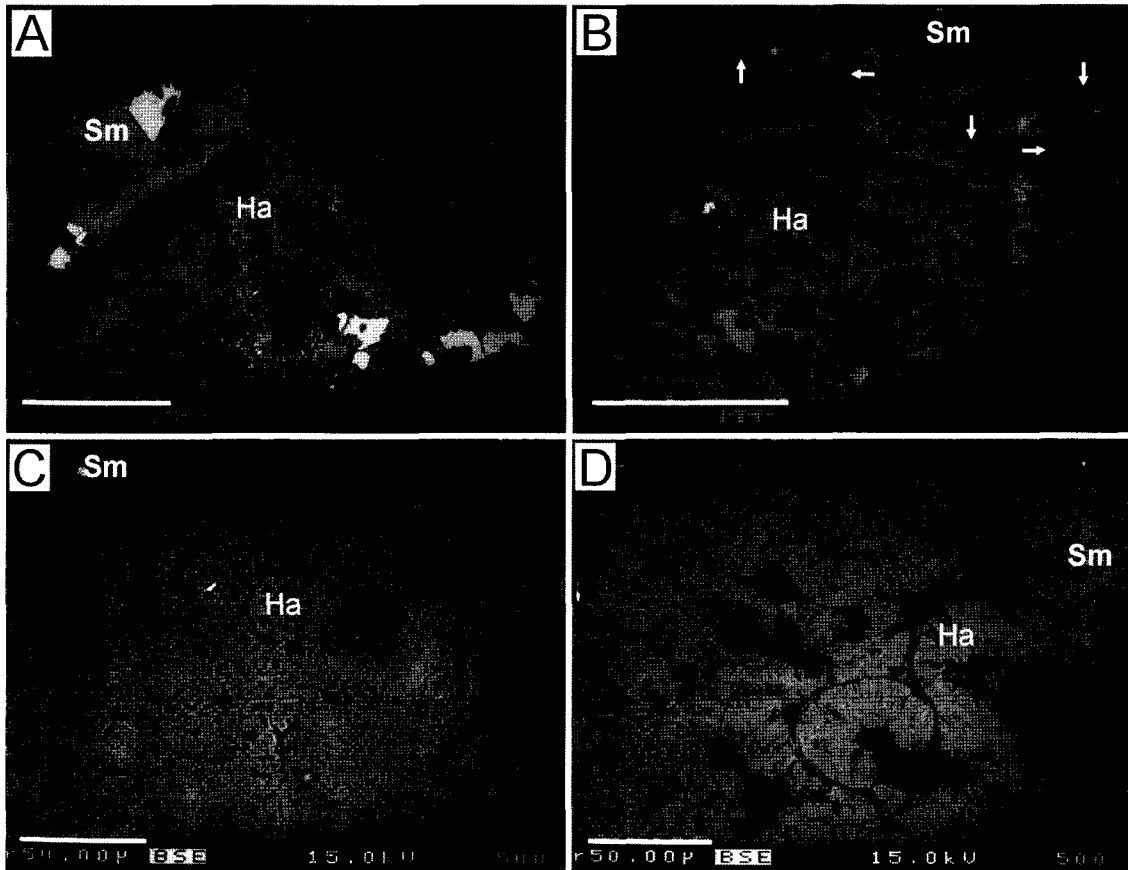
해서 몬모릴로나이트에서 할로이사이트로의 상전이 과정은 이들간의 혼합층상 구조형을 수반하지 않는 것으로 나타난다. 산화환경에서 벤토나이트의 풍화작용이 심하게 진행되면 이 같은 혼합층상 구조형을 거치지 않고 스멕타이트가 직접 할로이사이트로 상전이되는 것으로 알려져 있다(Sudo and Shimoda, 1978). 이 같은 관점에서 풍화된 벤토나이트에서 흔히 발견되는 자철석의 존재는 산화환경을 지시하는 것으로 여겨진다. 따라서 영일 및 하서 지역의 벤토나이트들은 산화환경 하에서 풍화작용을 심하게 겪었고, 그 결과로 점토광물들 간의 상전이가 중간 단계의 결정상을 거치지 않고 용해 및 침전 반응형식에 의해서 단속적으로 진행되었던 것으로 해석된다.



**Fig. 7.** Electron micrographs showing dissolution textures. (A) Back-scattered electron image of tabular voids (CV) by dissolution of plagioclase and clay minerals (Sm: smectite, Ha: halloysite); (B) SEM image of dissolution voids.

#### 풍화작용에 따른 결정화학적 및 암석화학적 조성 변화

풍화된 벤토나이트 내의 몬모릴로나이트의 화학조성은 지역에 따라 다소 차이를 보인다. 영일 지역의 몬모릴로나이트는 Al의 함량이 높고 Fe(+2가)의 함량이 낮은 관계로 주요 층간 교환성 양이온인 Ca의 함량도 1 wt% 이하로 낮은 값을 보인다. 이에 비해서 하서 지역의 몬모릴로나이트는 Al의 함량이 상대적으로 낮은 대신에 Fe(+2가)의 함량이 높고, 여기서 야기되는 전하부족을 충족시키기 위하여 개입된 Ca의 함량이 2 wt%까지 높아지는 화학적 특징을 보인다(Table 1). 이 스멕타이트는 전반적으로 Fe의 함량이 상대적으로 높기는 하지만 논트로나



**Fig. 8.** Back-scattered electron micrographs of halloysite occurrence. (A) Wrinkled halloysite aggregates preferentially oriented to the dissolution plane of smectite; (B) Smectite dissolution texture, halloysite aggregate in the pseudomorphs of dissolved smectite (arrow), and halloysite aggregates (Ha); (C) Extremely wrinkled halloysite aggregate surrounded by smectite; (D) Vermiform halloysite aggregates showing rounded margin.

이트로 간주될 수는 없고 몬모릴로나이트에 해당되는 화학조성을 갖는다. 몬모릴로나이트에서 인지되는 이러한 화학조성상의 특징은 함께 수반되는 할로이사이트의 화학조성에서도 같은 성향을 보인다. 즉, 영일 지역의 할로이사이트는 상대적으로 Al의 함량이 높고 Fe의 함량이 낮은 반면에 하서 지역의 할로이사이트는 그 반대의 경향을 보인다.

전술한 바와 같이, 고령토질 벤토나이트의 생성은 그 산출상태와 광물조성 및 조직 관계로 보아 풍화작용에 의해서 이루어졌음이 자명하다. 특히 지표면에 규제되는 특징적인 광화양상과 열수변질물, 즉 열수기원의 일라이트 (illite), 고령석 및 황화광물의 부재 등의 현상은 이 같

은 벤토나이트의 생성에 풍화작용이 관여되었을 개연성을 강하게 시사한다. 벤토나이트의 풍화변질 과정에서 주요 화학성분들의 유동성향을 파악하기 위해서, 한 장소에서 채취된 고령토질 벤토나이트와 신선한 벤토나이트를 X-선 형광법으로 분석하여 그 분석치를 상호 대비해 보았다(Table 2).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유동되지 않고 잔적된다는 가정하에, Krauskopf (1979)가 화강암의 풍화에서 적용한 계산방식에 의거하여, 벤토나이트 풍화변질 과정에서 야기되었을 화학성분의 유동에 따른 화학조성상의 득실 (gains and losses) 정도를 평가하였다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이, 벤토나이트의 풍화변질 과정에서 SiO<sub>2</sub>, 알칼리

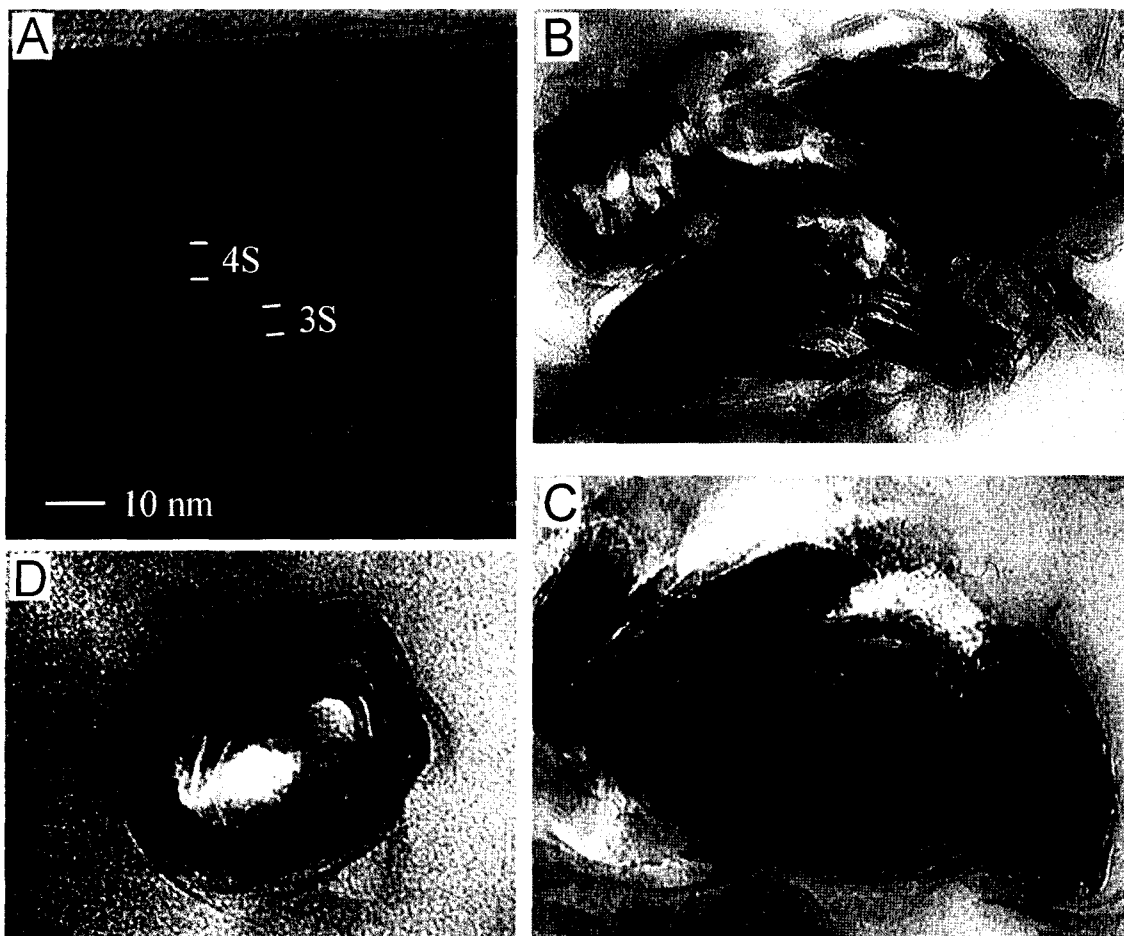


Fig. 9. Transmission electron micrographs of smectite and halloysite. (A). Lattice fringe image of smectite, which basal plane (001) were expanded up to 17Å by intercalation of epoxy; (B), (C). Platy crystals were rolled to forms tubes; (D). Cross section of halloysite tubes showing smoothly curved layers.

(Na, K) 및 알칼리토금속 (Ca, Mg) 성분들이 상대적으로 심하게 용탈되는 것으로 계산된다. 이에 비해서 Fe와 Mn은 풍화과정에서 상대적으로 축적되어 원래의 조성보다도 훨씬 높은 함유도를 보이는 것으로 나타난다. 이 같은 벤토나이트의 풍화과정에서의 화학성분 유동양상은 일반적인 규산염계 암석의 풍화양상과 유사한 성향을 보이는 것으로 해석될 수 있다.

### 결 언

이 연구를 통해서 밝혀진 주요 연구결과들을 간추리면 다음과 같다.

1) 경북 영일 및 양남 지역에 분포하는 벤토

나이트 광상의 지표상 대개 50 cm 이내의 표층부에서 간혹 풍화된 벤토나이트가 분포한다. 벤토나이트 풍화대는 완만한 구릉상에 자연적으로 지표면에 노출된 벤토나이트 광상에서만 발견되고, 절개지나 인위적으로 지표면에 노출된 광상에서는 찾아 볼 수 없다.

2) 풍화된 벤토나이트에는 몬모릴로나이트 외에 7 Å형 할로사이트가 많이 수반되어 팽윤도와 양이온 치환능이 저하된 광석 유형인 고령토질 벤토나이트의 광물특성을 보인다. 풍화된 벤토나이트는 하부에 인접하는 풍화되지 않은 벤토나이트에 비해서 상대적으로 점토광물의 함유도가 높은 반면, 장석류 및 압편 등과 같은 원암성분들의 함량이 낮은 광물조성을 보

인다. 즉, 속성변질에 의해 생성된 벤토나이트에 풍화변질이 중첩되어 원암의 성분이 거의 잔류되지 않는 광물조성을 보인다.

3) 풍화된 벤토나이트에서 몬모릴로나이트의 엽편상 결정형의 가장자리가 만곡되지 않을 뿐만 아니라 무더지는 정벽상의 변화가 초래된다. 이에 비해서 할로이사이트는 0.3  $\mu\text{m}$  내외의 폭과 2  $\mu\text{m}$  이내의 길이를 갖는 침상 내지 판상의 결정형을 나타낸다. 이들은 서로 혼재되기보다는 따로 구획되어 분리된 상태로 산출되고 할로이사이트는 흔히 다발형태의 집합체를 형성한다.

4) 주사 및 투사 전자현미경 하에서 몬모릴로나이트에서 할로이사이트로의 상전이를 시사하는 미세적 조직 및 산출 상태가 흔히 관찰된다. 그러나 이 과정에서 혼합층상 구조형 (M/H)과 같은 이들의 중간형 점토광물상은 관찰되지 않았다. 풍화과정에서 진행된 몬모릴로나이트로부터 할로이사이트로의 변질반응은 산화조건에서 용해 및 침전 반응형식으로 단속적으로 이루어졌다. 이 과정에서  $\text{SiO}_2$ 를 비롯하여 Na, K 및 Ca 등의 화학성분들이 심하게 용탈되어 많은 용해공극이 형성되었고, 상대적으로 축적된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe에 의해서 할로이사이트의 생성여건이 조성되었던 것으로 해석된다.

#### 사 사

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었다(KRF-2000-042-D00095). 이 연구과정에서 강원대학교 부설 '산업광물은행'에 수장된 표본들과 분석 자료들이 이용되었음을 밝히고자 한다. 이 연구에 필요한 화학분석 (XRF)을 대행해준 윤혜은 박사를 비롯한 기초과학지원연구소의 연구원들에게 감사한다. 또한 이 논문 작성과정에서 자료정리를 도와준 강원대학교 광물연구실 학생들에게도 사의를 표하고자 한다.

#### 참 고 문 헌

- 노진환, 오성진 (1994) 양남 지역 제 3기층에 부존하는 벤토나이트의 지구 화학 및 광물 생성 관계. 한국광물학회지, 7, 111-127.
- 문희수 (1986) 삼기층에 배태된 벤토나이트의 산소 및 수소 동위원소 연구. 광산지질, 19, 131-138.
- 이석훈 (2002) 반구대 암각화 암석의 풍화현상에 대한 연구, 반구대암각화 보존 국제 심포지움 발표문, 117-128
- 이석훈, 김수진 (2000) 유구지역 화강암질 편마암의 풍화작용에 의한 광물조성의 변화, 한국광물학회지, 13, 121-137.
- 황진연, 박성완 (1992) 경북 양남지역 벤토나이트 광상의 성인적 고찰. 지질학회지, 28, 392-402.
- Grim, R.E. and Güven, N. (1978) Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses. Developments in Sedimentology 24, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 256 p.
- Jeong, G.Y. (1988) Vermicular kaolinite epitactic on primary phyllosilicates in the weathering profiles of anorthite, Clays and Clay Minerals, 46, 509-520.
- Krauskopf, K.B. (1979) Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill, New York, 617 p.
- Noh, J.H. (1984) Genesis of zeolites and smectites from the Tertiary tuffaceous rocks in Janggi area. Journal Geological Society Korea, 20, 97-114.
- Noh, J.H. (1985) Mineralogy and Genesis of Zeolites and Smectites from the Tertiary Tuffaceous rocks in Yeongil area. Ph.D. Thesis, Seoul National University (Unpublished), 129p.
- Sudo, T. and Shimoda, S. (1978) Clays and Clay Minerals of Japan. Developments in Sedimentology 26, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 326p.
- Takeshi, H. and Undo, Y. (1974) Journal Mineralogical Society Japan, 11, 162.

2002년 7월 4일 원고접수, 2002년 9월 6일 게재승인.